

06

## Влияние тока Al-мишени на структуру и свойства пленок $(\text{Nb}_2\text{Al})\text{N}$ с аморфноподобной фазой $\text{AlN}$

© В.И. Иващенко<sup>1</sup>, А.Д. Погребняк<sup>2</sup>, О.В. Соболев<sup>3</sup>, В.Н. Рогоз<sup>2</sup>,  
А.А. Мейлехов<sup>3</sup>, С.Н. Дуб<sup>4</sup>, А.И. Купчишин<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем материаловедения НАН Украины, Киев-142, Украина

<sup>2</sup> Сумский государственный университет, Сумы, Украина

<sup>3</sup> Национальный технический университет „Харьковский политехнический институт“, Харьков, Украина

<sup>4</sup> Институт сверхтвердых материалов НАН Украины им. В. Бакуля, Киев-74, Украина

<sup>5</sup> Казахский национальный педагогический университет им. Абая, Алматы, Республика Казахстан

E-mail: alexpr@i.ua

Поступило в Редакцию 20 января 2015 г.

Исследованы нанокompозитные пленки на основе  $(\text{Nb}_2\text{Al})\text{N}$ , полученные с помощью магнетронного распыления. В пленках было идентифицировано два устойчивых состояния кристаллической структуры:  $\text{NbN}$  (с низким растворением Al до 5 at.%) с составом, близким к  $(\text{Nb}_2\text{Al})\text{N}$ , и аморфноподобная составляющая, связанная с состоянием нитрида алюминия при реактивном магнетронном распылении. Установлена чувствительность субструктурных характеристик к току, подаваемому на мишень из Al, а также их связь с нанотвердостью и твердостью по Кнупу. Последние изменяются в диапазоне 29–33.5 и 46–48 GPa соответственно.

Пленки на основе  $\text{NbN}$  демонстрируют множество интересных свойств, таких как высокая твердость и электропроводность, термостойкость и химическая инертность [1]. Пленки  $\text{NbN}$  используются в качестве материала катода для автоэлектронной эмиссии в вакууме микроэлектронных устройств [2]. Было показано, что введение атомов Al в кристаллическую решетку приводит к формированию твердого раствора  $\text{Nb}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ .

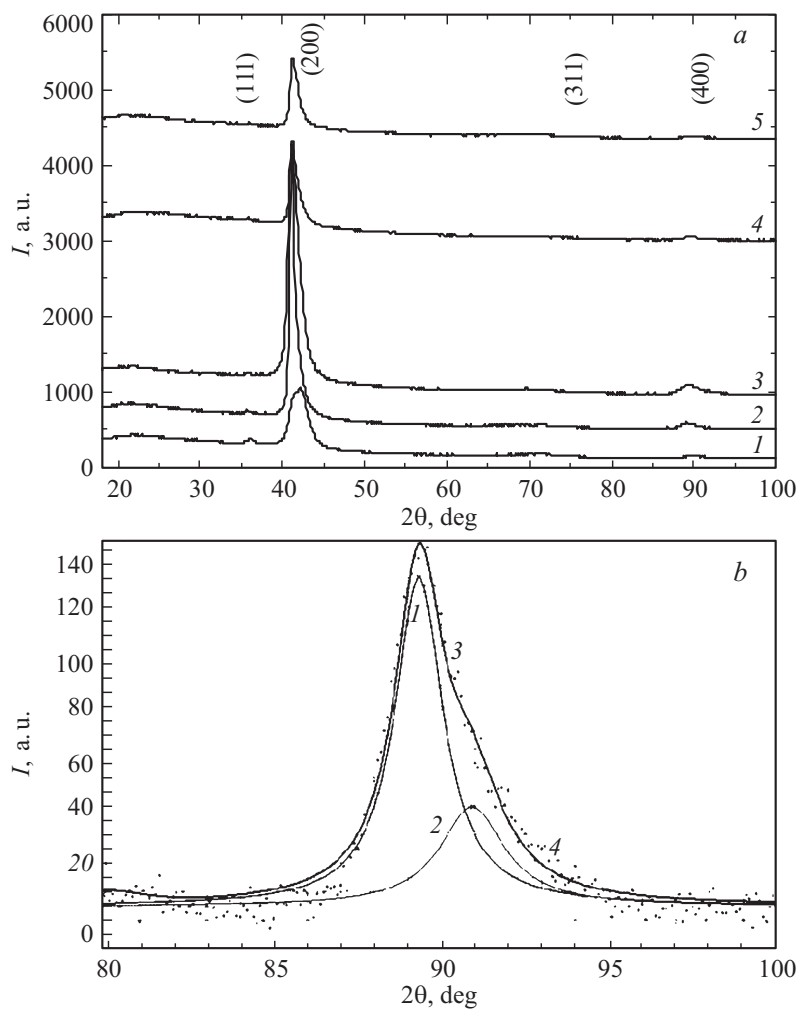
Для покрытия  $\text{Nb}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  структура B1 (тип — NaCl, с кубической решеткой) является более предпочтительной при  $x$  ниже 0.45. В диапа-

зоне от  $x = 0.45-0.71$  наблюдалась смесь структур В1 и В4, тогда как при  $x > 0.71$  формировалась структура В4 (тип — вюртцит) [3]. Так, осажденные пленки Nb–Al–N состоят из твердого раствора  $Nb_{1-x}Al_xN$  из структур В1 (редко фаза  $B_K - \delta NbN$ ) и В4 или их смеси [4–7]. С другой стороны, нанокompозитные пленки Nb–N–AlN до сих пор не исследовались. Таким образом, данное исследование нацелено на осаждение нанокompозитных пленок Nb–Al–N в предположении, что нанокompозитная пленка должна обладать улучшенными механическими свойствами по сравнению с пленками из  $Nb_{1-x}Al_xN$ .

Пленки Nb–Al–N осаждались на зеркально отполированную пластину Si (100) с помощью DC-магнетронного распыления на мишенях Nb (99.9%,  $\varnothing 72 \times 4$  mm) и Nb (99.999%,  $\varnothing 72 \times 4$  mm) в атмосфере аргона и азота при следующих параметрах осаждения: температуре подложки  $T_s = 350^\circ\text{C}$ , напряжении смещения подложки  $U_B = -50$  V, скорости потока ( $F$ )  $F_{Ar} = 40$  sccm,  $F_{N_2} = 13$  sccm, рабочего давления  $P_C = 0.17$  Pa. Ток, подаваемый на мишень Al ( $I_{Al}$ ), был 50, 100, 150, 200, 250 и 300 mA, что соответствует плотности мощности разряда  $P_{Al} = 2.9, 5.7, 8.6, 11.4, 13.7$  и  $17.1$  W/cm<sup>2</sup> соответственно. Ток, подаваемый на мишень Nb ( $I_{Nb}$ ), 300 mA ( $P_{Nb} = 17.1$  W/cm<sup>2</sup>). Базовое давление в вакуумной камере было лучше, чем  $10^{-4}$  Pa; расстояние между мишенью и держателем подложки 8 см. Двугранный угол между мишенями  $\sim 45^\circ$ . Подложки были очищены с помощью ультразвука, прежде чем они были помещены в вакуумную камеру. Кроме того, перед осаждением подложки вытравлены в вакуумной камере в водородной плазме в течение 5 min.

Структура покрытий исследовалась методом дифракции рентгеновских лучей (XRD, дифрактометр ДРОН-3М) в излучении  $CuK_\alpha$ . При наложении сложных дифракционных профилей использовалась программа разделения профилей авторской разработки. Субструктурные характеристики (размер кристаллитов и микродеформацию) определяли методом аппроксимации с использованием в качестве аппроксимирующей функцию Коши.

Спектры фурье-спектроскопии (FTIR) были измерены при комнатной температуре в диапазоне от  $400-4000$  cm<sup>-1</sup> спектрометром TSM 1202 LTD Infraspек. Твердость по Кнупу ( $HK$ ) оценивалась с помощью микротвердометра Microhardness Tester Micromet 2103 BUEHLER LTD при нагрузке 100 mN. Толщина пленок была определена оптическим профилометром „Микрон-гамма“. Толщина покрытий Nb–Al–N ( $d$ ) слабо зависит от  $I_{Al}$ . Значения  $d$  были в диапазоне  $0.7-0.9$   $\mu\text{m}$ .

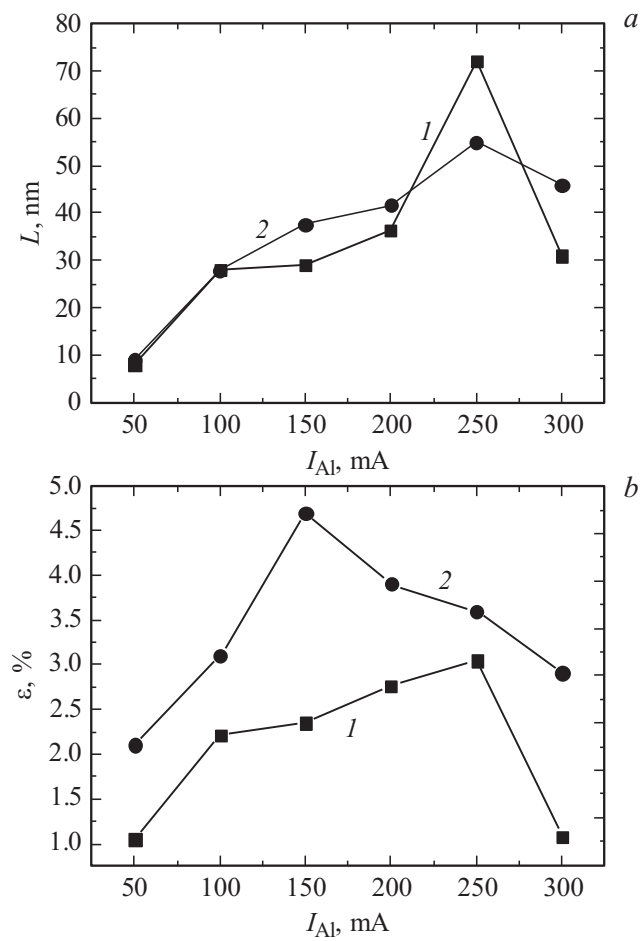


**Рис. 1.** XRD-спектры покрытий Nb–Al–N, осажденных при различных  $I_{Al}$ : 1 — 50, 2 — 100, 3 — 150, 4 — 250, 5 — 300 мА (а), и участок с разделением на составляющие дифракционного профиля покрытия Nb–Al–N, осажденного при  $I_{Al} = 150$  мА (б): 1 — профиль выделения дифракционной кривой от плоскости (400) NbN, 2 — профиль выделения дифракционной кривой от плоскости (400) Nb<sub>0.67</sub>Al<sub>0.33</sub>N, 3 — суммарная аппроксимирующая кривая, 4 — точки исходного массива данных.

На рис. 1, *a* показаны рентгенодифракционные спектры пленок Nb–Al–N при различных  $I_{Al}$ . Отмеченные пики от плоскостей соответствуют структуре В1-NbN [8]. При этом в интервале углов дифракции  $2\Theta = 28\text{--}30^\circ$  выявляется галообразная составляющая от аморфной фазы, которая на основании предыдущих исследований может быть идентифицирована как аморфная фаза нитрида алюминия. Видно, что для всех  $I_{Al}$  при относительно небольшом постоянном потенциале смещения на подложке  $-50\text{ V}$  формируются кристаллиты с преимущественной ориентацией роста с осью [100], перпендикулярной плоскости поверхности (это приводит к относительному увеличению рефлекса (200) для всех образцов на рис. 1, *a*). Видно, что при наименьшем  $I_{Al} = 50\text{ mA}$  (рис. 1, *a*, спектр 1) формируется сложный дифракционный профиль от плоскостей, а в случае более высоких токов появляется асимметричная со стороны больших углов форма дифракционных профилей. Разделение профилей показало два характерных периода (пример на рис. 1, *b*): первый — близок к  $0.439\text{--}0.438\text{ nm}$ , что свойственно решетке NbN с малым содержанием алюминия по типу замещения; второй —  $0.428\text{--}0.429\text{ nm}$ , что характерно для системы Ti–Al–N с соотношением атомов ниобия и алюминия в решетке, как 2 к 1 (соответствует формуле  $Nb_{0.67}Al_{0.33}N$ ), что было определено исходя из правила Вегарда для однотипных кристаллических решеток при замещении атомов разных радиусов [9]. Базовые параметры решетки для В1-NbN и В1-AlN были выбраны соответственно  $0.4393$  и  $0.4120\text{ nm}$  [5].

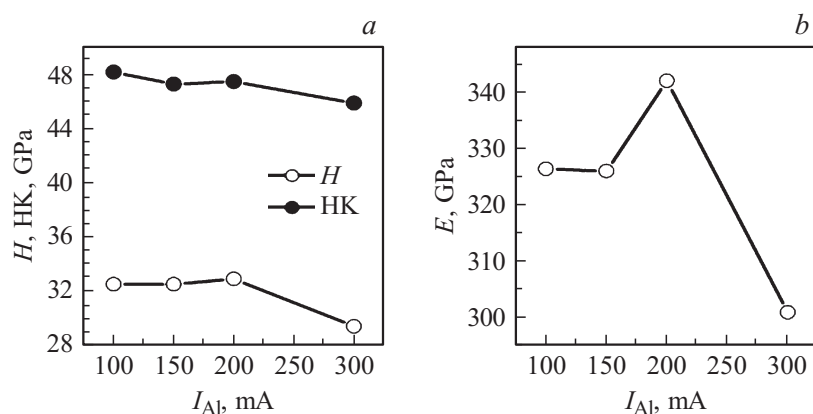
Для среднего интервала токов  $I_{Al} = 150\text{--}250\text{ mA}$  соотношение фаз находится в пропорции, близкой к  $3.5\text{ NbN}/\text{Nb}_{0.67}\text{Al}_{0.33}\text{N}$ . Для определения субструктурных характеристик использовался метод аппроксимации двух порядков дифракционных рефлексов. Использовалась пара (200)–(400). Результаты определения субструктурных характеристик приведены на рис. 2.

Видно, что с увеличением тока  $I_{Al}$  в направлении оси текстуры [100] происходит увеличение размера кристаллитов и их деформации. Последнее, по видимому, определяется большим растворением алюминиевых атомов в решетке ниобия, приводящим к сильному искажению решетки. Резкое уменьшение размера кристаллитов и величины микродеформации при наибольшем токе  $I_{Al} = 300\text{ mA}$  может быть обусловлено как процессами отжига, так и упорядочением дефектной структуры с образованием новых границ по типу процесса полигонизации.



**Рис. 2.** Зависимости изменения субструктурных характеристик (средний размер кристаллитов  $L$  (a) и микродеформация  $\varepsilon$  (b)) от  $I_{Al}$  для кристаллических составляющих: 1 — NbN и 2 —  $Nb_{0.67}Al_{0.38}N$  (или  $(Nb_2Al)N$ ).

Мы осаждали покрытия AlN при различных  $I_{Al}$ . Исследования рентгенограмм показали, что все пленки AlN были аморфными ( $a$ -AlN) (не показаны в работе), однако ИК-спектры пленок AlN указывают на



**Рис. 3.** Нанотвердость ( $H$ ), твердость по Кнупу ( $HK$ ) (a) и модуль упругости ( $E$ ) (b) в зависимости от  $I_{Al}$ .

то, что связь AlN улучшается с увеличением  $I_{Al}$ : (связь при  $667 \text{ cm}^{-1}$ , связанная с колебаниями Al–N [10,11], становится более заметной).

Результаты наноиндентирования и микроиндентирования осажденных пленок представлены на рис. 3. Видно, что твердость по Кнупу для пленок Nb–Al–N выше, чем у пленок NbN и AlN. Также механические характеристики в нанокompозитной пленке лучше по сравнению с аналогичными в пленке  $Nb_{1-x}Al_xN$ . Нами замечено, что твердость по Кнупу выше, чем нанотвердость на  $\sim 50\%$ . Это обстоятельство может быть обусловлено тем, что наноиндентирование происходит в динамическом режиме, в то время как твердость по Кнупу определяется при статическом режиме.

Таким образом, в пленках было обнаружено два устойчивых кристаллических структурных состояния: NbN (с низким растворением Al до 5 at.%) и с составом, близким к  $(Nb_2Al)N$ , а также аморфноподобная составляющая, связанная с состоянием нитрида алюминия при реактивном магнетронном распылении. Установлена чувствительность субструктурных характеристик к току, подаваемому на Al-мишень, и их связь с характеристикой нанотвердости и твердости по Кнупу. Учитывая механические свойства осажденных нанокompозитных пленок, они могут быть рекомендованы в качестве износостойких и защитных покрытий.

Работа выполнена в рамках двух комплексных государственных программ: № 0112U001382 и 0113U000137с.

## Список литературы

- [1] *Barnett S.A., Madan A., Kom I., Martin K.* // MRS BULLETIN. 2003. P. 169–172.
- [2] *Gotoh Y., Nagao M., Ura T., Tsuji H., Ishikawa J.* // Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B. 1999. V. 148. N 1–4. P. 925–929.
- [3] *Franz R., Lechthaler M., Polzer C., Mitterer C.* // Surf. Coat. Technol. 2010 V. 204. P. 2447–2453.
- [4] *Makino Y., Saito K., Murakami Y., Asami K.* // Solid State Phenomena. 2007. V. 127. P. 195–200.
- [5] *Barshilla H.C., Deepthi B., Rajam K.S.* // J. Mater. Res. 2008. V. 23. P. 1258–1268.
- [6] *Selinder T.I., Miller D.J., Gray K.E.* // Vacuum. 1995. V. 46. N 12. P. 1401–1406.
- [7] *Holec D., Franz R., Mayrhofer P.H., Mitterer C.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2010. V. 41. P. 145 403 (8 p).
- [8] X-ray powder diffraction file [038-1155].
- [9] *Уманский Я.С., Скаков Ю.А.* Физика металлов. Атомное строение металлов и сплавов. М.: Атомиздат, 1978. 352 с.
- [10] *Jadannadham K., Sharma A.K., Wei Q., Kalyanraman R., Narayan J.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 1998. V. 16. P. 2804–2815.
- [11] *Pogrebnyak A.D., Abadias G., Bondar O.V., Sobol O.V., Beresnev V.M., Pshyk A.V., Demianenko A.A., Belovol K.O., Kolesnikov D.A., Komsta H.* // Acta Physica Polonica. A. 2014. V. 125. P. 1284–1287.