

Влияние безвакуумного отжига на морфологию покрытий NbN_x , $NbN_x : Si$

В.Н. Рогоз^{1,2*}, А.П. Кузьменко³, О.В. Соболев⁴, А. Плющик¹

¹ Сумский государственный университет, ул. Римского-Корсакова, 2, 40007 Сумы, Украина

² NanoBioMedical Centre, Adam Mickiewicz University in Poznań, Umultowska 85, Poznań, Poland

³ Курский государственный технический университет, Центр коллективного пользования «Научно-технологии», ул. 50 лет Октября, 9А, 305040 Курск, Россия

⁴ Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт", ул. Фрунзе, 21, 61002, Харьков, Украина

(Получено 08.02.2016; опубликовано online 21.06.2016)

В работе описываются особенности изменения нитридных покрытий NbN_x и легированных атомами Si $NbN_x : Si$ с добавлением примеси кремния и без него. Образцы были получены методом магнетронного осаждения при отрицательном потенциале $U_s = -40$ В на подложку из кремния. После осаждения проводился высокотемпературный отжиг 800 °С в атмосфере воздуха.

Ключевые слова: Морфология, Твердость, Отжиг, NbN_x , $NbN_x : Si$, Фазовый и элементный состав.

DOI: 10.21272/jnep.8(2).02019

PACS numbers: 81.40.Ef, 61.72. – y, 68.37. – d

ВСТУПЛЕНИЕ

Наноструктурные твердые покрытия на основе нитрида ниобия были получены с помощью разных методик: магнетронным [1-3], химическим [4], катодным [5-7] и послыйным атомным осаждением [8, 9]. При этом покрытия демонстрировали спектр позитивных характеристик: высокую твердость (до 48 ГПа) [5, 10, 11] сверхпроводимость (при температуре около 17 К) [12], чувствительность к излучению [13, 14] и химическую инертность [15]. Твердые защитные покрытия на режущие инструменты [5, 16], диффузионные барьеры в нано- и микроэлектронике [17], покрытия для защиты от коррозии и трения [15], а также для создания сверхпроводниковых устройств: болометров [13, 14, 18] и приборов на основе принципа Джозефсона [19, 20] – это далеко не весь перечень возможного применения нитридных покрытий переходных металлов, в частности NbN_x и $NbN_x : Si$, $x \approx 0,67$, а также мультислойных покрытий на их основе.

Наноструктурные нитридные покрытия проявляют высокую термическую стабильность, сохраняя свои свойства до 600 °С, а иногда до 1000 °С [21-23]. Однако преимущественное большинство экспериментов по термическому воздействию на них проводилось в вакууме [3, 24, 25], что не отображает возможности применений данных покрытий в реальных условиях повышенных температур. В данной работе проведены эксперименты по безвакуумному отжигу покрытий NbN_x и $NbN_x : Si$ при температуре 800 °С, что примерно соответствует температуре, возникающей при длительном использовании режущего инструмента.

ДЕТАЛИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки на основе NbN_x наносились на зеркально полированную Si(100) пластину с помощью DC магнетронного распыления на основе Nb (99.999 %, $\varnothing 72 \times 4$ мм) и Si (99.9 %, $\varnothing 72 \times 4$ мм) в атмосфере

аргона и азота при следующих параметрах осаждения: температура подложки $T_s = 350$ °С; напряжение смещения на подложке $U_s = -40$ В; скорость потока (F) $F_{Ar} = 40$ куб-см; $F_{N_2} = 13$ куб-см; давление газа в камере $P_C = 0,17$ Па, ток и мощность, подаваемые на ниобиевый катод $I_{Nb} = 150$ мА $P_{Nb} = 8,6$ Вт/см². Ток на мишени Si был 100 мА ($P_{Si} = 5,3$ Вт/см²). Базовое давление вакуумной камеры было лучше, чем 10^{-4} Па. Расстояние между мишенями и держателем подложки было 8 см. Двугранный угол между участками мишеней был $\sim 45^\circ$. Подложки из кремния были очищены с помощью ультразвука, прежде чем они были помещены в вакуумную камеру. Кроме того, перед осаждением, подложки были протравлены в водородной плазме в вакуумной камере в течение 5-ти минут. Отжиг покрытий, проводился в безвакуумной среде и температуре 800 °С в течение 20-ти минут.

Методом рентгеновской дифракции (РСА, дифрактометр ДРОН-3М и Bruker Advanced 8) с использованием CuK α излучения по схеме Bragg-Brentano проведены исследования кристаллической структуры покрытий. По уширению пиков в дифракции рентгеновских лучей спектров с использованием формулы Шеррера проводился расчет размеров кристаллитов в покрытии.

Элементный состав и морфологию покрытия изучали с использованием растрового электронного микроскопа (SEM с EDX микроанализом) – JEOL-6610LV, голографического микроскопа марки Lyncee tec, а также сканирующего зондового микроскопа SmartSPM.

С помощью наноиндентора-G200, оснащенного 3-х гранной пирамидкой Берковича была определена твердость покрытия под нагрузкой в диапазоне 9-13 минут. Этот диапазон нагрузок был выбран, чтобы получить заметную пластическую деформацию пленки, избегая при этом влияния материала подложки. Данные нанотвердости (H) получали из кривых нагрузки-перемещения при помощи методики Оливера-Фара.

*v.rogoz2009@gmail.com

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Особенность формирования наноструктурного покрытия NbN при отрицательном потенциале на подложке $U_s = -40$ В заключается в отсутствии преимущественной ориентации направления роста кристаллитов.

При этом очевидно доминирование направлений роста δ -NbN_x (111) и δ -NbN_x (200) по сравнению с остальными (рис. 1, линия 1). Подача отрицательного потенциала на подложку, согласно расчету субструктурных характеристик, позволяет формироваться нанокристаллитам, размерами порядка 86 нм при высокой степени микродеформации (2.1 %).

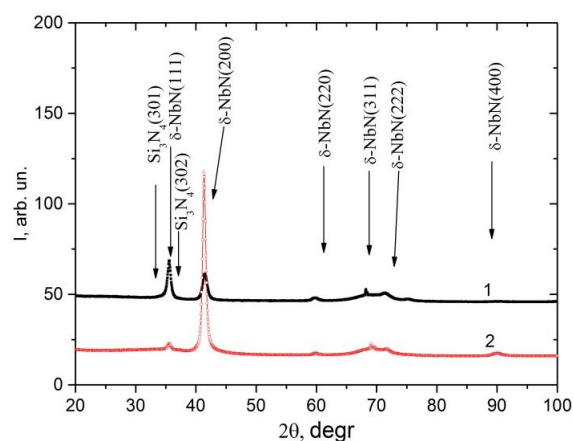


Рис. 1 – XRD спектры покрытий NbN_x (1) и NbN_x: Si (2), осажденных при потенциале на подложке $U_s = -40$ В

Для улучшения трибологических и физико-механических свойств покрытия в процессе осаждения использовалась мишень из Si [26-27]. В результате осаждения количества Si в покрытии по данным микроанализа составило 15.65 % (таблица), что предполагает возможность (согласно [28, 29]) формирования нанокомпозитной структуры.

Таблица 1 – Концентрация элементов в покрытии NbN_x: Si

Элемент	Тип линии	Вес. %	Атом. %
N	K серия	17.62	52.24
Si	K серия	10.58	15.65
Nb	L серия	71.80	32.10

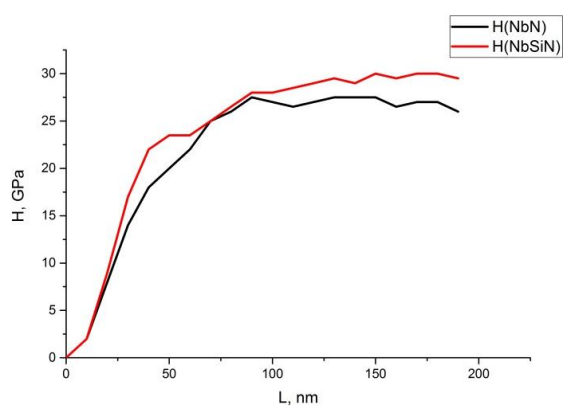


Рис. 2. – Твердость покрытий NbN_x и NbN_x: Si в зависимости от глубины проникновения наноиндентора

Основные отличия при добавлении Si в состав покрытия (рис. 1, линия 2) заключаются в проявлении преимущественной ориентации δ -NbN_x (200) в процессе роста покрытия, а также в присутствии аморфной фазы Si₃N₄. За счет уменьшения размеров нанокристаллитов до 27 нм и формирования аморфной прослойки между ними, напряжения спадает до 0.5 %.

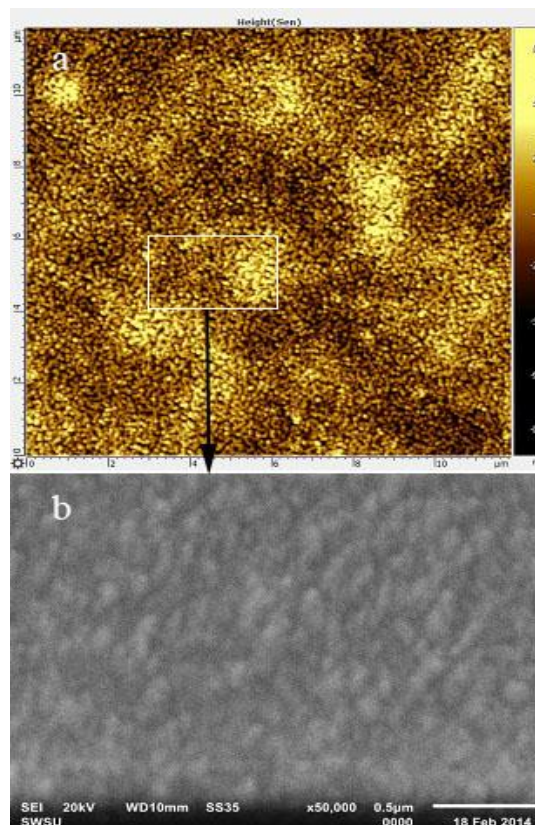


Рис. 3 – Поверхность покрытия NbN_x без отжига

При измерении твердости покрытий NbN_x и NbN_x: Si (рис. 2) выявлено, что при проникновении наноиндентора на глубину более 75 нм, твердость покрытия не изменяется. Это свидетельствует о том, что твердость покрытия не зависит от материала подложки [30-35].

Среднее значение нанотвердости, полученное в интервале глубин проникновения от 80 до 190 нм для покрытия NbN_x составляет 26.9 ГПа, для покрытия NbN_x: Si – 29.0 ГПа, что позволяет отнести их к покрытиям с высокой твердостью [36-40]. В результате данных вычислений можно утверждать, что в результате добавления 15.65 % Si при осаждении NbN_x, твердость покрытия увеличивается на 7.1 %. Исходя из сравнения этих данных и XRD спектров, можно сделать вывод о том, что фаза δ -NbN_x (200) вносит более значительный вклад в формирование твердости, чем фаза δ -NbN_x (111).

При исследовании покрытия NbN_x с помощью сканирующего электронного микроскопа атомно-силового микроскопа до отжига (рис. 3) не было выявлено существенных структурных дефектов поверхности. Покрытие демонстрирует плотную столбчатую структуру с высокой степенью шероховатости.

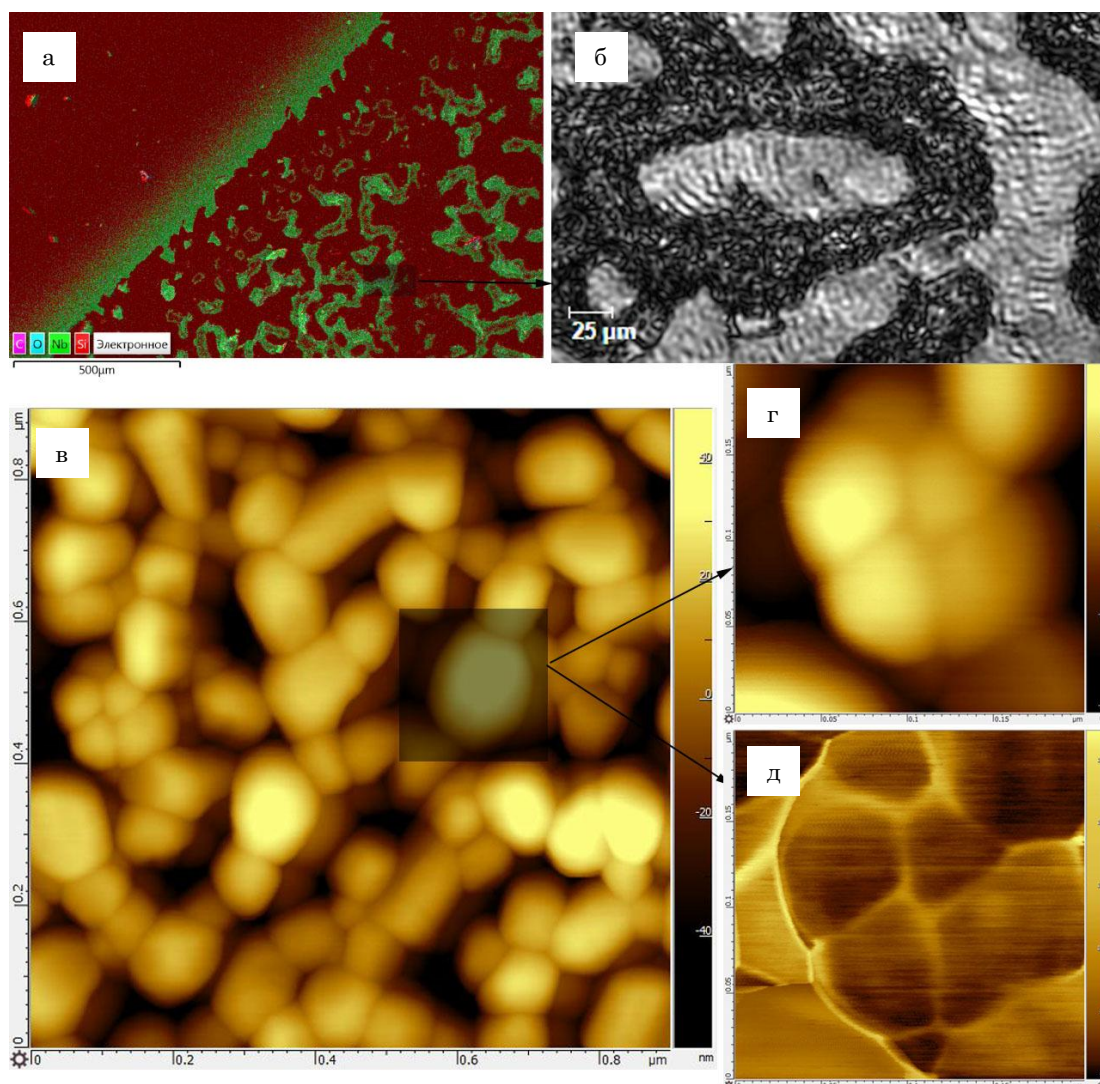


Рис. 4 – Поверхность покрытия NbN_x после отжига в течении 20 минут в безвакуумной атмосфере при температуре 800 °С

После отжига покрытия NbN_x при температуре 800 °С наблюдается его частичное разрушение. При этом происходит полное испарение азота и его окисление, исходя из данных EDX микроанализа (рис 4а). Также заметно, что края покрытия сильно оплавившись вследствие критической температуры (рис 4б). При этом сохраняется колоннарная структура покрытия, что видно из результатов атомно-силовой микроскопии (АСМ) (рис. 4в). Внутри колонн формируется микроструктура из кристаллитов (рис. 4г), размером около 50 нм с аморфной прослойкой между ними. Это особенно проявляется при исследовании АСМ в режиме фазового анализа (рис. 4д).

Добавление Si при осаждении покрытия позволило получить гладкие покрытия $NbN_x : Si$ с незначительным содержанием капельной фракции.

После отжига покрытия $NbN_x : Si$ при температуре 800 °С происходит отслоение покрытия от подложки в результате чего, при наложении EDX анализа на СЭМ (рис 5а) изображение, видны фрагменты подложки Si (рис 5б). Это говорит о частичном

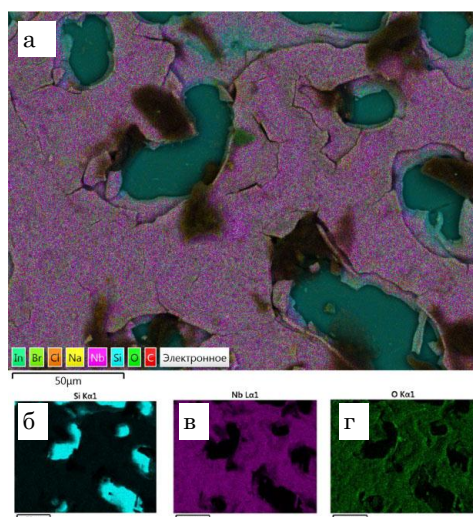


Рис. 5 – СЭМ изображение поверхность покрытия $NbN_x : Si$ с наложением карты распределения элементов после отжига при температуре 800 °С в безвакуумной атмосфере

разрушении поверхности покрытия в результате термической обработки в безвакуумной среде. Также наблюдается испарение азота из покрытия и замещение его кислородом, вследствие чего наблюдается полное окисление покрытия (рис 5в и рис 5г).

ВЫВОДЫ

Высокотемпературный отжиг (800 °С) покрытий NbN_x и $NbN_x : Si$ в течении 20 минут приводит к частичному разрушению поверхности покрытий. Это указывает о возможности их использования в качестве защитных покрытий только для режущих инструментов, которые регулярно увлажняются и не нагреваются до высоких температур.

При добавлении 15.65 % Si в покрытие в процессе осаждения покрытие формирует преимущественную

ориентацию роста $\delta-NbN_x$ (200). В результате этого микротвердость покрытия увеличивается на 7.1 %: от 26.9 ГПа до 29 ГПа.

БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаем признательность за обсуждение результатов проф. А.Д. Погребняку, за осаждение покрытий проф. В.И. Иващенко, ст. н. сотр. С.Н. Дубу за измерение нанотвердости.

Работа выполнена в рамках государственной бюджетной программы: "Разработка материаловедческих основ структурной инженерии вакуумно-плазменных сверхтвердых покрытий с целью достижения необходимых функциональных свойств", номер государственной регистрации: 0115U000685.

Influence of Annealing on the Morphology of the Vacuum-free Coatings NbN_x , $NbN_x : Si$

V.N. Rogoz^{1,2}, A.P. Kuzmenko³, O.V. Sobol'⁴, A. Plyushchuk¹

¹ Sumy State University, 2, Rimskogo-Korsakova St., 40007 Sumy, Ukraine

² NanoBioMedical Centre, Adam Mickiewicz University in Poznań, Umultowska 85, Poznań, Poland

³ Kursk State Technical University, Knowledge-Intensive Technologies Center of Collaborative Access, 94, 50 Let Oktyabrya St., 305040 Kursk, Russian Federation

⁴ Kharkov Polytechnical Institute National Technical University, 21, Frunze St., 61002 Kharkov, Ukraine

The paper describes the features of niobium nitride coating changes with the addition of silicon and impurities without him. Samples were prepared by magnetron sputtering at a negative potential $U_s = -40$ V on silicon substrate, exposed to high temperatures: 800 °C without vacuum.

Keywords: Morphology, Hardness, Annealing, NbN_x , $NbN_x : Si$, Phase and elemental analysis.

Вплив безвакуумного відпалу на морфологію покриттів NbN_x , $NbN_x : Si$

В.М. Рогоз^{1,2}, О.П. Кузьменко³, О.В. Соболев⁴, А. Плющук¹

¹ Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, 40007 Суми, Україна

² NanoBioMedical Centre, Adam Mickiewicz University in Poznań, Umultowska 85, Poznań, Poland

³ Курський державний технічний університет, Центр колективного використання «Наукомісткі технології», вул. 50 років Жовтня, 94, 305040 Курськ, Росія

⁴ Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", вул. Фрунзе, 21, 61002 Харків, Україна

У роботі описуються особливості зміни покриття нітриду ніобію з додаванням домішки кремнію і без нього. Зразки були отримані методом магнетронного осадження при негативному потенціалі $U_s = -40$ В на підкладку з кремнію. Після осадження проводився високотемпературний відпал 800 °С в атмосфері повітря.

Ключові слова: Морфологія, Твердість, Відпал, NbN_x , $NbN_x : Si$, Фазовий та елементний склад.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- M. Wen, C.Q. Hu, Q.N. Meng, Z.D. Zhao, T. An, Y.D. Su, W.X. Yu, W.T. Zheng, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **42**, 035304 (2009).
- Z. Han, X. Hu, J. Tian, G. Li, G. Mingyuan, *Surf. Coat. Technol.* **179**, 188 (2004).
- V.I. Ivashchenko, P.L. Skrynskii, O.S. Litvin, A.D. Pogrebnyak, V.N. Rogoz, G. Abadias, O.V. Sobol', A.P. Kuzmenko, *Phys. Met. Metallogr.* **116**, 1015 (2015).
- A.C. Newport, J.E. Bleau, C.J. Carmalt, I.P. Parkin, S.A. O'Neill, *J. Mater. Chem.* **14**, 3333 (2004).
- V.N. Zhitomirsky, *Surf. Coat. Technol.* **201**, 6122 (2007).
- N. Cansever, M. Danişman, K. Kazmanlı, *Surf. Coat. Technol.* **202**, 5919 (2008).
- Bendavid, P. Martin, T. Kinder, E. Preston, *Surf. Coat. Technol.* **163-164**, 347 (2003).
- P. Alén, M. Ritala, K. Arstila, J. Keinonen, M. Leskelä, *Thin Solid Films* **491**, 235 (2005).
- N. Van Hoornick, H. De Witte, T. Witters, C. Zhao, T. Conard, H. Huotari, J. Swerts, T. Schram, J.W. Mae, S. De Gendt, M. Heyns, *ECS Transactions* **1**, 495 (2006).

10. V.I. Ivashchenko, P.L. Scrynskyy, O.S. Lytvyn, V.M. Rogoz, O.V. Sobol, A.P. Kuzmenko, H. Komsta, C. Karvat, *ACTA Phys. Pol. A* **128**, 949 (2015).
11. M. Wen, C.Q. Hu, C. Wang, T. An, Y.D. Su, Q.N. Meng, W.T. Zheng, *J. Appl. Phys.* **104**, 023527 (2008).
12. N. Sugimoto, T. Motohiro, *Vacuum* **93**, 13 (2013).
13. F. Marsili, F. Najafi, E. Dauler, H. Korre, V. Anant, K. Sunter, K.K. Berggren, *Quantum Electron. Laser Sci. Conf.* **1**, QTu3E.3 (2012).
14. D. Henrich, S. Dörner, M. Hofherr, K. Il'in, A. Semenov, E. Heintze, M. Scheffler, M. Dressel, M. Siegel *J. Appl. Phys.* **112**, 074511 (2012).
15. Cáceres, J. Olaya, J. Alfonso, *Ingeniare. Rev. Chil. Ing.* **20**, 220 (2012).
16. S. Veprek, M. Jilek, *Vacuum* **67**, 443 (2002).
17. C.L. Huang, C.-H. Lai, P.-H. Tsai, H.-A. Huang, J.-C. Lin, C. Lee, *Electron. Mater. Lett.* **9**, 593 (2013).
18. J.W. Kooi, J.J.A. Baselmans, M. Hajenius, J.R. Gao, T.M. Klapwijk, P. Dieleman, A. Baryshev, G. de Lange, *J. Appl. Phys.* **101**, 044511 (2007).
19. R. Setzu, E. Baggetta, J.C. Villégier, *J. Phys. Conf. Ser.* **97**, 012077 (2008).
20. J.-C. Villegier, S. Bouat, P. Cavalier, R. Setzu, R. E. de Lamaestre, C. Jorel, P. Odier, B. Guillet, L. Mechin, M.P. Chauvat, *IEEE T. Appl. Supercond.* **19**, 3375 (2009).
21. Raveh, I. Zukerman, R. Shneck, R. Avni, I. Fried, *Surf. Coat. Technol.* **201**, 6136 (2007).
22. A.D. Pogrebnjak, *J. Nanomater.* **2013**, ID 780125 (2013).
23. A.D. Pogrebnjak, A. Lebed, Yu.F. Ivanov, *Vacuum* **63** No 4, 483 (2001).
24. W. Carter, E. Cukauskas, *IEEE T. Magn.* **23**, 847 (1987).
25. X. Cui, H. Cui, T. Guo, E. Liu, T. Shao, G. Jin, *Phys. Procedia* **50**, 433 (2013).
26. A.D. Pogrebnjak, A.G. Ponomarev, A.P. Shpack, Yu.A. Kunitskii, *Phys.-Usp.* **55**, 270 (2012).
27. A.D. Pogrebnjak, S. Bratushka, V.I. Boyko, I.V. Shamanin, Yu.V. Tsvintarnaya, *Nucl. Instrum. Meth. B* **145**, 373 (1998).
28. M. Benkahoul, C.S. Sandu, N. Tabet, M. Parlinska-Wojtan, A. Karimi, F. Lévy, *Surf. Coat. Technol.* **189**, 435 (2004).
29. C.S. Sandu, M. Benkahoul, R. Sanjinés, F. Lévy, *Surf. Coat. Technol.* **201**, 2897 (2006).
30. A.D. Pogrebnjak, Sh.M. Ruzimov, *Phys. Lett. A* **120** No 5, 259 (1987).
31. T.N. Koltunowicz, P. Zukowski, V. Bondariev, J.A. Fedotova, A.K. Fedotov, *Vacuum* **120**, 44 (2015).
32. A.D. Pogrebnjak, Yu.A. Kravchenko, S.B. Kislinsyn, Sh.M. Ruzimov, F. Noli, P. Misaelides, A. Hadzidimitrou, *Surf. Coat. Tech.* **201** No 6, 2621 (2006).
33. O.M. Ivasishin, A.D. Pogrebnjak, S.N. Bratushka, *Nanostructured Layers and Coatings Formed by Ion-Plasma Fluxes in Titanium Alloys and steels* (Kyiv: Academperiodika: 2011).
34. A.D. Pogrebnjak, I.F. Isakov, M.S. Opekunov, Sh.M. Ruzimov, A.E. Ligachev, A.V. Nesmelov, I.B. Kurakin, *Phys. Lett. A* **123**, 410 (1987).
35. B.O. Postolnyi, P. Konarski, F.F. Komarov, O.V. Sobol', O.V. Kyrychenko, D.S. Shevchuk, *J. Nano- Electron. Phys.* **6** No 4, 04016 (2014).
36. P. Misaelides, A. Hadzidimitrou, F. Noli, E. Pavlidou, A.D. Pogrebnjak, *Appl. Surf. Sci.* **252** No 23, 8043 (2006).
37. T.N. Koltunowicz, *Acta Phys. Polonica A* **125**, No 6, 1412 (2014).
38. Y.N. Tyurin, A.D. Pogrebnjak *Surf. Coat. Tech.* **142-144**, 293 (2001).
39. K.V. Smyrnova, A.A. Demianenko, K.A. Dyadyura, A.S. Radko, A.V. Pshyk, O.V. Kusovlev, H. Amekura, K.Oyoshi, Y. Takeda, *J. Nano- Electron. Phys.* **7** No 1, 01040 (2015).
40. A.D. Pogrebnjak, A.M. Tolopa, *Nucl. Instrum. Meth. B* **52**, 24 (1990).