

УДК 535.338.43.533.59

Р.І. Ігнатенко, Н.А. Кляхіна, О.О. Гончаров, М.Ю. Бадекін

## Структура, кинетика росту і властивості нітридних плівок нікелю і натрію, отриманих реактивним розпиленням

Донецький національний університет, вул. Університетська, 24  
м. Донецьк, 83055, Україна

Методом корпускулярного легування отримані багатофазні плівки, що містять крім нітридів нікелю і натрію, нітриди титану, а також оксиди. Ріст плівок нітриду нікелю описується лінійним законом, а плівок нітриду натрію – параболічним законом. Адгезія плівок, особливо на нікелевій підкладці, виявляється високою. Питомий опір плівок нітриду нікелю коливається в межах від  $0,44$  до  $1,15 \cdot 10^{12}$  мкОм·м.

**Ключові слова:** нітридні плівки, корпускулярне легування, адгезія.

Стаття поступила до редакції 27.08.2002; прийнята до друку 23.09.2002

### I. Вступ

Нітридні плівки широко використовуються у твердотільній мікроелектроніці, а також у машинобудуванні. Нітридні плівки нікелю і натрію є [1,2] перспективними покриттями для підвищення жаро- і корозійної стійкості деталей у ракетній техніці, у клапанах авіаційних двигунів у ядерних енергетичних вузлах та ін., а також у якості дифузійних бар'єрів. Проте, більш широке їхнє застосування стримується порівняно низькою адгезією на поверхні деталей. У даній роботі використовується один із способів підвищення адгезії нарощуваних нітридних плівок.

### II. Техніка експерименту

Для одержання плівок  $Ni_3N$  і  $NaN_3$  був використаний метод корпускулярного легування [3], суть якого полягає у вкоріненні в кристалічну решітку підґратки іонізованих атомів мішені і іонів реактивного газу, що її бомбардують. У наших дослідженнях в якості мішені була взята пластинка титану, а реактивним газом служив азот при тиску  $4 \cdot 10^{-4}$  Па. Підкладками були полікристалічна пластинка нікелю і монокристалічна пластинка (100) NaCl. У випадку мішені нікелю режим напилювання був такий: напруга і струм на газовому розряді

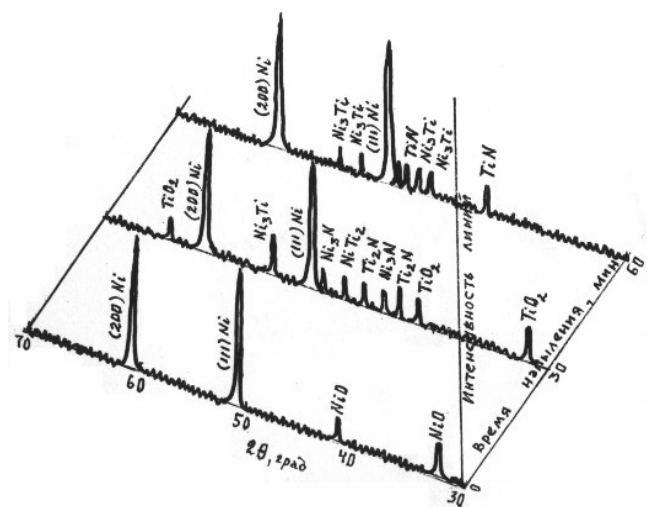


Рис. 1. Дифрактограми плівок, отриманих методом корпускулярного легування на підкладку нікелю протягом різного часу.

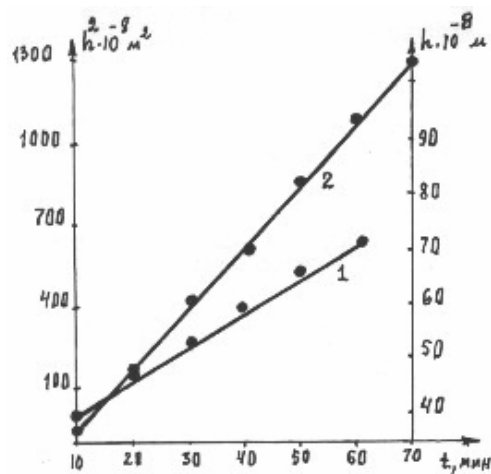
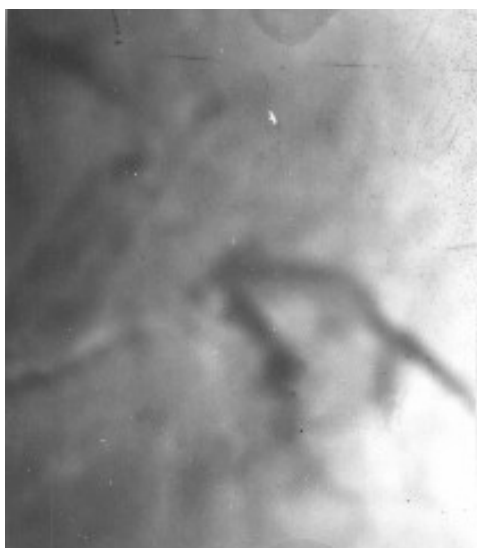
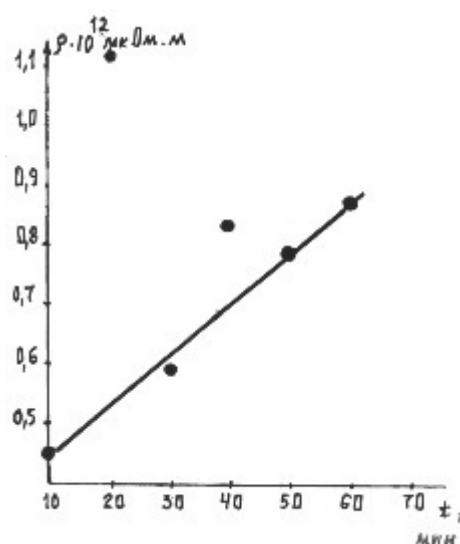


Рис. 2. Кінетика наростання плівки на підкладці Ni (крива 1) і NaCl (крива 2).



**Рис. 3.** Електронномікроскопічний знімок зовнішньої поверхні плівки, отриманої на нікелевій підкладці. X 20000.



**Рис. 4.** Тимчасова залежність питомого опору плівки, отриманої методом корпускулярного легування на нікелевій підкладці.

відповідно 380-400 В і 0,8-0,9 А, напруга і струм на титановій мішені – 1 кВ і 50 мА, напруга і струм на підкладці 10 кВ і 5-7 мА відповідно. Режим напилювання у випадку підкладки NaCl був таким: напруга і струм на розряді 400 В і 0,6-0,7 А, напруга і струм на мішені. – 2 кВ і 50-60 мА, напруга і струм на підкладці – 20 кВ і 16 мА відповідно. Напилювання проводилося при температурі біля 80°C. Час напилювання складав 10, 20, 30, 40, 50, 60 і 70 хв.

Структурні дослідження проводилися за допомогою рентгенівського Дифрактометра ДРОН-4 у відфільтрованому Со-К $\alpha$ - випромінюванні при напрузі 30 кВ і анодному струмі 30 мА. Електроннооптичні дослідження проводилися на електронному мікроскопі УЭМВ-100 АК при напрузі 75 кВ. Товщина напилюваних плівок вимірювалася на мікроінтерферометрі МІІІ-4 і гравіметричним методом. Електропровідність плівок визначалася чотиризондовим методом на приладі УИС-3.

міститься тонкий шар оксиду Ni, що виник у процесі її підготовки. Після 20-30 хв. напилювання на фоні зміщених ліній нікелю на дифрактограмі стають помітними лінії нітридів Ti<sub>2</sub>N, Ni<sub>3</sub>N, фази Ni<sub>3</sub>Ti і TiO<sub>2</sub>. Через 60 хв. після напилювання на фоні зміщених ліній нікелю дифрактограми зникають лінії нітридів Ti<sub>2</sub>N і Ni<sub>3</sub>N, але зате з'являються лінії нітриду Ti і далі спостерігаються значні лінії фази Ni<sub>3</sub>Ti. Таким чином, плівки, одержувані на нікелевій підкладці при розпиленні іонами азоту мішені титану, виявляються багатошаровими, точніше багатофазними. Доза іонів, вкорінених у підкладку Ni, росте зі збільшенням часу напилювання від 0,76·10<sup>16</sup> іон/см<sup>2</sup> (час напилення 10 хв.) до 5,35·10<sup>16</sup> іон/см<sup>2</sup> (час напилювання 70 хв.).

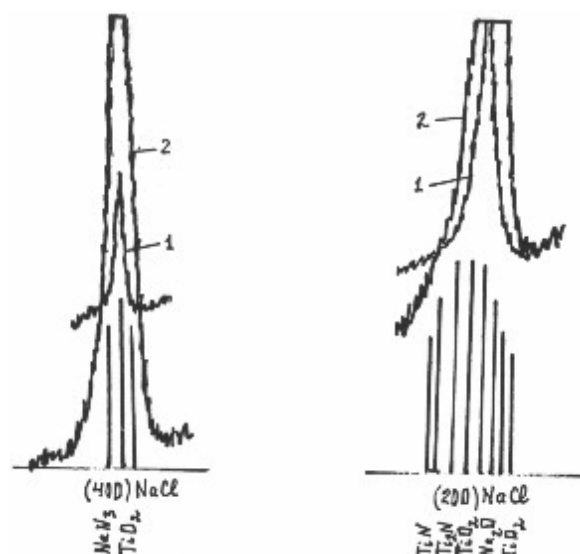
Впровадження в решітку нікелевої підкладки

### III. Результати та їх обговорення

#### Підкладка Ni

На рис. 1 приведені типові дифрактограми від плівок, напилених на нікелеву підкладку. На знімках можна побачити значні сильні лінії нікелю, які зміщені вбік великих брегівських кутів. Зокрема лінія (222) Ni зміщена приблизно на 1°, що відповідає стисканню ґратки нікелю приблизно на 0,6%. Пов'язано це, на наш погляд, з вильотом атомів Ni з підкладки і з вкоріненням у її ґратку атомів азоту і (у меншому ступені) атомів титану.

У результаті взаємодії атомів нікелю, азоту і титану в поверхневому шарі підкладки повинні формуватися хімічні сполуки, що і підтверджується рентгенографічно. На дифрактометричних кривих на фоні ліній Ni значні лінії нітридів Ti, Ti<sub>2</sub>N, Ni<sub>3</sub>N і фази Ni<sub>3</sub>Ti. Крім того, до напилювання на підкладці



**Рис. 5.** Ділянки дифрактограми від підкладки NaCl (крива 1) і від плівки, отриманої методом корпускулярного легування протягом 70 хв (крива 2).

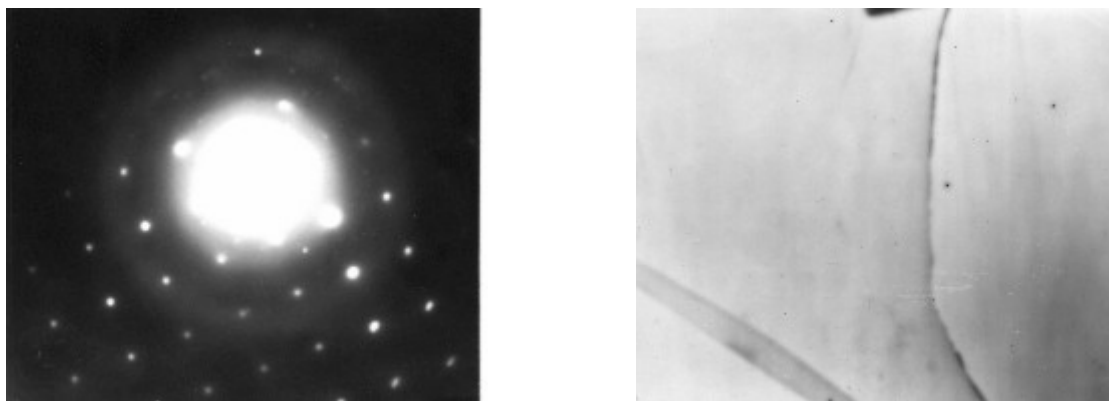


Рис. 6. Електроннооптичні знімки поверхні плівки, отриманої на підкладці NaCl. X 20000.

атомів азоту і титану й обумовило приблизно в 2 рази більш високу адгезію плівки ( $1200 \text{ мДж/м}^2$ ), ніж у випадку звичайного реактивного розпилення, розрахованої по формулі, приведеній в [6]. Кінетика росту такої плівки описується лінійним законом (рис. 2), із середнім значенням константи росту  $9,7 \cdot 10^{-11} \text{ м/с}$ . Таким чином, процес росту плівки на нікелевій підкладці контролюється хімічними реакціями на межі фаз. Максимальна товщина плівок складала  $720 \text{ нм}$ .

Електронномікроскопічні знімки вугільних реплік вказують (рис. 3) на те, що поверхня плівки достатньо рівна, фази ростуть пошарово без чітко вираженого габітуса. Остання обставина пов'язана з невисоким (порядку 3) значенням ентропії плавлення. Переважно пошаровий ріст нітридів і оксидів пов'язаний, очевидно, із позитивною зміною співвідношення питомих вільних енергій в умовах високих пересичень [4,5]:  $\sigma_{\text{про}} = \sigma_f + \sigma_i - \sigma_s \geq 0$  ( $\sigma_f$ ,  $\sigma_i$ ,  $\sigma_s$  - питомі межфазні вільні енергії на межі підкладка-плівка, плівка-шар адсорбції і підкладка-шар адсорбції відповідно). У нашому випадку граничні енергії, розраховані по формулі, приведеній в [6], виявилися рівними  $\sigma_f \approx 180 \text{ мДж/м}^2$ ;  $\sigma_i \approx 495 \text{ мДж/м}^2$ ;  $\sigma_s \approx 310 \text{ мДж/м}^2$ , що підтверджує виконання вищенаписанного співвідношення ( $\sigma_{\text{про}} \approx 365 \text{ мДж/м}^2$ ).

Питомий опір плівок, формованих на підкладці Ni, майже лінійно росте з напилуванням (рис. 4), змінюючись в інтервалі від  $0,44$  до  $1,15 \cdot 10^{12} \text{ мкОм}\cdot\text{м}$ . Відхилення питомого опору від лінійної залежності пов'язано, мабуть, з інтенсивним утворенням у плівці у визначені моменти оксидів.

#### Підкладка NaCl

На рис. 5 приведені найбільше характерні ділянки дифрактограмм від вихідної грані (100) NaCl (крива 1) і від плівки, що виростили на NaCl після  $70 \text{ хв.}$  напилування (крива 2). З порівняння дифрактограмм випливає, що лінії (200) і (400) NaCl при наростанні плівки істотно збільшили свою інтенсивність, що, на наш погляд, викликано накладенням відповідних ліній нітридів  $\text{NaN}_3$ , Ti,  $\text{Ti}_2\text{N}$  і оксидів  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ . На рисунку приведені штрихи найсильніших ліній цих фаз. Таким чином,

плівка, формована на підкладці NaCl, також є багатофазною. Накладення ліній різних фаз призвело також до розмиття ліній (200) і (400) NaCl.

Відсутність зсуву цих ліній дозволяє зробити висновок про те, що процес утворення плівки супроводжується як впровадженням атомів N і Ti у підкладку, так і вильотом атомів Na у роспилювальну камеру. Доза іонів, впроваджених у підкладку NaCl, росте зі збільшенням часу напилування від  $0,204 \cdot 10^{16} \text{ іон/см}^2$  (час напилування  $10 \text{ хв.}$ ) до  $1,426 \cdot 10^{16} \text{ іон/см}^2$  (час напилування  $70 \text{ хв.}$ ). При цьому в плівці збільшується вміст нітридів і оксиду титану. Швидкість росту плівки на підкладці NaCl є істотно вищою, ніж у випадку підкладки Ni (рис. 2, крива 2) і описується параболічним тимчасовим законом із середнім значенням константи росту  $0,25 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$ . Процес росту плівки в цьому випадку контролюється дифузією атомів підкладки і плівки. Загальна товщина плівки досягала  $3600 \text{ мкм}$ .

Адгезія плівки з підкладкою більш, ніж у 3 рази перевершує слабку адгезію у випадку звичайного реактивного розпилення і складає в першому наближенні  $200 \text{ мДж/м}^2$ .

Електронномікроскопічні знімки (рис. 6) свідчать про те, що усі фази що нарощуються на NaCl плівки, як і у випадку підкладки нікелю, ростуть переважно пошарово (рис. 6,а). Кристаліти зовнішнього прошарку нітриду титану Ti дуже часто "лягають" на NaCl (рис. 6,б) гранню (111). При цьому кристаліти фаз практично не мають кристалографічного огранювання, що вказує на відсутність помітної анізотропії швидкості їхнього росту в процесі нарощування плівок. І дійсно ентропія плавлення фаз не перевищує розміру 3. Що стосується гетероепітаксійної температури для пари NaCl- $\text{NaN}_3$ , розрахованої за формулою, приведеною в [8], вона знаходиться в інтервалі  $200\text{-}600^\circ\text{C}$ , що значно перевищує температуру напилування, використовувану в наших експериментах.

Утворення оксидів на обох підкладках ми зв'язуємо з порівняно високим значенням тиску залишкових газів у реакційній камері.

#### IV. Висновки

Корпускулярні легування більш ніж у 2 рази підвищують адгезію нітридних плівок на підкладках Ni і NaCl. Напилювальні плівки виявляються

багатофазними і на різних підкладках ростуть за різними часовими законами. Щоб утруднити утворення в зовнішніх шарах плівок окислів варто понизити тиск залишкових газів у реакційній камері.

- [1] M. Kumar, M.K. Sharan, M. Sharon. Non-catalytic displacement plating (NCDP) of photosensitive semiconducting thin films // *Thin Solid Films*, **312**, pp. 139-146 (1998).
- [2] *Технологія тонких плівок*. Довідник, т.2 Під ред. Л. Майссела, Р. Глэнга. М.: Сов. радіо. 504 с. (1977)
- [3] И.П. Васильев, В.Н. Злобин, В.И. Бондаренко. Ионна имплантация катализаторов // *Тр. Укр. вакуумного общества*, Харьков, т.3, сс. 70-72. (1997).
- [4] I. Markov, R. Kaishev. Influence of Super Saturation on the Mode of Crystallization on Crystalline Substrates // *Thin Solid Films*, **32**(1), pp. 163-167, (1976)
- [5] А.А. Чернов. // *Сучасна кристалографія*, **3**, М.: Наука. 72 с., (1980)
- [6] В. Миссол. *Поверхнева енергія поділу фаз у металах*. М.: Металургія (1978).
- [7] Г.А. Алфинцев, Д.Е. Овсиенко. Особенности роста з расплаву кристалів речовин із різними ентропіями плавлення // *Ріст кристалів*, **13**. М.: Наука. сс. 121-123. (1980).
- [8] П.И. Игнатенко. Макроскопический подход до гетероэпитаксиальному росту прошарку речовини // *Неорган. матеріали*, **36**(4), сс. 419-423. (2000)

P.I. Ignatenko, N.A. Klyachina, A.A. Goncharov, M.U. Badekin

### Structure, Kinetics of Growth and Properties of the Nitride of Films Nickel and Sodium Obtained by Reactive Sputtering

*Donetsk national university Ukraine,  
24 University St., Donetsk, 83055, Ukraine*

The method of corpuscular doping obtains of a multiphase film containing apart from nickel nitrides and sodium, nitrides of a titanium, and also oxides. The growth of films of nickel is described by the linear law, and films of nitride of sodium-parabolic law. The adhesion of films is appears in twice high, with what of films, obtained ordinary of reactive sputtering. The resistivity of films of nickel nitride oscillates in limits from 0,44 up to  $1,15 \cdot 10^{12} \mu\Omega \cdot m$ .