



(51) МПК  
*C23C 14/18* (2006.01)  
*C23C 14/24* (2006.01)  
*C23C 14/58* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2015112415/02, 06.04.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
 06.04.2015

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 06.04.2015

(45) Опубликовано: 27.09.2016 Бюл. № 27

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: Мягков В.Г. и др. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез и твердофазные реакции в двухслойных тонких пленках, Журнал технической физики, 1998, т.68, N 10, с. 58-62. US 20030206819 A, 06.11.2003. US 6672502 B1, 06.01.2004. US 7867633 B2, 11.01.2011. RU 2285743 C1, 20.10.2006.

Адрес для переписки:

656049, г. Барнаул, пр. Ленина, 61, ФГБОУ ВО "Алтайский государственный университет", отдел охраны интеллектуальной собственности

(72) Автор(ы):

Плотников Владимир Александрович (RU),  
 Макаров Сергей Викторович (RU),  
 Макрушина Анна Николаевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Алтайский государственный университет" (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МОНОФАЗНОЙ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ТОНКОЙ ПЛЕНКИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области физики наноразмерных структур, а именно способу получения тонких металлических пленок, в частности, системы Ni-Al. На стеклянную подложку в вакууме при остаточном давлении не ниже  $10^{-5}$  Торр наносят не менее шести металлических слоев толщиной 30-60 нм в последовательности Ni/Al/Ni/Al/Ni/Al и осуществляют химическую реакцию между слоями путем нагрева многослойной тонкопленочной

металлической системы от комнатной температуры до  $600^{\circ}\text{C}$  с умеренной скоростью 1 град/с для осуществления объемного синтеза. Процесс синтеза происходит во всем объеме многослойной пленки без формирования волны синтеза. После проведения нагрева до  $600^{\circ}\text{C}$  на рентгенограмме наблюдают рефлексы интерметаллической фазы алюминида никеля, что свидетельствует о монофазности тонкой интерметаллической пленки. 4 пр., 4 табл., 5 ил.

RU 2 598 723 C1

RU 2 598 723 C1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

*C23C 14/18* (2006.01)*C23C 14/24* (2006.01)*C23C 14/58* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2015112415/02, 06.04.2015**(24) Effective date for property rights:  
**06.04.2015**

Priority:

(22) Date of filing: **06.04.2015**(45) Date of publication: **27.09.2016** Bull. № 27

Mail address:

**656049, g. Barnaul, pr. Lenina, 61, FGBOU VO  
"Altajskij gosudarstvennyj universitet", otdel  
okhrany intellektualnoj sobstvennosti**

(72) Inventor(s):

**Plotnikov Vladimir Aleksandrovich (RU),  
Makarov Sergej Viktorovich (RU),  
Makrushina Anna Nikolaevna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe  
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego  
obrazovaniya "Altajskij gosudarstvennyj  
universitet" (RU)**

**(54) METHOD OF PRODUCING MONOPHASE INTERMETALLIC THIN FILM**

(57) Abstract:

FIELD: physics.

SUBSTANCE: invention relates to physics of nanosized structures, namely to a method of producing thin metal films, particularly, of system Ni-Al. On the glass substrate in vacuum at residual pressure not lower than  $10^{-5}$  Torr is applied at least six metal layers with thickness of 30-60 nm in a sequence of Ni/Al/Ni/Al/Ni/Al and chemical reaction between layers of multi-layer thin-film metal system by means of heating from room

temperature to 600 °C with moderate rate of 1 deg/s for implementation of volumetric synthesis. Synthesis process takes place in the entire volume of the multilayer film without formation of wave synthesis. After heating to 600 °C on the x-ray image is observed reflexes of the intermetallic phase of nickel Aluminide that testifies to monophasy of thin intermetallic films.

EFFECT: disclosed is a method of producing thin metal films.

1 cl, 4 ex, 4 tbl, 5 dwg

Изобретение относится к области физики низкоразмерных структур, а именно способу получения тонких металлических пленок, формированию наноразмерной тонкопленочной структуры, и может быть использовано в различных высокотехнологичных областях промышленности и науки при создании новых

5 материалов.

Известна воспламеняющаяся гетерогенная слоистая структура для осуществления экзотермической химической реакции в виде расширяющегося волнового фронта и способ получения наноструктурных многослойных пленок (патент США №5538795, 1996), включающий: выбор первого и второго экзотермического материала,

10 попеременного составления их в единое целое, где каждый материал имеет толщину в диапазоне 0,002-1,0 мкм. Данная слоистая система обеспечивает экзотермическую реакцию, распространяющуюся со скоростью в диапазоне 0,2-100 метров в секунду в зависимости от пропорций слоев, в результате синтезируется слой интерметаллического соединения, имеющий толщину в диапазоне 0,0003-0,018 мкм, расположенный между

15 слоями первого и второго материалов и повторяющийся с периодом  $D$  в диапазоне 0,005-2,0 мкм.

Способ не позволяет получить монофазный тонкопленочный продукт, т.к. в многослойной системе формируется при прохождении волны синтеза тонкий интерметаллический слой, расположенный между слоями остаточных

20 непрореагировавших слоев исходного металла. Очевидно, это обусловлено нарушением стехиометрии интерметаллического соединения, так как толщина слоев, как первого металла, так и второго - одинакова и лежит в диапазоне 0,002-1,0 мкм, а также нарушением энергетического баланса реакции в связи с потерями на теплоотвод.

Известен «Способ синтеза сверхпроводящего интерметаллического соединения в пленках» (Патент РФ №2285743, заявка №2005104854/02 от 22.02.2005 г., Бюл. 29 от 20.10.06).

Способ включает совместное ионно-плазменное распыление мишеней исходных металлов с осаждением на подложку в виде пленочного несверхпроводящего покрытия из твердого раствора металлов. На пленочное покрытие воздействуют потоком

30 ионизирующих частиц при перемещении потока и/или покрытия относительно друг друга со скоростью и энергией, достаточной для инициирования реакции интерметаллизации и диссипации на заданной глубине от поверхности покрытия и обеспечивающей формирование многоуровневой сверхпроводящей схемы внутри пленочного несверхпроводящего покрытия. Способ позволяет осуществить синтез

35 сверхпроводящего интерметаллического соединения в пленках и обеспечить формирование многоуровневой сверхпроводящей схемы внутри несверхпроводящего пленочного покрытия.

Данный способ не позволяет получить состав твердого раствора нужной стехиометрии (интерметаллическое соединение  $Nb_3Sn$ ), в ходе облучения на заданную

40 глубину будет синтезироваться данное соединение и останется одна из металлических компонент. Формируется двухфазная структура из сверхпроводящей и несверхпроводящей фаз, что не позволяет сформировать сверхпроводящий монофазный слой на заданной глубине пленки.

Известен способ реализации самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и твердофазных реакций в двухслойных тонких пленках Al/Ni, Al/Fe, Al/Co (Мягков В.Г. и др. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез и твердофазные реакции в двухслойных тонких пленках // ЖТФ, 1998, т. 68, №10, с. 58-62), взятый за прототип. В этом способе волна синтеза реализуется при интенсивном

нагреве до температуры инициирования реакции, которая на 300-350 градусов ниже, чем в макрообъемных порошковых экзотермических системах. Как правило, степень превращения исходных пленочных компонент составляет 0,6-0,8, лишь для системы Ni-Al достигнута степень превращения, равная 1, но при тщательном соблюдении стехиометрии  $Ni_2Al_3$ , однако в этом случае наблюдается небольшое количество фазы NiAl. Таким образом, в двухслойных системах практически невозможно избежать многофазного структурного состояния по окончанию синтеза в связи со сложностью поддержания стехиометрического соотношения элементов в металлических слоях. Кроме того, процесс синтеза носит неуправляемый характер именно из-за самоподдерживающегося характера волнового процесса, который определяется внутренними параметрами системы. Для инициирования, а в ряде случаев и поддержания волны реакции, требуется интенсивный внешний источник энергии, компенсирующий потери энергии в результате теплоотвода.

Задача изобретения - получение монофазной интерметаллической тонкой пленки для создания наноструктурных материалов на основе интерметаллических соединений в тонкопленочном состоянии.

Сущность изобретения

Способ получения монофазной интерметаллической тонкой пленки с наноразмерной структурой на стеклянной подложке, включающий конденсацию в вакууме металлических слоев для системы Ni-Al на подложку и проведение химической реакции между упомянутыми слоями, отличающийся тем, что на стеклянную подложку конденсацией в вакууме при остаточном давлении не ниже  $10^{-5}$  Торр наносят не менее шести металлических слоев в последовательности Ni/Al/Ni/Al/Ni/Al для системы Ni-Al с толщиной каждого слоя 30-60 нм, а химическую реакцию между слоями осуществляют с помощью релаксационного отжига путем нагрева в вакууме от комнатной температуры до  $600^{\circ}C$  со скоростью 1 град/с для обеспечения объемного синтеза.

Осуществление изобретения

Способ получения монофазных интерметаллических тонких пленок осуществляется следующим образом:

1. выбор бинарной металлической системы для синтезирования интерметаллических соединений;
2. нанесение на подложку из силикатного стекла в вакууме при остаточном давлении не ниже  $10^{-5}$  Торр не менее 6 металлических слоев в последовательности Ni/Al/Ni/Al/Ni/Al для системы Ni-Al;
3. нагрев мультислойной системы в вакууме до температуры не ниже температуры инициирования химической реакции между слоями, т.е. последующего релаксационного отжига в вакууме путем нагрева со скоростью 1 град/с пленок от комнатной температуры до  $600^{\circ}C$ .

Выполнение перечисленных операций позволяет избегать негативных процессов, сопровождающих получение монофазных интерметаллических тонких пленок, таких как:

1. испарение готового интерметаллического соединения, сопровождающееся разложением соединения, что приводит к существенному изменению стехиометрии и конденсации паров в виде другого соединения данной двойной системы и конденсации исходных металлических компонент;
2. при синтезе интерметаллической пленки из двухслойной наблюдаются непрореагировавшие компоненты в связи с нарушением стехиометрии между слоями

металлов.

В то же время при нанесении мультислоев на подложку (в связи с тем, что флуктуации состава возможны как в ту, так и другую сторону) в среднем стехиометрия интерметаллического соединения выдерживается точнее. Нагрев конденсированной системы металлических мультислоев приводит к инициированию синтеза интерметаллического соединения заданной стехиометрии. Реакция протекает либо неуправляемо в виде волны синтеза, которая с большой скоростью пробегает по поверхности мультислойной системы, либо управляемо - в виде объемного островкового синтеза, когда синтез осуществляется в ходе контролируемого нагрева путем формирования в объеме пленки множества реакционных островков, конечным результатом процесса является коалесценция островков в сплошную нанокристаллическую тонкую интерметаллическую пленку. В системе, находящейся в неравновесных условиях, активируются аномальные диффузионные процессы между слоями, приводящие к синтезу интерметаллического соединения, то есть к формированию в некоторых макроскопических объемах стехиометрии соединения, определяемого диаграммой состояния данной системы.

#### Пример 1

Выбор металлической системы для получения многослойной тонкопленочной структуры, для осуществления синтеза интерметаллических соединений, обусловлен возможностью протекания в такой системе химических и экзотермических реакций, конечным продуктом которых являются интерметаллические соединения. Выбираем металлические бинарные системы, выбор определяется решаемой задачей. Рассмотрим диаграммы состояния двойных металлических систем алюминий-никель (Al-Ni), рис. 1.

Из анализа диаграммы состояния алюминий-никель (рис. 1) следует, что в этой системе возможны интерметаллические соединения  $Ni_3Al$ ,  $NiAl$ ,  $Ni_2Al_3$  и  $NiAl_3$ . Наиболее вероятными являются соединения  $Ni_3Al$  и  $NiAl$ , в ходе образования которых наблюдается большой экзотермический эффект.

#### Пример 2

Рассмотрим бинарные металлические пленки Ni/Al, полученные последовательной конденсацией из паровой фазы на стеклянные подложки пленок никеля и алюминия, толщиной каждого слоя примерно 30-60 нм. Затем пленки отжигают путем нагрева в вакууме с остаточным давлением  $10^{-3}$  Торр с умеренной скоростью 1 град/с от комнатной температуры до  $600^\circ C$ . Анализируем структурно-фазовое состояние бинарных пленок. На рис. 2 и рис. 3 приведены рентгенограммы для пленки Ni/Al. В исходном состоянии конденсат аморфизирован, о чем свидетельствует сильный диффузионный фон рентгеновского излучения в широком интервале углов.

После отжига и прохождения структурной релаксации рентгенограмма (рис. 3) содержит рефлексы интерметаллической фазы, но диффузионный фон по-прежнему высокий. Это может свидетельствовать о наличии остаточного (непрореагировавшего) металлического компонента

Характерно, что структурное состояние пленок, которые по интегральной рентгенограмме являются аморфными, при детальном анализе можно назвать рентгеноаморфными, подчеркивая тем самым формирование некоторого дальнего порядка и кластеров уже в процессе конденсации двухслойных пленок Ni/Al. Этот вывод следует из проведенного ниже (рис. 3) анализа рентгенограмм.

Уширение рефлексов аномально большое. Это свидетельствует о том, что структурное

состояние тонкопленочного конденсата после проведения отжига может быть охарактеризовано как наноструктурное. Действительно, как показано в табл. 1, размер зоны когерентного рассеяния составляет около 29,7 нм (размер зон когерентного рассеяния может характеризовать размер некоторого кристаллического кластера). То есть дальний порядок в расположении атомов фазы NiAl охватывает область размером 29,7 нм. Размер кластеров алюминия меньше (размер зоны когерентного рассеяния для алюминия составляет 13 нм). Расчет размера зон когерентного рассеяния  $D$  производился по стандартной методике по упрощенной формуле:

$$D = \frac{\lambda}{\beta \cos \Theta}, \text{ где}$$

$\lambda$  - длина волны рентгеновского излучения в нм,

$\beta$  - уширение рентгеновского рефлекса в радианах,

$\cos \Theta$  - угловое положение рентгеновского рефлекса.

О существовании остаточной металлической компоненты свидетельствует элементный состав бинарных пленок на рис. 4 и 5.

Из приведенных данных, табл. 2 и 3, следует, что в бинарных пленках сложно выдержать стехиометрическое соотношение элементов в конденсированных тонких металлических слоях, фазовыми составляющими тонкопленочного конденсата являются интерметаллическое соединение NiAl и чистый алюминий. То есть тонкопленочный конденсат после проведения отжига и осуществления структурной релаксации двухфазный.

#### Пример 3

Рассмотрим шестислойные металлические пленки систем Al-Ni-Ni/Al/Ni/Al/Ni/Al. Пленки получают последовательной конденсацией из паровой фазы, также как, в примере 2, на стеклянные подложки наносят пленки никеля и алюминия в последовательности Ni/Al/Ni/Al/Ni/Al для системы Ni - Al с последующим нагревом системы в вакууме до температуры инициирования химической реакции между слоями, т.е. последующего релаксационного отжига в вакууме путем нагрева со скоростью 1 град/с от комнатной температуры до 600°C. После конденсации в пленках осуществлен синтез в виде волнового процесса. Волна синтеза инициирована интенсивным подогревом пленок и подложки в вакууме. В табл. 4 представлены данные по структурно-фазовому состоянию пленок после осуществления синтеза.

Как показано в табл. 4, фазовый состав тонких пленок мультислойной системы Ni-Al представлен соединением Ni<sub>3</sub>Al, NiAl и непрореагировавшими соединениями Ni и Al. Все фазы представлены в виде наночастиц размером 8-12 нм. Особенностью структурного состояния тонкопленочной системы является высокий уровень напряжений. Относительное изменение межплоскостного расстояния  $\Delta d/d$  составило от  $3 \cdot 10^{-3}$  до  $7 \cdot 10^{-3}$ . В системе конечное структурное состояние представляет собой поликристаллический наноразмерный агрегат.

#### Пример 4

Для получения монофазных интерметаллических тонких пленок проводят последовательную конденсацию из паровой фазы на стеклянные подложки металлические слои Ni/Al/Ni/Al/Ni/Al системы Ni-Al, затем отжигают в вакууме с остаточным давлением не хуже  $10^{-5}$  Торр от комнатной температуры до 600°C с умеренной скоростью 1 град/с для осуществления объемного синтеза интерметаллических соединений. Процесс синтеза происходит во всем объеме многослойной пленки без формирования волны синтеза.

Таблица 1.

Тонкопленочная система	Фаза	Размер зоны когерентного рассеяния, нм	Относительная микродеформация $\Delta d/d$
Ni – Al	NiAl	29,7	$6,4 \cdot 10^{-3}$
	Al	13,0	$7,6 \cdot 10^{-3}$

Структурные параметры двухслойных тонкопленочных систем

Таблица 2.

Элемент	Wt %	At %
Ni	39,26	22,90
Al	60,74	77,10

Содержание элементов в исходном двухслойном тонкопленочном конденсате Ni/Al

Таблица 3.

Элемент	Wt %	At %
Ni	37,10	21,33
Al	62,9	78,67

Содержание элементов в двухслойном тонкопленочном конденсате Ni/Al после отжига

Таблица 4.

Образец	Обнаруженные фазы	% объема	Параметры решетки, А	Размеры ОКР, нм	$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$
Пленка Ni-Al	Ni	19	$a=3.4984$	12	6.0
	Al	57	$a=4.021$	12	3.0
	Ni <sub>3</sub> Al	22	$a=3.5435$	8	7.0
	NiAl	2	$a=2.8734$		

Фазовый состав и структура продуктов реакции в мультислойных тонкопленочных системах Ni – Al

#### Формула изобретения

Способ получения монофазной интерметаллической тонкой пленки системы Ni-Al с наноразмерной структурой на стеклянной подложке, включающий нанесение конденсацией в вакууме на стеклянную подложку металлических слоев и проведение химической реакции, отличающийся тем, что на стеклянную подложку в вакууме при остаточном давлении не ниже  $10^{-5}$  Торр наносят не менее шести металлических слоев в последовательности Ni/Al/Ni/Al/Ni/Al с толщиной каждого слоя 30-60 нм, а химическую реакцию между слоями осуществляют посредством релаксационного отжига при нагреве в вакууме от комнатной температуры до  $600^{\circ}\text{C}$  со скоростью 1 град/с с обеспечением объемного синтеза.

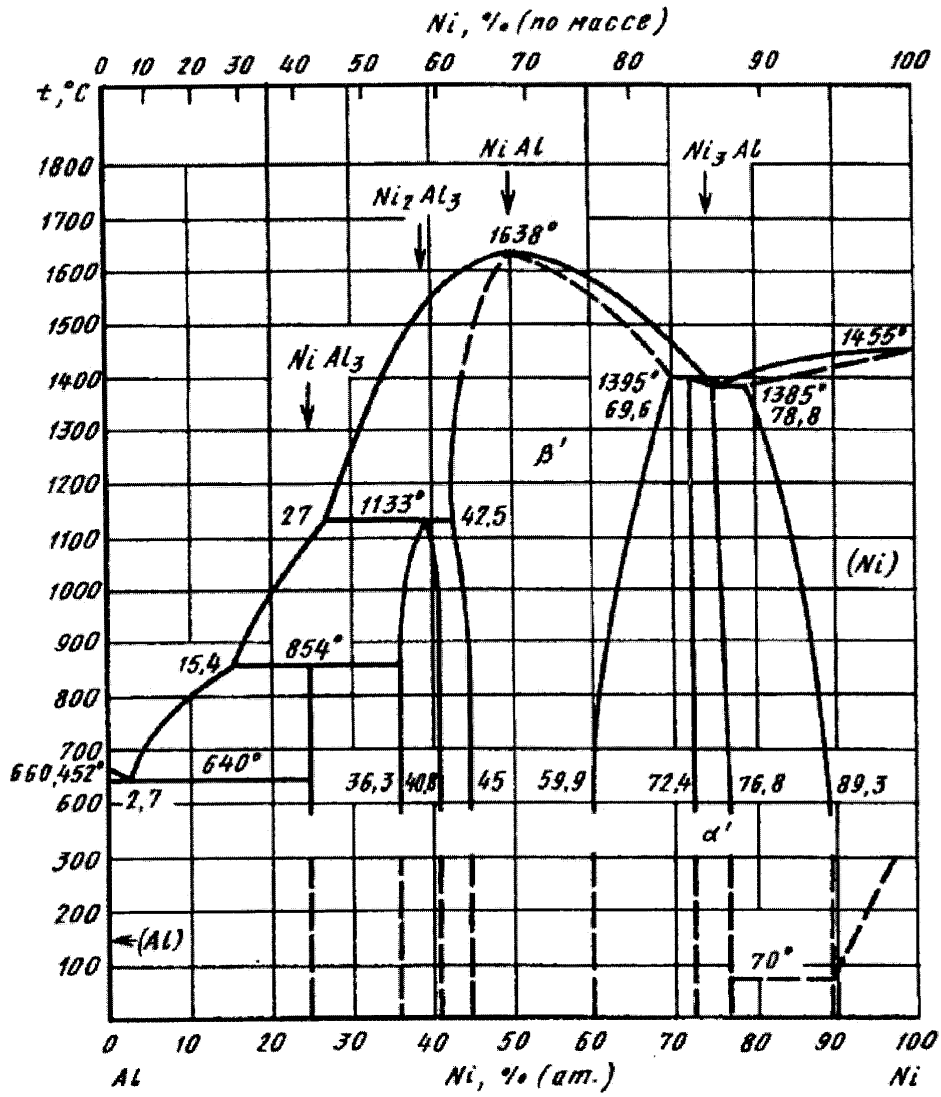


Рис. 1 Диаграммы состояния двойных металлических систем алюминий – никель (Al – Ni),



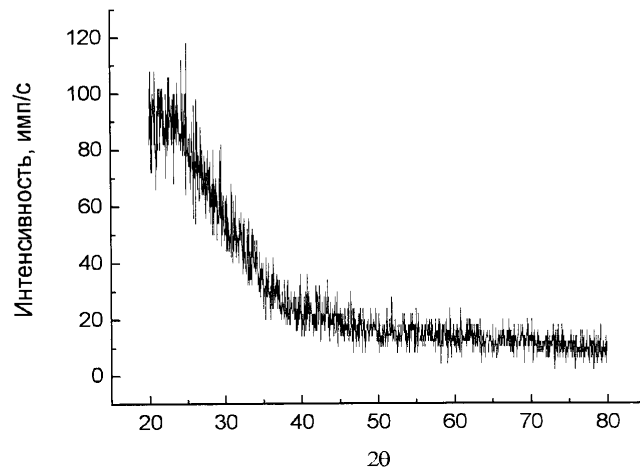


Рис. 2. Рентгенограмма двухслойной тонкопленочной системы Ni/Al. Исходное состояние – конденсация пленок никеля и алюминия на подложке. Структурное состояние тонкопленочной системы - аморфное.

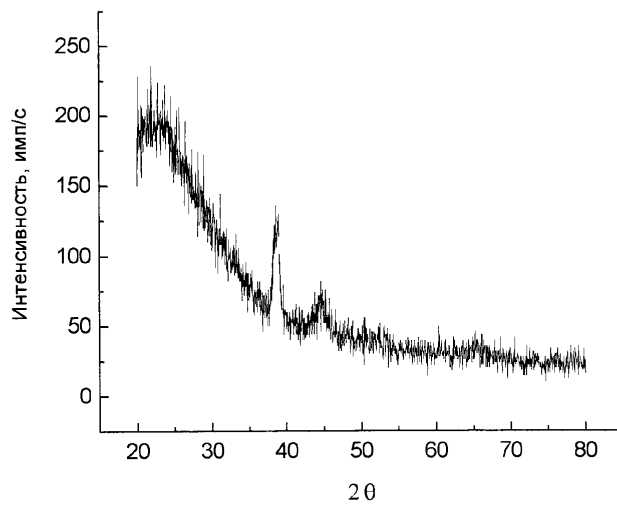


Рис. 3. Рентгенограмма двухслойной тонкопленочной системы Ni - Al. Исходное состояние – отжиг системы после конденсации пленок никеля и алюминия на подложке.

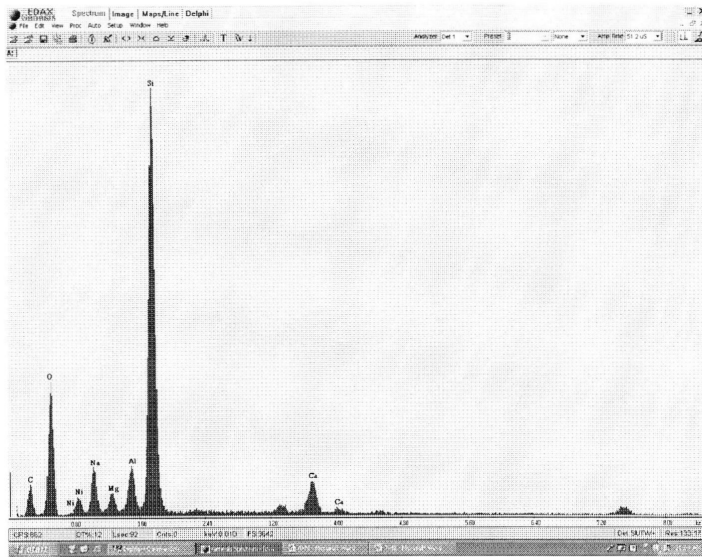


Рис. 4. Элементный состав исходной бинарной пленки Ni/Al.

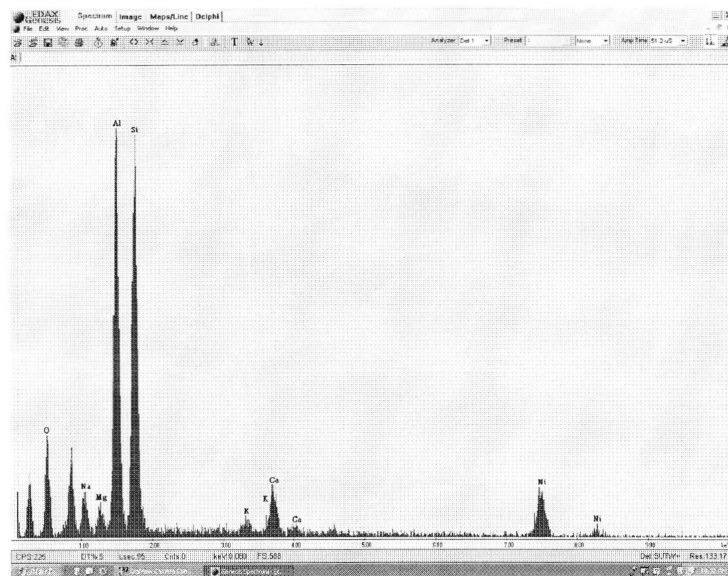


Рис. 5. Элементный состав отожженной бинарной пленки Ni/Al.