

## Формирование текстурированных пленок Ni(200) и Ni(111) методом магнетронного распыления

© А.С. Джумалиев,<sup>1,2</sup> Ю.В. Никулин,<sup>1,2</sup> Ю.А. Филимонов<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup> Саратовский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, 410019 Саратов, Россия

<sup>2</sup> Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, 410012 Саратов, Россия

<sup>3</sup> Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина, 410054 Саратов, Россия  
e-mail: yvnikulin@gmail.com

(Поступило в Редакцию 20 октября 2015 г.)

Исследовано влияние давления рабочего газа  $P \approx 1.33-0.09$  Па и температуры подложки  $T_s \approx 77-550$  К на текстуру и микроструктуру пленок никеля, получаемых магнетронным распылением на подложках SiO<sub>2</sub>/Si. Показано, что при ростовых параметрах  $P \approx 0.13-0.09$  Па и  $T_s \approx 300-550$  К, обеспечивающих высокую миграционную способность атомов никеля на подложке, формируются пленки Ni(200) с переходным типом микроструктуры, для которого характерно изменение структуры от квазигомогенной к квазистолбчатой при достижении пленкой критической толщины. В условиях низкой миграционной способности, которая реализуется при  $P \approx 1.33-0.3$  Па или за счет охлаждения подложки до  $T_s \approx 77$  К, формируются пленки Ni(111) со столбчатой микроструктурой и высокой пористостью.

### Введение

Интерес к получению и исследованию текстурированных пленок ферромагнитных металлов, в частности пленок никеля, связан с сильной зависимостью свойств пленок от их микроструктурного строения и кристаллографической ориентации [1–9]. Так, кристаллографическая ориентация (текстура) и микроструктурное строение пленок никеля влияют на их магнитные [4,5,7,9], электрические [3,5,8], механические [1–3] свойства, коррозионную стойкость и склонность к окислению [10,11]. Возможность получения текстурированных пленок никеля с заданной кристаллографической ориентацией во многом определяет перспективу их применения в качестве ориентирующего подслоя для роста пленок графена [12] или пленок Cu(100) [13], обладающих высокой стойкостью к тепловой миграции внутренних упругих напряжений [14]. Нужно также отметить, что перспектива создания устройств с перпендикулярной магнитной памятью на основе многослойных структур Ni(100)/Cu(100) [15,16] и их интеграция с современными полупроводниковыми устройствами, в которых в качестве подложки зачастую используется SiO<sub>2</sub>/Si, также подразумевает разработку методов управления текстурой пленок никеля, в частности получения текстурированных пленок Ni(200) на неориентирующих подложках.

Известно, что метод нанесения и выбор ростовых режимов оказывают значительное влияние на структурные свойства получаемых пленок [1–9]. Применительно к пленкам никеля, получаемым магнетронным распылением на неориентирующей подложке, на сегодняшний день наиболее широко обсуждались условия формирования, свойства и микроструктурное строение текстурированных пленок Ni(111) [1–3,5,7], а также поликристал-

лических пленок никеля без преимущественной кристаллографической ориентации [9]. Возможность формирования текстурированных пленок Ni(200), осаждаемых магнетронным распылением на неориентирующую подложку (SiO<sub>2</sub>/Si), на сегодняшний день обсуждалась только в работах [13,17]. При этом вопрос о влиянии температуры подложки на степень текстурированности пленок Ni(200), механизм формирования текстуры в зависимости от давления рабочего газа, а также связь микроструктурного строения пленок никеля с их текстурой не обсуждались. Принимая это во внимание, целью настоящей работы стало выявление закономерностей формирования текстуры (200) и (111) и микроструктурного строения пленок никеля, осаждаемых магнетронным распылением на подложках SiO<sub>2</sub>/Si в зависимости от давления рабочего газа ( $P \approx 1.33-0.09$  Па) и температуры подложки ( $T_s \approx 77-550$  К).

### Эксперимент

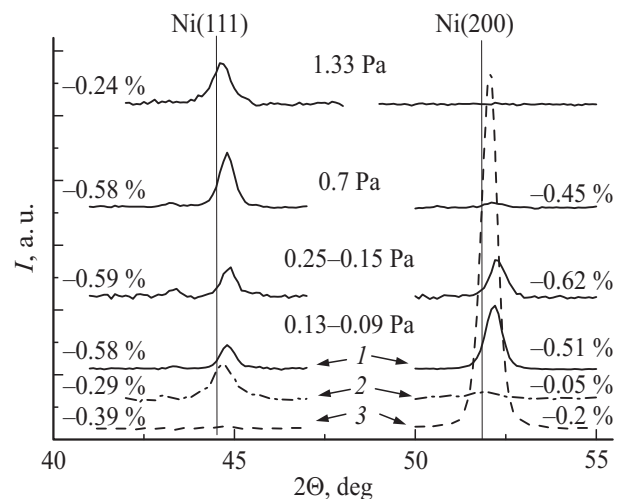
Осаждение пленок никеля (Ni) осуществлялось с помощью планарной магнетронной распылительной системы на базе установки ВУП-5. Предельное остаточное давление в рабочей камере не превышало 0.2 мПа. Для напыления использовались мишени из никеля чистотой 99.95% (Williams) и аргон марки ОЧ (99.998%). Расстояние между мишенью и подложкой составляло  $L \approx 75$  мм. На мишень подавалось напряжение величиной  $U \approx -480$  В. В качестве подложек использовались пластины Si(100) с термически окисленным слоем SiO<sub>2</sub> толщиной 300 нм и среднеквадратичной шероховатостью поверхности  $\sigma \approx 0.3$  нм. Подложки подвергались очистке в ацетоне с одновременной обработкой в ультразвуке и непосредственно перед напылением термическо-

му отжигу при  $T_a \approx 650$  К в течение 30 min. Пленки толщиной  $d \approx 300$  nm наносились на подложку при нулевом напряжении смещения  $U_s \approx 0$  (подложка „заземлена“) при давлении  $P \approx 1.33\text{--}0.09$  Pa. Мощность распыления изменялась от 91 до 57 W при снижении  $P$  от 1.33 Pa до 0.15–0.09 Pa, при этом скорость осаждения изменялась от  $v \approx 24$  до 17 nm/min. Осаждение пленок проводилось на подложки при комнатной температуре  $T_s \approx 300$  К, при температуре жидкого азота  $T_s \approx 77$  К и  $T_s \approx 550$  К. Выращенные пленки не покрывались защитным слоем перед извлечением на атмосферу.

Кристаллическая структура пленок изучалась методом рентгеновской дифракции с помощью дифрактометра ДРОН-4 с фокусировкой по плоскому образцу в геометрии Брэгга–Брентано (схема  $\Theta\text{--}2\Theta$ ,  $\text{Cu}\text{--}K_\alpha$ -излучение,  $\lambda \approx 0.15418$  nm). Величина межплоскостного расстояния  $a_{[hkl]}$  вдоль кристаллографической оси  $[hkl]$ , совпадающей с направлением нормали к пленке, определялась по формуле Брэгга–Вульфа  $2d_{[hkl]} \sin \Theta = \lambda$ , где  $\Theta$  — угол падения излучения, отсчитываемый от плоскости пленки. Микроструктура пленок изучалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (Auriga, Carl Zeiss). Толщина пленок определялась методом профилометрии (Dectak 150, Veeco) с точностью 5%.

## Результаты и обсуждение

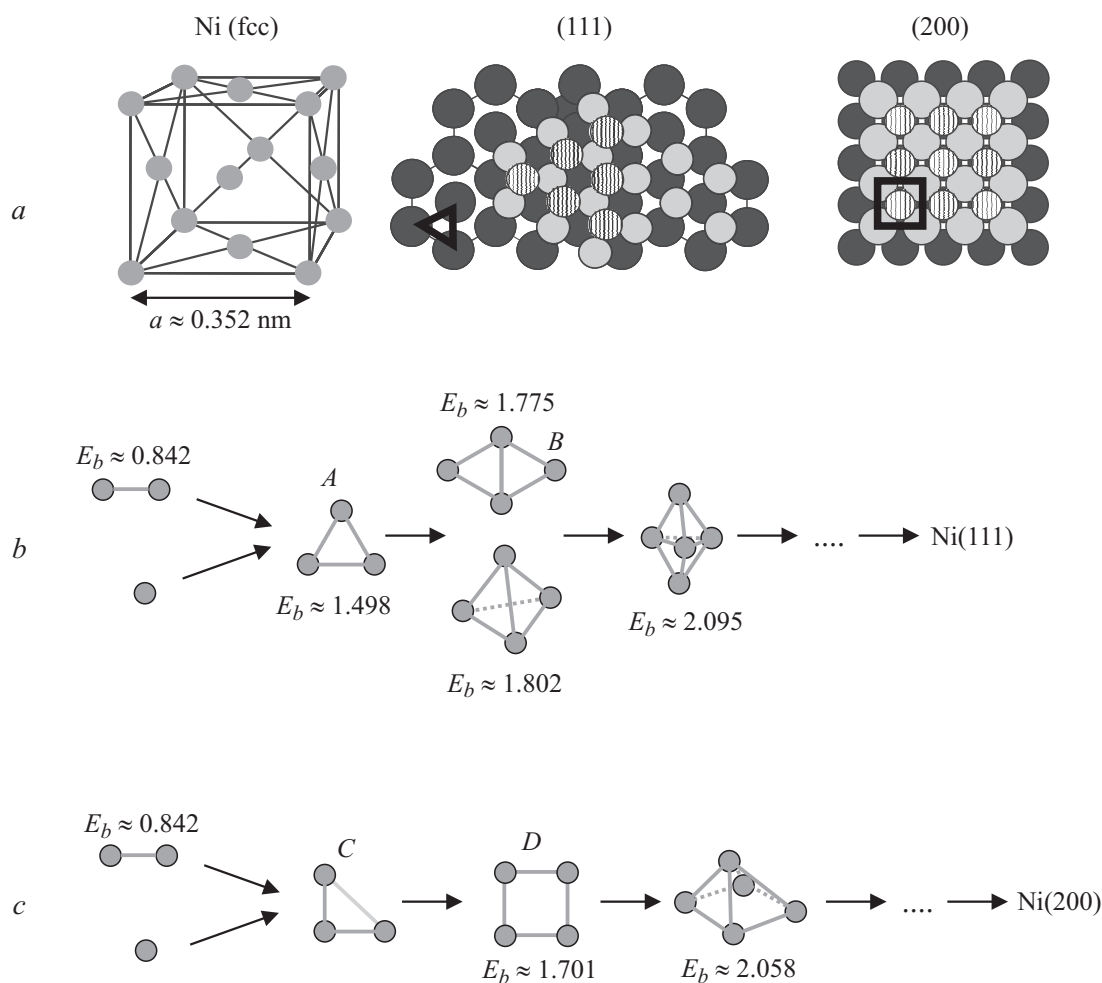
На рис. 1 приведены дифрактограммы пленок Ni, полученных при различных значениях  $P$ . Наличие дифракционных линий, соответствующих отражению от кристаллографических плоскостей (111) и (200), указывает на поликристаллическую структуру пленок с гранецентрированной кристаллической структурой (ГЦК). Из рис. 1 видно, что пленки, осаждаемые при  $P \approx 1.33$  Pa, формируются с текстурой (111), о чем можно судить по наличию единственной дифракционной линии (111). Снижение давления рабочего газа до  $P \approx 0.7$  Pa приводит к зарождению в пленке кристаллической фазы Ni(200). В области давлений  $P \approx 0.25\text{--}0.15$  Pa пленка близка к поликристаллической без четко выраженного текстурирования, о чем можно судить по наличию на дифрактограмме близких по интенсивности линий Ni(111) и Ni(200). Дальнейшее снижение  $P$  до 0.13–0.09 Pa приводит к формированию пленок с выраженной текстурой (200). Нужно отметить, что все полученные пленки обладают уменьшенным относительно объемного никеля межплоскостным расстоянием для кристаллографических плоскостей (111) и (200) (рис. 1). Об этом говорит сдвиг вправо экспериментальных дифракционных линий относительно дифракционных линий эталонного никеля (обозначены вертикальными линиями). Минимальные значения сжатия межплоскостного расстояния  $\Delta a$  достигаются в пленках Ni(111) ( $\Delta a \approx -0.24\%$ ) или Ni(200) ( $\Delta a \approx -0.2\%$ ), в которых доминирует одна кристаллическая фаза. Например, такая ситуация реализуется в пленках Ni(111), выращенных при высоком



**Рис. 1.** Дифрактограммы пленок Ni толщиной 300 nm, полученных при  $P \approx 1.33\text{--}0.09$  Pa. Кривыми 1–3 показаны дифрактограммы пленок, выращенных при  $P \approx 0.13\text{--}0.09$  Pa при комнатной температуре подложки  $T_s \approx 300$  К (кривая 1),  $T_s \approx 77$  К (кривая 2) и  $T_s \approx 550$  К (кривая 3). Вертикальными линиями показаны положения эталонных дифракционных линий Ni(111) и Ni(200) из базы данных Международного Центра по дифракционным данным (JCPDS). В процентах указаны значения относительного изменения межплоскостного расстояния  $\Delta a$ :  $\Delta a > 0$  соответствует увеличению межплоскостного расстояния,  $\Delta a < 0$  соответствует уменьшению межплоскостного расстояния.

давлению рабочего газа ( $P \approx 1.33$  Pa,  $T_s \approx 300$  К) или на охлажденной подложке  $P \approx 0.09$  Pa,  $T_s \approx 77$  К), а также в пленках Ni(200), выращенных на нагретой подложке ( $P \approx 0.09$  Pa,  $T_s \approx 550$  К). Рост упругих деформаций начинает значительно проявляться, когда в пленке происходит зарождение второй кристаллической фазы. Например, при  $P \approx 0.7$  Pa, когда в пленке в дополнение к кристаллической фазе Ni(111) формируется кристаллическая фаза Ni(200), величина  $\Delta a$  для Ni(111) увеличивается более чем в 2 раза. Следует отметить, что максимальные значения  $\Delta a \approx -0.62\%$  достигаются в пленках, выращенных в „переходной“ области значений давления рабочего газа  $P \approx 0.25\text{--}0.15$  Pa, когда пленка не обладает четко выраженной текстурой и близка к поликристаллической.

Изменение текстуры пленок при снижении  $P$  обусловлено энергетическими процессами, происходящими как на поверхности подложки, так и в пространстве между распыляемой мишенью и подложкой. Эти энергетические процессы, связанные с потерей энергии атомами распыленного материала из-за столкновений с атомами и ионами рабочего газа при движении к подложке, оказывают влияние на миграционную способность (МС) адатомов Ni по подложке при изменении давления рабочего газа. Так, среднее расстояние, которое атом Ni при  $P \approx 1.33$  Pa пролетает в пространстве между подложкой и мишенью до столкновения с атомом рабочего газа, составляет около 5 mm, тогда как при  $P \approx 0.09$  Pa —



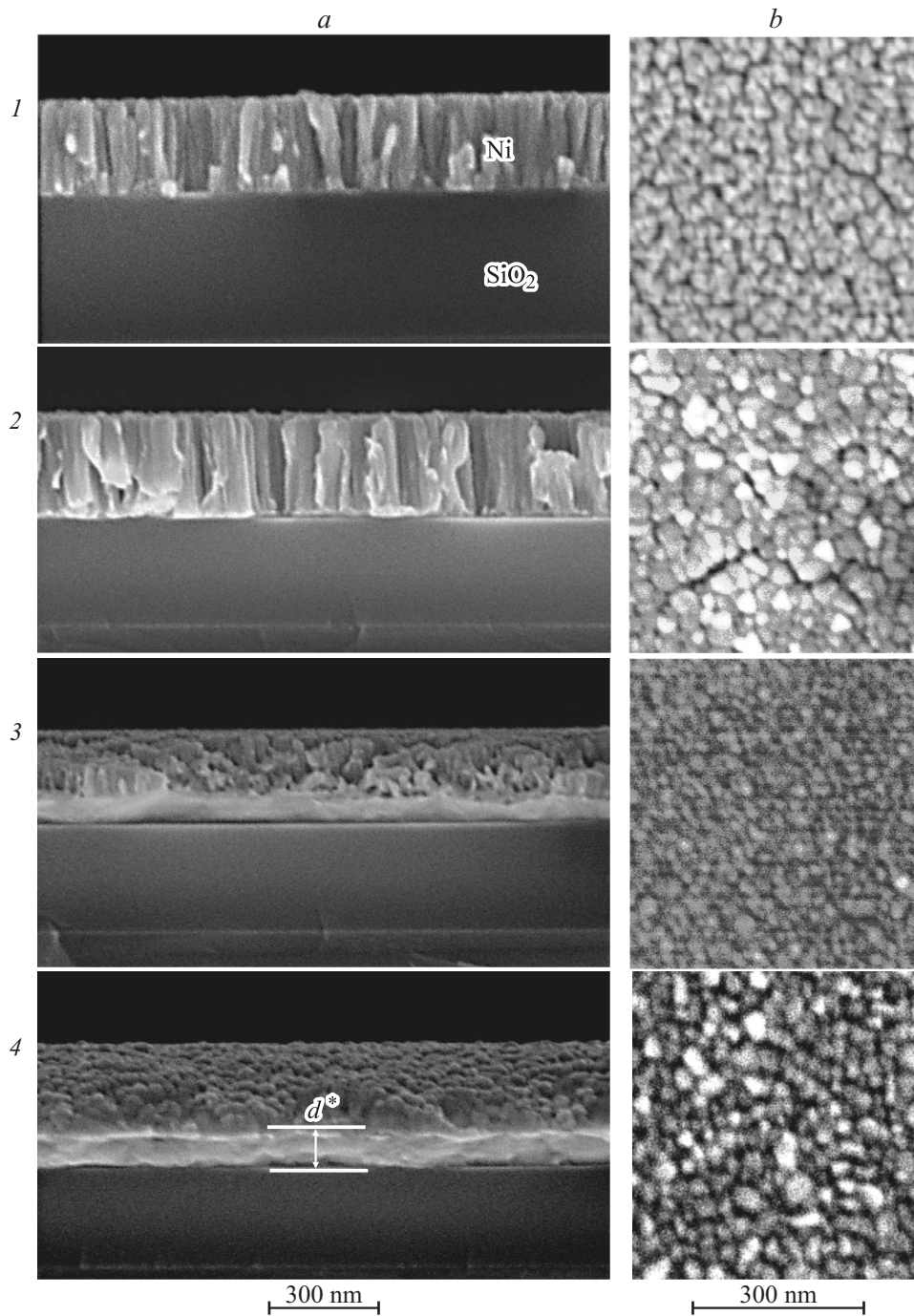
**Рис. 2.** *a* — схематическое изображение гранцентрированной кубической (ГЦК) решетки Ni (*b*) и кристаллографических плоскостей Ni(111) и Ni(200); *b*, *c* — схематическое изображение этапов образования кластеров, рост которых приводит к формированию текстурированной пленки (*b*) Ni(111) и (*c*) Ni(200). Рядом с изображениями кластеров указаны энергии связи  $E_b$  (eV/atom) [19].

около 55 mm. Поэтому увеличение  $P$  до 1.33 Pa приводит к тому, что каждый из распыленных атомов Ni испытывает около 15 столкновений с атомами и ионами аргона в промежутке между мишенью и подложкой и поэтому имеет меньшую энергию при подлете к подложке, чем при низком  $P$ , когда происходит только одно столкновение. Уменьшение энергии атомов Ni приводит к снижению их способности мигрировать по поверхности подложки и способствует образованию зародышей меньшего размера, чем при низком давлении аргона [18].

Стадии формирования кристаллических плоскостей Ni(200) и Ni(111) схематически показаны на рис. 2. При низкой MC адатомов Ni на подложке ( $P \approx 1.33\text{--}0.3$  Pa), наиболее устойчивым из зародышей, образование и рост которого приводит к формированию кристаллитов Ni(111) (рис. 2, *a*, *b*), является кластер *A* из трех атомов, на каждый атом в котором приходится по 2 одинаковые связи. В процессе роста кластер *A* может распасться или присоединить к себе еще один атом и стать кластером из четырех атомов, расположенных в виде ромба или в

виде пирамиды (кластеры *B*), увеличив тем самым свою энергию связи [19]. Дальнейшее увеличение размеров кластеров *B* приведет к увеличению их энергии связи и стабильности [19] и в итоге к образованию кристаллитов Ni(111).

При высокой MC адатомов на подложке ( $P \approx 0.13\text{--}0.09$  Pa) одним из наиболее устойчивых кластеров малого размера, формирование и рост которого может привести к образованию кристаллитов Ni(200), является кластер *D*. Критическим зародышем для него является кластер *C* из трех атомов (рис. 2, *d*), в котором два атома имеют неравные связи. Такой кластер является гораздо менее устойчивым с точки зрения энергии связи по сравнению с кластером *A* [19]. После образования он либо распадается на димер и мономер, либо перестраивается в кластер *A*, либо до того, как распадется, может успеть присоединить к себе один адатом и стать устойчивым кластером *D*, дальнейший рост которого приведет к формированию кристаллитов Ni(200). Но для того чтобы успеть до распада присоединить к себе атом,



**Рис. 3.** СЭМ-изображения поперечного сечения (a) и поверхности (b) пленок Ni толщиной 300 нм, выращенных при комнатной температуре подложки  $T_s \approx 300$  К при различном  $P$ : 1 —  $P \approx 1.33$  Па, текстура Ni(111); 2 —  $P \approx 0.67$ – $0.3$  Па, текстура Ni(111); 3 —  $P \approx 0.25$ – $0.15$  Па, Ni(200)/Ni(111); 4 —  $P \approx 0.13$ – $0.09$  Па, текстура Ni(200). Масштаб для колонок (a) и (b) 300 нм.

необходимо, чтобы адатомы на поверхности подложки двигались быстро (высокая МС). Поэтому в условиях низкой МС ( $P \approx 1.33$  Па) кластеры  $D$  просто не успевают зародиться и в пленке формируется только кристаллическая фаза Ni(111). В качестве подтверждения предположения о влиянии миграционной способности на формирование кристаллических фаз Ni(111) и Ni(200), на рис. 1 приведены дифрактограммы пленок, осажде-

ных при  $P \approx 0.09$  Па и  $T_s \approx 77$  К (низкая миграционная способность) и  $P \approx 0.09$  Па и  $T_s \approx 550$  К (высокая миграционная способность). Из рисунка видно, что при низкой МС в пленке доминирует кристаллическая фаза Ni(111), тогда как при высокой МС формируется пленка Ni(200). Отметим, что при ростовых параметрах  $P \approx 0.09$  Па и  $T_s \approx 550$  К кристалличность пленок Ni(200) заметно выше, что проявляется не только в



росте интенсивности и сужении по полуширине дифракционного максимума (200), но и в отсутствие отражений от плоскости Ni(111).

Конечно, в условиях низкой и высокой МС формирование кластеров  $B$  является более быстрым процессом по скорости зародышеобразования [18] и энергетически более выгодным с точки зрения энергии связи кластеров [19], поэтому кластеры  $B$  формируются как при низком, так и при высоком давлении аргона. Из рис. 1 видно, что кристаллическая фаза Ni(111), обладающая минимальной энергией поверхности [20], формируется в пленках при любом давлении рабочего газа. Однако в условиях, когда становится возможным значительное образование кластеров  $D$  ( $P \approx 0.09\text{--}0.25$  Па), в формирующейся пленке на границах кластеров  $B$  и  $D$  возникают упругие напряжения. В частности, из рис. 1 видно, что в пленках, в которых присутствуют две кристаллические фазы Ni(111) и Ni(200), кристаллическая структура сильнее всего деформирована (величина сжатия межплоскостного расстояния достигает  $\Delta a \approx -0.62\%$ , см. рис. 1). Естественно ожидать, что для пленок, имеющих значительные внутренние напряжения на начальных этапах роста, определяющую роль в минимизации полной энергии пленки начинает давать вклад не минимизация энергии поверхности пленки, а вклад минимизации упругих напряжений [21]. Известно, что для объемного Ni величина модуля Юнга  $Y$  в кристаллографических направлениях  $\langle 100 \rangle$  ( $Y \approx 121.3$  ГПа) меньше по сравнению со значением  $Y$  в направлениях  $\langle 111 \rangle$  ( $Y \approx 262.2$  ГПа) [22]. Предполагая, что это справедливо и для тонких пленок, можно считать, что кристаллиты Ni(200) легче поддаются линейной деформации (сжимаются или растягиваются), чем кристаллиты Ni(111), и поэтому более эффективно снимают упругие напряжения, возникающие в пленке, что в итоге приводит к снижению полной энергии пленки и стабилизации кристаллической фазы Ni(200).

На рис. 3 приведены СЭМ-изображения поперечного сечения и поверхности пленок, осажденных при давлениях  $P \approx 1.33\text{--}0.09$  Па. Видно, что при высоких давлениях рабочего газа ( $P \approx 1.33\text{--}0.3$  Па) пленки формируются со столбчатой микроструктурой и обладают высокой пористостью (темные участки на изображении поверхности пленки, рис. 3). Формирование столбчатой микроструктуры пленок в области высоких  $P$  является следствием влияния низкой миграционной способности адатомов по поверхности пленки и высокой скорости роста пленки в нормальном к поверхности направлении, в результате чего происходит преимущественное увеличение размеров кристаллитов в нормальном к поверхности подложки направлении. Уменьшение  $P$  до  $0.25\text{--}0.09$  Па приводит к изменению типа микроструктурного строения пленок со столбчатого на переходный, для которого в области малых толщин характерны формирование квазигомогенной микроструктуры и переход к квазистолбчатой структуре при достижении пленкой критической толщины  $d = d^* \approx 130$  нм, величина которой определяется ростовыми условиями. Формирование переходного типа микроструктурного строения

пленок Ni(200) при толщине  $d^*$  может быть связано с конкурирующим влиянием локальной неустойчивости скорости роста пленки из-за эффекта самозатенения [23], свойственного магнетронному распылению и высокой миграционной способности при низком  $P$ . Первый из указанных факторов вносит дестабилизирующее влияние на формирование интерфейса пленки, а второй оказывает сглаживающий эффект. В результате при выбранных ростовых условиях в пленках толщиной  $d \leq d^*$  доминирует сглаживающий эффект поверхностной диффузии. С увеличением толщины пленки рост упругих деформаций [13] может создавать энергетические барьеры, препятствующие поверхностной диффузии адатомов. В этом случае при  $d > d^*$  доминирующее влияние на формирование интерфейса пленки начинает оказывать эффект самозатенения.

## Заключение

Таким образом, в работе показано, что напыление пленок никеля с помощью магнетронной распылительной системы при высоких давлениях аргона ( $P \approx 1.33\text{--}0.3$  Па) приводит к формированию пленок Ni(111) со столбчатой микроструктурой. Снижение давления аргона до  $P \approx 0.13\text{--}0.09$  Па приводит к формированию пленок Ni(200) с переходным типом микроструктуры, для которого характерны формирование квазигомогенной структуры в области малых толщин  $d < 130$  нм и переход к квазистолбчатой структуре при достижении пленкой критической толщины  $d^* > d \approx 130$  нм. Показано, что формирование пленок Ni(111) происходит в условиях низкой миграционной способности адатомов на подложке ( $T_s \approx 77$  К и  $P \approx 0.09$  Па или  $T_s \approx 300$  К и  $P \approx 1.33\text{--}0.3$  Па), тогда как пленки Ni(200) формируются только в условиях повышенной миграционной способности адатомов ( $T_s \approx 300\text{--}550$  К и  $P \approx 0.09\text{--}0.13$  Па). Показано, что значительного улучшения текстуры пленок Ni(200) можно достичь за счет осаждения при  $P \approx 0.13\text{--}0.09$  Па при температуре подложки  $T_s \approx 550$  К.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 16-37-60052.

## Список литературы

- [1] Pauleau Y., Kukielka S., Gulbinski W. et al. // J. Phys. D. Appl. Phys. 2006. Vol. 39. P. 2803–2808.
- [2] Pratibha L.G., Mitra R., Weertman J.R. // Pure Appl. Chem. 2002. Vol. 74. P. 1519–1526.
- [3] Shimizu H., Suzuki E., Hoshi Y. // Electrochimica Acta. 1999. Vol. 44. P. 3933–3944.
- [4] Hameed S., Talagala P., Naik R. // JMMM. 2002. Vol. 242–245. P. 1264–1266.
- [5] Yi J.B., Zhou Y.Z., Ding Z.J. // JMMM. 2004. Vol. 284. P. 303–311.
- [6] Geetha P.B., Aich S., Chakraborty M. // J. Mater. Sci. 2011. Vol. 46. P. 2860–2873.

- [7] Kohmoto O., Mineji N., Isagawa Y. // JMMM. 2002. Vol. 239. P. 36.
- [8] В.В. Наумов, В.Ф. Бочкарев, О.С. Трушин и др. // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 8. С. 92–97.
- [9] Nacereddine C., Layadi A., Guittoum A. et al. // Materials Science and Engineering. B. 2007. Vol. 136. P. 197–202.
- [10] Czerwinski F., Szpunar J.A. // Textures and Microstructures. 2000. Vol. 34. P. 197–204.
- [11] Pavlova A.Y., Nikulin Y.V., Dzhumaliev A.S. et al. // Applied Surface Science. 2015. Vol. 347. P. 435–438.
- [12] Takahashi K., Kazuki Y., Kato H., Hibino H. et al. // Surface Science. 2012. Vol. 606. P. 728–732.
- [13] Джумалиев А.С., Никулин Ю.В., Филимонов Ю.А. // ЖТФ. 2014. Т. 84. Вып. 7. С. 152–155.
- [14] Koike J., Wada M., Sanada M. et al. // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 81. P. 1017–1019.
- [15] Pan W., Shih Y.-T., Lee K. L. et al. // J. Appl. Phys. 2012. Vol. 111. P. 07C113–3.
- [16] Corredor E.C., Diez-Ferrer J.L., Coey D. et al. // Journ. of Phys. 2010. Vol. 200. P. 072019–4.
- [17] Джумалиев А.С., Никулин Ю.В., Филимонов Ю.А. // Радиотехн. и электрон. 2012. Т. 57. № 5. С. 550–557.
- [18] Walton D. // J. Chem. Phys. 1962. Vol. 37. P. 2182–2188.
- [19] Futschek T., Hafner J., Marsman M. // J. Phys.: Condens. Matter. 2006. Vol. 18. P. 9703–9748.
- [20] Kuznetsov V.M., Kadyrov R.I., Rudenskii G.E. Jour. Mater. Sci. Technol. 1998. Vol. 14. P. 320–322.
- [21] Thompson C.V. // Annu. Rev. Mater. Sci. 2000. Vol. 30. P. 159–190.
- [22] Masumoto H., Saito H., Murakami Y. // Trans JIM. 1969. Vol. 10. P. 119–123.
- [23] Karunaisiri R.P.U., Bruinsma R., Rudnick J. // Phys. Rev. Lett. 1989. Vol. 62. P. 788.