

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПО ГЛУБИНЕ В ПЛЕНКАХ Cr-O-N, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИОННО-СТИМУЛИРОВАННОГО ОСАЖДЕНИЯ

**А.Н. Стервеев**

*Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины (Харьков)*

*Украина*

*Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина*

*Украина*

Поступила в редакцию 07.08.2009

В работе представлены результаты исследования распределения элементного и химического состава по глубине в наноразмерных пленках Cr-O-N, полученных методом ионно-стимулированного осаждения. Методами же-электронной и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показано, что осаждение хрома из паровой фазы одновременно с облучением растущей пленки ионами азота с энергией 30 кэВ и плотности тока  $j = 20$  мкА/см<sup>2</sup>, при температуре подложки  $T = 200$  °С приводит к формированию градиентной структуры с переходом по глубине пленки от металлического Cr к стехиометрическому CrN с выделениями Cr<sub>2</sub>N и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, концентрация которых уменьшается с увеличением глубины.

**Ключевые слова:** нитрид хрома, оксинитрид хрома, наноразмерные пленки, ионно-стимулированное осаждение, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС).

У роботі представлені результати дослідження розподілу елементного складу і хімічного стану по глибині в нанорозмірних плівках Cr-O-N, отриманих методом іонно-стимулюючого осадження. Методами же-електронної і рентгенівської фотоелектронної спектроскопії показано, що осадження хрому з парової фази одночасно з опромінюванням зростаючої плівки іонами азоту з енергією 30 кеВ і щільність струму  $j = 20$  мкА/см<sup>2</sup>, при температурі підкладки  $T = 200$  °С приводить до формування градієнтної структури з переходом по глибині плівки від металевого Cr до стехіометричеському CrN з виділеннями Cr<sub>2</sub>N і Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, концентрація яких зменшується із збільшенням глибини.

**Ключові слова:** нітрід хрому, оксинітрід хрому, нанорозмірні плівки, осадження, що іонний-стимулює, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФЕС).

In work the results of research of elements and chemical state depth distribution in nanoscaled Cr-O-N films obtained by ion-beam assisted deposition are presented. By methods of Auger-electron and X-ray photoelectron spectroscopy it was shown that the electron beam deposition of chromium under simultaneous irradiation of growing film by nitrogen ions with 30 keV energy and current density  $j = 20$   $\mu$ A/cm<sup>2</sup> at the substrate temperature  $T = 200$  °C leads to formation of gradient structure with the transition throughout the film depth from metal Cr to stoichiometric CrN with the Cr<sub>2</sub>N and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inclusions, concentration of which decreases with the depth increasing.

**Keywords:** Chromium nitride, Chromium oxynitride, nanoscaled films, Ion-beam assisted deposition (IBAD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

### ВВЕДЕНИЕ

Нитриды переходных металлов обладают уникальной комбинацией физических и химических свойств, к которые делают их привлекательными как с научной, так и с технологической точки зрения. Прежде всего, это высокие температуры плавления, чрезвычайно высокая твердость, хорошая электричес-

кая и теплопроводность, высокое сопротивление коррозии. Такая комбинация свойств вызвала интенсивные теоретические и экспериментальные исследования физических свойств данных материалов, их структуры, природы химических связей, а также изучение возможностей применения материалов на основе переходных металлов в различных отраслях современной науки и техники.

Нитрид хрома является наиболее исследованным среди нитридов металлов VI группы с точки зрения износостойкости. Наряду с нитридом титана, нитрид хрома используется в качестве износо- и коррозионностойких покрытий, обладая твердостью сравнимой с твердостью покрытий TiN, но меньшим коэффициентом трения и большей стойкостью к окислению при температурах выше 600 °С [1]. В последнее время, помимо механических свойств, нитрид хрома стал привлекать внимание своими магнитными, оптическими и электрическими свойствами. Среди нитридов переходных металлов, CrN обладает уникальной антиферромагнитной конфигурацией [2]. При комнатной температуре CrN является парамагнетиком с B1 NaCl кристаллической структурой и параметром решетки  $a = 4,14 \text{ \AA}$ . При охлаждении ниже температуры Нееля (Néel temperature), которая находится в диапазоне 273 – 283 К, материал подвергается фазовому переходу в антиферромагнитное состояние с орторомбической Pnma кристаллической структурой. Авторы в работе [3], теоретически показали, что магнитное напряжение является причиной искажений решетки, и таким образом связали магнитные и структурные переходы.

В то время как структурные и магнитные свойства CrN были установлены экспериментально и теоретически, наблюдалась некоторая неопределенность в электрических свойствах. В работе [4], основываясь на теоретических расчетах, было показано, что CrN-металл в его парамагнитном состоянии, но слабый металл в антиферромагнитном. Это хорошо согласовывается с более ранней экспериментальной работой [5], в которой было показано металлическое поведение CrN, но с резким увеличением удельного сопротивления с увеличением температуры при  $T \sim 286 \text{ К}$ . С другой стороны, в работе [6], основываясь на синтезируемых порошках CrN, было показано, что данный материал является полупроводником с шириной запрещенной зоны 90 мэВ. В работе [7], были получены кристаллические пленки CrN методом магнетронного распыления и показано, что CrN ведет себя как полупроводник (изолятор Мотта) с оптическим промежутком 0.7 эВ.

На рис. 1 представлен один из результатов исследования структурных и электронных свойств CrN (001) [8]. Авторами, методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МБЭ), были получены высококачественные эпитаксиальные слои с кристаллической ориентацией (001) и атомарно гладкой поверхностью (измерено методом сканирующей туннельной микроскопии). В исследованиях были подтверждены полупроводниковые свойства пленок CrN при температуре большей 300 К, но переход к металлическому состоянию наблюдался при  $T = 285 \text{ К}$ . Этот переход происходил в том же самом температурном диапазоне, что и известные ранее магнитный и структурный переходы и все три перехода коррелированы между собой. Кроме этого наблюдался гистерезис в зависимости удельного сопротивления от температуры шириной 20 К.

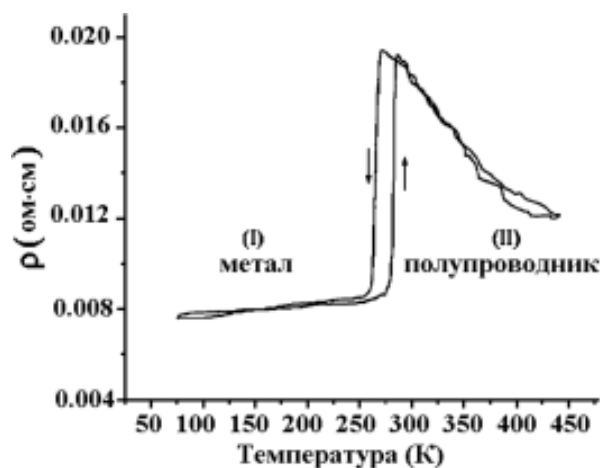


Рис. 1. Зависимость удельного сопротивления от температуры для пленок нитрида хрома [8].

Вполне возможно одной из причин количественных расхождений в значениях температурных переходов электронных свойств пленок CrN в выше приведенных работах могут быть вариации химического состава и различные концентрации азота. В работе [9], где приводятся результаты исследования электрических, оптических и механических свойств поликристаллических тонких пленок CrN<sub>y</sub> в диапазоне  $0,93 < y < 1,15$ , показано, что субстехиометрические пленки имеют электрическое удельное сопротивление, и оптические свойства, соответствующие металлам (как с парамагнитно – антиферромагнитным фазовым переходом, так и без него), в то время как сверхстехиометрические плен-

ки показывают полупроводниковое поведение. Механические свойства тонких пленок нитрида хрома также чрезвычайно чувствительны к содержанию азота и структурным особенностям. Это продемонстрировано, например, в работе [10], где приведена сильная функциональная зависимость микротвердости пленок  $\text{CrN}_x$  от количества азота.

Другая вероятная причина расхождения в свойствах получаемых пленок нитрида хрома – влияние элементов остаточной атмосферы во время формирования. Особенно это актуально при ионно-плазменном и ионно-лучевом синтезе, когда происходят радиационно-стимулированные процессы взаимодействия элементов остаточной вакуумной среды с поверхностью пленки. Находясь в зоне радиационного воздействия, данные элементы могут неконтролируемо формировать широкий спектр химических соединений, влияющих на свойства создаваемых структур.

Таким образом, из анализа приведенных выше работ следует, что при отработке технологии синтеза структур на основе нитрида хрома с заранее заданными свойствами необходимы комплексные исследования химического состава получаемых пленок. Также следует изучить распределение элементов и их химических соединений по глубине структуры при различных условиях синтеза. Целью данной работы явились комплексные исследования распределения элементного состава и изменения химического состояния по глубине синтезируемых наноразмерных Cr-O-N пленок, полученных методом ионно-стимулированного осаждения.

## МЕТОДЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ

Пленки Cr-O-N толщиной  $\approx 100$  нм были получены методом ионно-стимулированного осаждения [11]. Хром чистотой 99,98% испарялся из электронно-лучевого испарителя в условиях одновременной бомбардировки ионами азота с энергией  $\text{N}^+ E = 30$  кэВ и с плотностью ионного тока  $20$  мкА/см<sup>2</sup>. Температура подложки  $T_s = 200$  °С. Скорость осаждения находилась в пределах  $0,05 - 0,1$  нм/сек и измерялись методом кварцевого резонатора. Для этого был задействован, раз-

работанный многоканальный микроконтроллерный кварцевый измеритель скорости нанесения пленки и скорости распыления КИТ – 3М. Кварцевые датчики прибора крепились на расстоянии  $5$  см от образца на водоохлаждаемых держателях. Для коррекции температурной погрешности измерения в один из каналов вводилась хромель-алюмелевая микротермопара. Вакуум в камере составлял  $5 \cdot 10^{-4}$  Па и создавался безмасляными средствами откачки. При включении источника ионов, вследствие напуска газа в его разрядную камеру, вакуум в рабочей камере ухудшался за счет азота до  $4 \cdot 10^{-3}$  Па.

Для исследования полученных наноразмерных тонкопленочных структур были использованы поверхностно чувствительные методы анализа, такие как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) и Оже-электронная спектроскопия. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, благодаря своей информативности и превосходной элементной чувствительности, является одним из немногих инструментов для комплексного исследования ультратонких покрытий [12 – 14]. Анализ спектров эмиссии оже-электронов, вызванной рентгеновским излучением, и вычисление параметров Вагнера, в дополнение к данным фотоэмиссии с остовных уровней и вычислению химических сдвигов, обеспечивают точную идентификацию химического состояния тонких пленок [15]. Вакуум в измерительной камере во время регистрации спектров эмитированных с поверхности фотоэлектронов составлял не менее  $6,5 \cdot 10^{-8}$  Па. Спектры снимались преимущественно с использованием рентгеновского излучения Mg-K $\alpha$  (энергия возбуждающих фотонов  $1253,6$  эВ). Перед исследованием полученных пленок спектрометр РФЭС калибровался на золотом образце по положению пика фотоэмиссии с остовного уровня  $4f_{7/2}$  золота.

Для послойного анализа исследуемых объектов был установлен плазменный ионный источник с холодным катодом и устройства для его юстировки и контроля параметров ионного пучка. Для прецизионного измерения ионного тока и контроля распределения его плотности по сечению пучка в исследовательскую камеру был инсталлиро-

ван разработанный специально для этих измерений цилиндр Фарадея с выходом сигнала на микроконтроллерный интегратор. Дополнительно процесс послойного травливания мог контролироваться методом кварцевых весов в дифференциальном режиме. Кроме этого, в аналитической камере исследуемый образец закреплялся на манипуляторе, который помимо горизонтальных перемещений мог вращаться вокруг своей оси. Это позволило, изменяя угол положения образца к анализатору во время РФЭС измерений менять глубину выхода вторичных электронов и таким образом осуществлять неразрушающий послойный анализ образца в пределах нескольких нанометров.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены результаты исследования методом оже-электронной спектроскопии поверхности образца после ионно-стимулированного осаждения хрома. Как видно из оже-спектров, в результате облучения материала высокоэнергетическими ионами происходит усиленная адсорбция на поверхности газовых молекул из остаточной атмосферы вакуумной камеры, что, в данном случае, при-

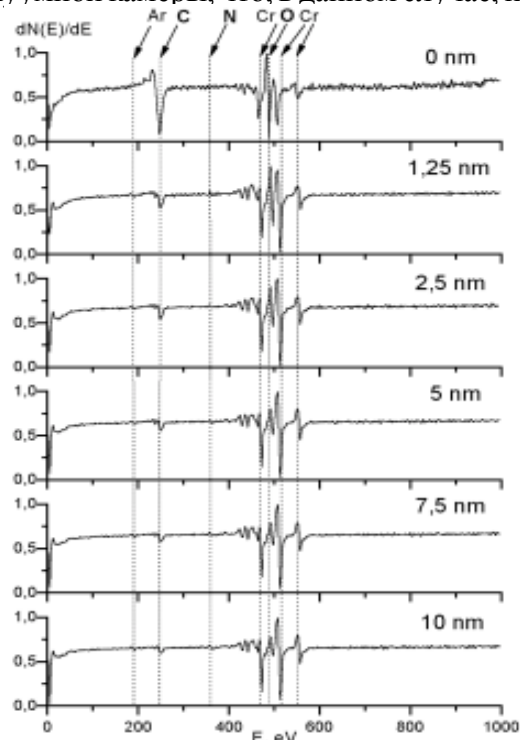


Рис. 2. Данные оже-электронной спектроскопии поверхности пленки Cr-O-N после ионно-стимулированного осаждения.

вело к насыщению образцов кислородом. Ранее, в работе [16], проводились сравнительные исследования радиационно-стимулированных процессов насыщения поверхностных слоев образцов при ионной имплантации и ионно-стимулируемом осаждении. Было показано уменьшение концентрации кислорода в пленках полученных методом ионно-стимулированного осаждения по сравнению с ионной имплантацией.

Также, обращает на себя внимание тот факт что, несмотря на интенсивное облучение ионами азота, присутствие азота в поверхностном слое пленки едва заметно. Последнее обстоятельство объясняется тем, что ионно-стимулируемое осаждение проходит в условиях, когда граница растущей пленки движется в сторону ионного пучка. Ввиду того, что проективный пробег ионов азота с энергией 30 кэВ в хrome равняется  $\approx 30$  нм, на поверхности пленки остается зона с очень низким содержанием азота.

На рис. 3 представлены РФЭС спектры фотоэмиссии основных уровней 2p хрома и 1s азота образцов Cr-O-N на глубине  $\sim 20$  нм

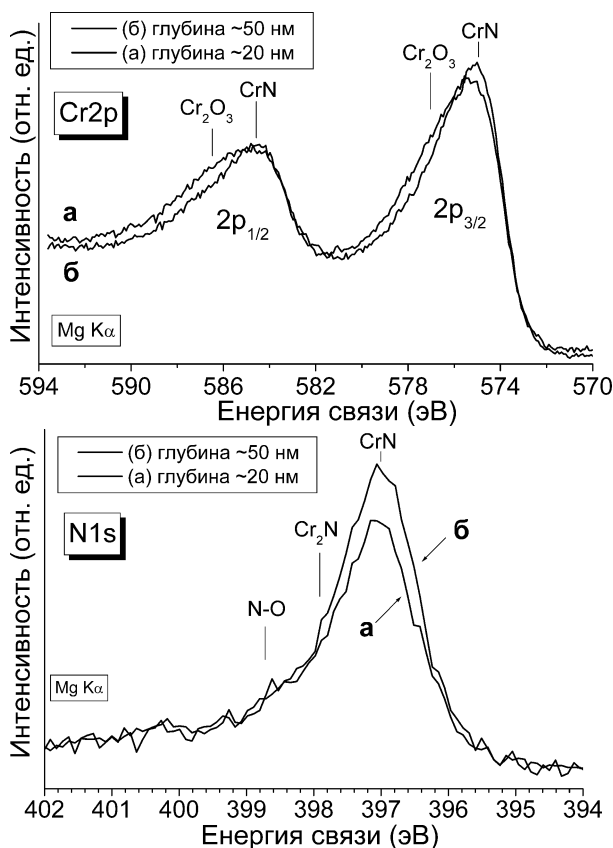


Рис. 3. РФЭС спектры фотоэмиссии основного уровня 2p хрома (сверху) и 1s азота (снизу) на глубине  $\sim 20$  нм (а) и  $\sim 50$  нм (б).

и ~50 нм. Как видно из РФЭС спектров, что уже на глубине пленки ~20 нм достигается необходимая концентрация внедренных ионов азота в решетке хрома для формирования стехиометрического CrN с выделениями Cr<sub>2</sub>N, где локальная концентрация азота не достаточна для формирования стехиометричного CrN. С увеличением глубины концентрация внедренного азота увеличивается, что приводит к уменьшению концентрации фазы Cr<sub>2</sub>N. Также, заметно уменьшение фазы Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с глубиной. Данное обстоятельство связано с тем, что во время роста пленки и движения границы поверхности пленки в сторону ионного пучка, уменьшается поступление элементов остаточной атмосферы вакуумной камеры в глубинные слои пленки. В то же время, сформированный в данных слоях оксид хрома продолжает находиться под воздействием интенсивного облучения, которое приводит к его распылению и уменьшению концентрации оксида в пленке хрома с увеличением глубины.

Таким образом, наблюдается формирование градиентной структуры с изменением химического состава, и соответственно физических свойств материала по глубине. Кроме этого, присутствие кислорода в CrN приводит к многообещающему функциональному диапазону материалов с контролируемым отношением N/O. Как было показано ранее, в зависимости от стехиометрии CrN<sub>x</sub> показывает металлический характер проводимости ( $\rho \approx 6,4 \cdot 10^{-4}$  Омсм, при  $x \approx 0,93$ ) или полупроводниковый ( $\rho > 1 \cdot 10^{-2}$  Омсм, при  $x \approx 1,06$ ) [9]. Оксид хрома (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) является полупроводником с широкой запрещенной зоной ( $E_g \approx 4$  eV,  $\rho \gg 1$  Омсм). Объединение обоих материалов в оксинитрид хрома дает возможность изменять ширину запрещенной зоны, меняя электрические свойства в широких пределах и, таким образом, открывать новые возможности функционального применения этого материала. Так, в работе [17], градиентные пленки оксинитрида хрома, полученные методом магнетронного распыления, исследовались в качестве спектрально селективных поглотителей для фототермического преобразования энергии. Другое возможное применение оксинитрида хрома – использование

в качестве температурно-зависимых резисторов в тепловых радиационных детекторах [18].

## ВЫВОДЫ

Методами оже-электронной и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проведено исследование радиационно-стимулируемых процессов накопления элементов остаточной вакуумной среды и влияния внедрения высокоэнергетических ионов на элементный состав и химическое состояние наноразмерных пленок Cr-O-N, полученных методом ионно-стимулируемого осаждения. Показано, что осаждение хрома из паровой фазы одновременно с облучением растущей пленки ионами азота с энергией 30 кэВ и плотности тока  $j = 20$  мкА/см<sup>2</sup>, при температуре подложки  $T = 200$  °С приводит к формированию градиентной структуры с переходом по глубине пленки от металлического Cr к стехиометрическому CrN с выделениями Cr<sub>2</sub>N и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, концентрация которых уменьшается с увеличением глубины.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность д.т.н. Гугле А.Г. (ННЦ “ХФТИ”), за предоставленные образцы для исследований и полезные обсуждения результатов эксперимента, а также д.т.н. Бересневу В.М. и к.ф.-м.н. Фаренику В.И. (НФТЦ МОН и НАН Украины) за полезные замечания.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Okafor I.C.I., Reddy R.G. The Oxidation Behavior of High-Temperature Aluminides//JOM. – Vol. 51, No.6. – P. 35.
2. Corliss L.M., Elliott N., and Hastings J.M. Antiferromagnetic Structure of CrN//Phys. Rev. – 1960. – Vol. 117. – P. 929-935.
3. Filippetti A., Pickett W.E., Klein B.M. Competition between magnetic and structural transitions in CrN//Phys. Rev.–1999.– B 59. – P. 7043-7050.
4. Alessio Filippetti and Nicola A. Hill. Magnetic Stress as a Driving Force of Structural Distortions: The Case of CrN//Phys. Rev. Lett. – 2000. – Vol. 85. – P. 5166-5169.
5. Browne J.D., Liddell P.R., Street R., Mills T. An investigation of the antiferromagnetic transition of CrN//Phys. Status Solidi. – 1970. – Vol. 1. – P. 715-723.

6. Herle P.S., Hedge M.S., Vasathacharya N.Y., Philip S., Rao M.V.R., Sripathi T. Synthesis of TiN, VN, and CrN from Ammonolysis of  $TiS_2$ ,  $VS_2$ , and  $Cr_2S_3$ //J. Solid State Chem. – 1997. – Vol. 134. – P. 120.
7. Gall D., Shin C.S., Haasch R.T., Petrov I., Greene J.E. Growth of single-crystal CrN on MgO(001): Effects of low-energy ion-irradiation on surface morphological evolution and physical properties//J. Appl. Phys. 2002. – Vol. 91. – P. 5882.
8. Costel Constantin, Haider M.B., David Ingram, Arthur R. Smith. Metal/semiconductor phase transition in chromium nitride (001) grown by rf-plasma-assisted molecular-beam epitaxy// App. Phys. Let.–2004. – Vol. 85.– P. 6371-6373.
9. Martinez E., Sanjinis R., Banakh O., Ljvy F. Electrical, optical and mechanical properties of sputtered  $CrN_y$  and  $Cr_{1-x}Si_xN_{1.02}$  thin films//Thin Solid Films.–2004.– Vol. 447-448. – P. 332-336.
10. Bertrand G., Savall C., Meunier C. Properties of reactively RF magnetron-sputtered chromium nitride coatings//Surface and Coatings Technology. – 1997. – Vol. 96, Issues 2-3. – P. 323-329
11. Гугля А.Г., Малыхин Д.Г., Марченко И.Г., Неклюдов И.М. Методические аспекты формирования двухкомпонентных материалов с использованием имплантационно-стимулирующей технологии//Металлофизика и новейшие технологии. – 2002. – Т. 24, № 9. – С. 1295-1304.
12. Bertoti I. Characterization of nitride coatings by XPS//Surf. and Coat. Techn. – 2002. – Vol. 151-152. – P.194-203.
13. Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности/Пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – 564 с.
14. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии/ Пер. с англ., под ред. Д. Бриггса и М.П. Сиха. – М.: Мир, 1987. – 600 с.
15. Moretti G. Auger parameter and Wagner plot in the characterization of chemical states by X-ray photoelectron spectroscopy: a review//Jour. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 1998. – Vol. 95. – P. 95-144.
16. Guglya A., Virich V., Styervoyedov A., Silkin M. Distribution of Interstitial Impurities in Chromium Coating, Obtained by Ion Beam Assisted Deposition//Phys. Surf. Engineering. –2003. – Vol. 1, №1. – P. 56-58.
17. Nunes C., Teixeira V., Prates M.L., Barradas N.P. and Sequeira A.D. Graded selective coatings based on chromium and titanium oxynitride//Thin Solid Films. – 2003. – Vol. 442, Issues 1-2. – P. 173-178.
18. Mientus R., Greetschel R., Ellmer K. Optical and electronic properties of  $CrO_xN_y$  films, deposited by reactive DC magnetron sputtering in  $Ar/N_2/O_2(N_2O)$  atmospheres//Surf. and Coat. Tech. – 2005. – Vol. 200, Issues 1-4. – P. 341-345.

*Стервоедов Андрей Николаевич – научный сотрудник НФТЦ, соискатель кафедры физических технологий, научный сотрудник НИЛ ДППП (по совместительству).*

© А.Н. Стервоедов, 2009