

БУДОВА ШАРІВ НІТРИДУ АЛЮМІНІЮ, СФОРМОВАНИХ ПІД ЧАС ІОННО-ПЛАЗМОВОГО НАПИЛЕННЯ

З. А. ДУРЯГІНА, В. Я. ПІДКОВА

Національний університет "Львівська політехніка"

З використанням іонно-плазмової розрядної системи одержано діелектричні шари нітриду алюмінію, що мають нанорозмірну структуру. Товщина шарів коливається від 35 до 50 μm при розмірі зерен 60...400 nm. Шорсткість поверхні при цьому знаходиться в межах 12...20 μm . Діелектричний шар складається з фази AlN структурного типу ZnO з періодом комірки $a = 3,10 \text{ \AA}$, $c = 4,998 \text{ \AA}$. Зерна фази текстуровані за напрямком [001].

Ключові слова: *елемент нагрівний, напилення плазмове, діелектричний шар, особливості будови, діелектрична міцність.*

В результаті цілеспрямованої зміни структури та фазового складу поверхневих шарів на металовиробах вдається суттєво впливати на їх механічні, корозійно-електрохімічні та електрофізичні властивості [1–4]. Зміна хімічного складу поверхні зумовлює утворення у сформованих поверхневих шарах структурних складників, що володіють значно вищими експлуатаційними властивостями порівняно з вихідною поверхнею деталі. Матеріалознавчі підходи щодо вирішення поставлених завдань на стадії виготовлення деталей машин та елементів конструкції стають все актуальнішими.

Одним із перспективних матеріалів для створення діелектричних покриттів є нітрид алюмінію (AlN), який володіє унікальним комплексом властивостей, а саме: високими значеннями теплопровідності ($\lambda = 66 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$), опору тепловому удару, температури експлуатації ($T_{\text{exp}} = 1573...1673 \text{ K}$), ширини забороненої зони ($E = 6,5 \text{ eV}$), діелектричної міцності ($\epsilon = 14...18 \text{ kV/mm}$), оптимальною діелектричною сталістю ($\chi = 9$), низькими діелектричною втратою ($\text{tg}\delta = 10^{-4}$) та температурним коефіцієнтом лінійного розширення ($\alpha = 4,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [5]. Завдяки цьому AlN широко використовується у мікроелектроніці, електротехніці та є потенційно придатним для створення діелектричних шарів у плівкових нагрівних елементах [3].

Діелектричні шари AlN можуть бути сформовані методом епітаксії із парової фази, реактивною молекулярно-променевою епітаксією, іонним, магнетронним високочастотним розпиленням та розпиленням на постійному струмі, іонною імплантацією азоту в алюмінієві плівкові покриття тощо [6]. Деякі із наведених методів непридатні для формування діелектричних шарів плівкових нагрівних елементів. Наприклад, епітаксія із парової фази і реактивна молекулярно-променева епітаксія пов'язані із високою температурою процесу (1300°C). Своєю чергою, іонна імплантація азоту потребує попереднього нанесення суцільного шару алюмінію, що може спричинити коротке замикання. Враховуючи необхідність створення шарів товщиною до 70 μm , ці методи неефективні для вирішення поставлених цілей.

У цій роботі досліджено особливості будови шарів нітриду алюмінію, що сформовані на сталі 40X13 за допомогою гібридної іонно-плазмової розрядної системи. Ця установка не має аналогів в Україні і здатна формувати високоякісні багатокомпонентні покриття за температур <450 К, з продуктивністю $1...2$ $\mu\text{m}/\text{min}$ [7]. Цей метод характеризується направленістю потоку плівкоутворювальних часточок з концентрацією до 10^{12} sm^3 . Залежно від зміни параметрів режиму нанесення змінюється товщина, структура і властивості одержуваного покриття.

Методика експерименту. Шари нітриду алюмінію наносили за кількома режимами (див. таблицю), що відрізнялися тривалістю процесу τ , потенціалом зміщення на підкладку E , тиском P та струмом плазмової дуги I . Щоб забезпечити кращу адгезію покриття, підкладку попередньо підігрівали за допомогою печі, яку встановили безпосередньо у реакційній камері іонно-плазмової системи. Крім того, впродовж 30 min геліконним джерелом у режимі “колони” здійснювали фінішне очищення підкладок у потоці плазми аргону.

Фазовий склад досліджували рентгеноструктурним аналізом. Масиви експериментальних дифрактограм отримували на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P (виробник фірма “STOE & Cie GmbH”, Німеччина) з лінійним позиційно-прецизійним детектором PSD за схемою геометрії Брега–Брентано. Зйомку проводили у $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -випромінюванні на відбиття з увігнутим Ge-монокроматором (111) типу Юганна. Кут сканування $2\theta/\omega$, інтервал кутів $20,000 \leq 2\theta \leq 117,905$ з кроком $0,015$ $2\theta^\circ$, а крок детектора $0,480$ $2\theta^\circ$ при часі сканування у кроці $250...275$ s. Параметри зйомки такі: температура $T = 24,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$, напруга $U = 40$ kV, струм $J = 37$ mA. Розшифровували дифрактограми за допомогою програм STOE WinXPOW та PowderCell методом порівняння експериментальних та еталонних рентгенівських профілів. Уточнювали кристалічну структуру фаз у вибраних зразках методом Рітвельда [8] за допомогою програми FullProf.2k (version 5.20) [9].

Досліджували поверхню сформованих шарів на електронному мікроскопі JSM-6490LV (JEOL, Японія), оснащеному аналітичною приставкою для елементного аналізу (спектрометр з енергетичною дисперсією INCA Energy+Oxford). Визначали товщину, структуру та елементний склад на растровому електронному мікроскопі з мікроаналізатором REMMA-102-02. Досліджували топографію поверхні на атомно-силовому мікроскопі Solver P47-PRO. Проаналізували одержані зображення програмою Image Analysis 2.

Результати та їх обговорення. За допомогою дифракційного рентгеноструктурного аналізу у діелектричних поверхневих шарах з нітриду алюмінію ідентифікували фазу AlN структурного типу ZnO, просторової групи $R\bar{3}m$, стабільну за нормальних умов. Параметри елементарної комірки цієї фази такі: $a = 0,31$ nm, $c = 0,4998$ nm. Слід

Режими іонно-плазмового наплення

Режими	τ , min	P , Pa	E , V	I , A
I	20	2...2,6	-14	40
II	20	2...2,6	-40	40
III	40	6	-60	40

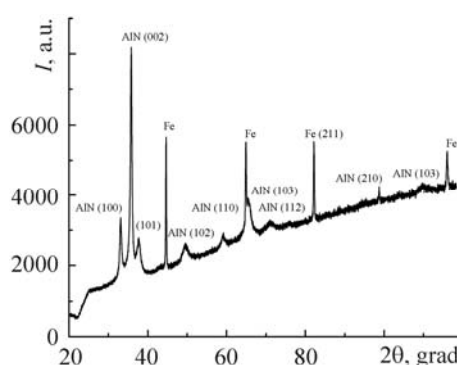


Рис. 1. Дифрактограма з поверхні сталі 40X13 після іонно-плазмового наплення AlN.

Fig. 1. XRD of 40X13 steel surface after ion-plasma spraying AlN.

зазначити, що зерна цієї фази текстуровані за напрямком [001], а розширення дифракційних максимумів вказує на її низький ступінь кристалічності. Крім того, встановлено присутність об'ємноцентрованої фази, що належить α -Fe з параметром елементарної комірки $a \sim 0,287$ nm. Ця фаза відповідає матеріалу підкладки (рис. 1).

Виявлено, що режими іонно-плазмового нанесення шарів нітриду алюмінію по-різному впливають на їх структуроутворення. Аналізуючи мікрофрактограми з поверхні AlN (рис. 2), слід відмітити різні дисперсність фрагментів структури та ступінь пористості. Шар, сформований за режимом I (рис. 2a), характеризується високою пористістю з розмірами пор 1...5 μm , що негативно впливає на його електрофізичні властивості. В порах може накопичуватися волога та газоподібні домішки з атмосфери, внаслідок чого значно зменшуватиметься діелектрична міцність шару [3]. Крім того, у діелектричних шарах виявлено багато світлих глобулярних включень, походження яких описано нижче.

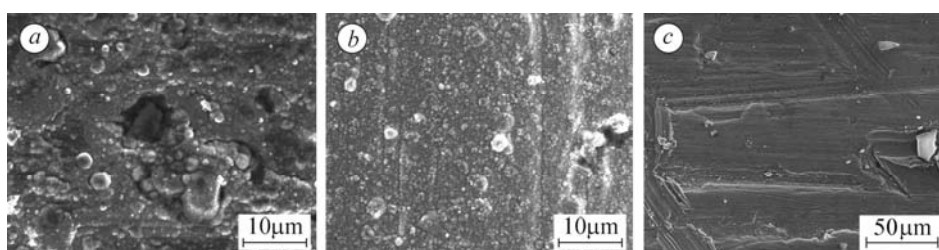


Рис. 2. Мікрофрактограми поверхні шару нітриду алюмінію, сформованого за режимами I (a), II (b), III (c).

Fig. 2. SEM of the surface layer of aluminum nitride, formed by regimes I (a), II (b), III (c).

З підвищенням потенціалу зміщення на підкладку до -40 V (див. таблицю) збільшується швидкість активних іонів, що призводить до подрібнення елементів структури та зменшення розміру і кількості пор (рис. 2b). Подальше підвищення потенціалу зміщення на підкладку до -60 V та тиску до 6 Pa (режим III) зумовлює інтенсивніше диспергування структурних складників, що супроводжується заліковуванням пор (рис. 2c). Поверхня шару візуально бездефектна та набуває вигляду литої структури з невеликою кількістю світлих включень.

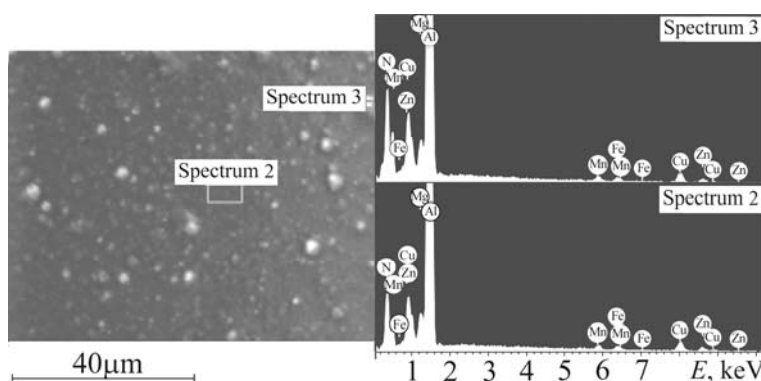


Рис. 3. Локальний мікрорентгено-спектральний аналіз поверхні.

Fig. 3. Local microanalysis of the surface.

Щоб детальніше оцінити склад та будову шарів нітриду алюмінію, здійснили локальний мікрорентгеноспектральний аналіз поверхні (рис. 3). Встановили, що вміст алюмінію та азоту у темній складовій шару (спектр 2) становить 58,83 mass.% та 33,36 mass.%, відповідно, тоді як світлі глобулярні включення містять 54,06 mass.% Al та 39,41 mass.% N (спектр 3). Також у невеликих кількостях присутні домішки Mg, Mn, Fe, Cu, Zn, що може бути пов'язано з особливо-

стями процесу іонно-плазмового напылення. Зокрема, під час перенесення матеріалу катоду на підкладку відбувається його часткове осадження на стінках реакційної камери. Тому, під час формування діелектричних шарів нітриду алюмінію атоми домішкових елементів, що могли залишитись від попередніх технологічних процесів, переносились із стінок реакційної камери на поверхню підкладки. Слід зазначити, що за використання гібридної іонно-плазмової системи виключно для нанесення діелектричних шарів нітриду алюмінію вдасться уникнути негативного впливу домішкових атомів.

Локальним мікрорентгеноспектральним аналізом поверхні шарів встановлено, що темні і світлі фрагменти структури не суттєво відрізняються за елементним складом. Різниця у забарвленні фрагментів структури поверхневих шарів, сформованих за різними режимами (рис. 3), може свідчити про різну шорсткість поверхні або про присутність діелектричних фаз різної стехіометрії.

Щоб визначити товщину сформованих шарів та їх будову за глибиною, дослідили поперечні мікрошліфи методами електронної мікроскопії. Встановили, що залежно від режиму нанесення, товщина шарів нітриду алюмінію коливається від 35 до 50 μm . Шар, сформований за режимом I (рис. 4a), складається із структурних складників великих розмірів, межі між якими подекуди заповнені порами. Перехідна зона товщиною 1...2 μm дещо відшарована від підкладки. Параметрами режиму II сформовано рівномірний за товщиною діелектричний шар дрібнозернистої будови без явних порушень суцільності. Перехідна зона не містить вираженої пористості, а сам шар володіє високою адгезією до підкладки (рис. 4b). Параметрами третього режиму вдалося сформувати якісний діелектричний шар, який порівняно з попередніми рівномірніший за товщиною. Візуально він має насичене темне забарвлення, а окремі фрагменти його будови сильно дисперговані. Перехідна зона тут відсутня (рис. 4c).

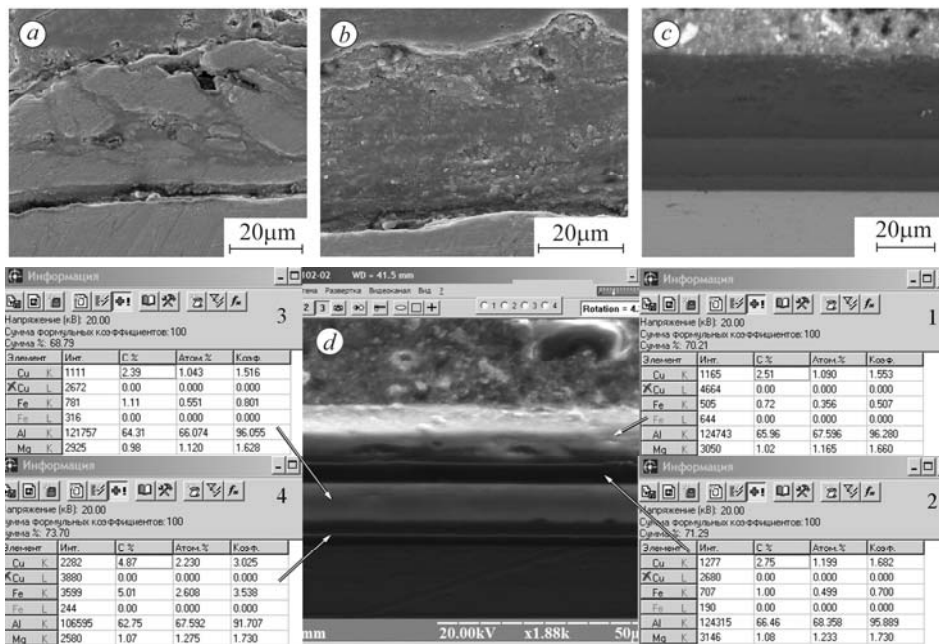


Рис. 4. Поперечний переріз шарів AlN, сформованих за режимами I (a), II (b) і III (c, d).

Fig. 4. Cross-section of AlN layers, formed by regimes I (a), II (b) and III (c, d).

Щоб детальніше вивчити будову поверхні, проаналізували поперечний переріз нітридного шару, відзнятого в пружно відбитих електронах. За таких умов на

одержаній фотографії кожній фазі відповідає різний фазовий контраст (рис. 4d). За глибиною шару на мікроаналізаторі РЕММА-102-02 здійснено елементний аналіз.

Як видно з рис. 4d, сформований шар можна умовно поділити на чотири підшари, які відрізняються яскравістю, що свідчить про їх різний фазовий склад. Зокрема, найбільший пік заліза (5,01 mass.%) та домішок міді припадає на приграничний з підкладкою підшар, тоді як вміст алюмінію у кожному з них відрізняється несуттєво і плавно зменшується за глибиною від 66,46 mass.% до 62,75 mass.%.

Дослідивши поверхню діелектричного шару, оцінивши елементний склад та характер структуроутворення за товщиною, слід відзначити, що найкращішу будову шару з нітриду алюмінію вдалося одержати за третього режиму нанесення.

Кількісний аналіз топографії поверхні нітридних шарів дав змогу виявити в них фрагменти структури нанорозмірів (рис. 5). Вони коливаються від 11 до 321 nm залежно від параметрів нанесення. При цьому висота виступів досягає 12...200 nm. Зокрема, аналіз розмірів фрагментів структури шару, сформованого за режимом II (рис. 5a, b), на висоті 100 nm від мінімального рівня впадини на поверхні виявив, що їх діаметр (D) коливається від 31 nm до 321 nm ($D_{mid} = 94,11$ nm). При цьому середня шорсткість поверхні становить ~ 17 nm за максимальної висоти виступів ~ 195 nm. Як видно з розширеного максимуму гістограми (рис. 5b), висота виступів розподілена нерівномірно, а її мінімальні значення стрибкоподібно переходять у максимальні.

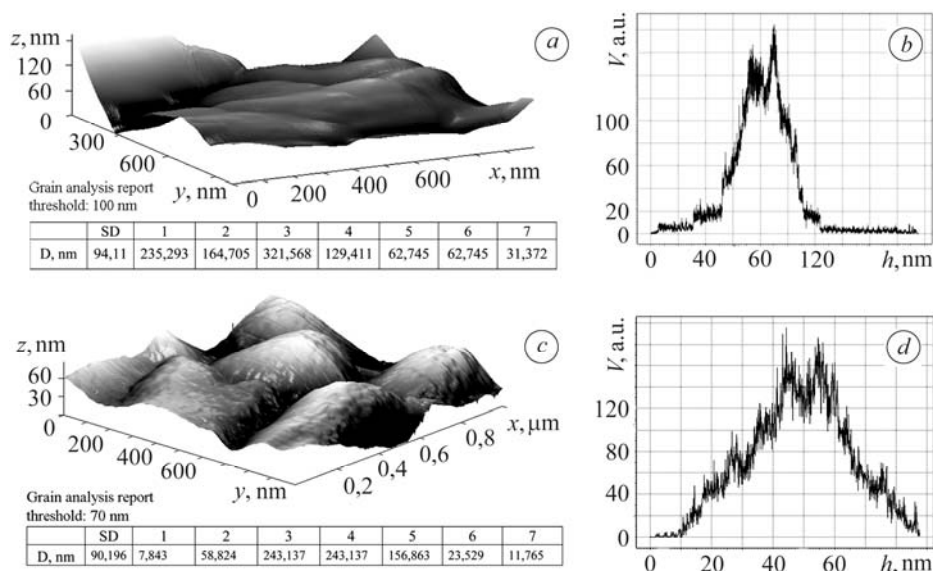


Рис. 5. Топографії поверхні шарів AlN (a, c), сформованих за режимами II (a, b) та III (c, d), і гістограми до них (b, d).

Fig. 5. Topography of the surface layers of AlN (a, c), formed by regimes II (a, b) and III (c, d) and histograms to them (b, d).

У шарі, сформованому за режимом III (рис. 5c, d), діаметр зерен на висоті 70 nm від мінімального рівня впадин коливається від 12 до 243 nm. При цьому середня шорсткість поверхні дорівнює ~ 13 nm за максимальної висоти виступів ~ 88 nm. Слід відмітити, що тут мікротопографія поверхні рівномірніша, з плавним переходом виступів від мінімальних до максимальних значень. Лівову частку об'єму V поверхні займають виступи висотою 50...60 nm (рис. 5d).

Отже, детально проаналізувавши топографію поверхні діелектричних шарів можна відмітити, що параметри третього режиму забезпечують формування структури поверхні з елементами будови нанорозмірів. Зокрема, коригуючи ре-

жими нанесення, можна одержати рівномірний розподіл шорсткості поверхні за середньої висоти виступів ~ 13 nm з середнім діаметром зерен ~ 90 nm, що забезпечуватиме оптимальні діелектричні властивості [3].

ВИСНОВКИ

Встановлено, що за режимом III ($\tau = 40$ min, $P = 6$ Pa, $E = -60$ V, $I = 40$ A) формується якісніший ізоляційний шар під час виготовлення електричних плівкових нагрівних елементів методом іонно-плазмового напилення. Основною фазою шару є AlN структурного типу ZnO з низьким ступенем кристалічності та текстурованими зернами за напрямком [001]. Поверхня шару володіє високодисперсними фрагментами будови нанорозмірів. Зокрема, середні значення діаметра зерен та шорсткості поверхні становлять 90 nm і 13 nm, відповідно. При цьому шар нітриду алюмінію є рівномірний за товщиною та характеризується мінімальною пористістю.

РЕЗЮМЕ. С использованием ионно-плазменной разрядной системы получено диэлектрические слои нитрида алюминия, которые имеют наноразмерную структуру. Толщина слоев колеблется от 35 до 50 μm при размере зерен 60...400 nm. Шероховатость поверхности при этом находится в пределах 12...20 μm . Диэлектрический слой состоит из фазы AlN структурного типа ZnO с периодом ячейки $a = 3,10$ Å, $c = 4,998$ Å. Зерна фазы текстурированы по направлению [001].

SUMMARY. Using the ion-plasma discharge system the aluminium nitride dielectric films with nanoscale structure were obtained. The thickness of layers varies from 35 to 50 μm with a grain size of 60...400 nm. Surface roughness is 12...20 μm . Type of crystal lattice is ZnO with periods $a = 3.10$ Å, $c = 4.998$ Å. Grains of phase are textured in direction [001].

1. Дурягіна З. А. Фізика та хімія поверхні. – Львів: Вид-во НУ “Львівська політехніка”, 2009. – 207 с.
2. Вплив термоциклічної обробки на фазовий склад іонно-азотованих поверхневих шарів сталі 12X18N10T / З. А. Дурягіна, А. К. Борисюк, С. А. Беспалов, В. Я. Підкова // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2012. – 48, № 3. – С. 94–98.
(Duryahina Z. A., Borysyuk A. K., Bepalov S. A., and Pidkova V. Ya. Influence of the thermal cyclic treatment on the phase composition of ion-nitrided surface layers of 12KH18N10T steel // Materials Science. – 2012. – 48, № 3. – P. 364–368.)
3. Дослідження діелектричних шарів на конструкційних матеріалах сформованих гібридною іонно-плазмовою розрядною системою / З. А. Дурягіна, С. А. Беспалов, В. Я. Підкова, Д. Полоцький // Металлофиз. новейшие технол. – 2011. – 33. – С. 393–400.
4. Дурягіна З. А., Підкова В. Я., Беспалов С. А. Методика нанесення захисних ізоляційних покриттів на сталі 40X13 // Фіз. хім. механіка матеріалів. – 2012. – Спецвип. № 9. – С. 506–510.
5. Таблицы физических величин: Справ. / Под ред. акад. И. К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976. – 1008 с.
6. Белянин А. Ф., Самойлович М. И., Житковский В. Д. Ударостойкие защитные пленочные покрытия на основе AlN в электронной технике // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2005. – № 5. – С. 35–41.
7. Установка для формирования наноструктур / И. Короташ, В. Одинокоев, Г. Павлов и др. // Наноиндустрия. – 2010. – № 4. – С. 14–18.
8. Kraus W. and Nolze G. Powder Cell for Windows (version 2.4). – Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing, 2000.
9. Rodriguez-Carvajal J. Recent developments of the program FULL PROF // Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter. – 2001. – 26. – P. 12–19.

Одержано 29.03.2013