

04:05

Плазмохимический синтез нитридных соединений на основе алюминия в плазме вакуумно-дугового разряда

© Ю.А. Быстров, Н.З. Ветров, А.А. Лисенков

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“

ЗАО „С.Е.Д.-СПб“, Санкт-Петербург

Институт проблем машиноведения РАН (ИПМаш РАН),

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: LISran@yandex.ru

Поступило в Редакцию 14 июня 2012 г.

Предложен вакуумно-дуговой способ плазмохимического синтеза нитридных соединений на основе алюминия (AlN и $Ti-Al-N$). Изучены состав и структура формируемых покрытий. Показано, что при условии очистки плазменного потока от капельных образований, за счет управления разрядным током, распределением плотности ионного тока в рабочем объеме и давлением газа, удастся эффективно управлять составом и структурой формируемого покрытия.

Карбидные и нитридные соединения и их твердые растворы привлекают к себе внимание как перспективные материалы оптоэлектроники, СВЧ-, высокотемпературной и высокоэнергетической электроники. Отличительной особенностью этих соединений являются присущие им широкие области гомогенности, где при сохранении типа кристаллической структуры наблюдается образование значительного числа вакансий [1]. Кроме того, как и многие иные фазы внедрения, карбиды и нитриды способны образовывать многочисленные твердые растворы, ряд которых отличается повышенными (по отношению к исходным) эксплуатационными характеристиками.

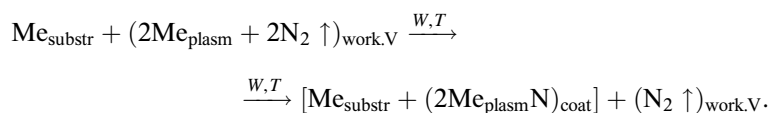
Нитридные соединения — металлоподобные образования, обладающие высокой твердостью, плавящиеся без разложения при высокой температуре и способные обладать сверхпроводимостью. Особое место среди нитридных соединений занимают элементы III группы (B, Al, Ga и In) и, в частности, нитрид алюминия (AlN). Перспективность использования AlN обусловлена шириной его запрещенной зоны (6.28 eV [2]),

высоким значением критического (электрического) пробоя, большой термостойкостью и механической прочностью.

Технология получения AlN является весьма сложной [3], и для этого используют как высокотемпературные процессы эпитаксиального выращивания пленок химическим осаждением из паровой фазы галогенидов или металлоорганических соединений алюминия, так и магнетронные распылительные системы [4].

В процессе работы исследовалась технология плазмохимического синтеза нитридов на основе алюминия из потока металлической плазмы, генерируемой вакуумно-дуговым разрядом. Исследовались адгезия, состав, структура и диэлектрические свойства покрытий AlN и Ti–Al–N толщиной от 2 до 5 μm .

Для плазмохимического синтеза в качестве реакционного газа используется химически активный молекулярный азот $\text{N}_2(2s^22p^3)$, обладающий прочной тройной связью. Эффективный процесс диссоциации молекул азота (в атомарном состоянии газы химически гораздо более активны, чем в обычном) приводит к протеканию реакции взаимодействия атомов азота с ионами распыляемого металла (Me) с последующим образованием соединения типа Me_xN_y :



Скорость подачи газа в рабочий объем основывается на согласовании потоков взаимодействующих частиц металлических ионов с молекулами газа [5]. Важным параметром в вакуумно-дуговых источниках плазмы коаксиальной конструкции оказывается расстояние между обрабатываемым изделием и катодом (L), так как концентрация заряженных частиц по мере удаления от рабочей поверхности катода уменьшается.

Эффективность плазмохимических реакций синтеза соединений зависит как от степени и характера возбуждения молекул, так и от температуры подложки и кинетической энергии ионов плазменного потока.

Качество покрытия нитрида алюминия, получаемого из металлической плазмы вакуумно-дугового разряда, определяется наличием металлических капельных образований на поверхности и их размерами.

Формируемый плазменный поток алюминия характеризуется высоким процентным содержанием капельной фракции. Зафиксированные размеры таких образований (в зависимости от температуры катода) достигают $8 \cdot 10^{-6}$ м и более, что в ряде случаев сопоставимо с толщиной формируемой пленки или существенно превышает ее. Данные условия исключают возможность получения сплошного изоляционного слоя. В связи с этим синтез соединения AlN может быть осуществлен лишь с использованием дополнительных плазменных систем, обеспечивающих очистку потока плазмы.

Сепарирующая система типа „жалюзи“ создает сплошной, непроходимый барьер для капельных образований, имеющих прямолинейные траектории движения и осаждающихся на поверхности сепаратора, обращенной в сторону рабочей поверхности катода [6]. Скорость роста формируемого покрытия определяется плотностью ионного тока j_i на деталь. При использовании дополнительного магнитного поля коэффициент прохождения заряженной компоненты плазменного потока объема сепаратора может достигать 50%. На рис. 1, *a*, *b* представлены фотографии поверхности покрытий, полученные при распылении алюминия без применения системы плазменной очистки и с применением сепаратора плазмы ($I_{work} = 70$ А, $L = 0.2$ м).

Исследования проводились в широком диапазоне изменения технологических параметров: тока разрядки (I_{work}), давления газа (p), температуры образца (T) и расстояния катод–подложка (L). Первоначальный контроль формируемого покрытия осуществлялся по его проводимости. Толщина покрытий контролировалась с помощью шлифов. Для анализа покрытий использовался растровый электронный микроскоп JSM-35CF, рентгеновский микроанализатор энергодисперсионного типа Link 860 и установка катодного напыления JFC-1100.

В результате исследований было получено, что покрытие нитрида алюминия толщиной $1.5\text{--}5.0\ \mu\text{m}$ имели размер зерна не более $500\text{--}600$ А. Соотношение между алюминием и азотом составляло $1.8\text{--}2.0$ (Al : N = $65.8 : 34.2$).

Рентгенографические исследования покрытий были проведены на дифрактометре ДРОН-3 в $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучении при напряжении $20 \cdot 10^3$ В и токе 10^{-2} А и использовании четырехщелевого никелевого монохроматора. Было установлено, что покрытие AlN имеет хорошо сформированную кристаллическую структуру с преимущественной ориентацией [100].

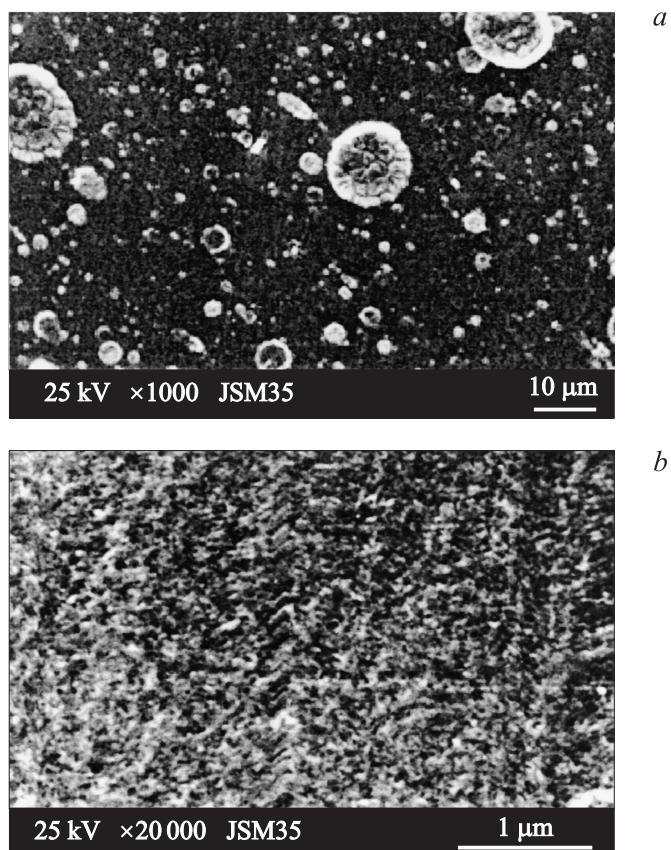


Рис. 1. Покрытие нитрида алюминия, полученное без применения системы плазменной очистки (*a*) и с применением сепаратора плазмы (*b*).

На рис. 2 представлены дифрактограммы покрытий нитрида алюминия, полученных вакуумно-дуговым способом, при различных температурах подложки (рис. 2, *a*, *b*), и шлиф покрытия AlN на тугоплавкой подложке TiVCr (рис. 2, *c*). Для линии (100) межплоскостное расстояние при интегральной ширине дуплета 0.1612 и $0.1498 \pm 0.0286 \text{ \AA}$ и максимуме профиля без фона при $2\Theta = 33^\circ$ равнялось 2.7136 ± 0.0081

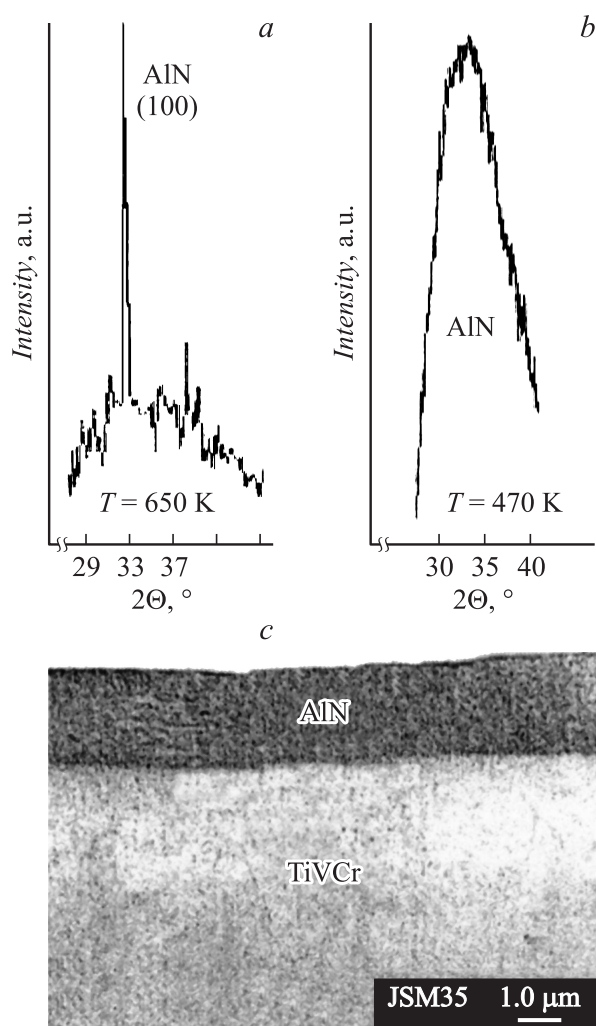


Рис. 2. Дифрактограммы покрытий нитрида алюминия кристаллической фазы с линией [100] (a) и аморфного соединения (b) и шлиф покрытия AlN на подложке TiVCr.

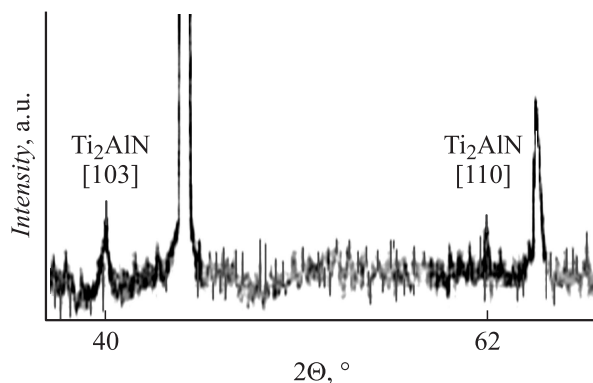


Рис. 3. Дифрактограмма композиционного покрытия Ti₂AlN.

и $2.6826 \pm 0.0026 \text{ \AA}$, в то время как табличное значение по картотеке ASTM составляет 2.695.

Предложенный метод позволил получить покрытие AlN с упорядоченным строением на подложках кристаллических и аморфных материалов. При этом ориентированное выращивание не было связано с ориентированием монокристаллических подложек.

Полученные вакуумно-дуговым методом покрытия нитрида алюминия обладают высокими изоляционными свойствами. При комнатной температуре проводимость покрытий равнялась $10^{-11} \Omega \cdot \text{cm}$ и электрическая прочность составляла $1.7 \cdot 10^6 \text{ V/cm}$, а при 473 К эти значения составляли: $10^{-9} \Omega \cdot \text{cm}$ и $1.0 \cdot 10^6 \text{ V/cm}$.

Возможность точной регулировки давления и состава реакционного газа, управление плотностью плазменного потока и сепарирование потока от капельных образований позволили отработать технологию формирования композиционного покрытия на основе тройной системы Me–Al–N, где Me — переходные *d*-металлы.

Для нанесения комбинированных покрытий применялась установка, позволяющая использовать одновременную работу двух испарителей. Так как Ti и Al обладают различными коэффициентами распыления, решалась задача согласования ионных токов $I_{i\text{Ti}}$ и $I_{i\text{Al}}$, поступающих на образец. Участок дифрактограммы покрытия Ti₂AlN в определенном интервале брэгговских углов с зарегистрированными линиями

(103)–2.2520 (ASTM-2.2510) и (110) — 1.4955 (ASTM-1.4920) представлен на рис. 3.

В зависимости от условий напыления в покрытии наблюдалось присутствие как фаз титана и алюминия, так и интерметаллида TiAl. При этом было отмечено, что с ростом I_{iAl} на подложку процентное содержание интерметаллида в покрытии увеличивается, а уменьшение I_{iAl} приводит к преобладанию в покрытии фазы TiN.

Таким образом, проведенные исследования технологических особенностей формирования пленок AlN и Ti–Al–N из потока металлической плазмы вакуумно-дугового разряда показали, что основными параметрами, оказывающими влияние на структуру и свойства покрытий, являются: давление газа (отвечает за элементный и фазовый состав покрытия), ток разряда (определяет состав плазменного потока и скорость роста покрытия), потенциал смещения (обеспечивает скорость роста покрытия, микроструктуру и твердость), температура подложки (адгезия, микроструктура и остаточные напряжения). Показано, что при условии очистки плазменного потока от капельных образований, варьируя технологическими параметрами, удастся эффективно управлять составом и структурой формируемого покрытия.

Список литературы

- [1] *Ivanovskij A.L., Zhukov W.P., Gubanov W.A.* The electronic structure of nonstoichiometric carbides and nitrides of transition metals. M.: Nauka, 1990. 224 p.
- [2] *Заяц Н.С., Бойко В.Г., Генцарь П.А.* и др. // ФТП. 2008. Т. 42. В. 2. С. 195–198.
- [3] *Брудный В.Н., Кособуцкий А.В., Колин Н.Г.* // ФТТ. 2011. Т. 53. В. 4. С. 633–641.
- [4] *Вольфсон А.А., Мохов Е.Н.* // ФТП. 2010. Т. 44. В. 10. С. 1430–1432.
- [5] *Быстров Ю.А., Ветров Н.З., Лисенков А.А.* // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. В. 17. С. 20–25.
- [6] Пат. РФ № 2039849. МКИ С23С14/32, № 5031104/10. Вакуумно-дуговое устройство / И.С. Абрамов, Ю.А. Быстров, А.А. Лисенков и др.; заявл. 09.03.92; опубл. 1995. Бюл. № 20.