

بررسی اثر مقدار نیتروژن بر خصوصیات ساختاری و مورفولوژی سطح لایه‌های نازک نیتريد تنگستن^۱

سمیه عسگری^{۲*}، ژاله ابراهیمی نژاد^۳

تاریخ ارسال: ۱۳۹۶/۰۷/۲۳

تاریخ بازنگری: ۱۳۹۷/۰۶/۲۴

تاریخ تصویب: ۱۳۹۷/۱۱/۲۷

چکیده

لایه‌های نیتريد تنگستن با ساختاری بلوری به روش تبخیر شیمیایی و در غلظت‌های مختلفی از گاز نیتروژن در ترکیب گازی آرگون و نیتروژن تولید شد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که غلظت نیتروژن در گاز ترکیبی تأثیر بسزایی در ساختار، فازهای تشکیل شده، مورفولوژی سطح لایه‌ها و حتی اندازه دانه‌ها دارد. پراش اشعه ایکس، ساختار بلوری هگزاگونال WN را در نمونه‌های با غلظت کم نیتروژن ($N_2=10\%$ ، $N_2=30\%$ و $N_2=50\%$) نشان می‌دهد و لایه‌ها دارای مورفولوژی غیریکنواخت با سطوحی زیر هستند. در غلظت‌های بیشتر نیتروژن ($N_2=80\%$ و $N_2=100\%$) تغییر فاز رخ می‌دهد و دو ساختار بلوری مربعی WN و W_2N هگزاگونال مشاهده می‌شود. به نظر می‌رسد که غلظت نیتروژن در جهت رشد ترجیحی فازهای بلوری نیز تأثیر بسزایی دارد. لایه‌ها دارای سطوحی

^۱ شناسه دیجیتال (DOI): 10.22051/jap.2019.17614.1083

^۲ گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد تهران غرب (نویسنده مسئول)؛ sima198124@yahoo.com

^۳ فیزیک - دانشکده علوم پایه - دانشگاه آزاد تهران غرب

صاف و زبری کم می‌باشند. تصاویر میکروسکوپ پراش الکترونی ساختار ستونی برای غلظت‌های کم نیتروژن و ساختار چگال و غیر ستونی را برای غلظت‌های زیاد نیتروژن نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: لایه نازک، نیتريد تنگستن، فاز بلوری، مورفولوژی سطح.

۱. مقدمه

نیتريد تنگستن متعلق به گروه فلزات واسطه است، که دارای خواص منحصر به فردی از قبیل سختی شدید [۱]، رسانایی زیاد [۲]، نقطه ذوب بالا، پایداری شیمیایی فوق العاده [۳]، رسانایی حرارتی خوب [۴]، پایداری حرارتی زیاد [۵] و گاف انرژی نسبتاً کوچک (۲,۲ الکترون ولت) [۶] است. امروزه این ماده به دلیل کاربردهای خاص آن در لایه مانع عبور در وسایل میکروالکترونیکی [۷]، اتصالات شاتکی در گالیم زرنیک [۸]، کاتالیز کاتدی در سلول‌های سوختی [۹]، پوشش‌های اپتیکی در صنعت ساخت آینه‌های اشعه ایکس [۱۰]، دریچه‌های الکتروود در ترانزیستورهای اثر میدانی نیمه رسانا، اکسید فلزی [۱۱]، حسگرها [۱۲]، پوشش سخت برای محافظت ابزارهای برش [۱۳] و فوتوکاتالیز در تجزیه آب در برابر نور خورشید [۱۴] بسیار مطالعه شده است.

به طور کلی روش‌های مختلفی برای لایه‌نشانی لایه نازک نیتريد تنگستن وجود دارد که می‌توان به کندوپاش و اکسشی مگنترونی [۱۵] لایه‌نشانی به روش پالس لیزر [۱۶]، نیتريد کردن لایه‌های تنگستن [۱۷]، لایه‌نشانی به روش پرتویونی [۱۸]، قوس کاتدیک [۱۹]، پلاسمای کانونی [۲۰]، لایه‌نشانی لایه‌ای اتمی [۲۱]، لایه‌نشانی به روش تبخیر شیمیایی [۲۲]، تبخیر شیمیایی فلزات آلی [۲۳]، کاشت یونی [۲۴]، تبخیر شیمیایی پلاسما [۲۵] اشاره کرد.

فازهای مختلفی برای نیتريد تنگستن وجود دارد از قبیل W_2N با ساختار مربعی، WN با ساختار هگزاگونال و WN_2 با ساختار رومبهدرال. از آنجا که WN_2 بسیار ناپایدار است، ترکیب شناخته‌ای با این ترکیب استوکیومتری وجود ندارد [۲۶]. ساختار مربعی W_2N ، پایدارترین فاز محسوب می‌شود و در اکثر مطالعات مربوط به رشد لایه نازک نیتريد تنگستن مشاهده می‌شود [۲۷].

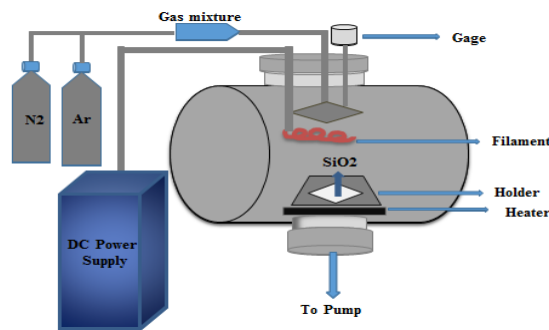
ساختار نیتريد تنگستن متشکل از اتم‌های تنگستن در ساختار مکعبی چهره‌پر (fcc) است. وقتی همه حفره‌های اکتاهدرال آن از اتم‌های نیتروژن پر شود، ساختار هگزاگونال WN شکل می‌گیرد و اگر نصف حفره‌ها از نیتروژن پر شود، ساختار W_2N پدید می‌آید [۲۸]. اصولاً لایه‌نشانی نیتريد تنگستن با معضل همراه است، زیرا ورود نیتروژن به ساختار تنگستن در فشار اتمسفر به لحاظ ترمودینامیکی نامطلوب است. هدف اصلی این مقاله ورود مقادیر مختلفی از نیتروژن درون

تنگستن است تا بهترین شرایط رشد لایه از لحاظ بلوری شدن و مسطح بودن لایه حاصل شود. اندازه و شکل ذرات تأثیر بسیار زیادی در نوع عملکرد و وسعت کارایی آن‌ها دارد. بنابراین، تلاش برای تولید نانوبلورها، بهینه‌سازی، کنترل شکل، اندازه و توزیع یکنواخت ذرات انجام گرفته است.

۲. روش کار

در ابتدا ویفرهای تک‌بلوری سیلیکون (۱۰۰) Si نوع P که به‌عنوان زیرلایه استفاده شده‌اند، ۱۵ دقیقه با استفاده از دستگاه آلتراسونیک به ترتیب در استون و اتانل تمیز شده‌اند. برای جلوگیری از تأثیر مقاومت زیرلایه سیلیکون در مقاومت لایه نازک نیتريد تنگستن، ویفرها به مدت نیم ساعت در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس در مجاورت گاز O_2 در کوره حرارت‌دهی شده‌اند تا لایه نازک اکسید سیلیکون (حدود ۱۰ نانومتر) تشکیل شود. برای به‌دست آوردن بهترین شرایط رشد لایه نیتريد تنگستن با استفاده از روش تبخیر شیمیایی، غلظت گاز نیتروژن در گاز مخلوط گازی نیتروژن+آرگون، از ۱۰ تا ۱۰۰ درصد تغییر داده شد. ملکول‌های گاز نیتروژن بر اثر مجاورت با فیلامان داغ تنگستن که دمای آن حدود (۱۵۰۰-۱۸۵۰ درجه سلسیوس) است به اتم‌های نیتروژن تجزیه می‌شود و رسوبات تنگستن (ذرات ریزی که به دلیل دمای بالای فیلامان از آن جدا می‌شوند) طی واکنشی با اتم‌های نیتروژن بر روی زیرلایه اکسید سیلیکون رسوب می‌کنند. این روش به دلیل سهولت استفاده شده است.

در شکل ۱، طرح‌واره‌ای از دستگاه لایه‌نشانی نشان داده شده است.



شکل ۱ طرح‌واره دستگاه لایه‌نشانی.

از یک منبع تغذیه DC برای تولید جریان الکتریکی و ولتاژ مورد نیاز برای حرارت دادن فیلامان تنگستن استفاده شده است. دمای زیرلایه توسط یک ترموکوپل که با پایه نگه‌دارنده زیرلایه در تماس است تا حدود ۶۰۰ درجه سلسیوس بالا برده می‌شود.

۵۰ / بررسی اثر مقدار نیتروژن بر خصوصیات ساختاری و مورفولوژی سطح لایه‌های نازک نیتريد تنگستن

گاز درون محفظه خلأ در ابتدا توسط پمپ مکانیکی تخلیه شد و وقتی فشار پایه در محفظه حدود 2×10^{-5} تور رسید، مخلوط گازی با نرخ ثابت ۵۰ SCCM توسط فلومتر به داخل محفظه خلأ هدایت شد تا فشار کل به مقدار 2×10^{-2} تور برسد. خلاصه‌ای از پارامترهای رشد برای لایه‌های نیتريد تنگستن در جدول ۱ داده شده است.

پس از ۵ دقیقه لایه‌نشانی با مخلوط‌های گازی متفاوت، لایه‌های نازک نیتريد تنگستن با ساختارهای بلوری متفاوت لایه‌نشانی شد.

برای بحث راجع به ساختار لایه‌های نازک ایجادشده، از دستگاه پراش اشعه X که با منبع Cu_{α} K در طول موج $\lambda = 0,15418$ نانومتر استفاده شد. برای بررسی اطلاعات توپوگرافی لایه‌های نازک از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) استفاده شد. به منظور تحلیل بیشتر از مورفولوژی سطح و یکنواختی و ضخامت لایه‌ها، از میکروسکوپ پراش الکترونی (SEM) استفاده شده و برای اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی آن از تکنیک پروب چهارنقطه‌ای استفاده شد.

جدول ۱ پارامترها و شرایط لایه‌نشانی.

فشار کاری	2×10^{-2} torr
فشار پایه	2×10^{-5} torr
دمای زیر لایه	۶۰۰ (درجه سلسیوس)
زمان لایه‌نشانی	۳۰۰ (ثانیه)
ولتاژ اعمالی به فیلامان	۱۱ (ولت)
جریان اعمالی به فیلامان	۵ (آمپر)
فاصله فیلامان تا زیر لایه	۲ (سانتی‌متر)

۳. تحلیل و بررسی نتایج

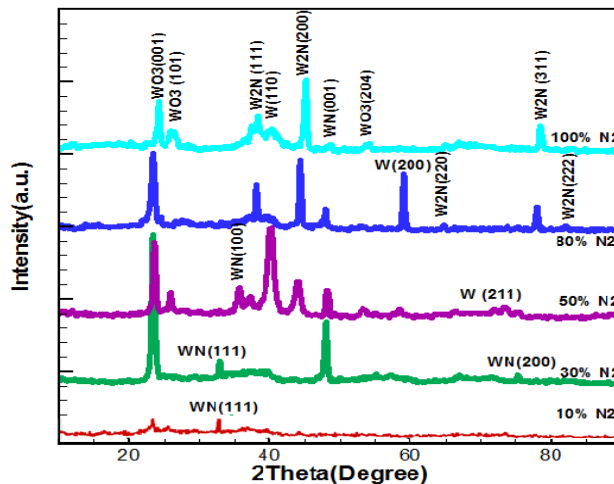
ا. XRD

الگوی پراش لایه‌های نازک نیتريد تنگستن نشانده شده در غلظت‌های مختلف نیتروژن در مخلوط گازی در شکل ۲ نشان داده شده است.

با استفاده از این آنالیز می‌توان اطلاعاتی در خصوص ساختار و جنس ماده و تعیین مقادیر عناصر به دست آورد. در اینجا تشکیل فازهای بلوری و تغییر فاز در لایه‌های مختلف، تابعی از غلظت گاز نیتروژن در محفظه خلأ است. در نمونه $N_2 = 10\%$ ، لایه نیتريد تنگستن تک کریستال ایجاد شده است. یک قله با شدت کم در حدود زاویه $32,75^\circ$ درجه با ثابت شبکه $a = 2,89$ نانومتر

ظاهر شده است، که می توان آن را به فاز هگزاگونال تنگستن نیتريد (۲۵-۱۲۵۶ کارت استاندارد) نسبت داد. در نمونه $N_2=30\%$ ، لایه ای با میزان بلوری بیشتر نسبت به نمونه اول دیده شد، که سه قله در زوایای 32.75 ، 48.03 و 75.26 درجه منطبق بر صفحات (۱۱۱) و (۰۰۱) و (۲۰۰) مونونیتريد تنگستن در فاز هگزاگونال دارد.

ظهور قله (001) WN با شدت زیاد جهت رشد ترجیحی بلور در این شرایط است. در واقع، تحرک اتم های اضافه شده به اندازه کافی شدید است که بتوانند پیوندهای بلوری دلخواه را با صفحاتی با کمترین انرژی ایجاد کنند. بر طبق نتایج به دست آمده، فاز WN، فاز ترجیحی رشد بلوری در غلظت های کم نیتروژن در مخلوط گازی است. هیچ یک از فازهای W و W_2N در غلظت های کم نیتروژن در مخلوط گازی مشاهده نشده است.



شکل ۲ الگوی پراش اشعه X نمونه های نیتريد تنگستن در غلظت های مختلف گاز نیتروژن.

وقتی غلظت نیتروژن در مخلوط گازی افزایش می یابد، تغییر فاز در ساختار بلوری مشاهده می شود (در نمونه $N_2=50\%$). در این نمونه، ترکیبی از فازهای مونونیتريد هگزاگونال تنگستن و دی نیتريد تنگستن با ساختاری مربعی و تنگستن $(04-0806)$ کارت استاندارد) میزان بلوری شدن زیاد مشاهده می شود. فاز WN دارای دو قله پراش در زوایای 35.47 و 47.88 درجه منطبق بر صفحات بلوری (۱۰۰) و (۰۰۱) است. فاز W_2N (۲۵-۱۲۷۵ کارت استاندارد) نیز دارای دو قله اصلی در زوایای 38.25 و 43.94 درجه منطبق بر صفحات (۱۱۱) و (۲۰۰) است. علاوه بر آن، سه قله دیگر در زوایای 40.16 ، 58.87 و 73.29 درجه مشاهده شده است، که متعلق به فاز $(W-\alpha)$ است.

قله (۱۱۱) WN در نمونه $N_2=50\%$ کاملاً ناپديد و يك قله جديد WN با شدت ضعيف تر ايجاد شده است. در نمونه $N_2=80\%$ چندين قله در زوایای ۳۸،۱۹، ۴۳،۹۴، ۸۸،۴۷، ۶۴،۵۲، ۷۷،۹۸ و ۸۲،۲۲ درجه مشاهده شده است، که به ترتیب به صفحات بلوری $W_2N(200)$ ، $W_2N(111)$ و $W_2N(001)$ ، $WN(001)$ ، $W_2N(220)$ ، $W_2N(311)$ و $W_2N(222)$ تعلق دارد. دو قله $W_2N(311)$ و $W_2N(200)$ در شرایط لایه‌نشانی قبلی مشاهده نشده است.

در نمونه $N_2=100\%$ هر دو فاز WN و W_2N مشاهده می‌شود. این نمونه دارای بیشترین میزان بلوری شدن است. به نظر می‌رسد که تمامی قله‌ها به سمت زوایای کوچکتر جابه‌جا شده‌اند. با افزایش غلظت نیتروژن در مخلوط گازی، جایگاه مکانی قله $WN(001)$ در نمونه‌های $N_2=30\%$ و $N_2=50\%$ بدون تغییر مانده ولی شدت آن کم شده است، که احتمالاً به دلیل جهت‌گیری ترجیحی دانه‌ها در ساختار است. جایگاه این قله در نمونه $N_2=80\%$ کمی به سمت زوایای کوچکتر جابه‌جا شده است.

جدول ۲ خلاصه‌ای از اطلاعات الگوی پراش.

نمونه‌ها	زاویه پراش (2θ)	اندیس میلر (hkl)	فاصله صفحات (d)	ساختار فازی
10%	23.60	001	3.81	WO ₃
	32.90	111	2.27	WN
30%	23.60	001	3.78	WO ₃
	32.90	111	2.72	WN
	47.99	001	1.89	WN
	75.35	200	1.26	WN
50%	23.60	001	3.76	WO ₃
	25.94	006	3.43	W ₂ N
	35.65	100	2.51	WN
	40.19	110	2.24	W
	43.94	200	2.05	W ₂ N
	47.99	001	1.85	WN
80%	72.75	211	1.52	W
	23.60	001	3.78	WO ₃
	38.02	111	2.36	W ₂ N
	43.94	200	2.04	W ₂ N
	47.99	001	1.89	WN
	58.99	200	1.56	W
	64.37	110	1.45	WN
100%	77.95	311	1.22	W ₂ N
	81.99	222	1.12	W ₂ N
	24.13	001	5.13	WO ₃
	26.19	006	3.40	W ₂ N
	38.21	111	2.35	W ₂ N
	40.34	110	2.23	W
	44.85	200	2.01	W ₂ N
	48.49	001	1.87	WN
	78.43	311	1.21	W ₂ N

الگوی پراش اشعه X نشان می‌دهد که با افزایش غلظت نیتروژن در مخلوط گازی، نرخ بلوری شدن بهبود یافته و تغییر فاز WN به W_2N رخ می‌دهد (با افزایش نیتروژن، لایه تمایل بیشتری به بلوری شدن در فاز W_2N دارد).

در تمامی نمونه‌ها در زوایای $23,22$ و $53,32$ درجه، دو قله WO_3 ($0486-002$ کارت استاندارد) منطبق بر صفحات بلوری (001) و (204) مشاهده می‌شود. پیدایش فاز WO_3 در تمام لایه‌ها به دلیل واکنش سریع تر اکسیژن با تنگستن در مقایسه با نیتروژن است. گرمای تشکیل WO_3 حدود 200 کیلوکالری بر مول است [۳۱].

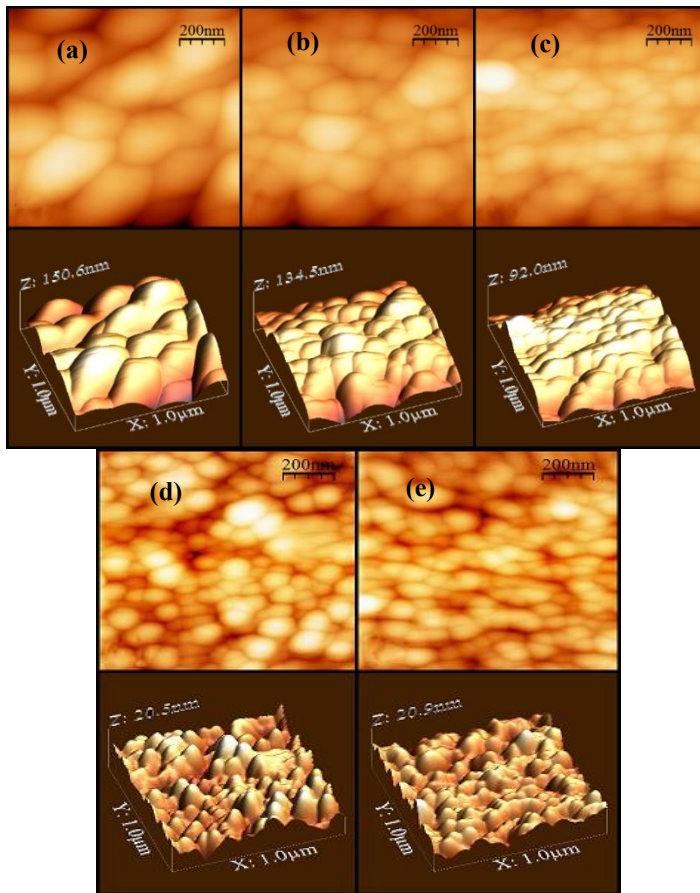
۴. نتایج AFM

با استفاده از تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی، اطلاعات توپوگرافی و زبری سطح برای درک کیفیت لایه‌های نازک نیتريد تنگستن استخراج شده است. نفوذ سطحی، کلوخه شدن دانه‌ها و نرخ رشد لایه‌های نازک از جمله پارامترهای مهم در تغییرات میکروساختار است [۳۲]. بر طبق تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی، غلظت نیتروژن در مخلوط گازی تأثیر زیادی در زبری سطح لایه‌های نازک داشته است. تصاویر دوبعدی و سه‌بعدی لایه‌ها در شکل ۳ آمده است. بزرگترین دانه‌ها در نمونه $N_2=10\%$ دیده می‌شود. این لایه دارای بیشترین زبری سطح در مقایسه با سایر لایه‌هاست. در $N_2=30\%$ اندازه دانه‌های بلوری کوچکتر از نمونه $N_2=10\%$ است. در نمونه $N_2=100\%$ اندازه دانه‌ها بیشتر کاهش می‌یابد. با افزایش غلظت نیتروژن به 80% و 100% در مخلوط‌های گازی، تعداد زیادی خوشه متشکل از دانه‌های کوچک بر روی سطح دیده می‌شود. توزیع دانه‌ها در نمونه 80% تقریباً همگن و در نمونه 100% کاملاً همگن است. بر طبق توپوگرافی سطح، نمونه‌های 80% و 100% از خوشه‌های تقریباً کم‌پشت تشکیل شده است. مشاهده این خوشه‌های کم‌پشت، بیانگر چگالی اندک این لایه‌ها است.

بر طبق نتایج میکروسکوپ نیروی اتمی، لایه‌هایی که در غلظت‌های کم نیتروژن در مخلوط گازی نشانده شده‌اند، دارای دانه‌های نسبتاً بزرگ و زبری شدید سطح هستند. این پدیده احتمالاً به دلیل کلوخه شدن بلورک‌های نیتريد تنگستن و تشکیل جزیره‌هایی بر روی سطح لایه‌های نازک شده است [۳۳]. به عبارت دیگر، به دلیل آهنگ لایه‌نشانی کمتر در غلظت کم نیتروژن در مخلوط گازی، ذرات رسوب کرده وقت بیشتری دارند تا به سطح مهاجرت کنند و در نتیجه اندازه دانه‌ها بزرگتر می‌شود. اندازه دانه‌ها در نمونه 80% از اندازه دانه‌ها در نمونه 100% کوچکتر است و حتی کوچکتر از دانه‌های سایر لایه‌های نازک است.

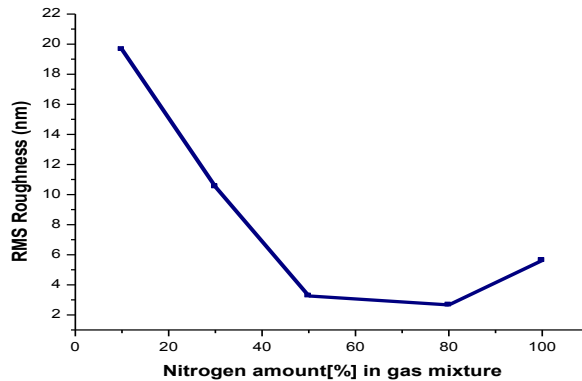
به نظر می‌رسد که اندازه دانه‌ها به طور خطی با افزایش غلظت نیتروژن در مخلوط گازی کوچکتر شده است. این پدیده یا به دلیل تغییرات در سازوکار واکنش به علت شکل‌گیری فاز غالب W_2N (به جای WN) یا ناشی از آهنگ رشد بزرگ‌تر در غلظت‌های بیشتر نیتروژن در مخلوط گازی است، که نفوذ و منظم شدن مجدد ذرات جذب‌شده را بر روی سطح زیرلایه محدود می‌کنند و در نتیجه لایه‌هایی با دانه‌های کوچک‌تر تشکیل می‌شود [۳۴].

به عبارت دیگر، رسوبات رسیده به سطح فرصت کافی برای رشد و تبدیل شدن به دانه‌های بزرگ‌تر ندارند. در نتیجه، نفوذ سطحی فاکتور اصلی کنترل این پدیده است. کاهش اندازه دانه‌ها به یک میکروساختار دانه‌ای خوب و کاهش زبری سطح می‌انجامد.



شکل ۳ مورفولوژی لایه‌ها با غلظت‌های متفاوت نیتروژن در مخلوط گازی
 .(a) $N_2=10\%$ (e) $N_2=100\%$, (d) $N_2=80\%$, (c) $N_2=50\%$, (b) $N_2=30\%$

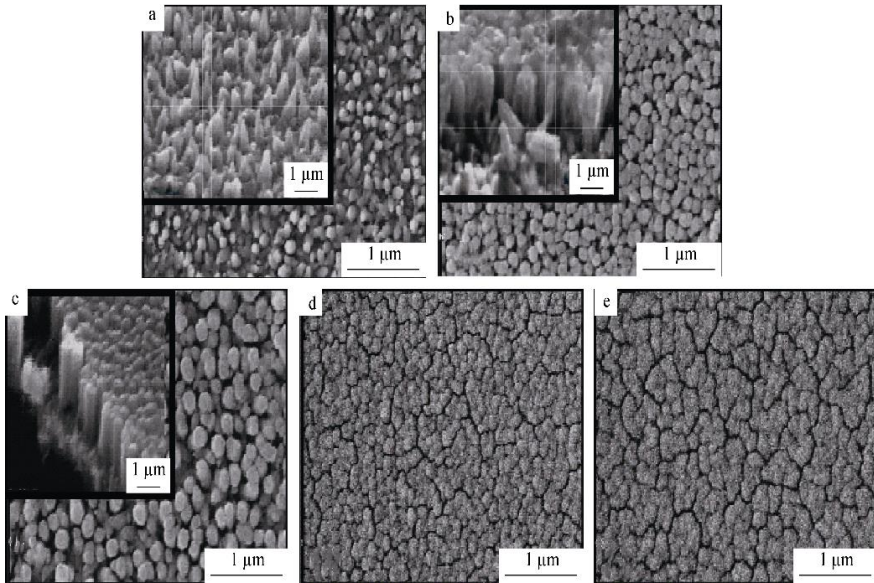
زبری سطح نمونه به عنوان تابعی از غلظت نیتروژن در مخلوط گازی در شکل ۴ نشان داده شده است. وقتی غلظت نیتروژن در مخلوط گازی افزایش می‌یابد، زبری سطح نمونه‌ها کم می‌شود و نمونه‌ها دارای سطوحی صاف‌تر و زبری کمترند. بنابراین غلظت نیتروژن در مخلوط گازی نقش اساسی در کیفیت لایه‌ها دارد.



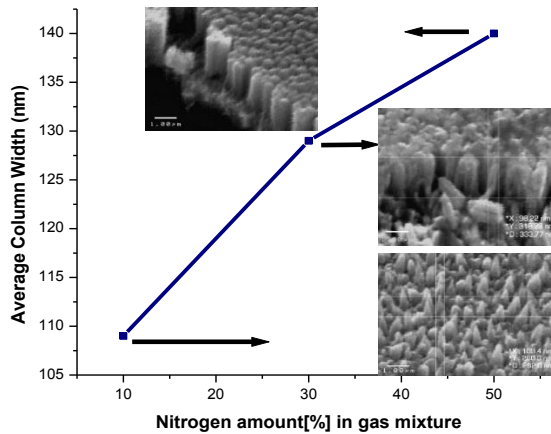
شکل ۴ تغییرات زبری سطوح با تغییر غلظت نیتروژن در مخلوط گازی.

۵. نتایج SEM

اثر غلظت نیتروژن در مخلوط گازی در مورفولوژی سطح در شکل ۵ نشان داده شده است. در نمونه‌های $N_2=10\%$ ، ستون‌های تقریباً میله‌ای شکل (نانومیل) که به صورت موازی در کنار هم قرار دارند، مشاهده می‌شود که پهنای ستون‌های آن حدود ۱۰۹ نانومتر است. در نمونه $N_2=30\%$ ، ستون‌های منظم میله‌ای شکل موازی با چگالی بیشتر از نمونه قبلی مشاهده می‌شود. در نمونه $N_2=50\%$ ، ساختار ستونی با اندازه ستون‌های بزرگ‌تر با پهنای ۱۳۵-۱۴۴ نانومتر بر روی سطح لایه مشاهده می‌شود، که نشان‌دهنده بهترین شرایط رشد ستونی در مقایسه با سایر نمونه‌هاست. در نمونه‌های $N_2=10\%$ و $N_2=80\%$ ، یک سطح پیوسته و بدون حفره با مرزهایی واضح دیده می‌شود. تغییرات پهنای ستون‌ها با غلظت نیتروژن در مخلوط گازی در شکل ۶ آمده است. در نمونه‌های $N_2=10\%$ و $N_2=30\%$ و $N_2=50\%$ ، ساختار ستونی بر روی سطح نمونه‌ها مشاهده می‌شود و پهنای میانگین ستون‌ها با افزایش غلظت نیتروژن افزایش یافته است.



شکل ۵ تصاویر SEM نمونه‌ها با غلظت‌های متفاوت نیتروژن در مخلوط گازی
 (a) $N_2 = 10\%$, (b) $N_2 = 30\%$, (c) $N_2 = 50\%$, (d) $N_2 = 80\%$, (e) $N_2 = 100\%$.



شکل ۶ نمودار پهنای ستون‌ها با غلظت نیتروژن در مخلوط گازی.

۶. نتیجه‌گیری

پراش اشعه ایکس نشان می‌دهد که بر طبق غلظت نیتروژن در مخلوط گازی، فازهای بلوری متفاوتی شکل گرفته است. برای $N_2 \leq 30\%$ فاز WN مشاهده شده است. در نمونه $N_2 > 30\%$ تغییر فاز از هگزاگونال منونیتريد به دی‌نیتريد تنگستن با ساختار مربعی اتفاق می‌افتد. گرمای تشکیل رابطه

مستقیمی با ساختار دارد. گرمای تشکیل محاسبه شده برای تشکیل W_2N و WN به ترتیب برابر است با ۲۲- و ۱۵- کیلوژول بر مول. W_2N گرماده تر است و به همین دلیل از WN پایدارتر است. این لایه‌ها در غلظت‌های کم نیتروژن در مخلوط گازی دارای مورفولوژی غیریکنواخت و سطوحی زبرند. تصاویر میکروسکوپ پراش الکترونی در غلظت‌های کم نیتروژن در مخلوط گازی به وضوح ساختار ستونی را برای لایه‌ها نشان می‌دهد و سطوحی با مرزخانه‌های واضح و نزدیک به هم برای غلظت‌های زیاد نیتروژن در مخلوط گازی نشان می‌دهد.

مراجع

- [1] Constable C. P., Yarwood J., Munz W.D. "Raman Microscopic Studies of PVD Hard Coatings". *Surf. Coat. Technol.*, 1999; 116-119(2-3): 155.
- [2] Becker S.J., Suh S., Wang Sh., Gordon R.G. "Highly Conformal Thin Films of Tungsten Nitride Prepared by Atomic Layer Deposition from a Novel Precursor". *Chem. Mater.*, 2003; 15(15):2969.
- [3] Marco J.F., Gancedo J.R., Auger M.A., Sanchez O., Albella J.M. "Chemical stability of TiN, TiAlN and AlN layers in aggressive SO₂ environments". *Surf Interface Anal.*, 2005; 37(12): 1082.
- [4] Glaser A., Surnev S., Netzer F.P., Fateh N., Fontalvo G.A., Mitterer C. "Oxidation of vanadium nitride and titanium nitride coatings". *Surf. Sci.*, 2007; 601(4): 1153.
- [5] Huang C.F., Tsui B.Y., Lu C.H. "Thermal Stability and Electrical Characteristics of Tungsten Nitride Gates in Metal-Oxide-Semiconductor Devices". *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2008; 47(2):872.
- [6] Chakrapani V., Thangala J., Sunkara M.K. "WO₃ and W₂N nanowire arrays for photoelectrochemical hydrogen production". *Hydrogen energy*, 2009; 34(22): 9050.
- [7] Wang Z., Liu Z., Yang Z., Shingubara S. "Characterization of sputtered tungsten nitride film and its application to Cu electroless plating". *Microelectronic Engineering*. 2008; 85:395.
- [8] Lee C.W., Kim Y.T. "High temperature thermal stability of plasma-deposited tungsten nitride Schottky contacts to GaAs". *Solid State Electronics*, 1995; 38(3): 679.
- [9] Lee C.W., Kim Y.T., Min S.K. "Characteristics of plasma enhanced chemical vapor deposited tungsten nitride thin films". *Appl. Phys Lett.*, 1993; 62(25): 3312.
- [10] Shen Y.G., Mai Y.W., McBride W.E., Zhang Q.C., McKenzie D.R. "Characteristics in sputtered tungsten nitride films". *Thin Solid Films*. 2000; 37(1-2): 257.
- [11] Moriwaki M., Yamada T., Harada Y., Fujii S., Fujii S., Yamanaka M., Shibata J., Mori Y. "Improved metal gate Process by Simultaneous Gate-Oxide Nitridation during W/WNx Gate Formation". *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000; 39 (4): 2177.

- [12] Ko A., Han S.B., Lee Y.W., Park K.W. "Template-free synthesis and characterization of mesoporous tungsten nitride nanoplates. Phys". *Chem. Chem. Phys.*, 2011;13(28): 12705.
- [13] Levy F., Honess P., Schmid P.E., Sanjines R., Diserns M., Wiemer C. "Electronic states and mechanical properties in transition metal nitrides". *Surf. Coat. Technol.*, 1999; 120/121; 284.
- [14] Chang K.M., Yeh T.H., Deng I.C., Shih C.W. "Amorphouslike chemical vapor deposited tungsten diffusion barrier for copper metallization and effects of nitrogen addition". *J. Appl. Phys.*, 1997; 82(3): 1469.
- [15] Jiang P.C., Lai Y.S., Chen J.S. "Dependence of crystal structure and work function of W_{Nx} films on the nitrogen content". *Appl. Phys. Lett.*, 2006; 89(12): 122107.
- [16] Bereznai M., Toth Z., Caricato A.P., Fernández M., Luches A., Majni G., Mengucci P., Nagy P.M. "Reactive pulsed laser deposition of thin molybdenum- and tungsten-nitride films". *Thin Solid Films*. 2005; 473(1): 16.
- [17] Chang K.M., Yeh T.H., Deng I.C. "Nitridation of fine grain chemical vapor deposited tungsten film as diffusion barrier for aluminum metallization". *Appl. Phys.*, 1997; 81(8): 3670.
- [18] Eizenberg M., Meyer F., Benhocine A., Bouchier D. "Reactive-ion-beam-sputtered W_{Nx} films on silicon: Growth mode and electrical properties". *J. Appl. Phys.*, 1994; 75(8): 3900.
- [19] Yamamoto T., Kawate M., Hasegawa H., Suzuki T. "Effects of Nitrogen Concentration on Microstructures of W_{Nx} Films Synthesized by Cathodic Arc Method". *Surf. Coat. Technol.*, 2005; 193(1-3): 372.
- [20] Etaii G.R., Hosseinnejad M.T., Ghoranneviss M., Habibi M., Shirazi M. "Deposition of tungsten nitride on stainless steel substrates using plasma focus device". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 2011; 269(10): 1058.
- [21] Bystrova S., Aarnink A.A.I., Holleman J., Wolters R. "Atomic Layer Deposition of W_{1.5}N Barrier Films for Cu Metallization". *J. Electrochem. Soc.*, 2005; 152(7): 522.
- [22] Lu J.P., Hsu Y., Luttmmer J.D., Magel L., Tsai H.L. "A New Process for Depositing Tungsten Nitride Thin Films". *J. Electrochem. Soc.*, 1998; 145(2): 21.
- [23] Tsai M.H., Chiu H.T., Chuang S.H. "Metalorganic chemical vapor deposition of tungsten nitride for advanced metallization". *Appl. Phys. Lett.*, 1996; 68(10):1412.
- [24] Feugeas JN, Llonch EC, de Gonzalez CO, Galambos G. Nitrogen implantation of AISI 304 stainless steel with a coaxial plasma gun. *J. Appl. Phys.*, 1988; 64(5): 2648.
- [25] Meunier C., Monteil C., Savall C., Palmino F., Weber J., Berjoan R., Durand J. "RBS-ERDA, XPS and XRD characterizations of PECVD tungsten nitride films". *Appl. Surf. Sci.*, 1998; 125(3-4): 313.
- [26] Shen Y.G., Mai Y.W. "Structural studies of amorphous and crystallized tungsten nitride thin films by EFED, XRD and TEM". *Applied Surface Science*, 2000; 167(1-2): 59.

- [27] Becker J.S., Suh S., Wang S., Gordon R.G. "Highly Conformal Thin Films of Tungsten Nitride Prepared by Atomic Layer Deposition from a Novel Precursor". *Chem. Mater.*, 2003; 15(15):2969.
- [28] Nakajima T., Watanabe K., Watanabe N. "Preparation of Tungsten Nitride Film by CVD Method Using WF₆". *J. Electrochem. Soc.*, 1987; 134(12):3175.
- [29] Jiang P.C., Yen C.K., Chen J.S. "Influence of thickness on the material characteristics of reactively sputtered W₂N layer and electrical properties of W/W₂N/SiO₂/Si capacitors". *J. Alloys and Compounds*, 2008; 463(1-2): 522.
- [30] Dirks A.G., Wolters R.A.M., De Veirman A.E.M. "Columnar microstructures in magnetron-sputtered refractory metal thin films of tungsten, molybdenum and W-Ti(N)". *Thin Solid Films*, 1992; 208(2):181.
- [31] Klaus J.W., Ferro S.J., George S.M. "Atomic Layer Deposition of Tungsten Nitride Films Using Sequential Surface Reactions". *J. Electrochemical Society*, 2000; 147(3):1175.
- [32] Uekubo M., Oku T., Nii K., Murakami M., Takahiro K., Yamaguchi S., Nakano T., Ohta T. "WN_x diffusion barriers between Si and Cu". *Thin Solid Films*, 1996; 286(1-2):170.
- [33] Jiang P.C., Lai Y.S., Chen J.S. "Dependence of crystal structure and work function of WN_x films on the nitrogen content", *Appl. Phys. Lett.* 89(12):122107.
- [34] Ou K.L., Wu W.F., Chou C.P., Chiou S.Y., Wu C.C. "Improved TaN Barrier Layer Against Cu Diffusion by Formation of an Amorphous Layer Using Plasma Treatment". *J. Vac. Sci. Technol B.*, 2002; 20(5): 2154.