



تأثیر شرایط نهشت بر روی طیف جذب و عبور لایه‌های نازک نانوساختار TiAlN تهیه شده به روش

## کندوپاش پلاسمایی مگنترونی واکنشی

جلالی، رضا؛ پرهیزکار، مجتبی؛ بیدادی، حسن؛ حسینی، سید رضا

دانشگاه فیزیک دانشگاه تبریز، خیابان ۲۹ بهمن، تبریز

### چکیده

در این کار تجربی فیلم‌های نازکی از TiAlN با استفاده از سیستم کندوپاش پلاسمایی مگنترونی واکنشی دوگانه بر روی زیرلایه‌های کوارتز آمورف تحت شار ۲/۷۸ sccm از گاز نیتروژن، زیرلایه در دمای ۴۰۰ °C و دمای اتاق و همچنین توان‌های مختلف DC و RF و تأثیر این عوامل بر روی ویژگی‌های اپتیکی لایه‌ها مورد مطالعه قرار گرفت. برای بررسی ویژگی‌های اپتیکی لایه‌ها از اسپکتروفوتومتر در محدوده طول موجی (۲۰۰-۱۱۰۰ nm) استفاده شده و طیف جذبی و طیف عبوری مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که لایه‌هایی که در شار نیتروژن ۲/۷۸ sccm نهشته شده‌اند و آنهایی که میزان آلومینیوم بیشتری نسبت به تیتانیوم در ترکیب خود داشتند، شفاف‌تر و طیف جذبی پایین‌تر در ناحیه مرئی داشتند. افزایش دمای زیرلایه از دمای اتاق به ۴۰۰ °C باعث شد لایه‌ها از فاز آمورف به کریستالی رفته و اندازه دانه‌ها افزایش یافته و طیف عبور کمتر نور را ناشی شود.

## Effect of deposition condition on absorption and transmittance spectra of nanostructured TiAlN thin films prepared by reactive plasma magnetron sputtering

Jalali, Reza; Parhizkar, Mojtaba; Bidadi, Hasan; Hosseini, Seyd Reza

Faculty of Physics, University of Tabriz, Tabriz

### Abstract

In the present work, AlTiN thin films were prepared using a dual reactive magnetron sputtering system on fused quartz substrates kept at room temperature and 400 °C, keeping nitrogen flow at 0.51 sccm and 2.78 sccm and various DC and RF powers and the effect of these factors on the optical properties of the layers have been studied. Optical properties were studied by a UV-Visible spectrophotometer in the wavelengths region (200- 1100) nm and absorption and transmission spectra were investigated. results was showed thin films that prepared at 2.78 sccm nitrogen flow rate and those that Al content in their composition was more than titanium, were more transparent and have low absorption spectra in visible region. Increasing substrate temperature from room temperature to 400 °C, resulted thin films transferred from amorphous phase to crystalline and increasing grain size and due to these, transmission spectra was decreased.

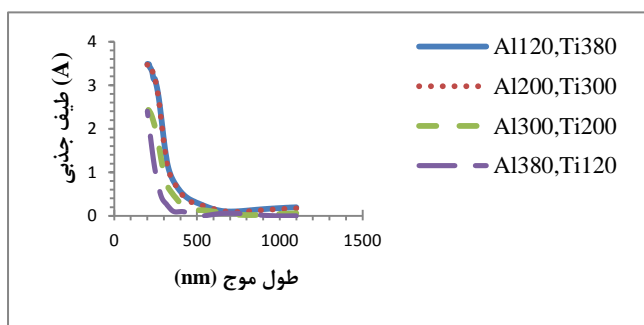
### مقدمه

مقاومت در برابر خوردگی از جذابیت بالایی برخوردار بوده است [۶ و ۷] و به دلیل خواص مکانیکی و الکتریکی فوق‌العاده خود بطور گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد [۸-۱۱]. همچنین TiAlN به‌خاطر ثبات گرمایی و عدم واکنش پذیری بالا و همچنین خواص اپتیکی مناسب، علاوه بر پوشش تزئینی خود، به‌عنوان پوشش در پنجره‌های کنترل خورشیدی [۱۲] و جاذب‌های گزینشی انتخابی جفت، به کار برده می‌شود [۱۳]. در میان روشهای

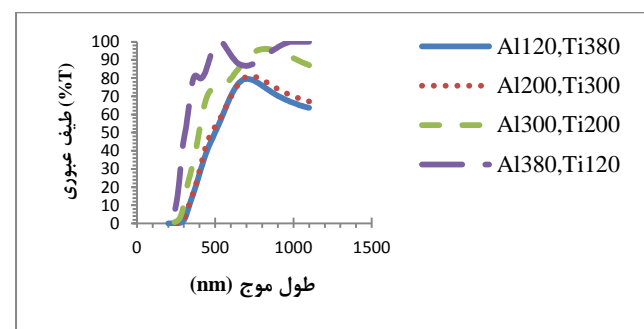
پوشش‌های سطحی بر روی ابزارها علاوه بر اینکه می‌تواند باعث افزایش مقاومت سایشی و سختی سطح در دماهای بالا شود، به عنوان پوشش تزئینی نیز می‌تواند بکار روند. اولین بار تیتانیوم نیتريد برای این کار مورد استفاده قرار گرفت [۱]. اما برای فایق آمدن بر محدودیت‌های این ماده از جمله ثبات شیمیایی پایین در دماهای بالا، TiAlN به عنوان بهترین جایگزین برای آن معرفی شد [۲-۵]. این ماده به خاطر سختی بالا، مقاومت اکسایشی بالا و



(شکل ۱) نشان می‌دهد که، با افزایش توان تخلیه RF و در نتیجه افزایش میزان کندوپاش اتم‌های آلومینیوم، طیف جذبی در لایه کاهش پیدا می‌کند. لایه‌هایی که شامل درصد بیشتری از آلومینیوم هستند، نور مرئی را کمتر جذب کرده و ظاهری شفاف‌تر دارند که نشان دهنده طیف عبوری بیشتر (شکل ۲) در این لایه‌ها می‌باشد.



شکل ۱: طیف جذبی لایه‌های نهشته شده بر روی زیرلایه با دمای اتاق در حالیکه هدف‌های آلومینیومی و تیتانیومی به ترتیب به منابع RF و DC وصل بودند.



شکل ۲: طیف عبوری لایه‌های نهشته شده بر روی زیرلایه با دمای اتاق در حالیکه هدف‌های آلومینیومی و تیتانیومی به ترتیب به منابع RF و DC وصل بودند.

در محدوده طیف مادون قرمز، برای لایه‌هایی که بر روی زیرلایه‌هایی با دمای  $400^{\circ}\text{C}$  لایه‌نشانی شده‌اند، جذب بیشتری نسبت به لایه‌های نهشته شده در دمای اتاق، دیده می‌شود. این امر می‌تواند مربوط به تغییر ساختار لایه‌ها از حالت آمورف به حالت بس بلور باشد. افزایش دمای زیرلایه باعث افزایش تحرک‌پذیری اتم‌های لایه بر روی زیرلایه گرم شده و این اتم‌ها می‌توانند با حرکت جزئی در ماده و تشکیل پیوندهای مناسب بین اتمی در جایگاه‌های خاص شبکه‌ای قرار بگیرند. بنابراین افزایش دمای

تهیه پوشش های TiAlN کندوپاش پلاسمایی به دلیل نرخ نهشت مناسب، بیشتر مورد توجه قرار گرفته است [۱۴].

با توجه به خواص و کاربردهای اپتیکی بسیار TiAlN، مطالعه بسیار اندکی بر روی خواص اپتیکی آن صورت گرفته است که همین امر، ما را بر آن داشت تا تأثیر برخی از شرایط نهشت، در روش کندوپاش پلاسمایی مگنترونی را بر روی طیف عبور و جذب این لایه‌ها مورد بررسی قرار دهیم.

## مواد و روش‌ها

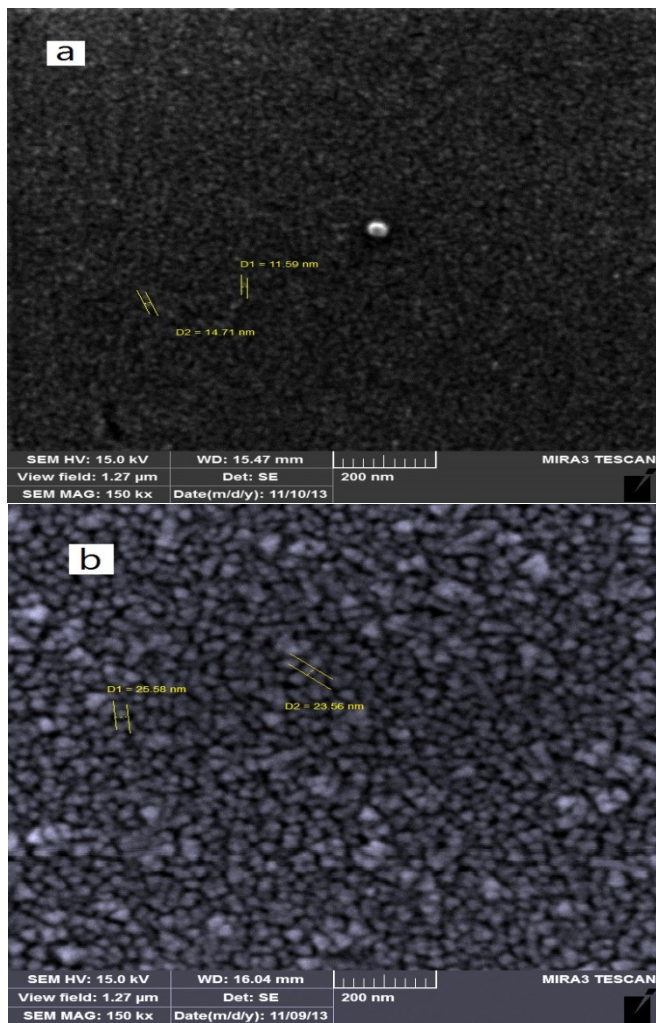
لایه‌های نازک AlTiN بر روی زیرلایه‌هایی از جنس کوارتز آمورف توسط یک سیستم کندوپاش پلاسمایی مگنترونی واکنشی دوگانه نهشته شد. در این سیستم به‌طور هم‌زمان، هدف آلومینیومی به منبع RF و هدف تیتانیومی به منبع DC وصل شده بودند، بطوریکه مجموع توان‌های RF و DC همواره برابر با مقدار ثابت  $500\text{ W}$  بود. بعد از وارد کردن گاز آرگون به‌عنوان گاز کندوپاشی و نیتروژن به‌عنوان گاز واکنشی، فشار در داخل سیستم کندوپاش به  $2 \times 10^{-3}\text{ mbar}$  رسید. در طول فرایند کندوپاش، شار گاز آرگون همواره ثابت و برابر با  $25\text{ sccm}$  بود. پس از رسیدن به فشار مورد نظر، اهداف تیتانیومی و آلومینیومی در محیطی با ترکیبی از گاز نیتروژن و پلاسمای آرگون، توسط یون‌های آرگون مورد کندوپاش قرار گرفتند. فیلم‌ها در شار نیتروژن  $2/8\text{ sccm}$  و دو دمای مختلف زیرلایه (دمای اتاق و  $400^{\circ}\text{C}$ ) و توان‌های مختلف DC و RF تهیه شدند. ضخامت لایه‌های تهیه شده نیز در حدود  $100\text{ nm}$  نگه داشته شد. برای بررسی خواص اپتیکی لایه‌های AlTiN تهیه شده، از دستگاه اسپکتروفوتومتر (UV-Vis) در بازه  $110\text{ nm}$  -  $200$  استفاده شد. خواص ساختاری و فازی فیلم‌های نهشته شده نیز با پراش پرتو X، تعیین و آنالیزهای میکروساختاری نیز با میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شد.

## نتایج و بحث

دو دسته فیلم تحت توان‌های مختلف DC و RF و بر روی زیرلایه‌های با دمای اتاق و  $400^{\circ}\text{C}$  نهشته شدند که در هر دو دسته شار نیتروژن  $2/8\text{ sccm}$  بود. طیف جذبی مربوط به لایه‌هایی است که بر روی زیرلایه‌های با دمای اتاق نهشته شده‌اند



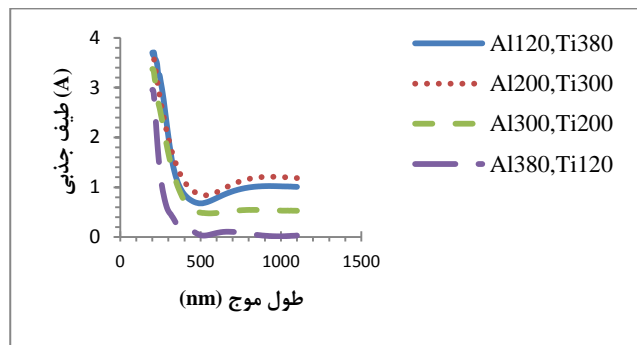
اکسیتون و دیگر فرآیندهای مؤثر در پراکندگی و بازتاب فوتونها در ماده باعث می شود که تمام فوتونهای فرودی که انرژی کمتری نسبت به گاف انرژی دارند از ماده عبور نکنند [۱۶ و ۱۷]. از شکل ۴ می توان فهمید که، با افزایش توان تخلیه RF و به تبع آن افزایش سهم اتم های آلومینیوم در لایه ها، طیف عبوری از لایه ها افزایش می یابد که نشان دهنده تشکیل پیوندهای شیمیایی قوی تر بین اتم ها در این لایه ها می باشد.



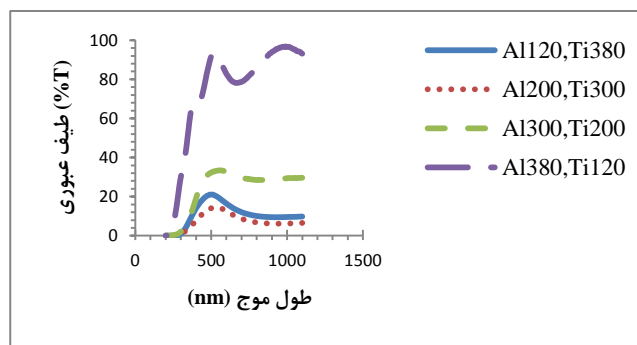
شکل ۵: تصاویر SEM مربوط به لایه های نهشته شده در دماهای مختلف زیر لایه (a) دمای اتاق (b) دمای ۴۰۰°C

با مقایسه طیف عبوری لایه های نهشته شده در دمای اتاق و دمای ۴۰۰ °C (شکل های ۲ و ۴) مشاهده می شود که طیف عبور با افزایش دمای زیر لایه به طور چشمگیری کاهش یافته است. علت این امر این است که با افزایش دمای زیر لایه، دانه های تشکیل دهنده فیلم ها که جهت گیری ترجیحی شبکه ای دارند بزرگتر شده و

زیر لایه باعث افزایش بلورینگی و تراکم اتم ها شده و باعث بزرگتر شدن اندازه دانه هایی می شود که در جهت صفحات خاصی جهت گیری کرده اند. الگوی XRD مربوط به این لایه ها [۱۵] نیز نشان دهنده وجود فازهای کریستالی مختلف در آنها می باشد.



شکل ۳: طیف جذبی برای لایه های نهشته شده بر روی زیر لایه در دمای ۴۰۰ °C در حالیکه هدف های آلومینیومی و تیتانیومی به ترتیب به منابع RF و DC وصل بودند.



شکل ۴: طیف عبوری برای لایه های نهشته شده بر روی زیر لایه در دمای ۴۰۰ °C در حالیکه هدف های آلومینیومی و تیتانیومی به ترتیب به منابع RF و DC وصل بودند.

با توجه به اینکه ضخامت لایه ها در محدوده نانومتر می باشد، کاهش جذب در بازه طیفی سبز و زرد این لایه ها، همگی ناشی از تداخل امواج در این محدوده از طول موج بوده و طیف عبور اندکی افزایش می یابد. در این لایه ها به صفر میل کردن طیف عبوری در طول موج های کوتاه (فرابنفش) نشان دهنده فرآیند جذب اساسی نور و برانگیخته شدن الکترون ها به حالت هایی با انرژی بیشتر در ماده است. این فرآیند زمانی رخ می دهد که انرژی فوتون بیشتر از گاف نواری نوری ماده باشد [۱۶]. جذب شبکه ای، جذب توسط حامل های آزاد و ناخالصی ها و همچنین تشکیل



application on cold-work tool steel"; *Thin Solid Films* **516**, (2008); 4826–4832.

[3] A. Kimura, H. Hasegawa, K. Yamada and T. Suzuki; "Effects of Al content on hardness, lattice parameter and microstructure of Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N films"; *Surface and Coatings Technology* **120–121**, (1999); 438–441.

[4] H. Ohnuma, N. Nihira, A. Mitsuo, K. Toyoda, K. Kubota, T. Aizawa; "Effect of aluminum concentration on friction and wear properties of titanium aluminum nitride film"; *Surface and Coatings Technology* **177 – 178**, (2004); 623–626.

[5] S. Larpiattaworn, J. Ikeuchi, C. Eamchotchawalit; "Comparison of properties of titanium aluminium nitride film produced by using two different types of Ti–Al target"; *Surface and Interface Analysis* **41**, (2009); 794–798.

[6] W. Münz; "Titanium aluminum nitride films: A new alternative to TiN coatings"; *Journal of Vacuum Science & Technology A* **4**, (1986); 2717-2725.

[7] O. Knotek, W. D. Münz, and T. Leyendecker; "Industrial deposition of binary, ternary, and quaternary nitrides of titanium, zirconium, and aluminum"; *Journal of Vacuum Science & Technology A* **5**, (1987); 2173-2179.

[8] J.C. Oliveira, A. Manaia and A. Cavaleiro; "Hard amorphous Ti–Al–N coatings deposited by sputtering"; *Thin Solid Films* **516**, (2008); 5032–5038.

[9] J. T. Chen, J. Wang, F. Zhang, G. A. Zhang, X. Y. Fan, Z. G. Wu and P. X. Yan; "Characterization and temperature controlling property of TiAlN coatings deposited by reactive magnetron co-sputtering"; *Journal of Alloys and Compounds* **472**, (2009); 91–96.

[10] M. Brogren, G. L. Harding, R. Karmhag, C. G. Ribbing, G. A. Niklasson and L. Stenmark; "Titanium aluminum nitride coatings for satellite temperature control"; *Thin Solid Films* **370**, (2000); 268-277.

[11] Y. J. Lee, S. W. Kang; "Antioxidation properties of Ti<sub>0.83</sub>Al<sub>0.17</sub>N prepared using plasma-enhanced atomic layer deposition"; *Applied Physics Letters* **86**, (2005); 071919-3.

[12] A. Schüler, V. Thommen, P. Reimann, P. Oelhafen, G. Francz, T. Zehnder, M. Düggelin, D. Mathys and R. Guggenheim; "Structural and optical properties of titanium aluminum nitride films (Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N)"; *Journal of Vacuum Science & Technology A* **19**, (2001); 922-929.

[13] H. C. Barshilia, N. Selvakumar, K. S. Rajam, A. Biswas; "Optical properties and thermal stability of TiAlN/AlON tandem absorber prepared by reactive DC/RF magnetron sputtering"; *Solar Energy Materials & Solar Cells* **92**, (2008); 1425– 1433.

[14] S. K. Wu, H. C. Lin and P. L. Liu; "An investigation of unbalanced-magnetron sputtered TiAlN films on SKH51 high-speed steel"; *Surface and Coatings Technology* **124**, (2000); 97–103.

[15] R. Jalali, M. Parhizkar, H. Bidadi, H. Naghsara, S. R. Hosseini and M. Jafari; "Effect of Al Content, Substrate Temperature and Nitrogen Flow on the Reactive Magnetron Co-sputtered Nanostructure in TiAlN Thin Films Intended for Use as Barrier Material in DRAMs"; *Journal of the Korean Physical Society* **66**, (2015); 978-983.

[16] J. Singh; "Optical Properties of Condensed Matter and Applications"; Darwin, Australia : john wiley & sons, (2006).

[17] E. R. Arvinte; "Characterization of the electrical and optical properties of the Cr<sub>Nx</sub>O<sub>y</sub> and Al<sub>Nx</sub>O<sub>y</sub> thin films"; Minho University, Portugal, (2011) 1-118.

[18] D. Bao, X. Yao, N. Wakiya, K. Shinozaki, N. Mizutani; "Band-gap energies of sol-gel-derived SrTiO<sub>3</sub> thin films"; *Applied Physics Letters* **79**, (2001); 3767-3769.

فیلم‌ها از فاز بی‌شکل به فاز بلوری می‌روند که منجر به پخش و بازتاب نور برخوردی به لایه، در مرزهای دانه‌ای می‌شود [۱۸] همین عامل باعث عبور کمتر نور می‌شود. همانطور که تصاویر SEM نشان می‌دهند (شکل ۵)، بزرگتر شدن دانه‌ها با افزایش دمای زیرلایه باعث می‌شود سطح لایه‌های تهیه شده در دمای ۴۰۰°C زبری بیشتری نسبت به سطح لایه‌های تهیه شده در دمای اتاق داشته باشند که منجر به پراکندگی هر چه بیشتر نور فرودی در سطح لایه‌های مذکور می‌شود. اندازه دانه‌ها با افزایش دمای زیرلایه از ۱۱/۵۹-۱۴/۷۱nm به ۲۳/۵۶-۲۵/۵۸nm افزایش یافته است.

## نتیجه‌گیری

لایه‌های نازک TiAlN توسط یک سیستم کندوپاش پلاسمایی مگنترونی واکنشی در محیطی با پلاسمای گاز آرگون تهیه شدند و طیف جذب و عبور آنها مورد بررسی قرار گرفته و نتایج زیر بدست آمد:

- ۱- لایه‌هایی که در آنها میزان آلومینیوم نسبت به تیتانیوم بیشتر است، از نظر ظاهری شفاف‌تر هستند، که نشان دهنده جذب کم‌تر (عبور بیشتر) نور مرئی می‌باشد.
- ۲- با افزایش دمای زیرلایه از دمای اتاق به ۴۰۰°C، لایه‌ها از فاز آمورف به کریستالی تغییر فاز داده و باعث پراکندگی و بازتاب نور فرودی در مرزهای دانه‌ای شده و همین عامل باعث عبور کمتر نور می‌شود.
- ۳- با افزایش دمای زیرلایه از دمای اتاق به ۴۰۰°C، اندازه دانه‌ها از ۱۱/۵۹-۱۴/۷۱nm به ۲۳/۵۶-۲۵/۵۸nm افزایش می‌یابد که باعث زبرتر شدن سطح لایه و پراکندگی بیشتر نور فرودی می‌شود.

## مرجع‌ها

[1] W. Schintlmeister and O. Pacher; "Preparation and properties of hardmaterial layers for metal machining and jewelry"; *Journal of Vacuum Science & Technology* **12**, (1975); 743-747.

[2] C. H. Hsu, C. C. Lee and W. Y. Ho; "Filter effects on the wear and corrosion behaviors of arc deposited (Ti,Al)N coatings for