

Міністерство освіти і науки України
Чернівецький національний університет
імені Юрія Федьковича

Інститут фізико-технічних та комп'ютерних наук

Кафедра електроніки і енергетики

**Вплив технологічних режимів напилення на
оптичні властивості тонких плівок W_2N**

Кваліфікаційна робота

ОКР «Бакалавр»

Виконав: студент 4 курсу, групи 433
напряму підготовки електротехніка та
електротехнології

(шифр і назва спеціальності)

Ширяєв М.О.

(прізвище та ініціали)

Керівник Мостовий А.І.

(прізвище та ініціали)

Рецензент _____

(прізвище та ініціали)

До захисту допущено:

Протокол засідання кафедри № ____

від „____” _____ 2019 р.

зав. кафедри _____ проф. Мар'янчук П. Д.

Чернівці–2019

АНОТАЦІЯ

В даній кваліфікаційній роботі досліджено технологічні режими нанесення тонких плівок нітриду вольфраму методом реактивного магнетронного напилення на постійному струмі. Проведено дослідження впливу технологічних режимів нанесення на оптичних властивості отриманих тонких плівок, зокрема проведено аналіз спектрів пропускання тонких плівок нітриду вольфраму (нанесених на скляні підкладки), визначено оптичну ширину забороненої зони двома методами.

Робота написана на українській мові і містить 37 сторінок, 15 рисунків, 2 таблиці і 18 літературних джерел.

Зміст

ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1	5
Теоретична частина	5
1.1. Фізичні властивості тонких плівок нітриду вольфраму (W_2N)	5
1.1.1. Актуальність досліджень тонких плівок W_2N	5
1.1.2. Структура та фізичні властивості азоту	7
1.1.3. Структурний аналіз тонких плівок W_2N	9
1.1.4. Аналіз механічних властивостей плівок W_2N	11
1.2. Виготовлення пристроїв на основі тонких плівок W_2N	13
РОЗДІЛ 2. Експериментальна частина	14
2.1. Технологія напилення тонких плівок нітриду вольфраму	14
2.1.1. Універсальна вакуумна установка Leybold – Heraeus L560	14
2.1.2. Технологія напилення тонких плівок W_2N методом реактивного магнетронного напилення	16
2.1.3. Чотирьохзондовий метод вимірювання поверхневого опору	21
2.1.4. Установка для вимірювання оптичних констант тонких плівок W_2N	22
РОЗДІЛ 3. Обговорення результатів	25
3.1. Фізичні властивості тонких плівок W_2N	25
3.1.1. Оптичні константи та коефіцієнти тонких плівок W_2N	25
3.1.2. Визначення ширини забороненої зони для тонких плівок W_2N	30
ВИСНОВКИ	32
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	33
ДОДАТОК А	35
Техніка безпеки та охорона навколишнього середовища	35

ВСТУП

Розвиток різних областей нової техніки, в першу чергу, таких як атомна енергетика і ракетна техніка, радіоелектроніка, техніка напівпровідників, техніка високих і низьких температур, створення нових джерел енергії і способів перетворення теплової, ядерної, сонячної та хімічної енергії в електричну, пред'являє високі вимоги до матеріалів, з яких виготовляється ця техніка. Для задоволення потреб сучасної промисловості, яка характеризується підвищенням робочих температур установок і процесів, необхідні матеріали, що володіють деякими, досить чітко вираженими властивостями або комплексом властивостей, які не повинні змінюватися під впливом зовнішніх факторів або змінюватися в дуже вузьких межах. Важливе значення набуває розробка матеріалів, які могли б експлуатуватися при екстремальних – дуже високих, або дуже низьких значеннях температур, тисків, швидкостей, напруг, радіаційних і газових потоків.

Серед таких матеріалів найбільш перспективними є тугоплавкі метали, їх сплави, а також сполуки тугоплавких металів з неметалами – бором, вуглецем, азотом, кремнієм і т.п., багато з яких вже успішно використовуються в електроніці, атомній енергетиці, техніці напівпровідників і діелектриків, космічній техніці, сучасному машинобудуванні, металургії, хімічній промисловості, електротехніці та інших галузях.

Нітриди перехідних металів зазвичай використовуються як тверде захисне покриття, завдяки їхній високій твердості, корозостійкості та зносостійкості. Серед усіх нітридів металів нітрид вольфраму широко досліджений завдяки його особливим властивостям, таким як: висока температура плавлення, твердість, хімічна інертність і хороша термостабільність. Завдяки цим винятковим властивостям нітриди вольфраму знайшли застосування в різних областях, таких як дифузійні бар'єри в мікроелектроніці і як електроди в напівпровідникових приладах.

РОЗДІЛ 1

Теоретична частина

1.1. Фізичні властивості тонких плівок нітриду вольфраму (W_2N)

1.1.1. Актуальність досліджень тонких плівок W_2N

Дослідження нітридів розпочато в першій третині XIX століття роботами головним чином французьких і німецьких дослідників, але інтенсивно розвиватись почалося на початку XX століття у зв'язку з розвитком хімії і потребами металургії та інших галузей техніки. Однак проблема вивчення і застосування нітридів, як відзначають автори [1-2] ще далеко не вирішена і вимагає розвитку робіт як в області синтезу, так і в галузі вивчення властивостей. Останнім часом стали застосовуватися нові методи синтезу нітридів – плазмохімічний, високотемпературний синтез і ін., які дають можливість отримувати тонкі плівки з різними фізичними властивостями [3-5].

Проблема вивчення різних властивостей і структури тонких плівок є найважливіша у фізиці твердого тіла. Виник навіть новий напрямок – плівкове матеріалознавство. Важко назвати область науки і техніки, де б не застосовувалися плівки; особливо велика їхня роль у твердотільній мікроелектроніці. Тонкі плівки нітридів володіють багатьма фізичними, механічними і фізико-хімічними властивостями, що обумовлюють їхнє перспективне застосування в машинобудуванні й у мікроелектроніці.

У багатьох електронних пристроях широко використовуються різні плівки, у тому числі і плівки нітридів. Зокрема, перспективні напівпровідникові нітриди із широкою забороненою зоною: системи N-III група (B, Al, Ga, In, Tl) для виготовлення оптоелектронних і електронних приладів на основі гетероструктур. Плівки нітридів тугоплавких металів (Mo, W, Ta і ін.) знаходять застосування в техніці створення твердих, зміцнених і жаростійких покриттів. Ряд нітридів матеріалів (Ti і ін.) одержали останнім

часом широке поширення як бар'єрні шари в багатошарових контактних системах кремнієвих інтегральних схем (ІС).

Плівки нітридів металів одержують багатьма методами, у тому числі методами реактивного розпилення: іонною імплантацією і конденсацією й іонним бомбардуванням. Однак дотепер не проведене порівняльне дослідження різних методів напылення, далеко не цілком розкритий механізм, вивчена кінетика росту і структура нітридних плівок, залежність їхніх властивостей від способу одержання. Усе це свідчить про актуальність подальших досліджень нітридів різних металів, у тому числі тонких плівок нітридів у таких системах як Si-N, Ni-N, Mo-N, W-N, Ti-N, Ta-N, Al-N.

1.1.2. Структура та фізичні властивості азоту

Азот є безбарвним газом без запаху, який конденсується при температурі $-195,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ до безбарвної рухомої рідини. Елемент існує як молекули N_2 , представлені у вигляді: $\text{N}::\text{N}$, для яких енергія зв'язку 226 кілокалорій на моль, яку перевищує тільки енергія монооксиду вуглецю -256 кілокалорій на моль. Через цю високу енергію зв'язку енергія активації для реакції молекулярного азоту зазвичай дуже висока, внаслідок чого азот є відносно інертним до більшості реагентів в звичайних умовах. Крім того, висока стабільність молекули азоту значною мірою сприяє термодинамічній нестабільності багатьох сполук азоту, в яких зв'язки, хоча і досить сильні, є набагато меншими, ніж у молекулярному азоті. З цих причин елементарний азот досить ефективно приховує дійсно реактивний характер його окремих атомів.

Активна форма азоту, імовірно містить вільні атоми азоту, може бути створена шляхом проходження газу азоту при низькому тиску через електричний розряд високої напруги. Продукт світиться жовтим світлом і набагато більш реактивний, ніж звичайний молекулярний азот, що поєднується з атомарним воднем і сіркою, фосфором і різними металами і здатний розкласти оксид азоту NO до N_2 і O_2 .

Атом азоту має електронну структуру, представлену як $1s^2 2s^2 2p^3$. Таким чином, атоми азоту є відносно невеликими за розміром і мають високу електронегативність, які є проміжними між вуглецем і киснем в обох цих властивостях. Електронна конфігурація включає три наполовину незаповнені комірочки, тому елемент достатньо відрізняється в електронегативності для надання істотної полярності зв'язкам. Коли інший елемент є меншим за електронегативністю, ніж азот, полярність дає частково негативний заряд атому азоту, роблячи його вільні електрони доступними для координації. Коли інший елемент є більш електронегативним, однак, результуючий частковий позитивний заряд на азоті сильно обмежує донорні властивості

молекули. Коли полярність зв'язку низька (завдяки електронегативності іншого елемента, схожого з азотом), багаторазове з'єднання значно краще, ніж одне з'єднання. Якщо невідповідність розміру атомної речовини перешкоджає такому багаторазовому зв'язуванню, то одинична зв'язок, який утворюється, ймовірно, буде відносно слабким, і з'єднання, ймовірно, буде нестійким по відношенню до вільних елементів. Всі ці характеристики з'єднань азоту спостерігаються в його загальній хімії. Заповнені зовнішні орбіталі, які дають атому здатність утворювати три ковалентні зв'язки. Тому атом азоту повинен бути дуже реакційно здатним, що поєднується з більшістю інших елементів для утворення стабільних бінарних сполук.

1.1.3. Структурний аналіз тонких плівок W_2N

Рентгенівська дифракційна картина (XRD) щойно нанесених тонких плівок WN і відпалених тонких плівок при температурі $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ наведена на рис. 1.1.

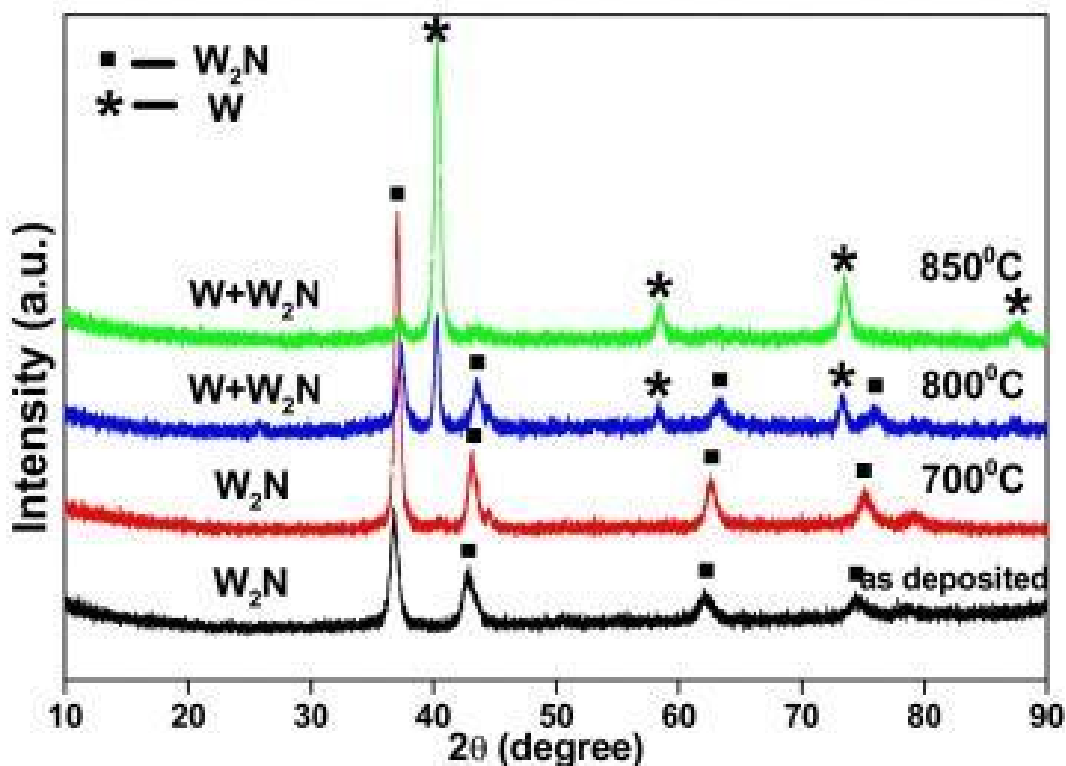


Рис. 1.1. XRD тонких плівок W_2N при різній температурі відпалу (від температури напilenня до $850\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Напиленна тонка плівка нітриду вольфраму зображена лініями від (220), (111), (311), (200) hkl у площині до $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. При збільшенні температури відпалу до $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ піки, що відповідають всім значенням (hkl), стають більш різкими з підвищеною інтенсивністю, а також мають більший зсув кута. Цей зсув може бути обумовлений скороченням елементарної комірки при нагріванні. Вище цієї температури деякі додаткові піки спостерігаються при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, ці піки були віднесені до кубічної фази W . Це може бути пов'язано з тим, що зі збільшенням температури відпалу, вміст азоту в плівці має тенденцію знижуватись, що також підтверджується EDAX. Плівка стабільна

до 700 °C, що демонструє чисту фазу W_2N . При 800 °C плівка володіє змішаними фазами W і W_2N . Подальше підвищення температури відпалу до 850 °C показує велику фазу W з незначною присутністю фази W_2N .

1.1.4. Аналіз механічних властивостей плівок W_2N

На рис. 1.2. наведені типові криві твердості нанесених плівок WN при різних температурах відпалу.

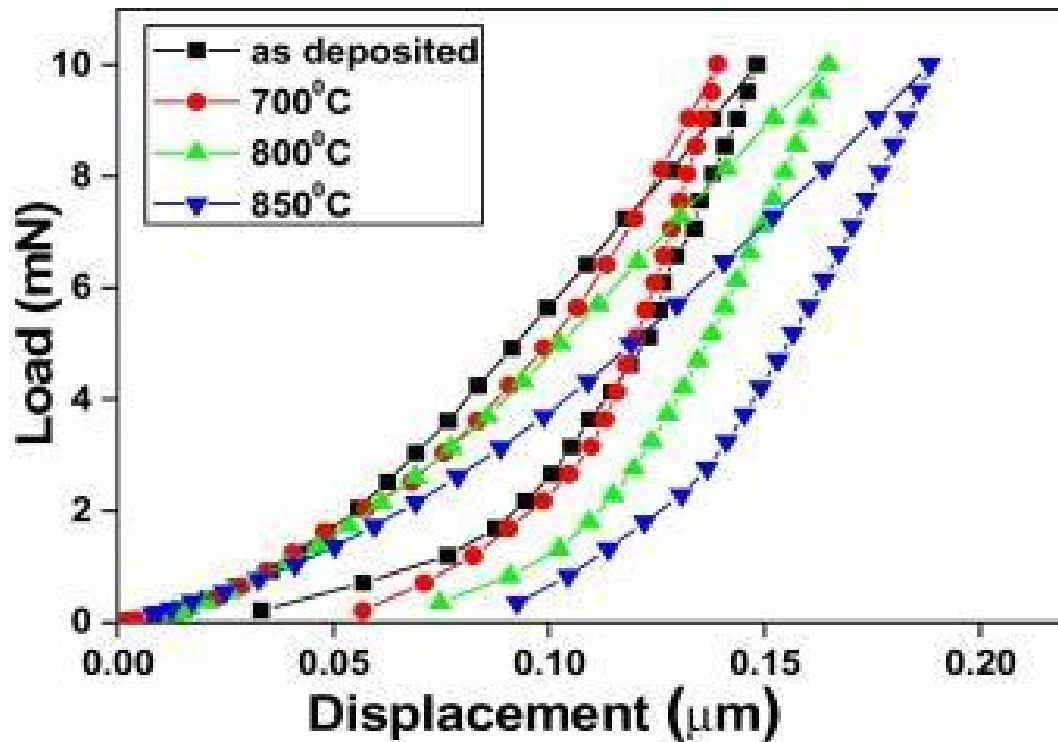


Рис.1.2. Криві навантаження і зміщення плівки W_2N при різній температурі відпалу (від температури напilenня до 850 °C).

З графіка видно, що значення твердості і модуля пружності майже однакові для щойно напilenих тонких плівок та відпалених при температурі 700 °C. Зниження характеристик починається від 800 °C і продовжується при 850 °C, що показано в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1. Значення твердості і модуля пружності зразків при різних температурах

Температура відпалу (° C)	Твердість (GPa)	Модуль пружності (GPa)
Щойно напilenі	21,73	346,78
700	21,28	344
800	16,60	270
850	14	189,38

Як підтверджує XRD, плівка має більш гострий і більш високий пік інтенсивності при 700 °С. Це можна пояснити тим, що плівка стабільна при цій температурі, тому що має фазу W_2N . Твердість і модуль пружності плівки становлять 21,28 ГПа і 344 ГПа при 700 °С, відповідно. Значення твердості та модуля пружності при температурі вище 700 °С зменшується через те, що кристалічні тонкі плівки W_2N розкладаються з утворенням W з втратою атомів азоту при більш високій температурі. Змішану фазу W і W_2N отримували при 800 °С і майже повну фазу W з незначною присутністю фази W_2N отримували при 850 °С. Внаслідок фазового перетворення твердість і модуль пружності плівок зменшилися з 16,60 ГПа і 270,0 ГПа при 800 °С до 14 ГПа і 189,38 ГПа при 850 °С, відповідно. Різде зниження як твердості, так і модуля Юнга відбувається при 850 °С внаслідок фазового перетворення плівки з W_2N до W . Найбільша твердість і модуль пружності 21,73 ГПа і 346,78 ГПа спостерігаються після нанесення плівки і вони зберігають стабільність до 700 °С. Порівняльний графік твердості та модуля пружності відносно температури відпалу показано на рис. 1.3. Твердість і модуль пружності плівки змінюються ідентично при різних температурах відпалу.

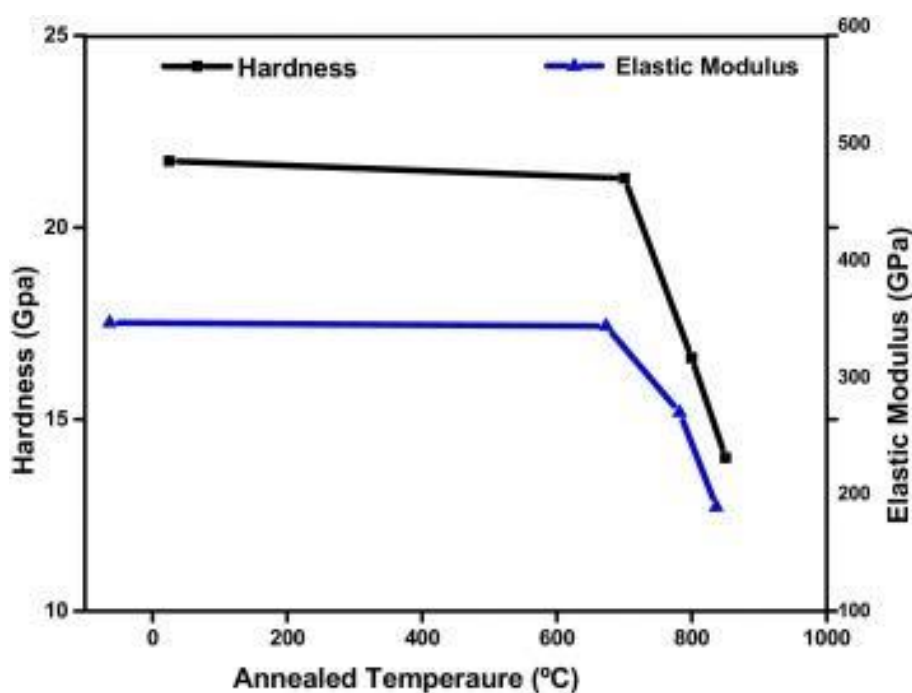


Рис.1.3. Графік твердості і модуля пружності тонких плівки W_2N при різній температурі відпалу (від температури напilenня до 850 °С).

1.2. Виготовлення пристроїв на основі тонких плівок W_2N

Представлено виготовлення дуже ефективного суперконденсаторного електрода на основі тонкоплівкового нітриду вольфраму (W_2N) нанесеного на підкладки з нержавіючої сталі з використанням методу реактивного магнетронного розпилення. Тонка плівка W_2N як робочий електрод демонструє високу питому ємність ($163 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$ при $0,5 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$ в $1\text{М H}_2\text{SO}_4$) разом з відмінною циклічною стабільністю. Симетричний суперконденсатор ($W_2N||W_2N$) забезпечує високу питому ємність ($80 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$) і тривалий термін служби (90,46 % утримування ємності після 10000 циклів) разом з високою енергією ($12,92 \text{ кВт}\cdot\text{кг}^{-1}$), потужністю ($674 \text{ кВт}\cdot\text{кг}^{-1}$ при $9,36 \text{ Whkg}^{-1}$). Відмінні електрохімічні характеристики сучасного W_2N тонкоплівкового суперконденсаторного пристрою, рекомендують його як потенційного кандидата для систем зберігання енергії.

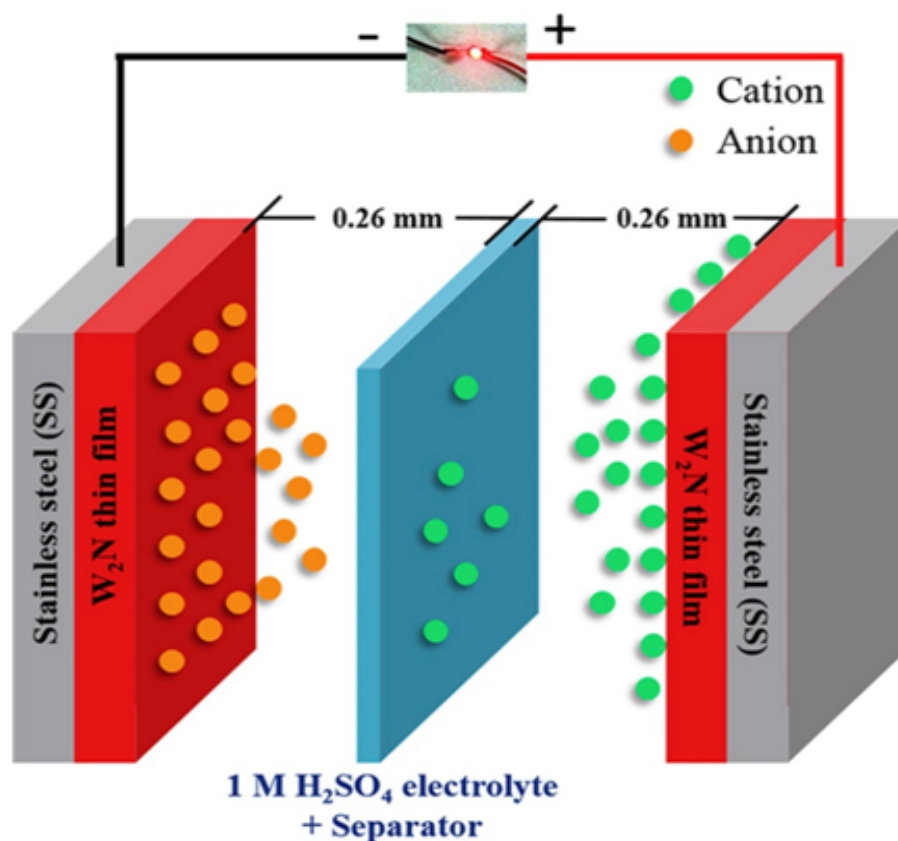


Рис. 1.4. Принципова схема виготовленого симетричного суперконденсаторного пристрою з використанням двох ідентичних W_2N/SS робочих електродів у водному електроліті $1\text{М H}_2\text{SO}_4$.

РОЗДІЛ 2. Експериментальна частина

2.1. Технологія наплення тонких плівок нітриду вольфраму

2.1.1. Універсальна вакуумна установка Leybold – Heraeus L560

Наплення тонких плівок W_2N здійснювалось в універсальній вакуумній установці Leybold – Heraeus L560, яка зображена нарис. 2.1.



Рис. 2.1. Універсальна вакуумна установка Leybold – Heraeus L560

Універсальна вакуумна установка Leybold–Heraeus L560 дає можливість проводити різні технологічні режими наплення: електронно-променеве випаровування, магнетронне розпилення при постійній напрузі, термічне випаровування.

Вакуумна камера виготовлена з нержавіючої сталі, товщина якої 10 мм, відкачування відбувається до високого вакууму з допомогою турбомолекулярного насосу (30000 об/хв) в парі із подвійним форвакуумним.

Контроль тисків залишкових газів здійснюється термопарною та іонізаційною лампою. Час, який потрібний для відкачування камери до вакууму $5 \cdot 10^{-3}$ Па знаходиться в межах 20 хвилин.

В установці є двоконтурна система охолодження, внутрішній контур якого складається з циркуляційного насосу, акумулюючий бачок із автоматичним контролем тиску води і бочки-теплообмінника, де тепло відбиралось протічною водою зовнішнього контура. Тиск води контролюється із допомогою автоматики і встановлений на 1,5 ат., якого більш ніж достатньо для ефективного відбору тепла, яке виділяється при технологічному режимі.

У камері вмонтовано декілька резистивних випаровувачі, електронно-променевий модуль і магнетрон на постійній напрузі. Це дозволяє експериментувати з багатьма технологічними методами нанесення плівок.

Столик, на якому кріпляться підкладки, знаходиться у верхній частині камери. Підігрів підкладок відбувається за допомогою двох електричних нагрівачів, які розміщені над столиком. Термопари всередині камери та контролери на панелі управління забезпечують точність та стабільність заданої температури. Обертання столика теж передбачається з контрольованою швидкістю для того, щоб забезпечувалась однорідність тонких плівок.

Вакуумна установка Leybold – Heraeus L560 має автоматичний контролер товщини плівок INFICON XTC.

2.1.2. Технологія наплення тонких плівок W_2N методом реактивного магнетронного наплення

Магнетронне розпилення - різновид діодного катодного розпилення. Виникнення парів розпилюючої речовини відбувається в результаті бомбардування мішені іонами робочого газу, які утворюються в плазмі аномального тліючого розряду. Найбільш проста схема магнетронного розпилення приведена на рисунку 2.2.

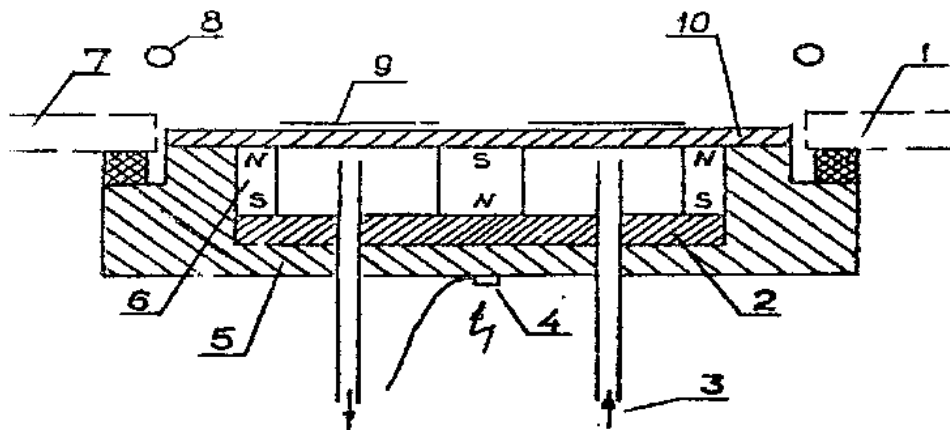


Рис. 2.2. - Схема магнетронної системи: 1 - прокладки; 2 - підставка; 3 - водяний канал; 4, 5 - корпус; 6 - постійні магніти; 7 - вакуумна камера; 8 - анод; 9 - зона ерозії; 10 - катод – мішень

Безпосередньо під мішенню розміщені постійні магніти, які створюють практично паралельне поверхні катода магнітне поле. Між анодом і катодом запалюється аномальний газовий розряд. В результаті з катода вибиваються електрони, які захоплюються магнітним полем, і роблять в цьому полі під дією сили Лоренца спірально-видний рух. Електрони, захоплені магнітним полем, проводять додаткову іонізацію атомів інертного газу, що збільшує, таким чином, інтенсивність іонного бомбардування поверхні катода і, відповідно, викликає підвищення швидкості розпилення.

До основних взаємопов'язаних характеристик, що визначають швидкість розпилення мішені, відносять напругу розряду, струм розряду, тиск робочого газу і індукцію магнітного поля поблизу поверхні катода. Як

робочий газ в магнетронних розпилювальних системах зазвичай використовується аргон.

Магнетронні системи крім високої швидкості розпилення мають ряд специфічних особливостей, основою з яких є відсутність бомбардування підкладки високоенергетичними вторинними електронами, які є основним джерелом радіаційних дефектів в покритті і нагріву підкладок. У магнетронній розпилювальній системі вторинні електрони захоплюються магнітної пасткою і не бомбардують підкладку, що забезпечує їй порівняно низьку температуру. Це дозволяє використовувати ці системи для нанесення покриттів на підкладки з матеріалів з відносно низькою термостійкістю (пластмаси, полімери, папір).

Слід зазначити, що магнетронні системи відносяться до низьковольтних систем розпилення, напруга живлення яких не перевищує 1000 В постійного струму. Робоча напруга, як правило, становить 300 ... 700 В; на мішень зазвичай подається від'ємний потенціал, а анод має нульовий потенціал. Магнетронна система може працювати в діапазоні тисків від 10^{-2} до 1 Па і вище. Найважливішими параметрами, багато в чому визначають характер розряду в ній, є геометрія електродів і величина магнітного поля, індукція якого біля поверхні мішені $\sim 0,03 \dots 0,1$ Гн.

Процес магнетронного нанесення плівок характеризується такими показниками:

- швидкість розпилення - $(4 \dots 40) \cdot 10^{-5}$ г/(см² • с);
- швидкість осадження плівок - 50 ... 60 нм/с ;.
- питома випаровуваність - $\beta \approx 3 \cdot 10^{-6}$ г/Дж ;.
- енергія розпорошених частинок - 10 ... 20 еВ.

Переваги даного методу в порівнянні з іншими методами нанесення плівок:

- 1) висока швидкість осадження;

- 2) практично повна відсутність перегріву поверхні деталі, при цьому електрони захоплюються магнітним полем і тому не викликають утворення радіаційних дефектів;
- 3) висока рівномірність плівок;
- 4) низький ступінь забруднення плівок.

В останні роки активно розробляються методи реактивного магнетронного напилення. При їх реалізації є ряд технологічних особливостей, які необхідно враховувати. При розпилюванні мішені частина реактивного газу зв'язується розпорошеною речовиною, а частина - безперервно відновлювальною поверхнею мішені. Відбувається своєрідна відкачка реактивного газу. На цьому принципі, як відомо, засновані іонно-гетерні вакуумні насоси. Швидкість відкачки при розпилюванні залежить від площі осадженої плівки, швидкості росту плівки, площі мішені, швидкості видалення утвореної на мішені плівки, що проявляється в різкому падінні тиску реактивного газу в камері з початком процесу розпилення.

При реактивному магнетронному напиленні швидкість росту плівки залежить від парціального тиску реактивного газу. При малих значеннях тиску реактивного газу з мішені розпорошується метал і хімічна реакція має місце на підкладці. При більш високому тиску на поверхні мішені утворюється плівка хімічної сполуки і швидкість распилення різко падає, так як швидкість розпилення хімічних з'єднань (оксидів, нітридів, карбідів) значно нижча, ніж чистих металів. З метою зниження даного ефекту розроблено ряд пристроїв, в яких подача реактивного газу здійснюється безпосередньо до підкладки, а інертного - до розпилюваної мішені (рис 2.3).

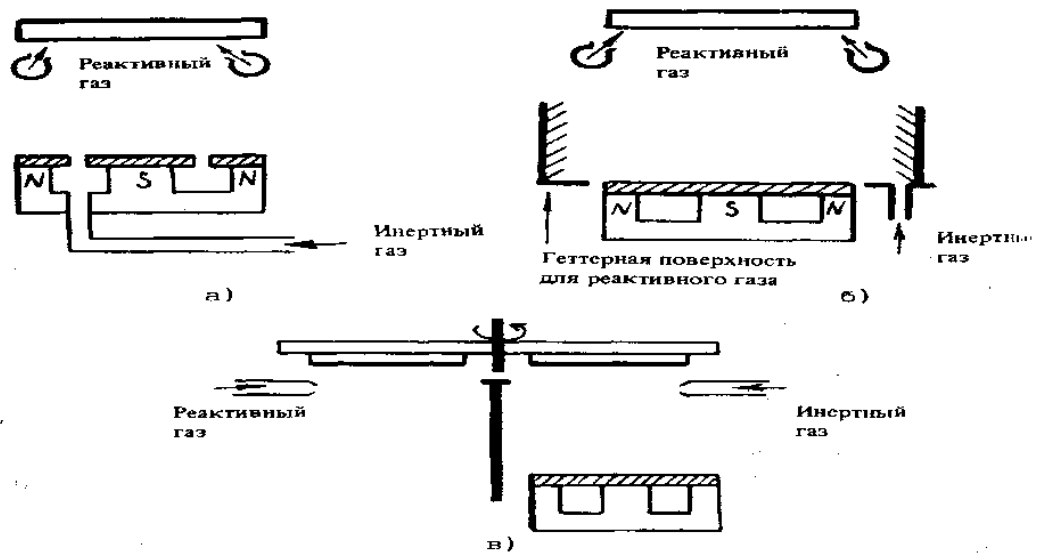


Рисунок 2.3 - Схеми пристроїв реактивного магнетронного розпилення шляхом поділу областей знаходження інертного і реактивного газів: а) - за допомогою селективної подачі газів; б) - із застосуванням гетерні поверхні; в) - за допомогою перегородки і відносного руху підкладки

Розроблено також пристрої, в яких процеси іонного розпилення і термічного випаровування об'єднані в єдиний розпилювально-випарний процес. Це досягається, наприклад, при магнетронному розпиленні матеріалу, що знаходиться в рідкому агрегатному стані. У цьому випадку значно підвищується продуктивність процесу розпилення і коефіцієнт використання матеріалу мішені. Це пов'язано з тим, що процес іонного розпилення відбувається в поверхневому шарі металу товщиною 0,3 ... 0,8 нм, і на нього витрачатиметься менше 3% енергії, що підводиться. Інша енергія переходить в основному в тепло, внаслідок чого доводиться інтенсивно охолоджувати мішень. У розроблених пристроях енергія, яка при розпилюванні з твердої фази втрачається у вигляді тепла, використовується на випаровування речовини.

Для здійснення цього процесу між плоским тиглем, виготовленим з тугоплавкого не магнітного матеріалу, і водоохолодженою магнітною системою роблять невеликий (2-3 мм) простір, що перешкоджає відведенню тепла від тигля в процесі розпилення вміщеній в тиглі мішені (рисунок 2.4).

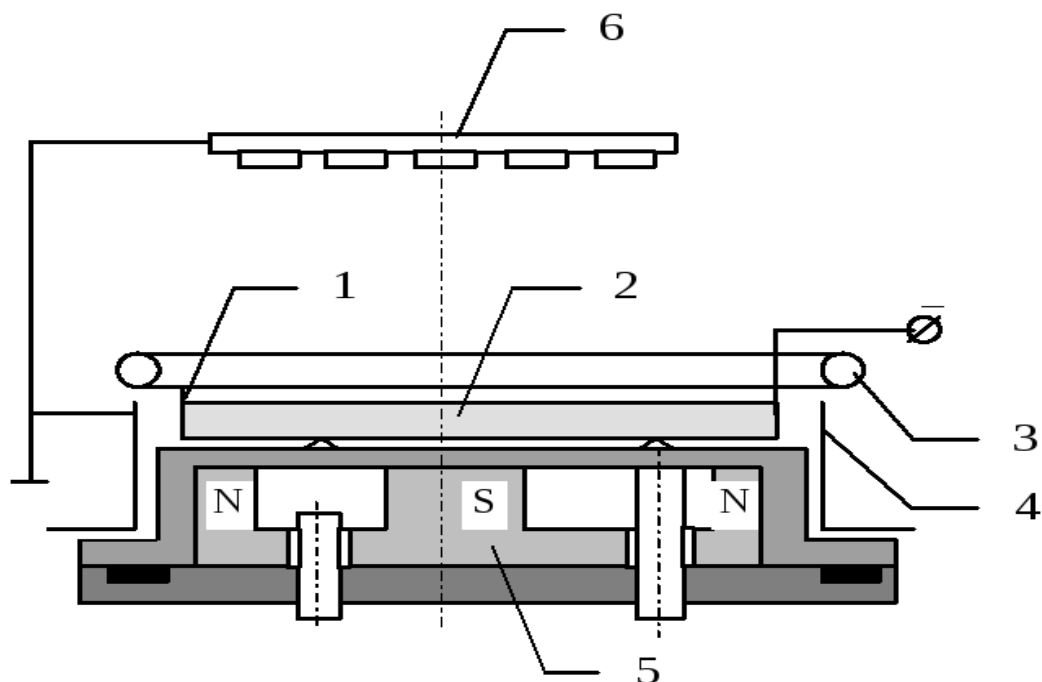


Рисунок 2.4 - Схема пристрою для розпилення матеріалів рідкої фази: 1 - тигель; 2 - розплавлена мішень; 3 анод; 4 - екран; 5 - магнітна система; 6 - тримач

Робочий об'єм відкачують, потім напускають аргон, і між тигель, який виконує роль мішені, і анодом прикладають напругу, поступово збільшуючи густину струму на мішені до такої величини, при якій починається інтенсивне розплавлення матеріалу в тиглі. При цьому плавиться спочатку зона, у якій локалізована плазма, потім - центральна частина мішені і, нарешті, крайова її область. При певній густині струму на мішені починається інтенсивне випаровування матеріалу з розплаву. При досягненні високої концентрації парів розпорошеного матеріалу над катодом почнеться процес саморозпилювання. В цьому випадку можна завершити напуск аргону, що істотно знижує забруднення плівки залишковими газами. Крім високої ефективності використання енергії, розпилювально-випаровувальна система дозволяє досягти високих швидкостей осадження.

Під час реактивного магнетронного розпилення вольфрамова мішень кріпилася на магнетроні, який знаходиться в вакуумній камері. Вакуумна камера відкачувалась до тиску $5 \cdot 10^{-3}$ Па, після чого через вентилі відбувалось

натікання газової суміші аргону і азоту в різних співвідношеннях (таблиця 2.1) та прикладається постійна напруга для утворення тліючого розряду.

Таблиця 2.1. Технологічні параметри напилення тонких плівок W_2N

	Концентрація аргону	Концентрація азоту
Зразок №1	$4 \cdot 10^{-3}$ Па	$8 \cdot 10^{-4}$ Па
Зразок №2	$4 \cdot 10^{-3}$ Па	$4 \cdot 10^{-4}$ Па
Зразок №3	$4 \cdot 10^{-3}$ Па	$2,66 \cdot 10^{-4}$ Па

Напилення тонких плівок нітриду вольфраму методом реактивного магнетронного розпилення проведено при кімнатній температурі на підкладки зі скла та ситалу. Потужність магнетрона становила 30 Вт. Час напилення становив 10 хв.

2.1.3. Чотирьохзондовий метод вимірювання поверхневого опору

Чотиризонний метод працює, контактуючи з чотирма рівномірно розташованими кінцевими зондами. Це відоме як чотирьохзондовий метод, схематично зображений на рис 2.5.

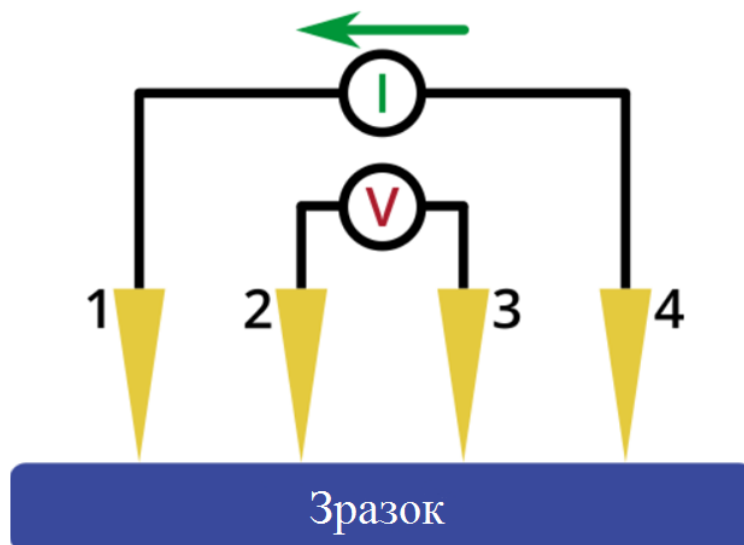


Рис. 2.5. Схема чотирьохзондового методу

Потік постійного струму застосовується між зовнішніми зондами (1 і 4), а падіння напруги вимірюється між внутрішніми двома зондами (2 і 3). Тоді опір поверхні може бути розрахована, використовуючи таке рівняння:

$$R_s = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{\Delta V}{I} = 4.53236 \frac{\Delta V}{I}, \quad (2.1)$$

де R_s – поверхневий опір, ΔV - це зміна напруги, виміряної між внутрішніми зондами, I - струм, що подається між зовнішніми зондами.

Зовнішній опір виражається одиницями Ω / кв або "Ом на квадрат".

Окрім фактора $\pi/\ln(2)$, часто потрібен коефіцієнт геометричної корекції. Поправочний коефіцієнт базується на величині і формі зразка, а також на позиціонуванні зондів, і відображає обмеження поточних шляхів через нього. Додаткову інформацію (включаючи таблиці корекційних коефіцієнтів та рівнянь) можна знайти в нашому теорії тесту. Проте слід зазначити, що найбільш точні вимірювання беруться з центру зразка.

Якщо товщина вимірюваного матеріалу відома, то для розрахунку його опору може використовуватися формула:

$$\rho = R_s \cdot d \quad (2.2)$$

де ρ - питомий опір, а d - товщина матеріалу.

2.1.4. Установка для вимірювання оптичних констант тонких плівок W_2N

Дослідження оптичних властивостей тонких плівок W_2N проводилося на основі аналізу їхніх спектрів пропускання і відбивання виміряних за допомогою спектрофотометра СФ-2000 з приставкою дзеркального і дифузного відбивання.

Спектрофотометр СФ-2000

Принцип дії спектрофотометра базується на вимірюванні відношення двох світлових потоків: світлового потоку, що пройшов через досліджуваний

зразок, і потоку, падаючого на досліджуваний зразок (або що пройшов через контрольний зразок).

У світловий потік від джерела випромінювання по черзі вводяться затвор для визначення темного сигналу, розташований всередині спектрофотометра, контрольний зразок і досліджуваний зразок.

Коефіцієнт пропускання досліджуваного зразка розраховується по формулі

$$T = (I - I_m) / (I_k - I_m), \quad (2.1)$$

де I - сигнал, пропорційний світловому потоку, що пройшов через досліджуваний зразок; I_k - сигнал, пропорційний світловому потоку, що пройшов через контрольний зразок; I_m - сигнал, пропорційний темновому струму приймача.

Оптична схема спектрофотометра приведена на рис. 2.6. Вона складається з оптичних схем двох каналів («У» і «В»), Кожний з каналів представляє собою поліхроматор, побудований на основі увігнутих дифракційних ґраток з корекцією аберації.

Світло від джерела ультрафіолетового випромінювання 1, потрапляючи на об'єктив 2, направляється ним на зразок 3 і потім проектується на вхідну щілину 4 каналу «У» спектрофотометра. Потім світловий пучок потрапляє на дифракційну ґратку 6, після чого дифраговане світло фокусується на поверхні багатоеlementного приймача 5.

Аналогічно, світло від джерела видимого випромінювання 11, потрапляючи на об'єктив 10, прямує на зразок 3, проектується на вхідну щілину 9 каналу «В» спектрофотометра. Потім світловий пучок прямує на дифракційну ґратку 7, після чого дифраговане світло фокусується на поверхні багатоеlementного приймача 8.

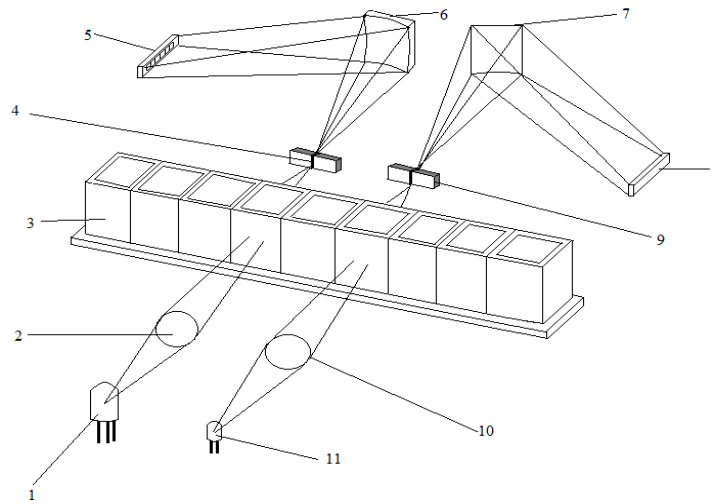


Рис. 2.6. Оптична схема спектрофотометра

Кожний з багатоелементних приймачів реєструє свій спектральний діапазон одночасно. Принцип роботи багатоелементного приймача полягає в перетворенні світлового сигналу в електричний, причому величина електричного сигналу прямо пропорційна як величині світлового сигналу, так і часу освітлення приймача (експозиції).

Конструктивно спектрофотометр виконаний у вигляді єдиного блоку, до складу якого входять:

- освітлювач з двома джерелами випромінювання. При роботі спектрофотометра освітлювач закритий захисним кожухом;
- автоматизоване кюветне відділення;
- поліхроматор з двома багатоелементними приймачами і двома дифракційними ґратками;
- електронні блоки і модулі, що забезпечують функціонування спектрофотометра.

Елементи оптичної системи закриті світлонепроникним кожухом, який закріплений гвинтами на підставці.

РОЗДІЛ 3. Обговорення результатів

3.1. Фізичні властивості тонких плівок W_2N

3.1.1. Оптичні константи та коефіцієнти тонких плівок W_2N

На рис. 3.1 наведені спектри пропускання тонких плівок W_2N , напилених на скляні підкладки методом реактивного магнетронного напилення при постійному струмі. Як видно з рисунка, тонкі плівки W_2N , напилені при великій концентрації азоту володіють високим пропусканням у області прозорості, а плівка, напилена при малій концентрації азоту володіє низьким пропусканням і розмитим краєм власного поглинання.

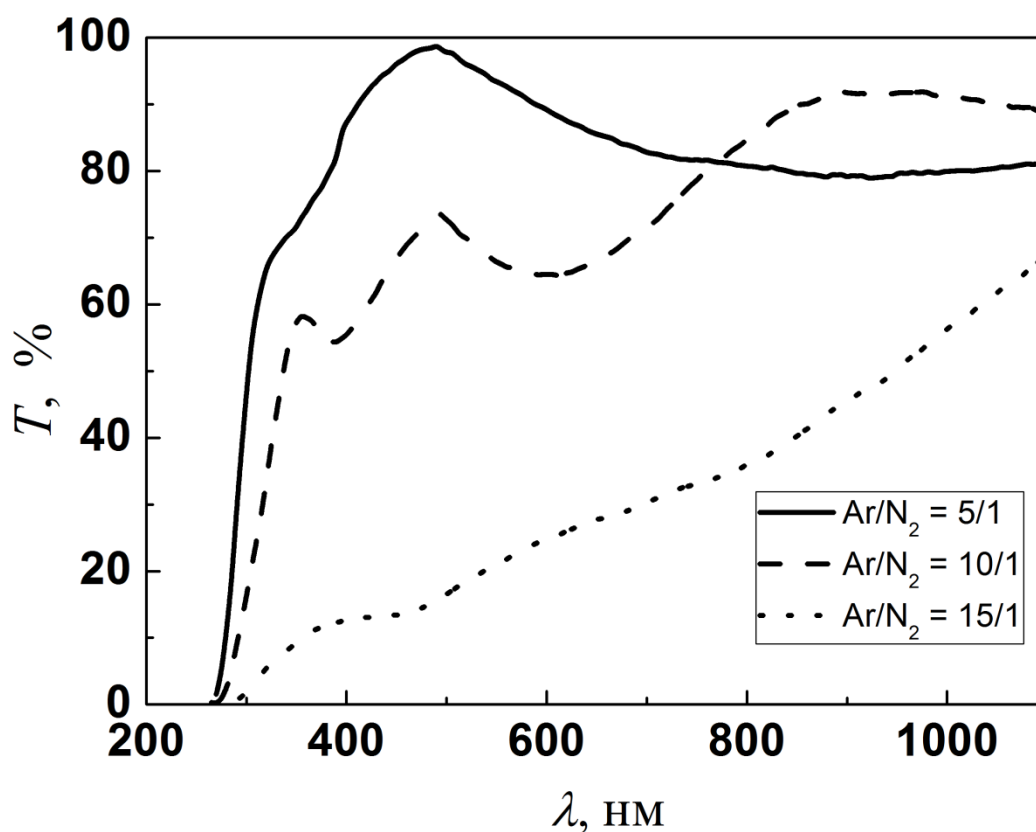


Рис. 3.1. Спектри пропускання тонких плівок W_2N

На спектрі пропускання для тонкої плівки W_2N (співвідношення тиску газів $Ar/N_2=10/1$) видно періодичні впадини та піки, які обумовлені інтерференційними явищами, які свідчить про хорошу якість поверхні тонкої плівки та її однорідність. Тому для аналізу оптичних властивостей було

використано конвертний метод. Даний метод можна застосовувати за умови слабого поглинання тонкою плівкою та прозорої підкладки, товщина якої набагато більша від товщини плівки. Ці вимоги задовольняються у даній роботі.

За допомогою даного методу можна визначити наступні параметри: товщина плівки d , показник заломлення $n(\lambda)$, коефіцієнт поглинання $\alpha(\lambda)$ та екстинції $k(\lambda)$.

Конвертні криві $T(\lambda)_{\max}$ та $T(\lambda)_{\min}$ є базовою частиною конвертного методу. Вони отримуються за допомогою параболічної екстраполяції експериментально визначених точок, що відповідають положенню інтерференційних максимумів та мінімумів (рис. 3.2).

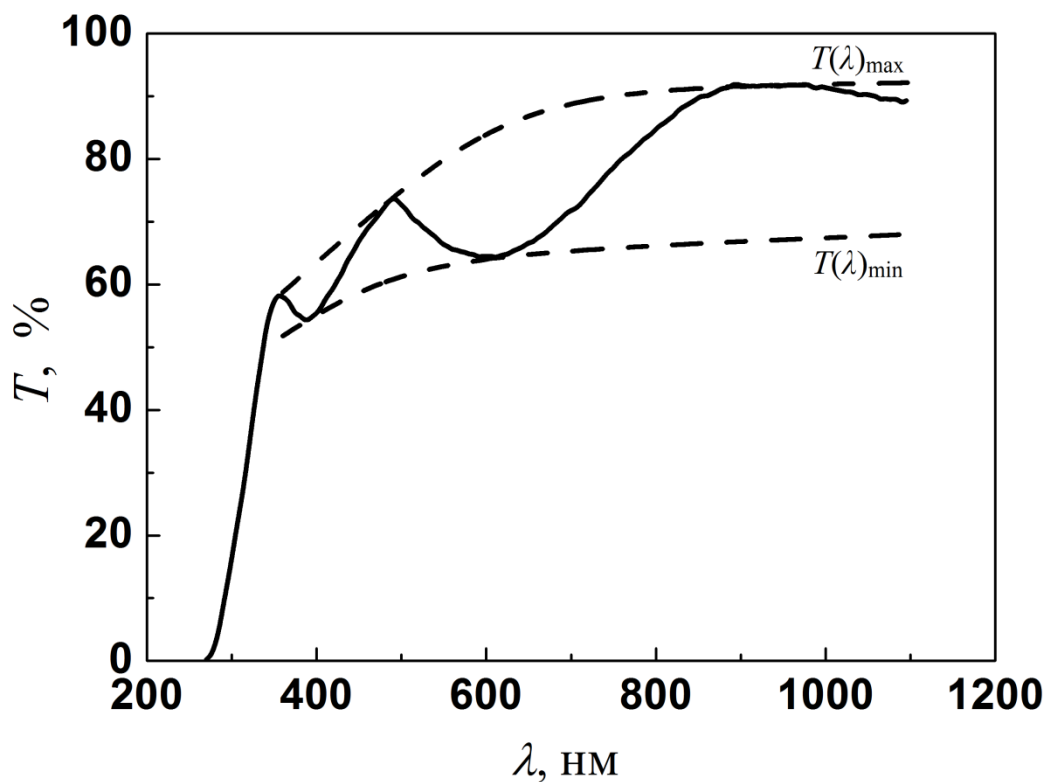


Рис. 3.2. Спектр пропускання тонкої плівки нітриду вольфраму з конвертними кривими для інтерференційних максимумів $T(\lambda)_{\max}$ та мінімумів $T(\lambda)_{\min}$.

За допомогою отриманих конвертних кривих можна визначити показник заломлення $n(\lambda)$ для тонкої плівки W_2N за допомогою наступного рівняння:

$$n(\lambda) = \left[\left(\frac{2n_s(T_M(\lambda) - T_m(\lambda))}{T_M(\lambda)T_m(\lambda)} + \frac{n_s^2 + 1}{2} \right) + \sqrt{\left(\frac{2n_s(T_M(\lambda) - T_m(\lambda))}{T_M(\lambda)T_m(\lambda)} + \frac{n_s^2 + 1}{2} \right)^2 - n_s^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.1)$$

де n_s – це показник заломлення скляної підкладки, що визначається за виразом:

$$n_s = \frac{1}{T_s} + \sqrt{\frac{1}{T_s^2} - 1} \quad (3.2)$$

де T_s – пропускання підкладки, що практично постійне в області прозорості.

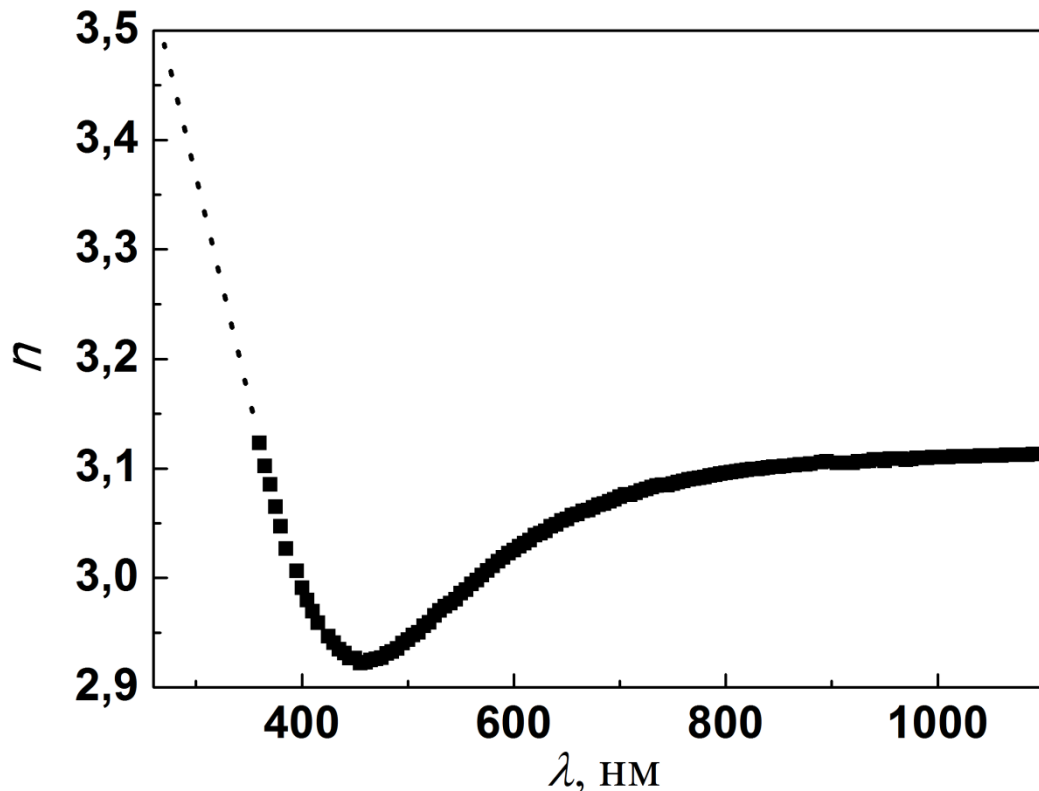


Рис. 3.3. Графік залежності показника заломлення $n(\lambda)$ для тонкої плівки W_2N . Суцільна лінія – значення $n(\lambda)$ розраховані з рівняння (3.1), штрихована лінія – екстраполяція отриманих даних

Як видно з рис. 3.3, значення показника заломлення $n(\lambda)$ для тонкої плівки W_2N , розраховане з рівняння (3.1), по мірі зменшення довжини хвилі спадає. Зростання значення показника заломлення при довжині хвилі $\lambda < 500$ нм обумовлене зменшенням пропускання біля краю власного поглинання тонких плівок. Так як формулу (3.1) не можна застосовувати за межами зони інтерференції, то для визначення показника заломлення в області власного поглинання для плівки W_2N була застосована екстраполяція розрахованих значень $n(\lambda)$ (штрихова лінія на рис. 3.3).

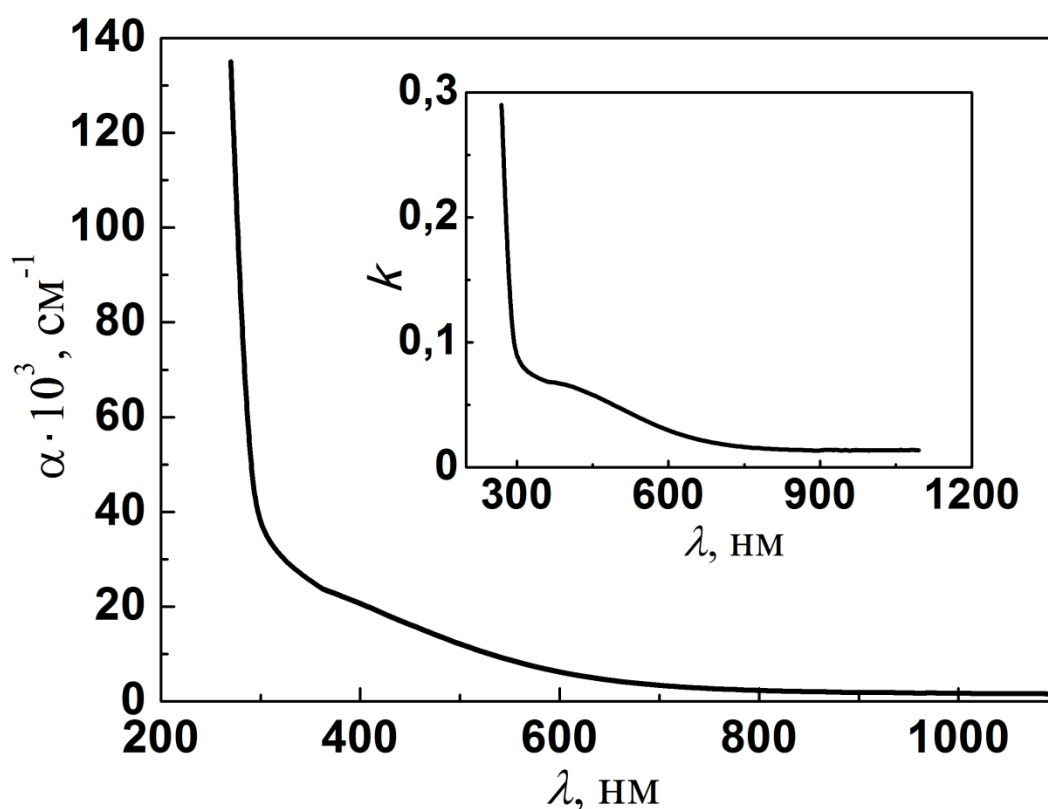


Рис. 3.4 Графік залежності коефіцієнта поглинання $\alpha(\lambda)$ для плівки W_2N . На вставці – графік залежності коефіцієнта екстинції $k(\lambda)$ для тонкої плівки W_2N

Відповідно до конвертного методу, коефіцієнт поглинання $\alpha(\lambda)$ для тонких плівок може бути розрахований за допомогою рівняння:

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(n(\lambda)-1)(n(\lambda)-n_s) \left[\left(\frac{T_M(\lambda)}{T_m(\lambda)} \right)^{\frac{1}{2}} + 1 \right]}{(n(\lambda)+1)(n(\lambda)+n_s) \left[\left(\frac{T_M(\lambda)}{T_m(\lambda)} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right]} \right] \quad (3.3)$$

На рис. 3.4 зображено коефіцієнт поглинання $\alpha(\lambda)$ як функцію від довжини хвилі. З рисунка можна бачити різке збільшення коефіцієнта поглинання в короткохвильовій області поблизу краю власного поглинання, а також плавне зменшення значення коефіцієнта поглинання при збільшенні довжини хвилі ($\lambda > 400$ нм).

Конвертний метод можна застосовувати лише у межах області прозорості тонкої плівки. Тоді як в області власного поглинання виконуються наступні умови: сильне поглинання в тонких плівках W_2N , повністю прозора підкладка та $n^2 \gg k^2$. Таким чином показник поглинання $\alpha(\lambda)$ в області власного поглинання тонких плівок W_2N може бути визначеним з наступного виразу:

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R_1(\lambda))(1-R_2(\lambda))(1-R_{12}(\lambda))}{T(\lambda)} \right] \quad (3.4)$$

де T - пропускання. R_1 , R_2 , R_{12} - це коефіцієнти відбивання від границь:

повітря - плівка, плівка - підкладка, підкладка - повітря. $R_1 = \left(\frac{n(\lambda)-1}{n(\lambda)+1} \right)^2$,

$$R_{12} = \left(\frac{n_s - n(\lambda)}{n_s + n(\lambda)} \right)^2, \quad R_2 = \left(\frac{1 - n_s}{1 + n_s} \right)^2 \quad [6].$$

На вставці до рисунка 3.4 представлено коефіцієнт екстинції, який

$$k(\lambda) = \frac{\lambda \alpha(\lambda)}{4\pi}.$$

розрахований за допомогою рівняння

Як видно з рисунка, коефіцієнт екстинції теж різко зростає поблизу області краю власного поглинання досліджуваних плівок.

3.1.2. Визначення ширини забороненої зони для тонких плівок W_2N

Для оцінки ширини забороненої зони для тонких плівок W_2N , коефіцієнти пропускання яких не володіють інтерференційними ефектами (див. рис. 3.1) була використана методика, де використовуються незалежні вимірювання коефіцієнтів відбивання і пропускання. Для досліджуваних тонких плівок W_2N коефіцієнти відбивання були узяті з літературних джерел [1].

При виконанні умови $n^2 \gg k^2$ коефіцієнт пропускання для кожного досліджуваного зразка з відповідною товщиною d (за відсутності інтерференції), можна виразити формулою [1]:

$$T = \frac{(1-R)^2 [1 + (\lambda \alpha / 4\pi n)^2]}{e^{\alpha d} - R^2 e^{-\alpha d}} \quad (3.4)$$

Оскільки $n^2 \gg k^2$, тобто $(\alpha \lambda / 4\pi n) < 1$, то в області зміни прозорості від $(1-R)/(1+R)$ до 10% коефіцієнт поглинання можна обчислювати за формулою:

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (3.5)$$

при цьому

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2} \right] \quad (3.6)$$

Формула (3.6) справедлива в разі нехтування інтерференційними явищами на межі поділу плівка-підкладка. Це явище обумовлено відсутністю чітко вираженої інтерференційної картини в спектрах пропускання.

Встановлено, що коефіцієнт поглинання для тонких плівок W_2N в області власного поглинання добре описується такою залежністю (рис. 3.5):

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (3.7)$$

де A - деякий коефіцієнт, значення якого залежить від ефективних мас носіїв заряду.

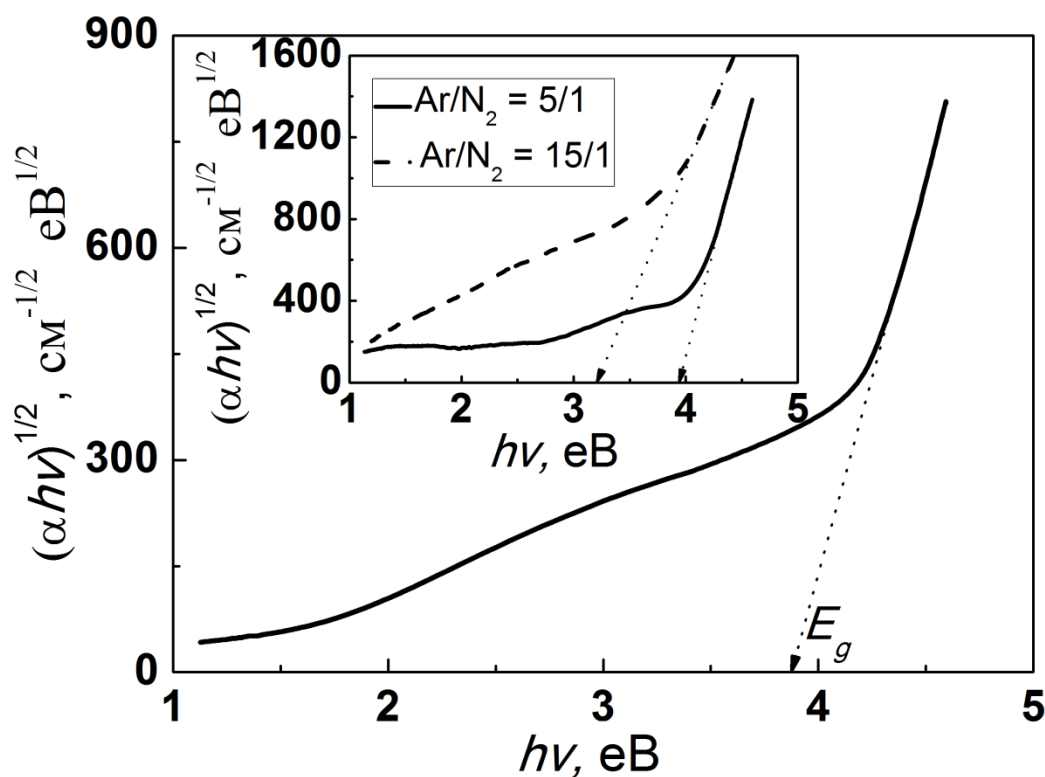


Рис. 3.3. Графік залежності $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ для тонких плівок W_2N

Залежність $\alpha(h\nu)$ свідчить про те, що матеріал тонкої плівки W_2N , напленої методом реактивного магнетронного розпилення при постійній напрузі, є непрямоzonним напівпровідником. Визначено оптичну ширину забороненої зони тонких плівок W_2N шляхом екстраполяції лінійної ділянки кривої $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ до перетину з віссю енергії $h\nu$: $E_{g1} = 3,95$ eV при $Ar/N_2=5/1$, $E_{g2} = 3,8$ eV при $Ar/N_2=10/1$, $E_{g3} = 3,2$ eV при $Ar/N_2=15/1$.

ВИСНОВКИ

1. Проведено напылення тонких плівок W_2N методом реактивного магнетронного напылення на підкладки зі скла і ситалу в універсальній вакуумній установці Leybold – Heraeus L560.

2. За допомогою спектрофотометра СФ2000 поміряно спектри пропускання тонких плівок W_2N .

3. Визначено оптичні константи тонких плівок W_2N (показник заломлення $n(\lambda)$, коефіцієнт поглинання $\alpha(\lambda)$, коефіцієнт екстинкції $k(\lambda)$) за допомогою конв'єртного методу.

4. Визначено ширину забороненої зони тонких плівок W_2N , яка складає:
 $E_{g1} = 3,95$ еВ при $Ar/N_2=5/1$, $E_{g2} = 3,8$ еВ при $Ar/N_2=10/1$, $E_{g3} = 3,2$ еВ при $Ar/N_2=15/1$.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Kraatz P. Optical and electrical properties of transition metal nitride films produced by reactive cathodic arc deposition and reactive sputtering / P. Kraatz, F. R. Nakatsukasa, J. W. Stephenson // *Optical Thin Films III: New Developments*. – International Society for Optics and Photonics., -1990.-Vol.1323- P.51-63.
2. Anwar S. Thermal stability studies of tungsten nitride thin films / S. Anwar, S. Anwar // *Surface Engineering* , - 2016 - Vol.33- №. 4. – С. 276-281.
3. Suetin D. V. Electronic structure of cubic tungsten subnitride W_2N in comparison to hexagonal and cubic tungsten mononitrides WN / D.V.Suetin, I.R.Shein, A. L.Ivanovskii // *Journal of Structural Chemistry*. – 2010. – Т. 51. – №. 2. – С. 199-203.
4. Zhou S. Structural and electrical properties of Ti-W-N thin films deposited by reactive RF sputtering / S. Zhou, W. Liu , H.Liu, C.Cai // *Physics Procedia*. – 2011. – Т. 18. – С. 66-72.
5. Mohamed S. H. Thermal stability of tungsten nitride films deposited by reactive magnetron sputtering/ S. H. Mohamed // *Surface and Coatings Technology*. – 2008. – Т. 202. – №. 10. – С. 2169-2175.
6. Becker J. S. Diffusion barrier properties of tungsten nitride films grown by atomic layer deposition from bis (tert-butylimido) bis (dimethylamido) tungsten and ammonia / J. S.Becker, R. G.Gordon // *Applied Physics Letters*. – 2003. – Т. 82. – №. 14. – С. 2239-2241.

7. Kim J. B. A controlled growth of W_Nx and WCx thin films prepared by atomic layer deposition / J. Kim, B. Jang, B. Lee, H. J. Han, W. S. Lee, D. J. Hong, S. H. Kim // *Materials Letters*. – 2016. – T. 168. – C. 218-222.
8. Zhao H. Structure and mechanical properties of reactive sputtered WCN films / H. Zhao., Z. Ni // *Surface Engineering*. – 2016. – T. 32. – №. 4. – C. 307-313.
9. Gorščak, Đ. Comparison of mechanical properties of various PVD hard coatings for forming tools / Đ. Gorščak, P. Panjan, , M. Čekada, L. Čurković, // *Surface engineering*. – 2007. – T. 23. – №. 3. – C. 177-182.
10. Anwar S. Multilayer composite ceramic-metal thin film: Structural and mechanical properties / S. Anwar, S. Anwar // *Surfaces and Interfaces*. – 2018. – T. 10. – C. 110-116.
11. Jeon S. Direct synthesis of $W_{18}O_{49}$ nanorods from W_2N film by thermal annealing / S. Jeon, K. Yong // *Nanotechnology*. – 2007. – T. 18. – №. 24. – C. 245602.
12. Du K. A revisit to W_{2n} -theory of super-parabolic backward stochastic partial differential equations in R^d / K. Du, Q. Meng // *Stochastic Processes and their Applications*. – 2010. – T. 120. – №. 10. – C. 1996-2015.
13. Li R. Microstructure, mechanical and tribological properties of CrN/W_2N multilayer films deposited by DC magnetron sputtering / R. Li // *Surface and Coatings Technology*. – 2009. – T. 204. – №. 4. – C. 470-476.
14. Sun S. Synthesis mechanism and sintering behavior of tungsten carbide powder produced by a novel solid state reaction of W_2N / S. K. Sun, , Y. M. Kan, , D. W. Ni, J. Zou // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2012. – T. 35. – C. 202-206.
15. Yao Z. W. Investigation of NO dissociation and reduction by H_2 on nanosized W_2N surface with transient-response techniques / Z. W. Yao, H. Dong // *Applied Surface Science*. – 2008. – T. 255. – №. 5. – C. 2259-2264.
16. Upadhyay R. K. Surface modification by multilayered W/W_2N coating / R. K. Upadhyay, L. A. Kumaraswamidhas // *Surface Engineering*. – 2014. – T. 30. – №. 7. – C. 475-482.

17. Ju H. The improvement of oxidation resistance, mechanical and tribological properties of W₂N films by doping silicon/ H.Ju, S. He, L.Yu, I.Asempah, J. Xu//Surface and Coatings Technology. – 2017. – Т. 317. – С. 158-165.
18. Chang C. Characteristics of TiN/W₂N multilayers prepared using magnetron sputter deposition with dc and pulsed dc powers / C. L. Chang, T. H.Chiou, P. H Chen, W. C.Chen, C. T.Ho, W. Y.Wu //Surface and Coatings Technology. – 2016. – Т. 303. – С. 25-31.

ДОДАТОК А

Техніка безпеки та охорона навколишнього середовища

1. Робота із електровимірювальними приладами та з високою напругою

Розміщення та монтаж стаціонарних електровимірювальних приладів, які повинні здійснюватись відповідно до даних правил:

1. Для того щоб забезпечити безпеку працюючих у відповідності з вимогами і правилами встановлення електроустановок повинні бути заземлюючі пристрої, до яких потрібно надійно підключити металеві частини електроустановок та корпуси електрообладнання, які внаслідок пошкодження ізоляції бути під напругою. Заземлення необхідне:

- 1) при напрузі 500В, вище змінного та постійного струму у всіх випадках,
- 2) при напрузі 36В та вище змінного струму і 100В постійного в приміщеннях з підвищеною небезпекою,
- 3) при будь яких напругах змінного та постійного струму в вибухонебезпечних приміщеннях.

2. Магнітні пускачі, вимикачі, регулюючі пристрої і т. п. повинні мати надпис і маркування, які вказують до якого з пристроїв відноситься.

3. На приводах комутаційних апаратів, обов'язково повинні бути вказані положення “включено та виключено”.

4. В лабораторії повинні бути засоби вогнегасіння – шерстяна ковдра або брезент, вогнегасник та ящик з піском.
5. Електричний провід зобов'язаний мати якісну ізоляцію.
6. Після закінчення робіт потрібно відключити електроенергію, охайно прибрати робоче місце, перевірити водопровідні крани та виключити рубильник.

2. Пожежна безпека

Існує багато причин які ведуть до виникнення пожеж та аварійних ситуацій на виробництві. Найчастіше це є наслідком неправильної експлуатації електрообладнання.

Основні протипожежні заходи:

Забезпечення евакуації людей в потрібний час.

Виробничі корпуси потрібно проектувати так, щоб в разі небезпеки можна було своєчасно залишити приміщення. Вони зобов'язані також мати протипожежні перегородки, які перешкоджають поширенню вогню із однієї частини будинку в іншу.

Для гасіння пожеж повинні використовувати такі речовини: повітряно-механічна іхімічнапіна, водні розчини солей, негорючіта інертнігази, водяна пара. При ліквідації невеликоїпожежі використовують азбестові килимки,сухий пісок та інший наявний протипожежний інвентар.

Гасіння електроустановок ті, які знаходяться під напругою, проводиться із допомогою сухих вогнегасник порошків.

3. Основні заходи при роботі з хімічними речовинами

Серед речовин, які застосовуються при промивці підкладок та підготовці мішеней для електронно – променевого випаровування та

магнетронного розпилення часто використовуються отруйні та небезпечні хімікати. Тому потрібно дотримуватися правил при роботі із хімічними речовинами:

При роботі з кислотою та лугом потрібно одягти спецодяг, гумові рукавиці і захисні окуляри. Поряд обов'язково повинна знаходитись посудина із нейтралізуючою речовиною.

Заборонено використовувати реактиви, які не мають етикеток із чітким написом.

Не допускати розливу речовин, які дуже легко загораються. Речовину, яка розлилася негайно зібрати.

При процесах, які супроводжуються виділенням різних токсичних газів, а також при роботі з Hg, S, Te, Se, потрібно працювати в окремій кімнаті з витяжною шафою.