

ساخت ترکیب نانو چند لایه ای Ti_2AlN از طریق کندوپاش مغناطیسی DC

محمد رضا حنطه زاد^{*} و سعیده گودرزی

مرکز تحقیقات فیزیک پلاسما، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

چکیده

شیوه و چگونگی ساخت فاز Ti_2AlN در این مقاله مورد آزمایش و بررسی قرار گرفته است. لایه های نازک Ti_2AlN یکی از اعضای گروه فاز $M_{n+1}AX_n$ (M: فلز واسطه؛ A: عنصر گروه A؛ X: کربن و یا نیتروژن؛ n=۱، ۲ و ۳)، با خواص فوق العادهٔ سرامیکی - فلزی می باشد، رسوب گذاری لایه های نازک این نیتريد سه تایی به وسیلهٔ کند و پاش مغناطیسی dc از یک هدف ترکیبی Ti-Al در فضای مخلوط گازی AlN_2 روی زیر لایه های Ti, Si و glass انجام شد. با استفاده از پراش اشعه X و میکروسکوپ نیروی اتمی AFM، ساختار کریستالی Ti_2AlN (۰۰۴) حاصل شده و در ادامه خصوصیات سطح نمونه های مختلف مورد بررسی قرار گرفت.

^{*}عهده دار مکاتبات

مقدمه:

فازهای $(MAX) M_{n+1}AX_n$ یک خانواده بزرگ از کریبدها و نیتريد‌های نانو لایه ای شش وجهی هستند که در آن M یک فلز واسطه در جدول تناوبی (فلزاتی که در سمت چپ قسمت مرکزی جدول تناوبی قرار دارند، مانند تیتانیوم و وانادیوم)، A یک عنصر گروه A (معمولاً IIIA و IVA) و X هم کربن و یا نیتروژن می باشد. ساختار فازهای MAX به این صورت است که قطعه های هشت وجهی در گوشه های ساختار قرار دارند (شبيه ساختار سنگ نمک) و اتمهای کربن یا نیتروژن قسمت های میانی هشت وجهی را که بین لایه های تنگ پکیده از اتمهای فلز واسطه قرار دارند، اشغال کرده اند که خود این لایه ها هم به وسیله لایه های عنصر A از یکدیگر جدا شده اند. طرز قرارگیری لایه ها و اتمها به این شکل است که در فاز ۲۱۱ لایه سوم، در فاز ۳۱۲ لایه چهارم و ... شامل اتمهای A می باشد^(۱). نتایجی از ترکیبات حجمی فازهای MAX توسط دکتر بارسوم^۱ منتشر شده است که بیان می کند تا به امروز پنجاه عضو از این مواد شناخته و ترکیب شده اند^(۲). به علت پیوندی که بین اتمهای لایه A و ترکیبات دو تایی $M-X$ وجود دارد (پیوند $M-A$ با $M-X$)، فازهای $M_{n+1}AX_n$ رفتاری مشابه این ترکیبات دو تایی از خود نشان می دهند. این رفتار شامل: سختی بالا، پایداری ترمودینامیکی در دمای بسیار بالا و رسانایی خوب حرارتی و الکتریکی می شود. از آنجایی که پیوند بین اتم های M و A نسبتاً ضعیف است، خواص مکانیکی آنها به شدت متغیر و ناهمسانگرد است. مکانیزم تغییر شکل این فازها به وسیله تشکیل باندهای چین و شکنی^۲ از طریق ایجاد، سُر خوردن و مرتب شدن نابجاییها^۳ روی صفحه اصلی در محل مرزهای باند های شکنی توجیه می شود.

در نتیجه آن فازهای MAX به شدت قابل ماشین کاری، نسبتاً نرم و انعطاف پذیر بوده و مقاومت غیر عادی در برابر آسیب از خود نشان می دهند. در سال ۱۹۶۳ برای نخستین بار ترکیب حجمی توده هایی با فاز $M_{n+1}AX_n$ با دست آوردن ترکیب Ti_2AlN توسط جیتشکو^۴ و دیگران صورت پذیرفت^(۳). در سال ۱۹۸۴ سیستم سه تایی $Ti-Al-N$ توسط شوستر و بور^۵ مورد بررسی قرار گرفت^(۴). در بین نیتريد‌های MAX کلاً دو ترکیب Ti_2AlN و Ti_4AlN_3 وجود دارد. در ابتدا فاز Ti_4AlN_3 را به صورت $Ti_3Al_2N_2$ تصور می کردند اما سطح مقطع عرضی از تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)^۶ خلاف آن را ثابت کرد^(۵). در جای دیگر با استفاده از محاسبات تئوری وجود فاز شبه پایدار Ti_3AlN_2 هم اثبات شد^(۶). برای تشکیل لایه های نازک کریبیدی MAX با استفاده از روش کندوپاش، هم هدف عنصری و هم هدف مرکب به کار میرود اما برای تولید نیتريد های MAX تنها هدف ترکیبی استفاده میشود. اگر غیر از این می بود، فرایند بسیار کند صورت می گرفت. به همین خاطر، جوالسن^۷ و دیگران لایه های تک کریستال Ti_2AlN را از طریق کندوپاش مغناطیسی dc از یک هدف مرکب $2Ti:Al$ روی

¹ - Barsoum

² - kink and shear bands

³ - dislocation

⁴ - Jeitshko

⁵ - Schuster and Bauer

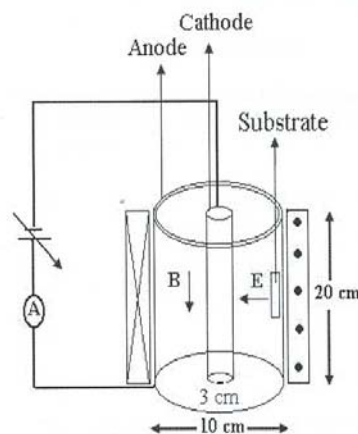
⁶ - Transition Electron Microscopy

⁷ - Joelsson

زیر لایه های (۱۱۱) MgO در دمای رسوب گذاری ۸۳۰ درجه سلسیوس تولید کردند^(۷). به تازگی نیز بکرز^۱ و دیگران به همین گونه برای دمای زیر لایه پائین تری (در حدود ۶۹۰ درجه سلسیوس) این کار را انجام دادند^(۸).

جزئیات آزمایشگاهی

رسوب لایه های نازک Ti_2AlN در یک دستگاه کندوپاش مغناطیسی dc دایروی (شکل ۱) انجام پذیرفت. سیستم از دو استوانه هم محور، کاتد (استوانه داخلی) و آند (استوانه خارجی) تشکیل شده است. قطر استوانه داخلی و خارجی به ترتیب، ۳cm و ۱۰cm و ارتفاعشان ۲۰cm است.



شکل ۱: نمایی از سیستم کندوپاش مغناطیسی dc استفاده شده

در آزمایش فوق از یک هدف مرکب Ti-Al استفاده کرده ایم؛ یک استوانه از جنس تیتانیوم که یک سیم نازک آلومینیومی به قطر ۲mm پیرامون آن پیچانده شده بود. برای انجام عمل رسوب گذاری، گاز Ar و N_2 (با خلوص ۹۹/۹۹۹۹) را به نسبت ۱۵ به ۱ مخلوط کرده، به درون محفظه فرستادیم. تحت شرایط جدول شماره ۱، رسوب گذاری لایه ها روی زیر لایه هایی از جنس شیشه، تیتانیوم و سیلیسیوم انجام شد. قبل از شروع کار نمونه ها به وسیله دستگاه پولیش، سطحشان کاملاً صاف و صیقلی شده، سپس با دستگاه تمیز کاری مافوق صوت^۲ (در محیط الکل و استن) کاملاً تمیز شدند.

جدول ۱: شرایط رسوب گذاری

فاصله هدف تا زیر لایه	۳۰mm
جنس زیر لایه ها	تیتانیوم، سیلیسیوم و شیشه
فشار پایه	5×10^{-5}
فشار نهایی	3×10^{-2}
جریان پلاسما	Ma ۲۰۰
ولتاژ محفظه	v ۵۰۳
زمان رسوب گذاری	h - 1 h/۵

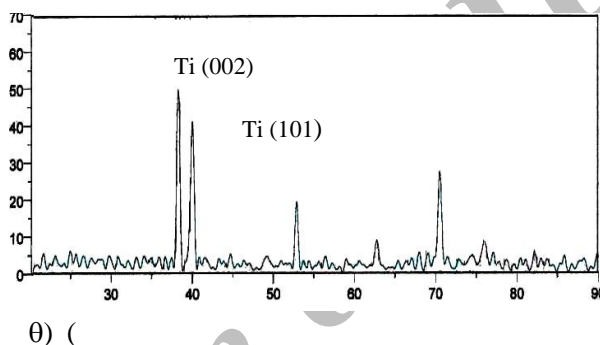
^۱ - Beckers

^۲ - ultrasonic

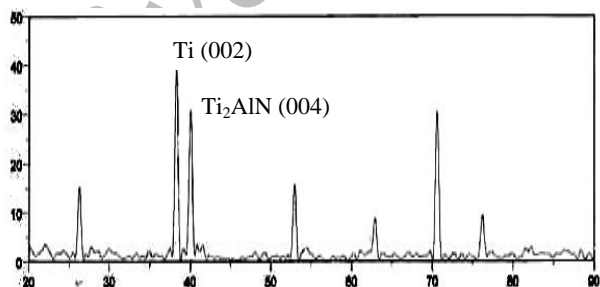
ساختار لایه ها با استفاده از پراش اشعه X در دستگاه SEIFERT XRD 3003 PTS با چشمه $\text{Cu K}\alpha$ (Scientific) ^۱ (AFM) تعیین گردید. آنالیز سطح را نیز با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) ^۱ Probe CP Park Auto انجام دادیم.

نتایج آزمایشگاهی

با توجه به پیک های موجود در نمودارهای XRD به دست آمده از فازهایی که به مدت ۳۰ دقیقه لایه نشانی شدند، تشکیل فاز کریستالی Ti_2AlN برای ما مشخص نشد و به نظر می رسد ساختارها حالت آمورفی داشته باشند. پیکهای موجود در شکل ۲ مربوط به زیر لایه Ti بسببوری می باشد. لذا به وسیله عمل آنیل ^۲ (بازپخت) و حرارت دادن نمونه ها، سطح آمورفی نمونه ها به حالت کریستالی تغییر داده شد.



شکل ۲: نمودار پراش اشعه X از لایه coat شده، Ti_2AlN روی زیر لایه Ti در مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق



شکل ۳: نمودار پراش اشعه X از سطح Ti_2AlN بازپخت شده در دمای ۴۵۰ درجه سانتی گراد، نشانده شده روی زیر لایه Ti در مدت ۱ ساعت با توجه به شکل ۳، از بازپخت نمونه ای که به مدت ۱ ساعت سلسیوس روی زیر لایه Ti نشانی شده بود و سپس به مدت ۱ ساعت در دمای ۴۵۰ درجه در کوره حرارت داده شد، ساختار Ti_2AlN (۰۰۴) به دست آمد. در شکل های ۴، ۵ و ۶ پستی و بلندی های موجود در شکل های میکروسکوپ AFM، حاکی از رشد اندازه دانه ها و تشکیل لایه جدید است. واضح است که سطح نمونه با زیر لایه سیلیسیوم از سایر نمونه ها مسطح تر است. به عبارت دیگر لایه های دیگر دانه درشت تر هستند.

^۱ - Atomic Force Microscopy

^۲ - annealing

بحث و نتیجه گیری

نتایج به دست آمده از رشد لایه ها بر روی زیر لایه های مختلف نشان می دهد که نمونه سیلیسیوم به عنوان زیر لایه از نظر کیفیت سطح لایه، بهتر از نمونه های دیگر می باشد. البته بخشی از این ناصافی مربوط به ناصافی سطح زیر لایه است. هر چند که لایه انباشت شده روی سطح Ti دارای دانه بندی بزرگتر، روی سطح سیلیسیوم کوچکتر و بروی سطح شیشه حالت میانی دو سطح دیگر می باشد. نتایج XRD نشان می دهد که لایه های انباشت شده، در دمای اتاق (که دمای اولیه انباشت است) ساختار کریستالی ندارند و به نظر می رسد که حالت آمورفی داشته باشند که با انجام فرایند حرارتی، حالت کریستالی آنها ظاهر می شوند.

شکل ۴: تصاویر AFM از سطح Ti_2AlN روی زیر لایه تیتانیومشکل ۵: تصاویر AFM از سطح Ti_2AlN روی زیر لایه شیشهشکل ۶: تصاویر AFM از سطح Ti_2AlN روی زیر لایه سیلیسیوم

References:

- 1- Barsoum, M. W. and El-Raghy, T., *J. Am. Ceram. Sco*, **79**, 1953 (1996).
- 2- Barsoum, M. W., *Prog. Solid Stat. Chem*, **28**, 201(2000).
- 3- Jeitschko, W., Novotny, H. and Benesovsky, F., *Monatsh. Chem*, **94**, 1198 (1963).
- 4- Schuster, J. C. and Bauer, J., *J. Solid Stat. Chem*, **28**, 201 (2000).
- 5- Barsoum, M. W., Farber, L., Levin, I., Procopio, A.. and Berner, A., *J. Am. Ceram. Sco*, **82**, 2545 (1999).
- 6- Holm, B., Ahuja, R., Li, S. and Ljohansson, B., *J. Appl. Phys*, **91**, 9874 (2002).
- 7- Joelsson, T., Horling, A., Brich, J. and Hultman, L., *J. Appl. Phys. Let*, **86**, 111913 (2005).
- 8- Beckers, M., Schell, N., Martins, R. M. S., Mucklich, M., Moller, W. and Hultman, L., *J. Applied Physics*, **99**, 034902 (2006) .

Archive of SID