

ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ И МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

EPITAXIAL LAYERS AND MULTILAYERED COMPOSITIONS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2016. Т. 19, № 3. С. 195–203.
ISSN 1609-3577. DOI: 10.17073/1609-3577-2016-3-195-203

УДК 621.318.12

НАНОРАЗМЕРНАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАГНЕТРОННЫХ НАНОПЛЕНОЧНЫХ МУЛЬТИСЛОЕВ ИЗ Cr, Cu, Al, Ni НА СИТАЛЛЕ

© 2016 г. А. П. Кузьменко, Нау Динт, А. Е. Кузько,
Мьо Мин Тан, Тант Син Вин, А. И. Колпаков
Юго-Западный государственный университет,
ул. 50 лет Октября, д. 94, Курск, 305040, Россия

Введение

Несмотря на достаточно длительную историю (более 80 лет) с момента открытия и практического использования Ф. М. Пеннингом явления магнетронного разряда в скрещенных магнитных и электрических полях, оно не только не теряет актуальности, но все в большей степени становится востребованным. Это обусловлено нарастающими потребностями в миниатюризации электронной элементной базы, особенно с переходом от микро- к нанoeлектронике. Качественно новые возможности в изучении как процессов магнетронного разряда, так и формируемых при магнетронном распылении (МР) пленочных структур открываются за счет активного развития аналитических методов

исследования. Это создает реальные предпосылки для комплексного решения задач оптимизации режимов [1]:

$$K_{\omega} = \frac{\Delta m}{tP},$$

где K_{ω} — коэффициент энергетической эффективности распыления; Δm — масса распыленного катода; t — время процесса, P — мощность МР. Однако в таком критерии оказывается неучтенной самая значимая характеристика — качество магнетронных слоев.

Обобщенный анализ процессов в магнетронном разряде показал [2], что, помимо направленного движения атомов распыляемой мишени на подложку, в плазме, состоящей из ионов рабочего газа, первичных электронов и ионов атомов мишени, образуются атомные

Представлены результаты наноразмерных исследований (методами атомно-силовой микроскопии и рентгенодифракционного анализа) одно-, двух- и трехслойных металлических нанопленок из Cr, Cu, Al и Ni, сформированных на керамической подложке из ситалла на магнетронной установке МВУ ТМ-Магна Т (НИИТМ, г. Зеленоград). Определены скорости роста и структура нанопленок при мощностях/токах, варьируемых от 200/0,7 до 800/2 Вт/А, и времени магнетронного распыления от 30 до 360 с с рабочим давлением Ar 0,5 Па. Предложен критерий оптимизации их качества по минимальным значениям средней и среднеквадратичной шероховатостей, которые определены по скану вертикального профиля (разрешение 20 пм) атомно-силового микроскопического изображения. Установлено, что размеры нанокластерных структур, образующих нанопленки, на режимах, когда шероховатости минимальны, обладали гранулометрическим распределением, близким к гауссовому. По атомно-силовым изображениям структуры нанопленок в виде как одиночного уступа, так и уступов, получаемых за разные интервалы времени, определены скорости роста нанопленок. Выявлено влияние режимов и параметров магнетронного распыления, а также составов мишеней из Cr, Cu, Al и Ni на размеры кластеров, из которых сформированы поверхности металлических нанопленок. Методами рентгенодифракционного анализа определены текстура и изменение межплоскостных расстояний в кристаллических решетках. Обоснованность предлагаемого критерия оптимизации, связывающего параметры нанесения нанослоев и их качество, подтверждена совпадением режимов магнетронного распыления, при которых достигается как минимум шероховатости, так и усредненное значение размера области когерентности, определенное из уравнения Дебая—Шеррера.

Ключевые слова: магнетронное распыление, магнетронные металлические нанопленки, шероховатость, критерий оптимизации качества поверхности

Кузьменко Александр Павлович — доктор физ.-мат. наук, профессор, директор Регионального центра нанотехнологий, e-mail: ark3527@mail.ru; **Нау Динт** — аспирант, e-mail: nawdinwm@gmail.com; **Кузько Андрей Евгеньевич** — кандидат физ.-мат. наук, доцент, заведующий кафедрой нанотехнологии и инженерной физики, e-mail: kuzko@mail.ru; **Мьо Мин Тан** — стажер, e-mail: tawywarthar@yandex.ru; **Тант Син Вин** — магистрант, e-mail: thantsinwin2014@gmail.com; **Колпаков Артем Игоревич** — студент, e-mail: artem.kolpakov.96@mail.ru.

кластеры [3]. Таким образом, уже в ходе самого разряда при МР пленочных слоев создаются условия для возникновения кластерных пучков, при последующем осаждении которых на подложку должны существенно изменяться характеристики создаваемых магнетронных слоев [4].

Вторым каналом, обуславливающим кластеризацию магнетронных нанопленок, очевидно, могут выступать физические явления на самой подложке [5, 6]. Согласно классическим представлениям, в качестве них могут выступать: послойный рост (Франка—ван дер Мерве), островковый рост (Вольмера—Вебера), рост трехмерных островков (Странски—Крастанова). Первый действует при сильном взаимодействии атомов пленки с подложкой и приводит к послойному росту пленки. При более сильном взаимодействии атомов внутри самой пленки доминирующим становится второй механизм. Трехмерные островки растут в условиях одинакового вклада первого и второго механизмов. В сложившихся представлениях в процессе формирования МР–нанопленок выделяют следующие стадии [7]:

- зародышеобразование и возникновение островков;
- коалесценцию островков;
- каналообразование;
- формообразование сплошной пленки.

Метод МР металлических слоев широко применяют в электронике. Он надежно зарекомендовал себя при нанесении металлов, используемых в электронике [8]: Cr, Cu, Al, Ni, а также их включений в состав так называемых резистивных сплавов. Каждый из этих переходных металлов выполняет, как правило, при совместном нанесении отдельную роль:

- Cr обеспечивает высокую адгезию с подложками для микросхем;
- Cu и Al образуют проводящие слои;
- Ni создает антикоррозионный и упрочняющий слой.

Изучение морфологических особенностей МР Cr–нанопленок толщиной от 5 до 114 нм на подложке из кварца показало [9], что они обладают характерной для металлов объемно–центрированной кубической решеткой, с постепенно увеличивающимся параметром решетки. При толщине 5–32 нм имеет место островковый, а при большей толщине начинается послойный рост нанопленки с эмпирической зависимостью удельного электрического сопротивления:

$$\rho = A \exp\left(-\frac{d}{B}\right) + C,$$

где d — толщина нанопленки; A , B , C — константы, которые для Cr составили $102 \cdot 10^{-6}$ Ом·м, 4,74 нм и $12,2 \cdot 10^{-6}$ Ом·м соответственно. На начальной стадии зарождения и роста МР–пленок из Cu на Si (100) при интенсивности МР в диапазоне 0,55–2,74 Вт/см² [10] установлено, что при высокой интенсивности МР отмечается усиление кристаллизации с низким

удельным электрическим сопротивлением $1,86 \times 10^{-8}$ Ом·м. Согласно результатам атомно–силовой микроскопии (АСМ), во всем диапазоне интенсивностей МР действует островковый механизм кластерного роста. Магнетронные алюминиевые пленки при осаждении в течение 3, 7, 9 и 15 с на подложки из Si(100), по данным АСМ, также характеризовались островковым механизмом роста. При этом размеры островков (диаметр и высота) возрастали. Измерения методом АСМ шероховатости по среднеквадратичным значениям площадей (R_{RMS}) пленок одинаковой толщины (400 нм) выявили ее рост при увеличении как давления Ar, так и мощности [11]. Однако модуль Юнга E и твердость при этом снижались, тогда как, согласно данным наноиндентирования, жесткость росла [12]. При исследовании поперечных сечений магнетронных нанопленок из ферромагнитного Ni методами рентгеновской дифрактометрии (рентгеновский фазовый анализ — РФА, рентгеноструктурный анализ — РСА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) было подтверждено формирование столбчатой кластерной структуры типа Ni(111) при давлениях Ar $P \approx 1,33 \pm 0,3$ и Ni (200) при $P_{Ar} \approx 0,13 \pm 0,09$ Па [13]. Это было обусловлено уровнем миграции адсорбированных атомов, особенно в условиях термоактивации [13]. Наилучшая текстура пленок возникала при малом давлении Ar при температуре подложки $T_s \sim 550$ К [14].

Дополнительное уникальное достоинство метода МР заключено в возможности нанесения двух и более слоев разных металлов как в виде последовательно наносимых металлов, так и путем их одновременного распыления, например из двухкомпонентной мишени Cu–Ni. В результате в нанопленках Cu–Ni [15] при концентрации Cu 14–17 % (ат.) относительно Ni наряду с металлическими фазами обнаружены области окидов CuO, Cu₂O и NiO, отличающиеся повышенной пористостью и меньшими размерами кластера. Отмечено, что пленки Cu–Ni обладают повышенной электрохимической стабильностью и коррозионной стойкостью. Исследования двуслойной МР–пленки Cu/Cr методами СЭМ поперечного сечения и РФА подтвердили, что слой Cr толщиной 10 нм обеспечивает защиту медной пленки от окисления при нагревании вплоть до 450 °С [16]. Обнаружено, что отжиг (400 °С) сильно влияет на значение коэффициента температурного сопротивления бислойных пленок из NiCr, осажденных при разных мощностях МР (от 20 до 80 Вт) [17]. Экспериментально и теоретически доказано, что доминирующую роль в значении этого коэффициента вносят размеры кластера (~13–17 нм), из которых сформирована МР–пленка. Предложено брать расстояние между наносимыми микрорезистивными элементами равным размеру зерна, что снижало (до ≤2 %) зависимость этого коэффициента от температуры в диапазоне от 10 до 300 К [17]. Бислойная структура Cu(200) на подслое из Ni(200), осажденном на SiO₂/Si, была текстуриро-

вана [18]. Изменение отношения интенсивности линий $I(200)$ и $I(111)$ на рентгеновской дифрактограмме возрастало с $\approx 1,5$ до $\approx 11,5$ по мере утолщения никелевого подслоя с ~ 25 до ~ 360 нм. При этом шероховатость (σ^{Cu}) $\text{Cu}(200)$ оставалась неизменной, составляя 2,5 нм. Известно, что шероховатость нанопленок при МР является интегральной характеристикой, в ней отражается влияние разных параметров. Так, с ростом T_s и P шероховатость заметно возрастает [18], тогда как с ростом P_{Ar} отмечено ее понижение [19]. По сути, только АСМ позволяет наиболее всесторонне определять шероховатость на наноразмерном уровне в традиционно используемых видах: R_{RMS} , R_q (среднеквадратичная) и R_a (средняя).

Ранее были изучены изменения наноструктур в нанопленках при нагреве на воздухе [20, 21] с помощью СЭМ, РФА, ИК-Фурье и рамановской спектроскопии (комбинационного рассеяния света — КРС) и спектральной эллипсометрии МР-нанопленок Cu [20], Cr и Ni [21]. Ниже приведены результаты характеристики МР-нанопленочных слоев, включая мультислои (до трех), послойно наносимых из Cr , Cu , Al и Ni .

Образцы и методы исследований

Нанопленки Cr , Cu , Al и Ni наносили на подложки на малогабаритной вакуумной установке с магнетронным распылением МВУ ТМ-Магна Т с откачкой рабочей камеры не хуже $5 \cdot 10^{-4}$ Па. ИК-нагреватель на двух галогеновых лампах по 500 Вт обеспечивал нагрев подложки до 178°C . Распыление проводили при рабочем давлении Ar (99,998 %) 0,5 Па с расходом 0,7 л/ч. В установке использовали 2 магнетрона (с индукцией магнитного поля 0,03—0,1 Тл), которые поочередно подключались к постоянному источнику с мощностью 3 кВт и током до 7 А. На распыляемую

мишень подавали отрицательное напряжение до 650 В. Поджог магнетронного разряда возникал при 1200 В. При магнетронном разряде мощность/ток варьировали от 200/0,7 до 800/2 Вт/А.

В работе использовали мишени ООО «ГИРМЕТ» (г. Москва) из Cr (99,99 %), Al (99,99 %), Ni (99,99 %), а также катодную медь марки МООК с чистотой 99,99649 производства АО «Уралэлектромедь» (Россия, Свердловская обл., г. Верхняя Пышма). Мишени в форме диска имели следующие размеры: диаметр — 100 мм, толщина — 6 мм. Предварительно все подложки для МР подвергали ионной очистке в течение 120 с (с ионным током 200—300 мА). Подложками служили пластины из ситалла (Сб-50-1 с составом: SiO_2 — 60,5, Al_2O_3 — 13,5, CaO — 8,5, MgO — 7,5, TiO_2 — 10,5 %) размером 15×15 мм². При МР подложки совершали планетарное движение вокруг своей оси и вокруг оси привода вращения со скоростью 10 до 50 об/мин.

По аналогии с работами [20, 21] полученные МР мультислои были охарактеризованы методами РФА (рентгеновский дифрактометр GBC ЕММА, 60 кВ, 80 мА, CuK_α , диапазон угла 2θ от 30 до 150°) и АСМ (AistNT SmartSPM, по Z-координате 20 пм).

Выполнены комплексные исследования механизмов структурирования последовательно в одно-, двух- и трехслойных нанопленках в зависимости от режимов МР [22], включая не менее 3 значений мощности и времени (табл. 1).

Первым всегда наносили адгезивный слой из Cr , затем проводящий слой из Cu или Al и, наконец, защитную пленку из Ni . Толщины всех слоев варьировали в зависимости от времени или мощности распыления мишени. По результатам исследований каждого вновь нанесенного МР-слоя последовательно определяли параметры и режимы, при которых поверхность нанослоя не содержала пор и приобретала наименьшую шероховатость. Анализировали как среднюю R_a , так и среднеквадратичную величину R_{RMS} (R_q) шероховатости. Фактически, в отличие от работы [1], устанавливали режим МР, при котором формируемые нанопленки удовлетворяли условиям: $R_a = \min\{R_{ai}\}$ и/или $R_q \rightarrow \min\{R_{qi}\}$, где $i = 1, 2, 3, \dots$, N изменяется по числу изучаемых режимов. Так, например, для нанопленки из Cr для R_{ai} и R_{qi} $N = 6$, согласно табл. 2. Расчеты значений шероховатостей проводили по типовым уравнениям для расчетов средних и среднеквадратичных значений:

$$R_a = \frac{1}{N} \sum R_i, \quad (1)$$

$$R_q = \frac{1}{N^2} \left[\sum (R_a - R_i)^2 \right]^{1/2}, \quad (2)$$

с суммированием по $i = 1, 2, 3, \dots, N$. Здесь R_i — изменение высоты наноструктур по Z-координате, определенное по профилограмме АСМ-изображения (рис. 1). Отметим, что величины R_a и R_q по абсолют-

Таблица 1

Параметры магнетронного распыления для одно-, двух- и трехслойных металлических нанопленок из Cr , Cu , Al , Ni

[Magnetron sputtering modes for single-, two- and three-layered Cr , Cu , Al and Ni metallic nanofilms]

Состав МР-пленки	Мощность МР, Вт	Время МР, с
Cr	200, 300, 400	60, 120, 180
Cu	200, 300, 400	60, 120, 150, 180, 360
Al	600, 700, 800	60, 120, 180
Ni	200, 300, 400	30, 60, 150, 200, 300
Cu/Cr	200, 300, 400	60, 120, 180
Al/Cr	600, 700, 800	30, 60, 120, 180
Ni/Cr	200, 300, 400	30, 60, 120, 150
Ni/Cu/Cr	200, 300, 400	60, 120, 180
Ni/Al/Cr	600, 700, 800	30, 60, 120, 180

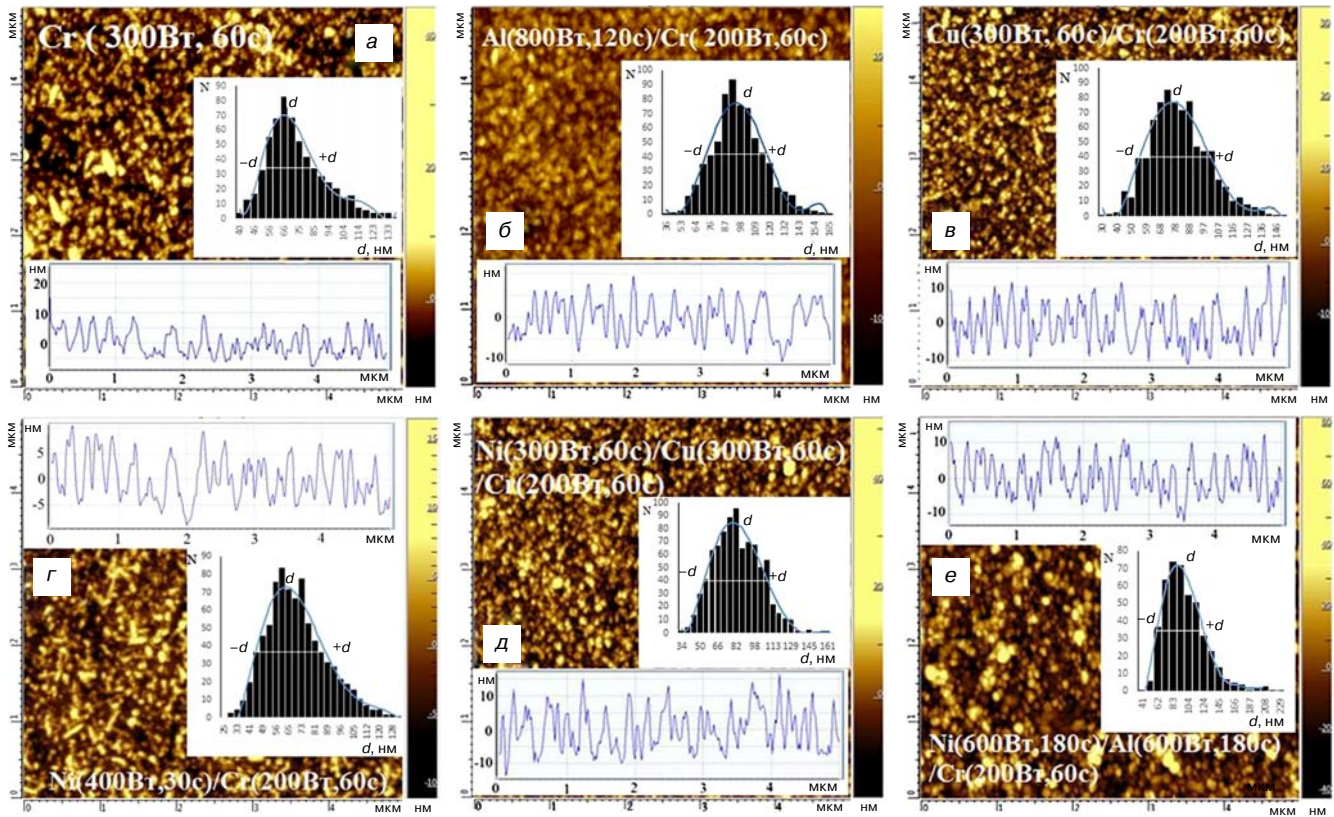


Рис. 1. АСМ–изображения одно– (а), двух– (б–г) и трехслойной (д, е) металлической магнетронной нанопленки: а – Cr(300 Вт, 60 с); б–г – Al(800 Вт, 120 с)/Cr(200 Вт, 60 с); д–е – Ni(600 Вт, 180 с)/Al(600 Вт, 180 с)/Cr(200 Вт, 60 с). Вставки – соответствующее гранулометрическое латеральное распределение по размерам и профиль по Z–координате

Fig. 1. AFM images of (a) single–, (б–г) two– and (д and е) three–layered Cr, Cu, Al and Ni metallic nanofilms: (a) Cr(300 W, 60 s); (б–г) Al(800 W, 120 s)/Cr(200 W, 60 s); (д–е) – Ni(600 W, 180 s)/Al(600 W, 180 s)/Cr(200 W, 60 s). Insets: respective lateral grain size distribution and Z–profile

ной величине не превышали 10 нм и всегда лежали внутри диапазона латеральных размеров $d \pm \Delta d$, который отмечен на гранулометрическом распределении (см. рис. 1). Гранулометрическое распределение по латеральным размерам на представленных АСМ–изображениях оказалось наиболее близким к нормальному гауссовому только для режимов, дающих минимальные значения R_a и R_q .

На рис. 2 представлено характерное изображение ступени МР–нанопленки из Cr на подложке из ситалла (200 Вт, 60 с, $P_{Ar} = 0,5$ Па). При этих параметрах МР в нанопленке, по данным АСМ, не возникали поры (см. рис. 2, а), а минимальное значение шероховатости, судя по профилю изменений высоты вдоль Z–координаты, не превышало ~10 нм (см. рис. 2, а, вставка). Высота ступени составила $h = 48$ нм. Скорость роста на этих режимах — $V_{Cr} = h/t = 0,8$ нм/с. Аналогичным образом были определены скорости роста нанопленок при МР для всех используемых мишеней из Cu, Al и Ni. На режимах, отобранных по критерию $R_q, R_a \rightarrow \min$, скорость роста нанопленок из Ni V_{Ni} была близкой к скорости V_{Cr} , тогда как для Al $V_{Al} = 1,5$ нм/с, а для Cu $V_{Cu} = 3$ нм/с. Полученное значение скорости роста толщины нанослоя Cr подтверждено и ее зависимостью $V_{Cr}(t)$, приведенной на рис. 2, б, из которой значение $V_{Cr}(t)$ также оказалось близкой к 0,8 нм/с. При этом использовали контакт–

Таблица 2

Составы металлических нанопленок на разных режимах магнетронного распыления рассчитанными значениями шероховатостей R_a и R_q [Metallic nanofilm compositions for different magnetron sputtering modes with calculated roughness R_a and R_q]

Пленка	Режимы (P, Вт, t, с)	R_a , нм	R_q , нм
1	2	3	4
<i>Однослойные металлические нанопленки</i>			
Cr	Cr(200, 60)	1,83	0,11
	Cr(200, 120)	4,34	0,22
	Cr(200, 180)	2,77	0,14
	Cr(300, 60)	2,96	0,14
Ni	Cr(400, 60)	2,79	0,11
	Ni(200, 150)	1,92	0,14
	Ni(300, 60)	3,26	0,14
	Ni(300, 120)	3,20	0,11
	Ni(300, 150)	5,56	0,19
	Ni(300, 240)	2,23	0,12
	Ni(400, 150)	3,78	0,23

Продолжение табл. 2

1	2	3	4
Al	Al(600, 60)	4,19	0,21
	Al(600, 120)	2,88	0,15
	Al(600, 180)	2,44	0,14
	Al(700, 60)	3,72	0,22
	Al(700, 120)	2,05	0,12
	Al(700, 180)	2,65	0,15
	Al(800, 60)	2,63	0,13
Cu	Cu(200, 360)	10,54	0,42
	Cu(300, 150)	4,49	0,26
	Cu(300, 180)	9,74	0,48
	Cu(300, 360)	10,51	0,53
	Cu(400, 360)	10,94	0,49
<i>Двухслойные металлические нанопленки</i>			
Ni/Cr	Ni(200, 150)/Cr(200, 60)	3,10	0,12
	Ni(300, 150)/Cr(200, 60)	2,90	0,15
	Ni(400, 30)/Cr(200, 60)	2,47	0,13
	Ni(400,60)/Cr(200,60)	3,80	0,17
	Ni(400, 120)/Cr(200, 60)	3,10	0,16
	Ni(400, 150)/Cr(200, 60)	3,66	0,15
Al/Cr	Al(600, 30)/Cr(200, 60)	4,55	0,21
	Al(600, 60)/Cr(200, 60)/	3,63	0,19
	Al(600, 120)/Cr (200, 60)	4,25	0,19
	Al(600, 180)/Cr(200, 60)	3,63	0,21
	Al(700, 120)/Cr(200, 60)	3,22	0,20
	Al(800, 120)/Cr(200, 60)	3,47	0,14
Cu/Cr	Cu(200, 60)/Cr(200, 60)	7,87	0,39
	Cu(300, 60)/Cr(200, 60)	4,66	0,22
	Cu(300, 120)/Cr(200, 60)	5,35	0,22
	Cu(400, 60)/Cr(200, 60)	4,86	0,25
<i>Трехслойные металлические нанопленки</i>			
Ni/Cu/Cr	Ni(200, 60)/Cu(200, 60)/Cr(200, 60)	2,61	0,14
	Ni(300, 60)/Cu(300, 60)/Cr(200, 60)	4,44	0,22
	Ni(400, 60)/Cu(400, 60)/Cr(200, 60)	4,75	0,28
	Ni(300, 120)/Cu(300, 120)/Cr(200, 60)	2,47	0,14
	Ni(300, 180)/Cu(300, 180)/Cr(200, 60)	6,52	0,32
Ni/Al/Cr	Ni(600, 120)/Al(600, 120)/Cr(200, 60)	4,78	0,21
	Ni(700, 120)/Al(700, 120)/Cr(200, 60)	5,73	0,31
	Ni(800, 120)/Al(800, 120)/Cr(200, 60)	4,95	0,28
	Ni(600, 30)/Al(600, 30)/Cr(200, 60)	5,19	0,19
	Ni(600, 60)/Al(600, 60)/Cr(200, 60)	4,04	0,21
	Ni(600, 180)/Al(600, 180)/Cr(200, 60)	7,14	0,41

ный режим АСМ, когда чувствительность измерений вдоль Z-координаты составляет 20 пм.

Результаты исследований и их обсуждение

По профилограммам АСМ-изображений одно-, двух- и трехслойных нанопленок МР-мишеней из Cr,

Cu, Al, Ni (см. табл. 1 и рис. 1) были рассчитаны значения R_a и R_q на всех режимах. Полученные значения шероховатостей приведены в табл. 2. Установлены режимы, когда шероховатости имели минимальные значения. Так, для МР однослойной нанопленки из Cr, выполняющей адгезивные функции, значения R_a/R_q составили $\sim 2,9/0,14$ нм, Cu — $4,49/0,26$ нм, Al — $2,05/0,12$ нм, Ni — $1,92/0,14$ нм соответственно. Второй слой МР из Cu, Al, Ni осаждали на Cr нанопленку с минимизированными R_a и R_q . При изменении режимов МР минимальные значения R_a/R_q для двухслойных нанопленок составили: Cu/Cr — $4,66/0,22$, Al/Cr — $3,22/0,2$ и Ni/Cr — $2,47/0,13$ нм соответственно. Для трехслойных нанопленок Ni/Cu/Cr и Ni/Al/Cr — $2,47/0,14$ и $4,04/0,21$ нм соответственно. Отметим, что рассчитанные таким образом R_a и R_q согласуются, в частности, с данными

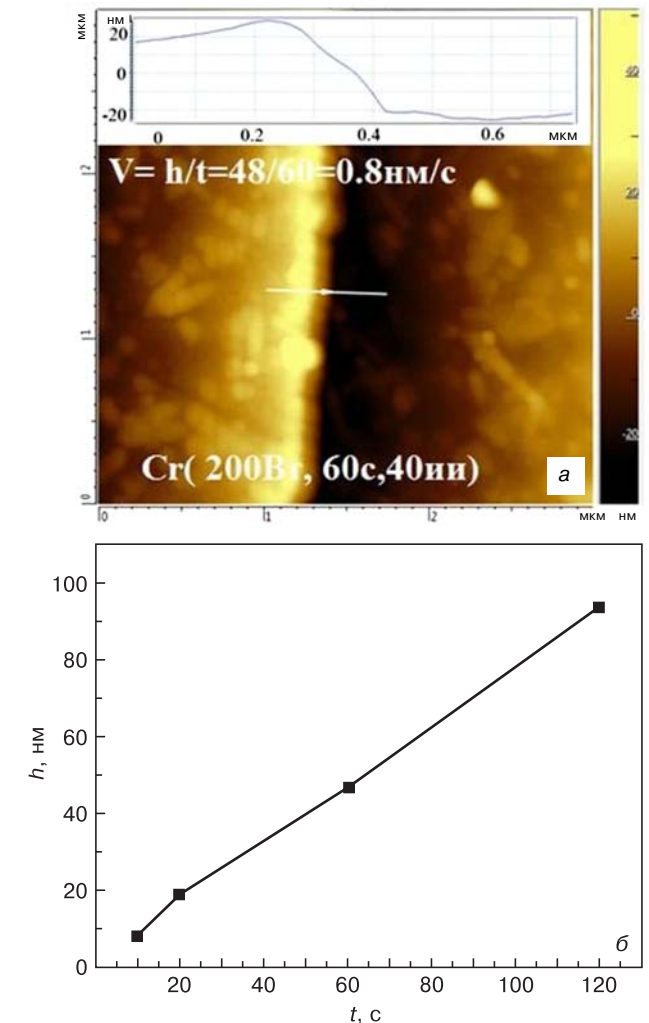


Рис. 2. Определение скорости роста хромовой МР-нанопленки: а — по ступеньке нанопленки; б — по зависимости роста толщины нанопленки от времени МР. Вставка — профиль изменения высоты вдоль Z-координаты
 Fig. 2. Magnetron sputtered chromium film growth rate measurement: (a) by nanofilm step, (б) by nanofilm thickness vs magnetron sputtering time. Inset: film thickness in the Z coordinate

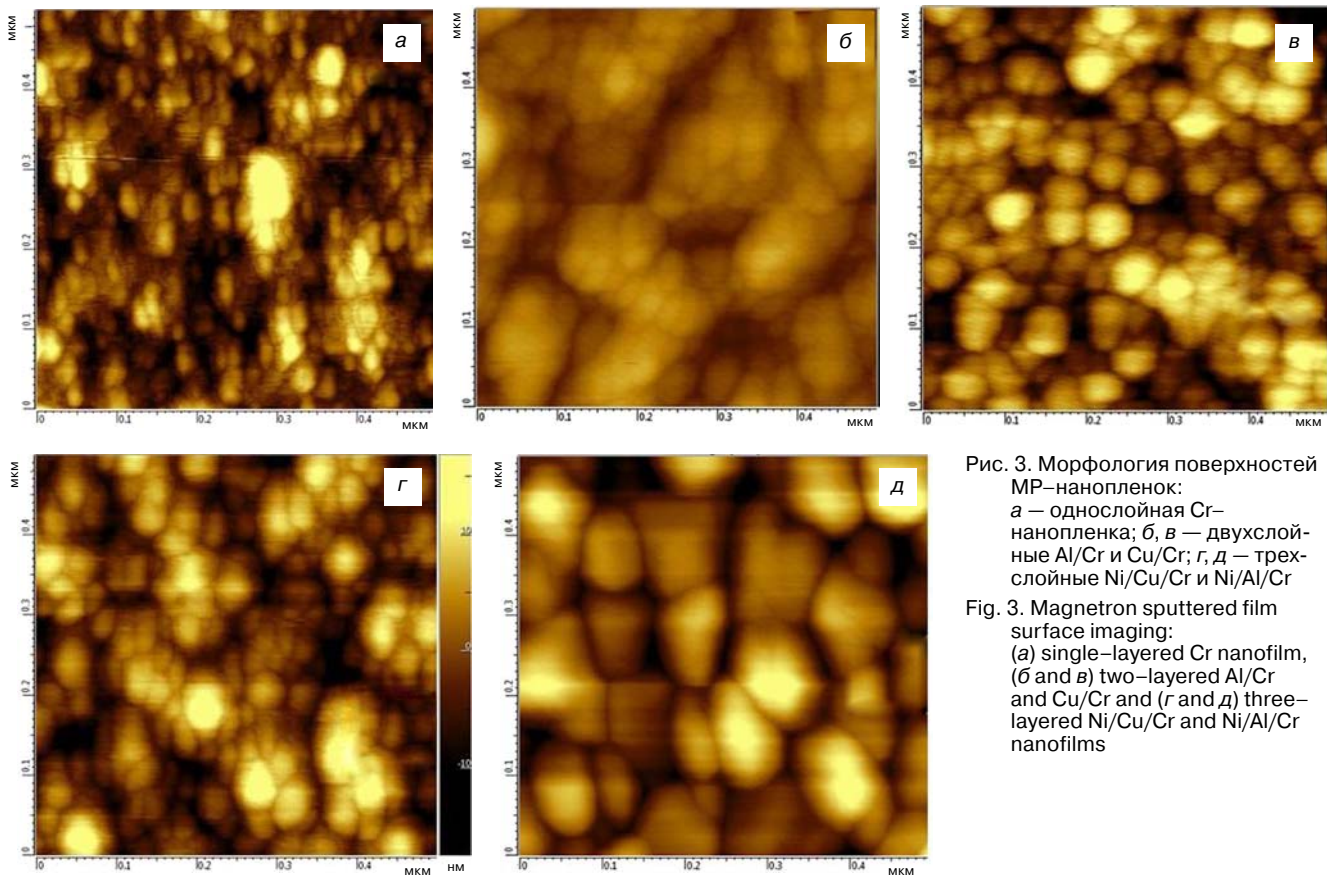


Рис. 3. Морфология поверхностей МР-нанопленок: а — однослойная Cr-нанопленка; б, в — двухслойные Al/Cr и Cu/Cr; г, д — трехслойные Ni/Cu/Cr и Ni/Al/Cr

Fig. 3. Magnetron sputtered film surface imaging: (a) single-layered Cr nanofilm, (б and в) two-layered Al/Cr and Cu/Cr and (г and д) three-layered Ni/Cu/Cr and Ni/Al/Cr nanofilms

работы [17], где их определение проводили по другим методикам, основанным на анализе изменений латеральных размеров АСМ-изображений.

Для образцов с МР-нанопленками, обладающими наименьшими шероховатостями, был проведен АСМ-анализ морфологии их поверхности по сканам размером $0,5 \times 0,5 \text{ мкм}^2$ (рис. 3). Нижний адгезионный нанослой из Cr представлен наночастицами вытянутой формы диаметром до 20 нм и в 2 раза большей длиной, которые объединены в кластеры размером более 100 нм (см. рис. 3, а).

Следующий проводящий нанослой из Cu или Al имел явно выраженную кластерную структуру с размерами более 100 нм для Al и в пределах 50 нм для Cu. Кластерные структуры сформированы из наночастиц с минимальным диаметром ~10 нм. В первом случае (Al) форма наночастиц несколько отличалась от сферической (см. рис. 3, б), тогда как для Cu наночастицы были сферическими (см. рис. 3, в). В трехслойных нанопленках Ni/Cu/Cr следует отметить явное формирование кластеров размером до 100 нм, которые построены из сферических наночастиц с минимальным диаметром 20 нм (см. рис. 3, г). Несколько иной характер формирования необходим для трехслойной нанопленки Ni/Al/Cr. На режиме с минимальными шероховатостями R_a и R_q наночастицы имеют эллипсоидальную форму и размер по «малой» оси от 20 до 50 нм, а по «большой» оси от 50 до 150 нм. С ростом интенсивности и времени МР форма поверхности менялась: появля-

лись правильные геометрические фигуры с гранями от 4 до 6 сторон (см. рис. 3, д).

На рентгеновских дифрактограммах образцов МР-нанопленок в зависимости от числа слоев и состава распыляемых мишеней (рис. 4), наряду со спектром от ситалловой подложки можно видеть структурные изменения в зависимости от режимов. Это проявляется в изменениях интенсивности линий и заметном сдвиге по углу 2θ , а также уширении некоторых из них. Одновременное существование рефлексов от кристаллографических плоскостей (111) и (200) для Cu, Al, Ni с гранецентрированной, а также (110) и (200) для Cr с объемно центрированной кубической решеткой (**ГЦК** и **ОЦК**) на дифрактограммах свидетельствовало о поликристалличности нанопленок. По изменениям интенсивностей $I(111)$, $I(110)$ и $I(200)$ был рассчитан коэффициент текстуры нанопленок вдоль выделенных плоскостей в соответствии с общим уравнением

$$T = \frac{I(hkl)}{\sum I(hkl)}, \quad (3)$$

где (hkl) — индексы Миллера, определяющие тип кристаллической структуры, а суммирование ведется по всем возникающим рефлексам. В качестве примера в табл. 3 представлены рассчитанные по формуле (3) коэффициенты текстуры для некоторых нанопленок, обладающих минимальными шероховатостями R_a и R_q (см. табл. 2). Обращает на себя внимание высокая текстурованность двух-

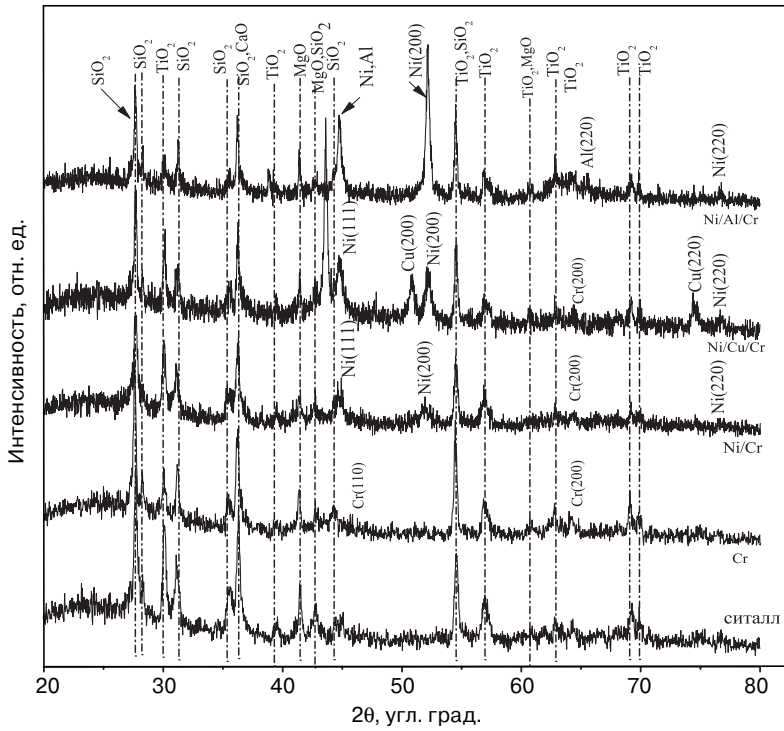


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы магнетронных мультислойных нанопленок с минимальной шероховатостью

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of magnetron multilayered nanofilms with lowest roughness

слоистой нанопленки Ni/Cr с $T = 1,2$, что может быть вызвано различием кристаллических структур Ni и Cr: ГЦК и ОЦК соответственно.

Также в табл. 3 представлены рассчитанные из уравнения Дебая—Шеррера

$$L = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) для образцов с минимальной шероховатостью. Здесь β — ширина пика на половине высоты; λ — длина волны рентгеновского излучения $\text{CuK}\alpha$ $\lambda_{\text{Cu}} = 0,1541$ нм; θ — угол Брегга. Можно отметить, что наибольшее значение L оказалось у адгезивной нанопленки из Cr (15 нм) на линии $I(110)$, а наименьшее — у трехслойных нанопленок из Ni/Cu/Cr и Ni/Al/Cr для $I(111)$ и $I(200)$ — 5—6 нм (см. рис. 4).

Наблюдаемое отклонение рефлексов по углам θ (см. рис. 4) по сравнению с их эталонными значениями из базы данных ICDD позволяет оценить величину и знак возникающих в нанопленке деформаций. Для одно-, двух- и трехслойных нанопленок из рассчитанных по данным РФА и формуле Вульфа—Брегга: $2a(hkl)\sin\theta = \lambda$ межплоскостных расстояний вычитали их эталонные значения a_0 и далее определяли относительные изменения в процентах: $[(a(hkl) - a_0(hkl))/a_0(hkl)] \cdot 100$ %. Результаты расчетов приведены в табл. 3. Судя по относительным отклонениям Δa (см. табл. 3) при формировании мультислойных нанопленок имеют место как сжимающие ($\Delta a < 0$), так и растягивающие ($\Delta a > 0$) деформации, что и обуславливает возникновение у них текстуры.

На рис. 5 представлены рассчитанные также по уравнению Дебая—Шеррера размеры ОКР для однослойных нанопле-

Расчетные размеры областей когерентного рассеяния (L), коэффициента текстуры (T) и изменений межплоскостных расстояний (Δa) для одно-, двух- и трехслойных нанопленок [Theoretical X-ray coherence region (L), texture coefficient (T) and plane distance change (Δa) for single-, two- and three-layered nanofilms]

Состав пленки	L , нм		T	Δa , %	
	(200)	(111)		(200)	(111)
Cr	11	7 (110)	0,5 ($I(200)/I(110)$)	-0,2	-0,04(110)
Ni/Cr	8	10	1,2	0,06	0,2
Ni/Cu/Cr	7	6	0,7	-0,06	-0,25
Ni/Al/Cr	5	8	0,7	-0,57	0,29

Таблица 3

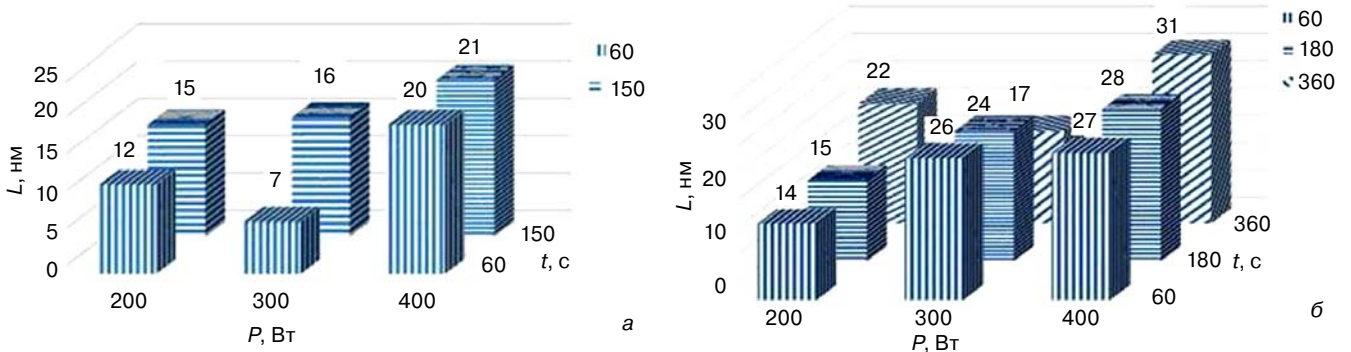


Рис. 5. Изменение расчетных размеров области когерентности (согласно формуле (4)) для однослойных нанопленок из Ni (а) и Cu (б) при МР на разных режимах

Fig. 5. Change in theoretical X-ray coherence region size (as per Eq. (4)) for single-layered (a) Ni and (b) Cr nanofilms for different magnetron sputtering modes

нок из Ni и Cu в зависимости от режимов: при $P = 200, 300$ и 400 Вт и $t = 60$ и 150 с для Ni и $t = 60, 180$ и 360 с для Cu. Так, для нанопленки из Ni, размер ОКР, усредненный по всем режимам (см. рис. 5, а), составил ~ 15 нм. Если учесть, что величина L характеризует гомогенность структуры, то режим МР Ni(200 Вт, 150 с), ранее определенный как режим с минимальными шероховатостями R_a и R_q (см. табл. 2), действительно можно считать оптимизированным. Аналогичный анализ для однослойной нанопленки из Cu показал, что $L \sim 23$ нм, что практически совпало с размером ОКР, возникающей на режиме Cu(300 Вт, 150 с), при котором R_a и R_q были минимизированными (см. табл. 2).

Заключение

Для мультислойных металлических нанопленок из Cr, Cu, Al и Ni на подложке из ситалла, полученных при разных параметрах и режимах МР—предложен критерий оптимизации их качества по минимальным значениям средней и среднеквадратичной шероховатостей. Показано, что размеры структур, образующих нанопленки, на режимах, когда они обладают минимальной шероховатостью, и имеют распределение, близкое к гауссовому. По АСМ—изображениям структуры нанопленок с высокой точностью определены скорости их роста как по одиночному уступу, так и по уступам, полученным за разные интервалы времени. Выявлено влияние режимов и параметров МР и составов мишеней из Cr, Cu, Al, Ni на размеры кластеров, из которых сформированы нанопленки. Определены текстура и изменения параметров кристаллической решетки. Подтверждена обоснованность выбора критерия оптимизации по совпадению режимов МР, при которых достигаются, как минимум, шероховатости, так и усредненное значение размеров ОКР.

Библиографический список

1. **Рогов, А. В.** Факторы, определяющие эффективность магнетронного распыления. Критерии оптимизации / А. В. Рогов, Ю. В. Капустин, Ю. В. Мартыненко // Журн. тех. физики. – 2015. – Т. 85, вып. 2. – С. 126–134.
2. **Каштанов, П. В.** Магнетронная плазма и нанотехнология / П. В. Каштанов, Б. М. Смирнов, Р. Хипплер // Успехи физ. наук. – 2007. – Т. 177, № 5. – С. 473–510. DOI: 10.3367/UFNr.0177.200705a.0473
3. **Smirnov, B. M.** Formation of clusters through generation of free atoms / B. M. Smirnov, I. Shyjumon., R. Hippler // Phys. Scr. – 2006. – V. 73, N 3. – P. 288–295. DOI: 10.1088/0031-8949/73/3/009
4. **Manova, D.** Thin film deposition using energetic ions / D. Manova, J. W. Gerlach, S. Mändl // Materials. – 2010. – V. 3, N 8. – P. 4109–4141. DOI: 10.3390/ma3084109
5. **Кукушкин, С. А.** Процессы конденсации тонких пленок / С. А. Кукушкин, А. В. Осипов // Успехи физ. наук. – 1998. – Т. 168, № 10. – С. 1083–1116. DOI: 10.3367/UFNr.0168.199810b.1083

6. **Ekpe, S. D.** Theoretical and experimental determination of the energy flux during magnetron sputter deposition onto an unbiased substrate / S. D. Ekpe, S. K. Dew // J. Vac. Sci. Technol. A. – 2003. – V. 21, iss. 2. – P. 476–483. DOI: 10.1116/1.1554971
7. **Xie, L.** Molecular dynamics simulations of clusters and thin film growth in the context of plasma sputtering deposition / L. Xie, P. Brault, J.-M. Bauchire, A.-L. Thomann, L. Bedra // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2014. – V. 47, N 22. – P. 224004(1–36). DOI: 10.1088/0022-3727/47/22/224004
8. **Асеев, А. Л.** Нанотехнологии в полупроводниковой электронике / А. Л. Асеев // Вестник Российской Академии Наук. – 2006. – № 76, вып. 7. – С. 603–611.
9. **Lin, J.-P.** Structural, optical and electrical properties of chromium thin films prepared by magnetron sputtering / J.-P. Lin, L.-M. Lin, G.-Q. Guan, Y.-W. Wu, F.-Ch. Lai // Acta Photonica Sinica. – 2012. – V. 41, N 8. – P. 922–926. DOI: 10.3788/gzxb20124108.0922
10. **Le, M.-T.** Effect of sputtering power on the nucleation and growth of Cu films deposited by magnetron sputtering / M.-T. Le, Y.-U. Sohn, J.-W. Lim, G.-S. Choi // Materials Transactions. – 2010. – V. 51, N 1. – P. 116–120. DOI: 10.2320/matertrans.M2009183
11. **Persson, B. N. J.** On the fractal dimension of rough surfaces / B. N. J. Persson // Tribol. Lett. – 2014. – V. 54, iss. 1. – P. 99–106. DOI: 10.1007/s11249-014-0313-4
12. **Muralidhar, S. M.** Studies on nanostructure aluminium thin film coatings deposited using DC magnetron sputtering process / S. M. Muralidhar, G. Vijaya, M. S. Krupashankara, B. K. Sridhara, T. N. Shridhar // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2016. – V. 149, N 1. – P. 012071. DOI: 10.1088/1757-899X/149/1/012071
13. **Priyadarshini, B. G.** Structural and morphological investigations on DC-magnetron-sputtered nickel films deposited on Si (100) / B. G. Priyadarshini, S. Aich, M. Chakraborty // J. Mater. Sci. – 2011. – V. 46, N 9. – P. 2860–2873. DOI: 10.1007/s10853-010-5160-6
14. **Джумалиев, А. С.** Формирование текстурированных пленок Ni(200) и Ni(111) методом магнетронного распыления / А. С. Джумалиев, Ю. В. Никулин, Ю. А. Филимонов // Журн. техн. физики. – 2016. – Т. 86, вып. 6. – С. 126–131.
15. **Burgstaller, W.** Copper-nickel oxide thin film library reactively co-sputtered from a metallic sectioned cathode / W. Burgstaller, M. Hafner, M. Voith, A. I. Mardare, A. W. Hassel // J. Mater. Res. – 2014. – V. 29, iss. 1. – P. 148–157. DOI: 10.1557/jmr.2013.336
16. **Burinskas, S.** Synthesis of Cu/Cr multilayer thin films deposited by unbalanced magnetron sputtering / S. Burinskas, J. Dondonis // Materials science. – 2009. – V. 15, N 3. – P. 220–223.
17. **Bizhou, Shen.** Morphology structure and electrical properties of NiCr thin film grown on the substrate of silicon prepared by magnetron sputtering / Bizhou Shen, Liping Peng, Xuemin Wang, Jianjun Wei, Weidong Wu // J. Wuhan Univ. of Technology—Mater. Sci. Ed. – 2015. – V. 30, iss. 2. – P. 380–385. DOI: 10.1007/s11595-015-1156-z
18. **Джумалиев, А. С.** Магнетронное осаждение тонких пленок Cu(200) на подложки Ni(200)/SiO₂/Si / А. С. Джумалиев, Ю. В. Никулин, Ю. А. Филимонов // Журн. тех. физики. – 2014. – Т. 84, вып. 7. – С. 152–155.
19. **Jing, Xu.** The influence of sputtering argon pressure on LaB₆ films characteristics / Jing Xu, Guang Hui Min, Hua Shun Yu, Jing Li // Adv. Mater. Res. – 2011. – V. 287–290. – P. 2244–2247. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.287-290.2244
20. **Кузьменко, А. П.** Температурные изменения структуры магнетронных медных пленок на ситалловой подложке / А. П. Кузьменко, Нау Динт, Мью Мин Тан // Изв. Юго-Западного гос. ун-та. Сер. техника и технологии. – 2015. – Т. 16, № 3. – С. 60–71.
21. **Кузьменко, А. П.** Процессы деградации при нагревании на воздухе в магнетронных нанопленках Ni и Cr / А. П. Кузьменко, А. Е. Кузько, Нау Динт, Мью Мин Тан, Р. Т. Кануков // Изв. Юго-Западного гос. ун-та. Сер. техника и технологии. – 2016. – Т. 19, № 2. – С. 153–165.
22. **Liu, Y. H.** Deposition of multicomponent metallic glass films by single-target magnetron sputtering / Y. H. Liu, T. Fujita, A. Hirata, S. Li, H. W. Liu, W. Zhang, A. Inoue, M. W. Chen // Intermetallies. – 2012. – V. 21, iss. 1. – P. 105–114. DOI: 10.1016/j.intermet.2011.10.007

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки в рамках базовой части государственного задания № 16.2814.2017/ПЧ (Проект № 39.13).

Nanoscale characterization of Cr, Cu, Al and Ni metallic magnetron nanofilm multilayers on sital

A. P. Kuzmenko¹, Naw Dint¹, A. E. Kuzko¹, Myo Min Than¹, Thant Sin Win¹, A. I. Kolpakov¹¹Southwest State University, 94 50 let Oktyabrya Str., Kursk 305040, Russia

Abstract. Results of nanoscale study (by atomic force microscopy and X-ray diffraction) of single-, two- and three-layered Cr, Cu, Al and Ni metallic nanofilms formed on a ceramic sital substrate on MVU TM–Magna T magnetron equipment (NIITM, Zelenograd) have been reported. The growth rates and the structure of the nanofilms were determined while varying of power/current ratio from 200/0.7 to 800/2 Wt/A and magnetron sputtering time from 30 to 360s at an operating pressure of 0.5 Pa Ar. The criterion for optimization quality based on the minimum roughness was as follows: $R_a = \min\{R_{ai}\}$ and/or $R_q \rightarrow \min\{R_{qi}\}$ (i is the number of varies modes used). The mean roughness R_a and $R_{RMS} = R_q$ have been determined from the scan of the vertical profile (resolution 20 pm) of the atomic force microscopic image. We found that the nanofilm-forming nanocluster structure size for the modes when R_a and R_q were the smallest had a close-to-Gaussian grain size distribution. The film growth rates have been determined based on the atomic force images of the nanofilm structure in the form of either a single step or steps obtained at different time intervals. The mode and parameters of magnetron sputtering and the composition of the Cr, Cu, Al and Ni targets affect the size of clusters which form the surface of the metallic nanofilms. X-ray phase and structural analyses have been carried out in order to determine the texture and the change in the distances between the lattice planes. The correctness of the optimization criterion correlating the nanolayer deposition parameters and their quality has been corroborated by the coincidence of the magnetron sputtering modes which provided for the lowest roughness and the smallest average size of the X-ray coherence region as using the Debye-Scherrer equation.

Keywords: magnetron sputtering, DC (direct current), magnetron metal nanofilms, roughness, surface quality optimization criterion

References

- Rogov A. V., Kapustin Y. V., Martynenko Y. V. Factors determining the efficiency of magnetron sputtering. Optimization criteria. *Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics*, 2015, vol. 60, no. 2, pp. 283–291. DOI: 10.1134/S1063784215020206
- Kashtanov P. V., Smirnov B. M., Hippler R. Magnetron plasma and nanotechnology. *Phys. Usp.*, 2007, vol. 50, no. 5, pp. 455–488. DOI: 10.1070/PU2007v050n05ABEH0006138
- Smirnov B. M., Shyjumon I., Hippler R. Formation of clusters through generation of free atoms. *Phys. Scr.*, 2006, vol. 73, no. 3, pp. 288–295. DOI: 10.1088/0031-8949/73/3/009
- Manova D., Gerlach J. W., Mändl S. Thin film deposition using energetic ions. *Materials*. 2010, vol. 3, no. 8, pp. 4109–4141. DOI: 10.3390/ma3084109
- Kukushkin S. A., Osipov A. V. Thin-film condensation processes. *Phys. Usp.*, 1998, vol. 41, no. 10, pp. 983–1014. DOI: 10.1070/PU1998v041n10ABEH000461
- Ekpe S. D., Dew S. K. Theoretical and experimental determination of the energy flux during magnetron sputter deposition onto an unbiased substrate. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2003, vol. 21, no. 2, pp. 476–483. DOI: 10.1116/1.1554971
- Xie L., Brault P., Bauchire J.–M., Thomann A.–L., Bedra L. Molecular dynamics simulations of clusters and thin film growth in the context of plasma sputtering deposition. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2014, vol. 47, no. 22, pp. 1–36. DOI: 10.1088/0022-3727/47/22/224004
- Alexander P. Kuzmenko¹ — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor of Department of Engineering Physics and Nanotechnology (apk3527@mail.ru); Naw Dint¹ — Postgraduated Student (nawdinwm@gmail.com); Andrey E. Kuzko¹ — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor, Chief Department of Engineering Physics and Nanotechnology (kuzko@mail.ru); Myo Min Than¹ — Researcher (tawyarwarthar@yandex.ru); Thant Sin Win¹ — Master Student (thantsinwin2014@gmail.com); Artem I. Kolpakov¹ — Student (artem.kolpakov.96@mail.ru)
- Aseev A. L. Nanotechnology in semiconductor electronics. *Vestnik Rossiiskoi Akademii Nauk = Bulletin of the Russian Academy of Sciences*, 2006, vol. 7, no. 76, pp. 603–611. (In Russ.)
- Lin J.–P., Lin L.–M., Guan G.–Q., Wu Y.–W., Lai F.–Ch. Structural, optical and electrical properties of chromium thin films prepared by magnetron sputtering. *Acta Photonica Sinica*, 2012, vol. 41, no. 8, pp. 922–926. DOI: 10.3788/gzxb20124108.0922
- Minh–Tung Le, Yong–Un Sohn, Jae–Won Lim, Good–Sun Choi. Effect of sputtering power on the nucleation and growth of Cu films deposited by magnetron sputtering. *Materials Transactions*, 2010, vol. 51, no. 1, pp. 116–120. DOI: 10.2320/matertrans.M2009183
- Persson B. N. J. On the fractal dimension of rough surfaces. *Tribol. Lett.*, 2014, vol. 54, no. 1, pp. 99–106. DOI: 10.1007/s11249-014-0313-4
- Muralidhar S. M., Vijaya G., Krupashankara M. S., Sridhara B. K., Shridhar T. N. Studies on nanostructure aluminium thin film coatings deposited using DC magnetron sputtering process. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2016, vol. 149, no. 1, pp. 012071. DOI: 10.1088/1757-899X/149/1/012071
- Priyadarshini B. G., Aich S., Chakraborty M. Structural and morphological investigations on DC-magnetron-sputtered nickel films deposited on Si (100). *J Mater Sci.*, 2011, vol. 46, no. 9, pp. 2860–2873. DOI: 10.1007/s10853-010-5160-6
- Dzhumaliev A. S., Nikulin Y. V., Filimonov Y. A. Formation of textured Ni(200) and Ni(111) films by magnetron sputtering. *Technical Physics*, 2016, vol. 61, no. 6, pp. 924–928. DOI: 10.1134/S1063784216060141
- Burgstaller W., Hafner M., Voith M., Mardare A. I., Hassel A. W. Copper–nickel oxide thin film library reactively co-sputtered from a metallic sectioned cathode. *J. Mater. Res.* 2014, vol. 29, no. 1, pp. 148–157. DOI: 10.1557/jmr.2013.336
- Burinskas S., Dudonis J. Synthesis of Cu/Cr multilayer thin films deposited by unbalanced magnetron sputtering. *Materials science*, 2009, vol. 15, no. 3, pp. 220–223.
- Bizhou Shen, Liping Peng, Xuemin Wang, Jianjun Wei, Weidong Wu. Morphology structure and electrical properties of NiCr thin film grown on the substrate of silicon prepared by magnetron sputtering. *J. Wuhan Univ. of Technology–Mater. Sci. Ed.*, 2015, vol. 30, no. 2, pp. 380–385. DOI: 10.1007/s11595-015-1156-z
- Dzhumaliev A. S., Nikulin Y. V., Filimonov Y. A. Magnetron sputtering of thin Cu(200) films on Ni(200)/SiO₂/Si substrate. *Technical Physics*, 2014, vol. 59, no. 7, pp. 1097–1100. DOI: 10.1134/S106378421407010X
- Jing Xu, Guang Hui Min, Hua Shun Yu, Jing Li The influence of sputtering argon pressure on LaB₆ films characteristics. *Adv. Mater. Res.*, 2011, vol. 287–290, pp. 2244–2247. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.287-290.2244
- Kuzmenko A. P. Naw Dint, Myo Min Than. Temperature changes in the structure of magnetron copper films on a substrate sital ceramic. *Izvestiya Yugo–Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Technics and Technologies*, 2015, vol. 16, no. 3, pp. 60–71. (In Russ.)
- Kuzmenko A. P., Kuzko A. E., Naw Dint, Myo Min Than, Kanukov R. T. Degradation processes of Ni and Cr magnetron nano-coating under heating in air. *Izvestiya Yugo–Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Technics and Technologies*, 2016, vol. 19, no. 2, pp. 153–165. (In Russ.)
- Liu Y. H., Fujita T., Hirata A., Li S., Liu H. W. Zhang W, Inoue A., Chen M. W. Deposition of multicomponent metallic glass films by single-target magnetron sputtering. *Intermetallies*. 2012, vol. 21, no. 1, pp. 105–114. DOI: 10.1016/j.intermet.2011.10.007

Acknowledgements. The work was performed with financial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation within the basic part of State Assignment No. 16.2814.2017/PCh (Project No. 39.13).