

УДК 539.23:620.178.154.9:620.186.5

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК AlSiN, ИССЛЕДОВАННЫЕ МЕТОДОМ НАНОИНДЕНТИРОВАНИЯ, КАК КРИТЕРИЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ

© 2019 г. Т. А. Кузнецова¹*, Т. И. Зубарь¹, В. А. Лапицкая¹, К. А. Судилковская¹, С. А. Чижик¹, В. В. Углов², В. И. Шиманский², Н. Т. Квасов²

¹Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь

²Белорусский государственный университет, 220030, Минск, Беларусь

*E-mail: kuzn06@mail.ru

Поступила в редакцию 14.06.2018 г.

После доработки 28.06.2018 г.

Принята к публикации 28.06.2018 г.

Представлены результаты исследования шероховатости, микротвердости и модуля упругости пленок AlSiN толщиной 300 нм в исходном состоянии и после термического отжига при температуре 600–900°C в вакууме и при 400–1000°C на воздухе. Покрытия с нанокристаллической (6 ат. % Si) и аморфной (30 ат. % Si) структурами сформированы магнетронным распылением. Методом атомно-силовой микроскопии установлено, что шероховатость и нанокристаллических, и аморфных пленок после отжига до 800°C практически не изменяется. В результате наноиндентирования установлено, что зависимости модуля упругости аморфных пленок от температуры отжига и в вакууме, и на воздухе полностью совпадают, а в случае нанокристаллических пленок они достаточно близки.

Ключевые слова: наноиндентирование, тонкие пленки, AlSiN, отжиг, модуль упругости, микротвердость.

DOI: 10.1134/S0207352819050111

ВВЕДЕНИЕ

Одним из современных подходов к созданию защитных нитридных покрытий является использование трехкомпонентных систем [1–5]. При определенных условиях присутствие третьего компонента (Si, C, B и других элементов) обеспечивает формирование наноразмерных кристаллов в аморфной матрице [6–11]. Для систем, содержащих Si, таким условием является концентрация 6 ат. %, которая может изменяться в зависимости от режимов получения пленок [12]. Из-за избыточной поверхностной энергии межфазных границ и неравновесного состояния основной проблемой наноструктурных материалов является их недостаточная термическая стабильность [13–16]. Критерием термической стабильности тонких пленок могут быть механические свойства (модуль упругости и микротвердость), определяемые фазовым составом покрытия. Модуль упругости и микротвердость тонких пленок определяют методом наноиндентирования, измеряя зависимости нагрузка–внедрение в покрытие и рассчитывая их значения методом Оливера–Фарра [17–20].

В настоящей работе рассматривается влияние термического отжига при температурах 400–900°C в вакууме и при 400–1000°C в воздушной атмосфере на модуль упругости и микротвердость тонкопленочных покрытий AlSiN с содержанием кремния 6 и 30 ат. %, полученных магнетронным распылением.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Покрытия AlSiN толщиной около 300 нм были сформированы на подложках монокристаллического кремния реактивным магнетронным распылением алюминиевой и кремниевой мишеней в плазме Ar + N₂ [13–15]. Соотношение между Al и Si в покрытиях изменялось за счет изменения мощности на мишенях при распылении.

Сформированные покрытия подвергались термическому отжигу в течение 1 ч. Одну серию образцов отжигали в вакуумной печи при температурах 400, 600, 800 и 900°C, вторую – в муфельной печи в воздушной атмосфере при температурах 400, 600, 800, 900 и 1000°C.

Шероховатость поверхности исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ)

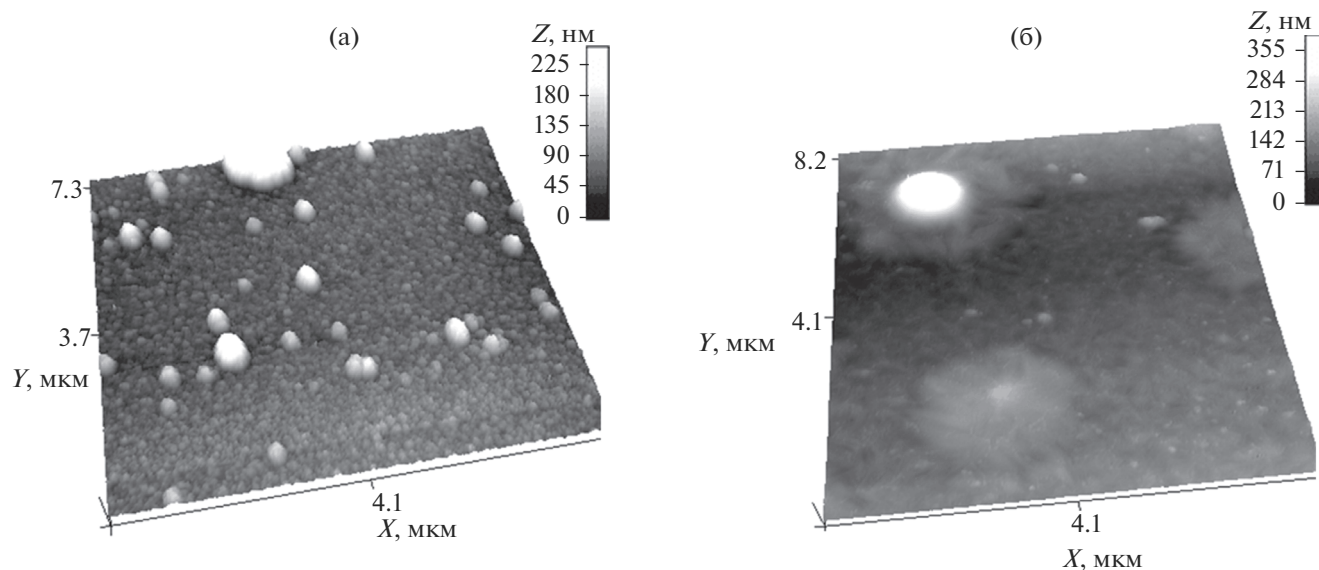


Рис. 1. АСМ-изображения морфологии поверхности покрытий AlSiN после отжига при температуре 900°C (поле 8 × 8 мкм): а – нанокристаллических; б – аморфных.

(микроскоп модели НТ-206, Беларусь) в контактном режиме с использованием стандартных кремниевых кантилеверов CSC38 балочного типа с паспортным радиусом закругления менее 10 нм и жесткостью 0.08 Н/м производства Микромаш (Эстония).

Микротвердость и модуль упругости измеряли с помощью наноиндентора Hysitron 750 Ubi (США) путем внедрения алмазного индентора Берковича с радиусом закругления 100 нм в пленку AlSiN, непрерывно регистрируя деформационные кривые зависимости глубины внедрения от приложенной нагрузки. Калибровку радиуса острия осуществляли путем внедрения в калибро-

вочный образец плавленого кварца. Для каждого образца нанокристаллических и аморфных пленок было выполнено по 100 измерений при нагрузке, возрастающей от 20 мкН до 2 мН, что обеспечивало глубины внедрения до 40 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом АСМ изучена шероховатость поверхности нанокристаллических и аморфных пленок AlSiN в исходном состоянии и после отжига (рис. 1). Шероховатость поверхности влияет на модуль упругости и микротвердость, определяемые в ходе наноиндентирования: чем выше шероховатость, тем больше разброс значений этих параметров [21–23]. Методом АСМ установлено, что шероховатость нанокристаллических и аморфных пленок после отжига практически не изменяется до 800°C (рис. 2). Шероховатость аморфных пленок более чем в 2 раза ниже по сравнению с шероховатостью нанокристаллических пленок в исходном состоянии и после всех стадий отжига и в вакууме, и на воздухе. Исключение составляет отжиг при 900 и 1000°C на воздухе. При 900°C шероховатость аморфных и нанокристаллических пленок стала одинаковой, а после 1000°C шероховатость аморфных пленок выросла более чем в 10 раз (рис. 2). Если судить по шероховатости, и нанокристаллические, и аморфные пленки остаются стабильными до температуры 800°C, однако мерой термической стабильности являются свойства покрытий, обусловленные их фазовым составом.

В ходе исследований [10–13] установлено, что в исходных нанокристаллических пленках AlSiN

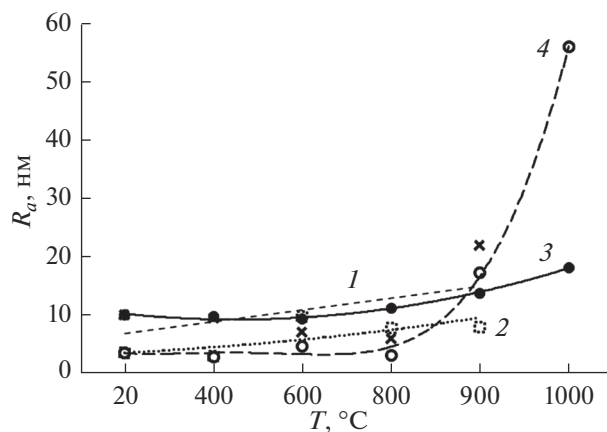


Рис. 2. Зависимости от температуры отжига T в вакууме (1, 2) и на воздухе (3, 4) шероховатости R_a нанокристаллических (1, 3) и аморфных (2, 4) пленок AlSiN.

присутствуют гексагональная фаза AlN и фаза Si_3N_4 . Фазе AlN соответствуют пики на дифрактограммах, а присутствие фазы Si_3N_4 , составляющей аморфную прослойку между кристаллитами AlN, обосновано исходя из присутствия в покрытии атомов азота. На дифрактограммах исходных аморфных пленок пиков не обнаружено. После отжига в вакууме нанокристаллических и аморфных пленок AlSiN данные рентгенофазового анализа (РФА) не изменяются. После отжига на воздухе при температурах 400 и 600°C, в нанокристаллических пленках AlSiN появляется фаза SiO_2 , а после отжига на воздухе при температурах 800, 900 и 1000°C в них появляется фаза Al_2O_3 . Для аморфных пленок никаких фаз не выявлено и после отжига на воздухе.

Несмотря на сохранение фазового состава согласно данным РФА, отжиг в вакууме при 900°C, по результатам наноиндентирования, ослабил свойства пленок AlSiN приблизительно на 40% (рис. 3): модуль упругости исходных нанокристаллических пленок снизился от 300 до 175 ГПа, микротвердость — от 35 до 22 ГПа; модуль упругости исходных аморфных пленок уменьшился от 250 до 150 ГПа, микротвердость — от 32 до 20 ГПа.

Зависимости модуля упругости аморфных пленок от температуры отжига и в вакууме, и на воздухе полностью совпадают, а в случае нанокристаллических пленок они достаточно близки (рис. 3). Микротвердость оказалась более чувствительной к отжигу в различных средах — после вакуумного отжига значения микротвердости нанокристаллических и аморфных пленок стали близкими, так же как после отжига на воздухе (рис. 4).

Все значения модуля упругости E и микротвердости H аморфного покрытия, определенные в ходе наноиндентирования, после отжига на воздухе можно разделить на три группы: исходные ($E = 220\text{--}250$ ГПа, $H = 30\text{--}35$ ГПа), после отжига при температурах 400–600°C ($E = 150\text{--}220$ ГПа, $H = 20\text{--}25$ ГПа), после отжига при температурах 800–1000°C ($E = 100\text{--}150$ ГПа, $H = 10$ ГПа). Значения модуля упругости после отжига в диапазоне 800–1000°C, в свою очередь, делятся на группы: после 800°C 150 ГПа, после 900°C 120–150 ГПа, после 1000°C 100–120 ГПа. Уменьшение модуля упругости можно объяснить большим количеством кислорода, внедряющегося в пленку при 900 и 1000°C. Разброс значений после отжига при температурах 900 и 1000°C можно объяснить значительным увеличением шероховатости поверхности по сравнению с пленкой после отжига при 800°C.

Сопоставляя значения модуля упругости и микротвердости аморфных пленок с результатами РФА нанокристаллических пленок AlSiN, можно сделать заключение, что отжиг аморфных

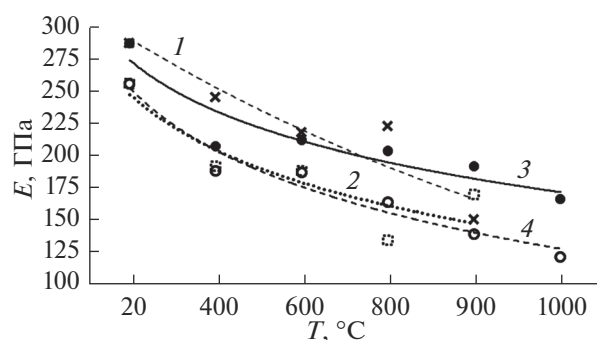


Рис. 3. Зависимости от температуры отжига T в вакууме (1, 2) и на воздухе (3, 4) модуля упругости E нанокристаллических (1, 3) и аморфных (2, 4) пленок AlSiN.

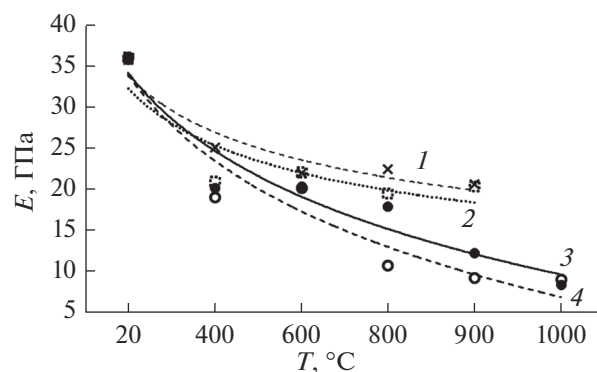


Рис. 4. Зависимости от температуры отжига T в вакууме (1, 2) и на воздухе (3, 4) микротвердости H нанокристаллических (1, 3) и аморфных (2, 4) пленок AlSiN.

пленок на воздухе при температурах 400 и 600°C также приводит к образованию фазы SiO_2 , как и в случае нанокристаллических пленок. Именно образование фазы SiO_2 определяет значения $H = 20\text{--}25$ ГПа, полностью совпадающие для пленок после отжига при температурах 400 и 600°C. Полное совпадение значений $H = 10$ ГПа после отжига при температурах 800, 900 и 1000°C указывает на образование одной и той же фазы после отжига при трех различных температурах. Значение микротвердости 10 ГПа характерно для γ -фазы Al_2O_3 кубической симметрии. Для нанокристаллических покрытий в целом сохраняется такая же градация значений модуля упругости и микротвердости, но из-за большей шероховатости наблюдается больший разброс значений (рис. 3, 4).

Полученные результаты показывают большую чувствительность метода наноиндентирования к обнаружению новых фаз в тонких покрытиях по сравнению с РФА, особенно в случае аморфных пленок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом наноиндентирования определены значения модуля упругости и микротвердости нанокристаллических и аморфных покрытий AlSiN в исходном состоянии и после отжига. Получены зависимости этих параметров от температур отжига в вакууме и на воздухе. Установлено, что отжиг на воздухе при разных температурах снижает микротвердость аморфного покрытия: при 400 и 600°C до 20 ГПа, а при 800, 900 и 1000°C до 10 ГПа. Это свидетельствует об образовании при отжиге в диапазоне 400–600°C фазы SiO₂, а в диапазоне 900–1000°C – фазы Al₂O₃, которые не определяются в аморфных покрытиях методом РФА из-за рентгеноаморфности пленок. Таким образом, наноиндентирование позволяет выявить рентгеноаморфные фазы в аморфных покрытиях AlSiN по значениям микротвердости.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках ГПНИ “Энергетические системы, процессы и технологии” НАН Беларуси (подпрограмма “Эффективные теплофизические процессы и технологии”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Warcholinski B., Gilewicz A., Lupicka O. et al. // Surf. Coat. Tech. 2017. V. 309. P. 920.
2. Комаров А.И. // Физика и химия обработки материалов. 2016. № 4. С. 45.
3. Andreyev M., Markova L., Kuznetsova T. et al. // Vacuum. 2005. V. 78. № 2–4. P. 451. doi 10.1016/j.vacuum.2005.01.067
4. Andreev M.A., Kuznetsova T.A., Markova L.V. et al. // Friction and Wear. 2001. V. 22. № 42001. P. 423.
5. Kuznetsova T.A., Andreev M.A., Markova L.V. // Friction and Wear. 2005. V. 26. № 5. P. 521.
6. Kuznetsova T., Zubar T., Chizhik S. et al. // J. Mater. Engin. Perform. 2016. V. 25. Iss. 12. P. 5450. https://doi.org/10.1007/s11665-016-2390-z.
7. Yalamanchili K., Forsén R., Jiménez-Piqué E. et al. // Surf. Coat. Tech. 2014. V. 258. P. 1100. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.07.024.
8. Choi H., Jang J., Zhang T. et al. // Surf. Coat. Tech. 2014. V. 259. P. 707. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.10.008.
9. Sandu C.S., Sanjinés R., Medjani F. // Surf. Coat. Tech. 2008. V. 202. P. 2278. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.09.003.
10. Nose M., Chiou W.A., Zhou M. et al. // J. Vacuum Sci. Tech. A. 2002. V. 20. P. 823. https://doi.org/10.1116/1.1468657.
11. Péllisson-Schecker A., Hug H.J., Patscheider J. // Surf. Coat. Tech. 2014. V. 257. P. 114. doi 10.1016/j.surfcoat.2014.08.053
12. Musil J., Šašek M., Zeman P. et al. // Surf. Coat. Tech. 2008. V. 202. P. 3485.
13. Шиманский В.И., Квасов Н.Т., Кузнецова Т.А. и др. // Матер. XII Междунар. конф. “Взаимодействие излучений с твердым телом (ВИТТ-2017)”. Минск, 2017. С. 420.
14. Углов В.В., Шиманский В.И., Ремнев Г.Е. и др. // Сб. тез. 46 Тулиновской конф. по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. Москва, 2016. С. 132.
15. Shymanski V.I., Uglov V.V., Kvasov N.T. et al. // Proceed. Eur. Nucl. Conf. (ENC-2016). Warsaw, 2016. P. 426.
16. Гусев А.И. // Успехи физических наук. 2013. Т. 168. № 1. С. 55.
17. McIntyre D., Green J.E. // J. Appl. Phys. 1990. V. 67. P. 1542. https://doi.org/10.1063/1.345664.
18. Kutschej K., Mayrhofer P.H., Kathrein M. // Surf. Coat. Tech. 2005. V. 200. P. 2358. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.12.008.
19. Головин Ю.И. // Физика твердого тела. 2008. Т. 50. № 12. С. 2113.
20. Oliver W.C., Pharr G.M. // J. Mater. Res. 1992. V. 7. P. 1564. https://doi.org/10.1557/jmr.1992.1564.
21. Oliver W.C., Pharr G.M. // J. Mater. Res. 2004. V. 19. P. 3. https://doi.org/10.1557/jmr.2004.19.1.3.
22. Fischer-Cripps A.C. // Surf. Coat. Tech. 2006. V. 200. P. 4153. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.03.018.
23. Fischer-Cripps A.C. Nanoindentation. N.Y.: Springer, 2002. 198 p. doi 10.1007/978-0-387-22462-6

Mechanical Properties of AlSiN Thin Films, Studied by Nanoindentation, as a Thermal Stability Criterion

T. A. Kuznetsova, T. I. Zubar, V. A. Lapitskaya, K. A. Sudzilouskaya, S. A. Chizhik, V. V. Uglov, V. I. Shymanski, N. T. Kvasov

Roughness, microhardness, and elastic modulus of AlSiN films of 300 nm in thickness in the initial state and after annealing at 600–900°C in vacuum and at 400–1000°C in air have been studied. Coatings with nanocrystalline (6 at % Si) and amorphous (30 at % Si) structure have been formed by magnetron sputtering. According to atomic force microscopy data, the roughnesses of both nanocrystalline and amorphous films do not practically change after annealing up to 800°C. As a result of nanoindentation, the dependences of the modulus of elasticity of amorphous films on the annealing temperature in both vacuum and air are shown to completely coincide, and in the case of nanocrystalline films they are quite close.

Keywords: nanoindentation, thin films, AlSiN, annealing, elastic modulus, microhardness.