



## اثر غلظت نیتروژن بر روی بر روی سختی و مورفولوژی پوشش نانوساختار TaNx با استفاده از روش پراکنش مغناطیسی واکنشی

عباس پولادی<sup>۱</sup>، حمیدرضا محمدیان سمنانی<sup>۲</sup>، اسماعیل عمادالدین<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup>. سمنان، دانشگاه سمنان (دانشجوی دکترا)

<sup>۲</sup>. سمنان، دانشگاه سمنان (استادیار)

<sup>۳</sup>. سمنان، دانشگاه سمنان (دانشیار)

### چکیده

پوشش‌های سرامیکی نیتريد تانتالوم به دليل خواص منحصر به فردشان مانند مقاومت به خوردگی عالی و خواص مکانیکی مطلوب، کاربرد گسترده‌ای در صنایع مختلف پیدا کرده‌اند. در این تحقیق پوشش نیتريد تانتالوم در غلظت‌های مختلف نیتروژن شامل ۵٪، ۱۰٪، ۱۵٪ و ۲۰٪ روی فولاد AISI316 اعمال گردید و میکروساختار و سختی پوشش با استفاده از روش XRD، SEM، Nanoindentation و AFM مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد با افزایش غلظت نیتروژن، زبری افزایش می‌یابد و سختی پوشش به دلیل تشکیل فاز با سختی کمتر، کاهش می‌یابد.

**واژه‌های کلیدی:** کندوپاش مغناطیسی واکنشی؛ نیتريد تانتالوم؛ نانوساختار؛ سختی.

<sup>۱</sup>. Abbas.Poladi@Semnan.ac.ir

## مقدمه

پیشرفت در حوزه بسیاری از تکنولوژی‌های جدید، نه تنها نیازمند فناوری‌های نو جهت ساخت و طراحی است بلکه نیازمند موادی جدید جهت بهبود عملکرد نیز می‌باشد. نیتريد تانتالوم به دلیل مقاومت به خوردگی عالی و نیز سختی مناسب کاربرد زیادی یافته است. پوشش نیتريد تانتالوم به طور گسترده‌ای برای کاربری‌های میکروالکترونیک مثل لایه‌ی سد نفوذی بین فلز و سیلیکون [۱-۳]، الکترودهای گیت [۳، ۴] و لایه‌های مقاوم در مقابل اکسیداسیون مس استفاده می‌شود [۵، ۶]. نیتريد تانتالوم همچنین به عنوان میان لایه‌ی غیر مغناطیسی در NiFeCo/TaN/NiFeCo حافظه‌ی غیر فرار<sup>۱</sup> مورد مطالعه قرار گرفته است [۷]. علاوه بر کاربردهای میکروالکترونیک، نیتريد تانتالوم به عنوان لایه محافظ و سخت، همچنین در حس گرها استفاده می‌شود [۸، ۹]. کاربرد دیگر نیتريد تانتالوم استفاده از آن به عنوان بایومواد برای مثال در دریچه‌های قلب مصنوعی است [۱۰، ۱۱]. به طور کلی ساختار نیتريد‌های تانتالوم به صورت ساختار فشرده تانتالوم است که اتم‌های نیتروژن در سایت‌های بین‌نشین در آن قرار گرفته‌اند و دارای ساختارهای استوکیومتری مختلفی است [۱۲، ۱۳]. روش‌های مختلفی جهت اعمال پوشش نیتريد تانتالوم مانند CVD و PVD وجود دارد [۱۴، ۱۵]. در این تحقیق اثر غلظت نیتروژن بر روی بر روی سختی و مورفولوژی پوشش با استفاده از روش پراکنش مغناطیسی واکنشی بررسی شده است.

## مواد و روش تحقیق

آماده‌سازی زیرلایه فولادی AISI 316 توسط سنباده‌های بین ۶۰۰-۲۰۰۰ انجام شد. پس از آن شستشو و تمیزکاری در دستگاه التراسونیک ابتدا در استون و سپس در الکل هر کدام به مدت پانزده دقیقه انجام شد. در پایان مرحله آماده‌سازی، فرآیند اسپاترینگ اچ در جریان ۶ میلی آمپر و ولتاژ ۳۰۰ ولت به مدت حدود ۳۰ دقیقه انجام گرفت. پس از آن خلأ برقرار گردید. خلأ اولیه در دستگاه اسپاترینگ در حدود  $2 \times 10^{-5}$  Pa اعمال گردید. ولتاژ کاری در حدود ۳۰۰ ولت در نظر گرفته شد و میزان نیتروژن و آرگون ورودی به سیستم نیز به نحوی بود که فشار داخل محفظه بالاتر از ۱ Pa نرود. غلظت نیتروژن نیز به ترتیب ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد، در نظر گرفته شد. به منظور بررسی ساختاری پوشش و زبری سطح از SEM و AFM استفاده گردید. بررسی‌های فازی پوشش‌ها توسط پراش اشعه ایکس صورت پذیرفت و اندازه دانه‌ها با استفاده از معادله شرر محاسبه گردید و از روش Nanoindentation جهت سختی سنجی استفاده شد.

<sup>۱</sup> MRAM

## نتایج و بحث

شکل (۱) تصویر میکروسکوپ الکترونی پوشش نیتريد تانتالوم در غلظت‌های مختلف ۱۰ و ۱۵ نیتروژن را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است با افزایش میزان غلظت نیتروژن اندازه دانه‌ها کوچک شده است. در حقیقت با افزایش غلظت نیتروژن در محفظه، نرخ جوانه‌زنی فاز  $TaN_x$  بیش از نرخ رشد می‌شود. این رفتار در اعمال پوشش نیتريد تانتالوم به روش تبخیر پرتو الکترونی نیز مشاهده شده است [۱۶]. شکل (۲ و ۳) تصاویر AFM لایه نیتريد تانتالوم در غلظت نیتروژن ۱۰ و ۱۵ درصد و منحنی سختی در غلظت‌های مختلف نیتروژن را نشان می‌دهد. بر اساس تصویر AFM کاملاً روشن است که با افزایش غلظت نیتروژن، نرخ رشد کمتر از نرخ جوانه‌زنی شده است. این موضوع نتایج میکروسکوپ الکترونی را تأیید می‌نماید. از طرف دیگر با افزایش غلظت نیتروژن زبری به‌طور کاملاً محسوسی کاهش می‌یابد. دلیل آن این است که علاوه بر اینکه کاهش اندازه دانه سبب کاهش زبری می‌شود، در فشار ثابت، با افزایش نسبت نیتروژن به آرگون، اتم‌های رسیده به سطح از انرژی جنبشی بیشتری به‌منظور نفوذ در راستای سطح و پر کردن جاهای خالی برخوردارند و سبب زبری کمتر سطح می‌شود. شکل (۴) تصویر پراش اشعه X در غلظت‌های مختلف را نشان می‌دهد. در غلظت کم نیتروژن، فاز  $Ta_4N$  با ساختار کریستالی هگزاگونال تشکیل شده است و افزایش میزان غلظت نیتروژن سبب ترغیب جوانه‌زنی و رشد نیتريد تانتالوم با نسبت استوکیومتری ۱:۱ و ساختار fcc می‌شود. اندازه دانه به‌دست‌آمده از این میکروگراف (جدول شماره ۱) نتایج حاصله از مشاهدات میکروسکوپی و AFM را تأیید می‌نماید.

جدول (۱)، تغییرات سختی در درصد‌های مختلف نیتروژن را نشان می‌دهد. در غلظت نیتروژن ۵٪ بیشترین سختی را داریم که دلیل آن وجود فاز سخت‌تر  $Ta_4N$  نسبت به  $TaN$  است [۱۲]. با افزایش میزان غلظت نیتروژن، جوانه‌زنی و رشد  $TaN$  موجب کاهش سختی می‌شود. اما این کاهش سختی قابل توجه نیست زیرا افزایش سختی ناشی از کاهش اندازه دانه کریستالی با کاهش سختی ناشی از ظهور فاز نرم‌تر  $TaN$  تعدیل می‌شود.

## نتیجه‌گیری

- (۱) با افزایش غلظت نیتروژن در پلاسما ساختار پوشش از ساختار استوکیومتری  $Ta_4N$  به سمت ساختار استوکیومتری  $TaN$  متمایل شده است.
- (۲) با افزایش غلظت نیتروژن، اندازه دانه و زبری به‌صورت محسوسی کاهش می‌یابد.
- (۳) کاهش سختی یا افزایش غلظت نیتروژن به دلیل ظهور فاز نرم‌تر  $TaN$  کاهش می‌یابد.

## مراجع

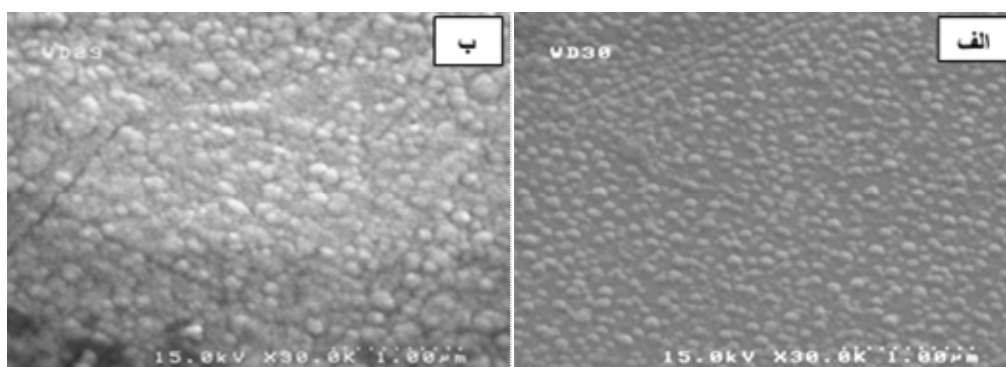
۱. Min, K.H., Chun, K.C., and Kim, K.B.: 'Comparative study of tantalum and tantalum nitrides (Ta<sub>2</sub>N and TaN) as a diffusion barrier for Cu metallization', *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 1996, 14, (5), pp. 3263-3269.
۲. Laurila, T., Zeng, K., Kivilahti, J., Molarius, J., Riekkinen, T., and Suni, I.: 'Tantalum carbide and nitride diffusion barriers for Cu metallisation', *Microelectronic engineering*, 2002, 60, (1), pp. 71-80.
۳. Gopalan, S., Onishi, K., Nieh, R., Kang, C., Choi, R., Cho, H.-J., Krishnan, S., and Lee, J.: 'Electrical and physical characteristics of ultrathin hafnium silicate films with polycrystalline silicon and TaN gates', *Applied physics letters*, 2002, 80, (23), pp. 4416-4418.
۴. Chaneliere, C., Autran, J., Devine, R., and Balland, B.: 'Tantalum pentoxide (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) thin films for advanced dielectric applications', *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 1998, 22, (6), pp. 269-322.
۵. Chuang, J.C., and Chen, M.C.: 'Passivation of Cu by Sputter-Deposited Ta and Reactively Sputter-Deposited Ta-Nitride Layers', *Journal of the Electrochemical Society*, 1998, 145, (9), pp. 3170-3177.
۶. Cabral, C., Saenger, K., Kotecki, D., and Harper, J.: 'Optimization of Ta-Si-N thin films for use as oxidation-resistant diffusion barriers', *Journal of Materials Research*, 2000, 15, (01), pp. 194-198.
۷. Yeh, T., Swanson, D., Berg, L., and Karn, P.: 'Effect of interface on coupling of NiFeCo/TaN/NiFeCo sandwich films', *Magnetics, IEEE Transactions on*, 1997, 33, (5), pp. 3631-3633.
۸. Kim, S., and Cha, B.: 'Deposition of tantalum nitride thin films by DC magnetron sputtering', *Thin Solid Films*, 2005, 475, (1), pp. 202-207.
۹. Linder, C., Dommann, A., Staufert, G., and Nicolet, M.-A.: 'Ternary Ta Si N films for sensors and actuators', *Sensors and Actuators A: Physical*, 1997, 61, (1), pp. 387-391.
۱۰. Leng, Y., Sun, H., Yang, P., Chen, J., Wang, J., Wan, G., Huang, N., Tian, X., Wang, L., and Chu, P.: 'Biomedical properties of tantalum nitride films synthesized by reactive magnetron sputtering', *Thin Solid Films*, 20, ۳۹۸, ۰۱ pp. 471-475.
۱۱. Xu, J., Liu, L., Munroe, P., and Xie, Z.-H.: 'Promoting bone-like apatite formation on titanium alloys through nanocrystalline tantalum nitride coatings', *Journal of Materials Chemistry B*, 2015, 3, (19), pp. 4082-4094.
۱۲. Arshi, N., Lu, J., Joo, Y.K., Yoon, J.H., and Koo, B.H.: 'Effects of nitrogen composition on the resistivity of reactively sputtered TaN thin films', *Surface and Interface Analysis*, 2015, 47, (1), pp. 154-160.
۱۳. Li, T.-C., Lwo, B.-J., Pu, N.-W., Yu, S.-P., and Kao, C.-H.: 'The effects of nitrogen partial pressure on the properties of the TaN<sub>x</sub> films deposited by reactive magnetron sputtering', *Surface and Coatings Technology*, 2006, 201, (3-4), pp. 1031-1036.
۱۴. Bleau, J.E., Carmalt, C.J., O'Neill, S.A., Parkin, I.P., White, A.J., and Williams, D.J.: 'Molecular precursors for the CVD of niobium and tantalum nitride', *Polyhedron*, 2005, 24, (3), pp. 463-468.
۱۵. Bouchet-Fabre, B., Pinault, M., Foy, E., Hugon, M.C., Minéa, T., and Mayne-L'Hermite, M.: 'Interface study between nanostructured tantalum nitride

films and carbon nanotubes grown by chemical vapour deposition', Applied Surface Science, 2014, 315, pp. 510-515.

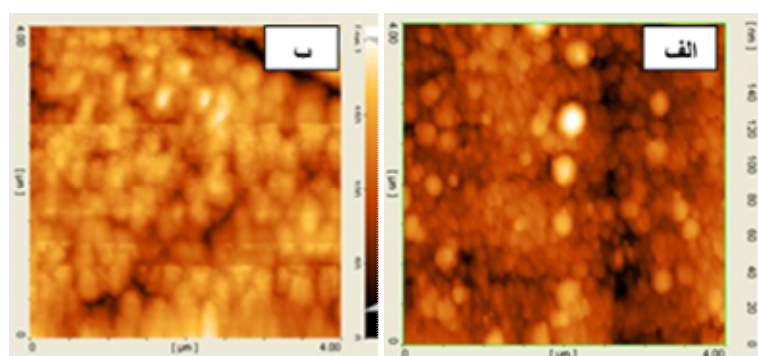
۱۶. Arshi, N., Lu, J., Lee, C.G., Koo, B.H., and Ahmed, F.: 'Effects of Nitrogen Content on the Phase and Resistivity of TaN Thin Films Deposited by Electron Beam Evaporation', JOM, 2014, 66, (9), pp. 1893-1899.

جدول ۱: سختی و اندازه دانه پوشش نمونه در غلظت‌های مختلف نیتروژن.

پوشش نمونه در غلظت نیتروژن (%)	اندازه دانه (nm)	سختی (GPa)
۵	۵۳	۳۵
۱۰	۳۸	۳۲
۱۵	۲۹	۲۹
۲۰	۲۲	۲۳

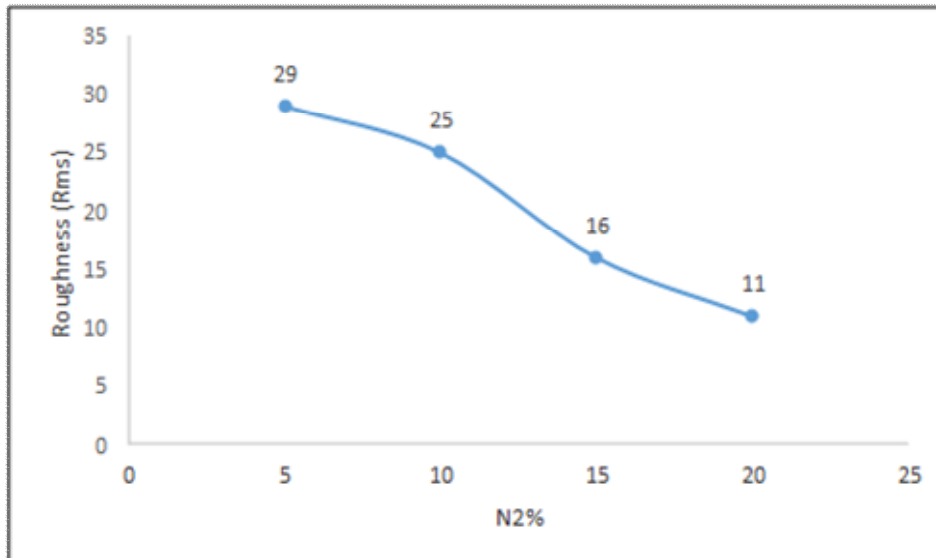


شکل ۱: تصاویر SEM از لایه نیتريد تانتالوم لایه نشانی شده در غلظت نیتروژن الف) ۱۵٪ و ب) ۱۰٪.

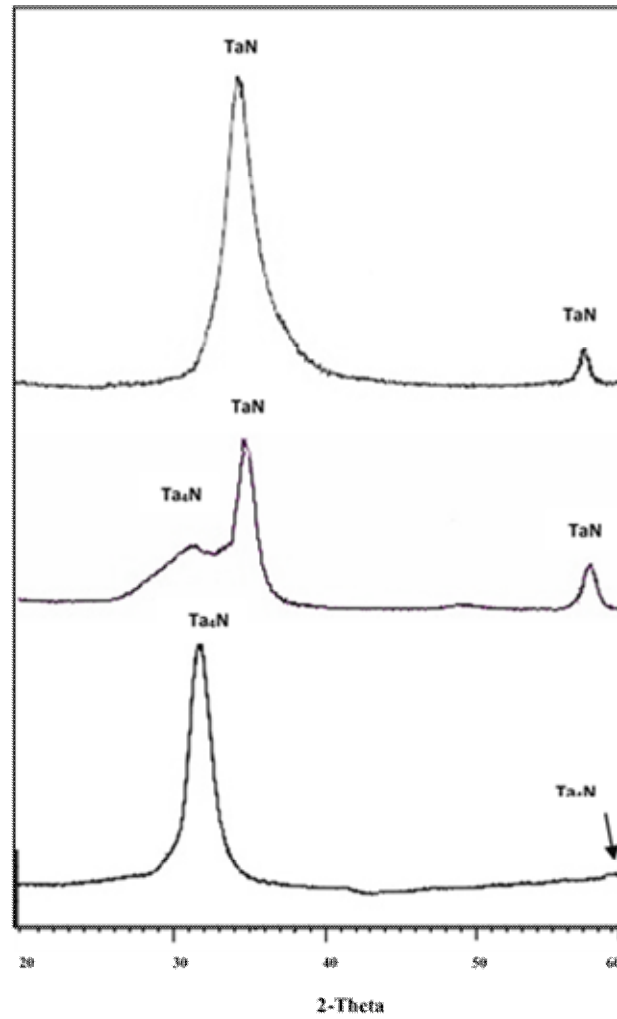


شکل ۲: تصاویر AFM از لایه نیتريد تانتالوم لایه نشانی شده در غلظت نیتروژن الف) ۱۵٪ و ب) ۱۰٪.

اثر غلظت نیتروژن بر روی بر روی سختی و مورفولوژی پوشش نانو ساختار TaNx با استفاده از روش پراکنش مغناطیسی واکنشی



شکل 3: تغییرات زبری سطح در غلظت‌های مختلف نیتروژن.



شکل 4: طیف پراش اشعه ایکس مربوط به نمونه نیتريد تانتالوم.