

08

## Влияние температуры отжига на микроструктуру и морфологию пленок TiN, синтезированных методом дуального магнетронного распыления

© С.В. Зайцев, В.С. Ващилин, Д.С. Прохоренков, М.В. Лимаренко, Е.И. Евтушенко

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,  
308012 Белгород, Россия  
e-mail: sergey\_z@mail.ru

(Поступило в Редакцию 3 марта 2017 г. В окончательной редакции 13 февраля 2018 г.)

Пленки TiN, синтезированные на подложках лейкосапфира методом дуального магнетронного распыления, подвергли последующему отжигу в вакууме при 600, 700, 800 и 900°C в течение 2 min. Микроструктуру и морфологию пленок при различных температурах исследованы методами рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что отжиг влияет на изменения в микроструктуре, текстуре, размере зерна и шероховатости пленок TiN.

DOI: 10.21883/JTF.2018.08.46313.2234

### Введение

Исследования структурных и морфологических изменений, происходящих в тонких пленках при отжиге, представляют огромный интерес как для понимания фундаментальных и релаксационных процессов, протекающих в этих пленках, так и для решения разнообразных практических задач. Изучение происходящих в тонких пленках процессов изменения структур, возникающих при термическом воздействии, имеет большое прикладное значение.

Пленки нитрида титана (TiN) используют в качестве твердых износостойких покрытий режущего инструмента, контактных слоев солнечных батарей, диффузионных барьеров в микроэлектронике, декоративных и антикоррозионных покрытий. Это обусловлено тем, что эти пленки обладают высокой твердостью и высоким модулем упругости, хорошей термической и химической стабильностью, низким коэффициентом трения, биосовместимостью, высоким сопротивлением коррозии и износостойкостью [1–5].

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния температуры отжига на микроструктуру и морфологию пленок TiN, синтезированных на подложках лейкосапфира, методом дуального магнетронного распыления.

### Методика исследования

Пленки TiN были получены в установке вакуумного напыления QUADRA 500TM методом дуального магнетронного распыления титановой мишени в атмосфере Ar–N<sub>2</sub> на лейкосапфировые подложки по методике, описанной нами ранее [6]. Температурному отжигу были подвергнуты пленки TiN толщиной 1.9 μm.

Высокотемпературный отжиг тонких пленок TiN проводили в технологической установке STE RTP 150 при

температуре 600, 700, 800 и 900°C. Камеру установки откачивали до давления ниже 260 Pa, затем осушали потоком сухого азота в течение 10 min. Далее камеру установки откачивали до давления 260 Pa и проводили градиентный фотонный отжиг пленок в течение 2 min. Образцы устанавливали на тепловыравнивающие диски из графита, обеспечивающие однородность нагрева. Температуры процесса отжига пленок измеряли с помощью пирометра.

Кристаллическая структура и преимущественная ориентация тонких пленок TiN исследовались с помощью рентгеновской дифракции (ARL X'TRA, ThermoTechno) в режиме асимметричной компланарной съемки со скользким углом падения  $\alpha = 3^\circ$  ( $\theta$ -scan) для исключения пиков от подложки. Для расшифровки дифрактограмм использовалась база данных Международного центра дифракционных данных JCPDF. Индексирование пиков, а также определение параметра  $a$  элементарной ячейки, осуществлялись по данным моделирования дифракции от кристаллического TiN.

Размеры областей когерентного рассеивания рентгеновских лучей ( $L_{CDA}$ ), т.е. характеристические размеры зерна, для пиков (111) и (220) рассчитывались по формуле Шеррера

$$L_{CDA} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

где  $k = 0.9$  — усредненная константа;  $\lambda = 0.1541744$  nm — длина волны рентгеновского излучения;  $\beta$  — полная ширина рефлекса на его полувысоте в радианах (по шкале  $2\theta$ );  $\theta$  — угол, под которым наблюдается пик дифракции [7]. При расчетах по формуле (1) вклады в ширину пиков от напряжений в зернах не учитывались.

Морфологию поверхности, фрактограммы и толщину пленки определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа (TESCAN MIRA 3 LMU). Мик-

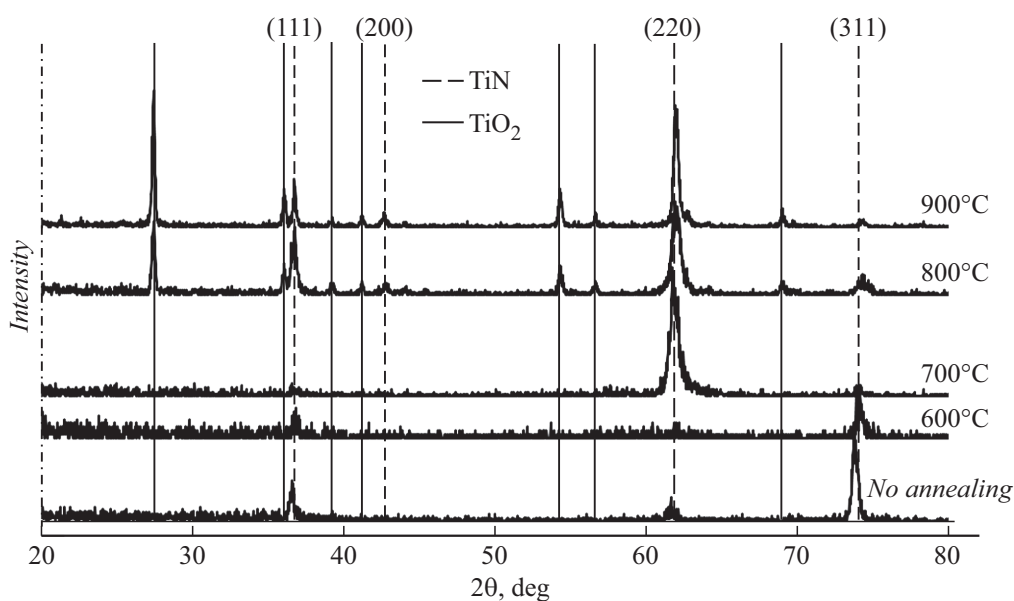


Рис. 1. Дифрактограммы (режим  $\theta$ -scan) пленок нитрида титана, термически обработанных при различных температурах.

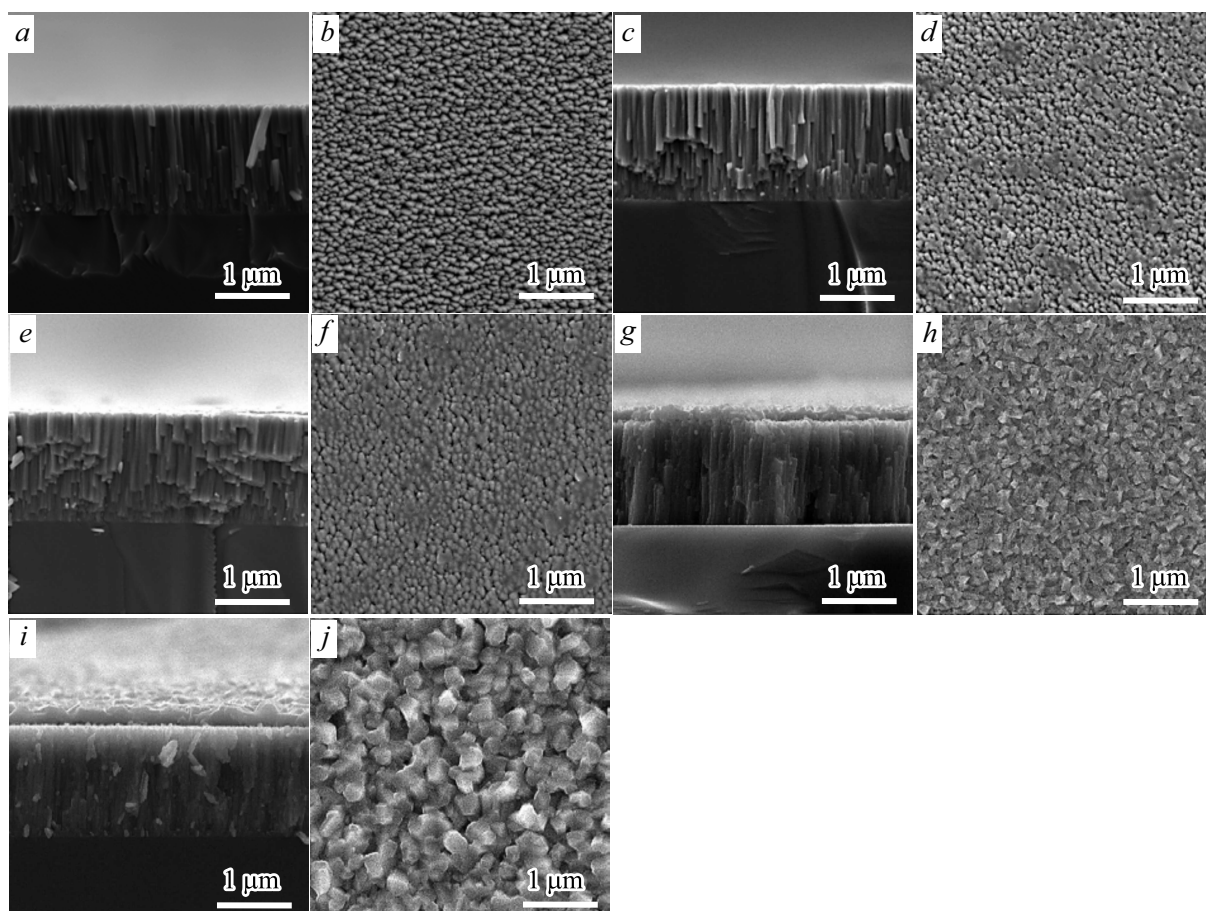
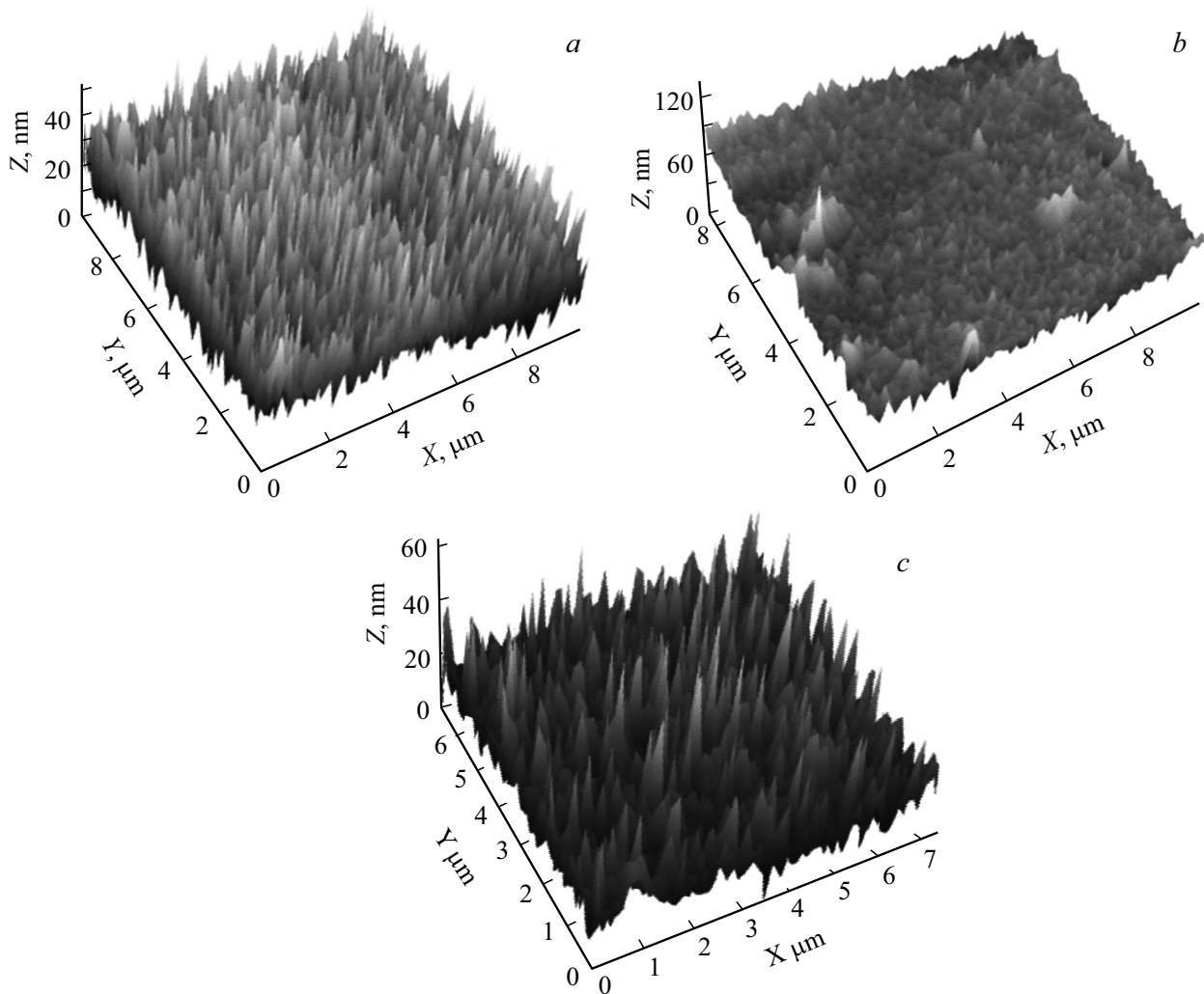


Рис. 2. Морфология поверхности и фактограммы пленок TiN, термически обработанных при различных температурах: без отжига (a, b), 600 (c, d), 700 (e, f), 800 (g, h), 900°C (i, j).



**Рис. 3.** Топология поверхности пленок TiN: без отжига (a), 600 (b), 700°С (c).

рельеф поверхности тонких пленок TiN исследовали с помощью сканирующего зондового микроскопа NanoEducator фирмы NT MDT.

## Результаты исследования

На рис. 1 представлены дифрактограммы пленок TiN до и после отжига. Пленки TiN после магнетронного распыления имеют поликристаллическую структуру с ориентацией по кристаллографическим направлениям (111), (220) и (311). Отжиг в вакууме при 600°С в течение 2 min приводит к уменьшению интенсивности рефлексов от (111), (220) и (311) плоскостей. В результате отжига при 700°С увеличивается интенсивность рефлекса от (220) плоскости почти без рефлекса от (111) плоскости, что указывает на сильную (220) текстуру. После отжига пленки при 800 и 900°С вновь наблюдается поликристаллическая структура. Кроме того, на

поверхности покрытия TiN начинает расти слой оксида титана (TiO<sub>2</sub>) в фазе рутила.

Наблюдаемые изменения преимущественной ориентации пленки TiN, по-видимому, связано с температурой отжига, указывая на переориентацию зерна. В результате за счет отжига происходит перегруппировка атомов путем диффузии в пленке и тем самым отжиг улучшает степень кристалличности образцов [8,9]. Как уже говорилось в работе [10], в области низких температур тепловая энергия является благоприятной для роста (111) плоскостей, в результате (111) плоскость растет гораздо быстрее, чем (200) плоскость. С повышением температуры до 700°С количество тепловой энергии выделяется достаточно для роста (220) плоскости, что приводит к изменению преимущественной ориентации от (111) к (220). При дальнейшем повышении температуры пленки TiN приобретают поликристаллическую структуру с (111), (200), (220) и (311) ориентацией. Это свидетельствует о том, что отжиг обеспечивает

Характеристики дифракционных рефлексов от покрытий TiN

Условия отжига	Угол дифракции (по шкале $2\theta$ ), °	Плоскость	Полная ширина на полувысоте (по шкале $2\theta$ ), °	Интенсивность, pulse/s	$a$ , nm	$L_{CDA}$ , nm
Без отжига	36.56	111	0.425	80	0.4251	24.68
	61.64	220	0.565	39		18.89
600°C 2 min	36.82	111	0.5	43	0.4249	19.52
	61.96	220	0.56	21		17.40
700°C 2 min	36.58	111	0.675	21	0.4240	15.44
	61.8	220	0.785	476		12.94
800°C 2 min	36.72	111	0.48	173	0.4240	20.85
	42.64	200	0.47	23		23.28
900°C 2 min	62.08	220	0.775	260	0.4240	12.25
	36.72	111	0.33	142		30.33
2 min	42.72	200	0.395	48	0.4240	28.56
	61.96	220	0.47	481		20.73

достаточную тепловую энергию для роста на основных плоскостях с низкими индексами.

В таблице приведены характеристики пиков дифракции, параметр решетки и данные по  $L_{CDA}$ . Период решетки изменялся в пределах от 0.4251 до 0.4240 nm. Отжиг в вакууме с увеличением температуры приводит к уменьшению периода решетки пленок TiN. По-видимому, отжиг снижает остаточное внутреннее напряжение и уменьшает концентрацию структурных дефектов в покрытиях [11,12]. Оценка размеров кристаллитов покрытия показывает, что увеличение температуры отжига приводит к изменению размеров зерна. В результате наблюдаемые изменения размеров кристаллитов покрытия являются результатом роста субзерен и миграции границ зерен, которые происходят во время отжига.

На рис. 2 приведены фрактограммы и морфология поверхности покрытий TiN на подложке из лейкосапфира до и после термической обработки в вакууме при температуре 600, 700, 800 и 900°C в течение 2 min. Фрактограммы излома (рис. 2, *a, c, e, g, i*) показывают, что покрытия состоят из вертикально ориентированных столбчатых зерен. По мере повышения температуры отжига происходит изменение плотности микроструктуры. Как видно из рис. 2, *d, f, h, j*, морфология поверхности пленок TiN изменяется при термической обработке. Замечено, что при 800 и 900°C на поверхности покрытия TiN начинает расти хрупкий с низкой адгезией слой оксида титана в фазе рутила, который быстро разрушает защитную стойкость покрытия.

На рис. 3 показан микрорельеф поверхности пленок TiN. Исследование топографии поверхности пленок TiN показало, что поверхность синтезированной пленки имеет большую шероховатость — 7.42 nm. Температура отжига незначительно влияет на микрорельеф поверхности пленок TiN. Минимальное значение шероховатости 3.48 nm наблюдается для пленок с температурой обработки 600°C, а при 700°C шероховатость поверхности возрастает до 5.92 nm.

## Заключение

Получены результаты исследования температуры отжига на микроструктуру и морфологию пленок TiN, синтезированных на подложках лейкосапфира методом дуального магнетронного распыления. Установлено, что интенсивность рефлексов существенно изменяется с увеличением температуры отжига. Отмечено, что при 800 и 900°C на поверхности покрытия TiN начинает расти хрупкий с низкой адгезией слой оксида титана в фазе рутила. Период решетки пленок TiN уменьшается с увеличением температуры отжига. Такие закономерности связаны с уменьшением концентрации структурных дефектов и снижением остаточных внутренних напряжений.

Данные электронной микроскопии показали, что покрытия состоят из вертикально ориентированных столбчатых зерен, причем с увеличением температуры отжига плотности микроструктуры увеличиваются. В исследовании микрорельефа поверхности покрытий TiN установлено, что средние значения шероховатости зависят от температуры отжига.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 14-41-08064 p\_офи\_м) и программы стратегического развития БГТУ им. В.Г. Шухова.

Авторы выражают благодарность ЗАО „Монокристалл“ и ООО „БЗС „Монокристалл“ за помощь в проведении исследований.

## Список литературы

- [1] Wang X.C., Chen X.M., Yang B.H. // Sol. Stat. Sci. 2012. Vol. 14. N 4. P. 435–439.
- [2] Hongjian Guoa, Wenyuan Chen, Yu Shan, Wenzhen Wang // Appl. Surf. Sci.: A. 2015. Vol. 357. P. 473–478.
- [3] Arshi N., Lu J., Joo Y.K., Lee C.G., Yoon J.H., Ahmed F. // Mater. Chem. Phys. 2012. Vol. 134. N 2–3. P. 839–844.

- [4] *Liqiang Zhang, Huisheng Yang, Xiaolu Pang, Kewei Gao // Surf. Coat. Technol.* 2013. Vol. 224. P. 120–125.
- [5] *Lawand N.S., French P.J., Briaire J.J., Frijns J.H.M. // Proc. Engineer.* 2012. Vol. 47. P. 726–729.
- [6] *Зайцев С.В., Колесник В.В., Ващилин В.С., Нарцев В.М., Прохоренков Д.С., Евтушенко Е.И. // Огнеупоры и техническая керамика.* 2016. Т. 11–12. С. 22–25.
- [7] *Monshi A., Foroughi M.R., Monshi M.R. // World J. Nano Sci. Engineer.* 2012. Vol. 2. P. 154–160.
- [8] *Yipin Chawla, Jayaganthan R., Ramesh Chandra // Bullet. Mater. Sci.* 2009. Vol. 32. N 2. P. 117–123.
- [9] *Chou W.-J., Yu G.-P., Huang J.-H. // Surf. Coat. Technol.* 2003. Vol. 168. N 1. P. 43–50.
- [10] *Yingxue Xi, Huiqing Fan, Weiguo Liu // J. Alloys and Compounds.* 2010. Vol. 496. N 1–2. P. 695–698.
- [11] *Matsue T., Hanabusa T., Ikeuchi Y. // Thin Sol. Film.* 1996. Vol. 281–282. N 1–2. P. 344–347.
- [12] *Arslan E., Efeoglu I. // Materials Characterization.* 2004. Vol. 53 P. 29–34.