

06

## Магнетронное осаждение тонких пленок Cu(200) на подложки Ni(200)/SiO<sub>2</sub>/Si

© А.С. Джумалиев, Ю.В. Никулин, Ю.А. Филимонов

Саратовский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,  
410019 Саратов, Россия  
e-mail: yvnikulin@gmail.com

(Поступило в Редакцию 19 декабря 2013 г.)

Экспериментально показана возможность ориентированного роста тонких пленок меди с текстурой (200) на подложке SiO<sub>2</sub>/Si методом магнетронного распыления в условиях среднего вакуума, когда в качестве ориентирующего подслоя выступает предварительно осажденная пленка никеля с текстурой (200).

Методы получения пленок меди (Cu) с кристаллографической текстурой (100) представляют интерес в связи с перспективами использования пленок Cu(100) в устройствах микро- и нанoeлектроники. Действительно, многослойные структуры на основе пленок меди и ферромагнитных металлов, в частности структуры Cu(001)/Ni(001), могут обладать существенной перпендикулярной магнитной анизотропией [1–4], что открывает перспективы построения на их основе устройств с перпендикулярной магнитной памятью. Было также показано, что в пленках графена, полученных CVD-методом на медных подложках, подвижность и работа выхода электронов существенно определяются кристаллографической ориентацией пленки меди [5]. Кроме того, текстурированные пленки Cu(100) обладают высокой стойкостью к тепловой миграции внутренних упругих напряжений, что может обеспечить их использование в качестве тоководящих соединений в электронных интегральных устройствах [6,7].

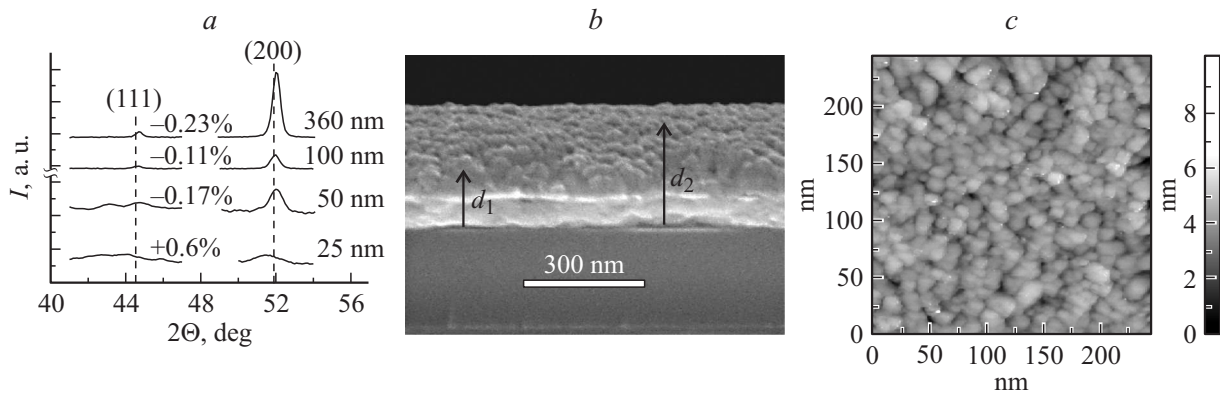
Отметим, что с помощью технологий молекулярно-лучевой эпитаксии [8,9], магнетронного [10,11], электронного [12], ионного [13] или термического [14] распылений, а также лазерной абляции [15] могут быть получены эпитаксиальные пленки Cu(100) толщиной  $t \approx 1\text{--}200$  nm. При этом для эпитаксии может быть использован целый набор ориентирующих подложек: NaCl(100) [12], Ni(100) [8,1–3], MgO(100) [10], Si(100) [9,11,13,14] а также SrTiO<sub>3</sub>(100) и LaAlO<sub>3</sub>(100) [15].

Получение пленок меди с кристаллографической текстурой (100) на аморфных подложках представляет определенную проблему, связанную с тем, что минимальной поверхностной энергией  $\gamma$  обладают пленки с текстурой (111) ( $\gamma_{[111]}^{\text{Cu}} < \gamma_{[100]}^{\text{Cu}} < \gamma_{[110]}^{\text{Cu}}$ ) [16]. По этой причине в пленках Cu, полученных, например, магнетронным распылением на подложках SiO<sub>2</sub>/Si(100) [6,17] или пленках полиимида [18,19], формируется текстура (111) вплоть до толщин пленок  $t \approx 300\text{--}500$  nm. Получить пленки Cu с текстурой (100) удастся при увеличении размеров зерна пленки [20], что позволяет компенсировать разницу в величинах  $\gamma_{[111]}^{\text{Cu}}$  и  $\gamma_{[100]}^{\text{Cu}}$  за счет меньшей энергии упругих деформаций пленок Cu

в направлении [100] по сравнению с направлением [111]. Такой механизм формирования пленок Cu(100) может реализовываться с ростом толщины пленки до нескольких микрон [18–20] либо за счет отжига при  $T \geq 700$  K пленок Cu(111) толщиной  $t \geq 300$  nm [6,7,20]. Однако возможность получения тонких ( $t < 300$  nm) пленок Cu(100) на аморфных подложках до сих пор, по видимому, не обсуждалась. Следует отметить, что ранее изучалось осаждение пленок Cu на аморфные подложки с подслоем из различных (Ta, TaN, Ti, TiN, W) металлов, но о получении тонких пленок Cu(100) не сообщалось.

Среди магнитных металлов, пленки Ni выглядят наиболее оптимальным вариантом для их использования в качестве ориентирующего подслоя для пленок Cu. Действительно, различие постоянных решетки Cu и Ni составляет  $\approx 2.5\%$ , поверхностная энергия пленок Cu(100) ( $\gamma_{[100]}^{\text{Cu}} \approx 1382 \cdot 10^{-7}$  erg/cm<sup>2</sup>) меньше, чем у пленок Ni(100) ( $\gamma_{[100]}^{\text{Ni}} \approx 1943 \cdot 10^{-7}$  erg/cm<sup>2</sup>) [16], что должно обеспечить пленкам Cu(100) рост близкий к эпитаксиальному. Ранее было показано, что пленки Ni(100) можно получать магнетронным распылением при комнатной температуре на подложках SiO<sub>2</sub>/Si за счет осаждения при низких давлениях рабочего газа  $P_{\text{Ar}} \approx 0.13\text{--}0.09$  Pa [21]. В настоящей работе показана возможность ориентированного роста тонких пленок Cu с текстурой (200) на подложке SiO<sub>2</sub>/Si методом магнетронного распыления, когда в качестве ориентирующего подслоя выступает предварительно осажденная пленка никеля с текстурой (200).

Магнетронное осаждение пленок Cu и Ni проводилось в вакуумной установке ВУП-5 с базовым давлением 0.2 mPa. Использовались мишени Cu (99.95%, Williams) и Ni(99.95%, Williams) толщиной 1 mm, а в качестве рабочего газа — аргон марки ОЧ (99.998%). Подложка располагалась симметрично относительно центра мишеней Cu и Ni на расстоянии  $L \approx 75$  mm. Кристаллическая структура пленок изучалась методом рентгеновской дифракции с помощью дифрактометра ДРОН-4 с фокусировкой по плоскому образцу Брэгг–Брентано (схема  $\Theta\text{--}2\Theta$ ), Cu-K $\alpha$  излучение с длиной волны  $\lambda \approx 0.15418$  nm. Величина межплоскостного расстояния  $d_{[200]}$  в направлении нормали [100] определялась



**Рис. 1.** *a* — дифрактограммы пленок Ni толщиной  $d \approx 25, 50, 100$  и  $360$  nm, выращенных при давлении рабочего газа  $P \approx 0.09$  Pa. Сплошными вертикальными линиями показаны положения дифракционных линий Ni(111) и Ni(200) из базы данных Международного центра по дифракционным данным (JCPDS). Слева от дифракционного максимума  $I(200)$  указаны значения параметра  $\Delta d$ ; *b* — СЭМ-изображение поперечного сечения пленки Ni(200) толщиной  $d \approx 400$  nm. Стрелками обозначены значения толщины пленки  $d_1 \approx 180$  nm и  $d_2 \approx 360$  nm, при которых производилось напыление пленки меди; *c* — СТМ-изображение поверхности, типичное для пленок никеля с текстурой (200) толщиной  $d \approx 100$ – $400$  nm, выращенных при давлении аргона  $P \approx 0.09$  Pa. Величина среднеквадратичной шероховатости поверхности пленок в этом диапазоне толщин составляет  $\sigma \approx 0.6$ – $0.9$  nm.

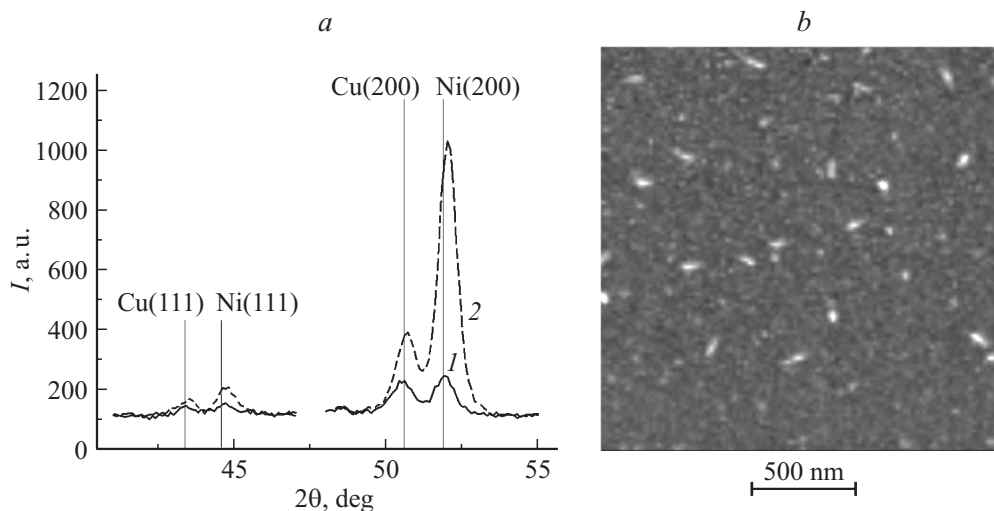
по формуле Брэгга–Вульфа  $2d_{[200]} \sin \Theta = \lambda$ , где  $\Theta$  — угол падения излучения, отсчитываемый от атомной плоскости. Морфология поверхности пленок Ni и Cu исследовалась методами атомно-силовой (АСМ) и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), при этом среднеквадратичная шероховатость поверхности  $\sigma$  пленок определялась с помощью программного обеспечения ImageAnalysis 2.0 (Solver P-47, NT-MDT). Микроструктура пленок изучалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (Auriga, Carl Zeiss). Толщина пленок определялась методом профилометрии (Dectak 150, Veeco) с точностью 5%.

Пленки Ni осаждались при давлении рабочего газа  $P_{Ar} \approx 0.09$  Pa на подложки кремния Si(100) с термически окисленным слоем SiO<sub>2</sub> толщиной 300 nm со среднеквадратичной шероховатостью поверхности  $\sigma^{SiO_2} \approx 0.2$  nm аналогично технологии, описанной в работах [21,22]. Перед напылением подложки очищались в ультразвуковой ванне с ацетоном и подвергались отжигу в вакууме при температуре 620–670 K в течение 30 min. Напыление проводилось на подложку при комнатной температуре. Скорость роста составляла  $V^{Ni} \approx 17$  nm/min при мощности разряда 57 W и напряжении на мишени  $U \approx -480$  V.

На рис. 1, *a* приведены дифрактограммы пленок Ni толщиной  $h \approx 25, 50, 100$  и  $360$  nm. Видно, что пленки являются поликристаллическими с текстурой (200), о чем говорит превышение интенсивности дифракционной линии (200) ( $L_{200}$ ) над интенсивностью дифракционной линии (111) ( $I_{111}$ ). Увеличение отношения  $I_{(200)}/I_{(111)}$  с  $\approx 1.5$  до  $\approx 11.5$  с ростом толщины пленки с  $h \approx 25$  до  $\approx 360$  nm указывает на увеличение текстурированности пленки Ni. Из рис. 1, *a* видно, что в пленках с  $h \approx 25$  nm межплоскостное расстояние  $d_{[200]}$  характеризуется небольшим

растяжением  $\Delta d_{[200]} = [(d_{[200]} - d_{[200]}^0)/d_{[200]}^0] \cdot 100\%$  (где  $d_{[200]}^0 \approx 0.1762$  nm — величина межплоскостного расстояния эталонного образца), о чем говорит сдвиг влево экспериментальных дифракционных линий относительно линий эталонных образцов, обозначенных вертикальными линиями на рис. 1, *a*. В пленках с  $h \geq 50$  nm наблюдается сжатие межплоскостного расстояния  $d_{[200]}$ , о чем говорит сдвиг вправо экспериментальных дифракционных линий относительно линий эталонных образцов. Значения параметра  $\Delta d_{[200]}$  для пленок никеля указаны вблизи соответствующих кривых на рис. 1, *a* и пленок с  $h \approx 100$  и  $\approx 360$  nm значения  $\Delta d_{[200]}$  составляют  $-0.11$  и  $-0.23\%$  соответственно.

На рис. 1, *b* приведено СЭМ-изображение поперечного сечения пленки Ni(400 nm)/SiO<sub>2</sub>/Si. Видно, что осаждаемая при выбранных параметрах роста пленка Ni(200) формируется на начальных этапах с квазигомогенной микроструктурой, которая при достижении пленкой критической толщины  $h^* \approx 150$  nm переходит в столбчатую при толщине  $h > h^*$ . Формирование такой микроструктуры пленки может быть связано с конкурирующим влиянием локальной нестабильности скорости роста пленки из-за эффекта самозатенения и поверхностной диффузии [23]. 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  $h^*$  доминирует сглаживающий эффект поверхностной диффузии. С ростом толщины пленки неоднородность упругих деформаций, вызванная сменой знака и величины  $\Delta d_{[200]}$ , может создавать энергетические барьеры, препятствующие диффузии. В этом случае при  $h > h^*$  доминирующее влияние на формирование интерфейса пленки начинает оказывать эффект самозатенения.



**Рис. 2.** *a* — дифрактограммы пленок Cu(20 nm)/Ni(180 nm)/SiO<sub>2</sub>/Si (*I* — сплошная линия) и Cu(20 nm)/Ni(360 nm)/SiO<sub>2</sub>/Si (*2* — штриховая линия). Сплошными вертикальными линиями показаны положения дифракционных линий Ni(111), Ni(200), Cu(111) и Cu(200) из базы данных Международного центра по дифракционным данным (JCPDS); *b* — типичное АСМ-изображение поверхности пленки Cu толщиной 20 nm на подложке Ni(200)/SiO<sub>2</sub>/Si с толщиной подслоя никеля 180 и 360 nm. Среднеквадратичная шероховатость поверхности  $\sigma \approx 2.4$  nm. Размер АСМ-изображения  $2 \times 2 \mu\text{m}$ .

Для получения пленок Cu(200) в качестве ориентирующего подслоя использовались пленки Ni(200) толщиной  $h_1 \approx 180$  nm и  $h_2 \approx 360$  nm, которые характеризовались значениями шероховатости  $\sigma^{\text{Ni}} \approx 0.6\text{--}0.9$  nm. Сразу после осаждения пленки Ni на нее напылялась пленка меди толщиной  $t \approx 20$  nm при  $v^{\text{Cu}} \approx 5$  nm/min,  $P_{\text{Ar}} \approx 0.2$  Pa, напряжении на мишени  $U \approx -480$  V и токе разряда  $I \approx 90$  mA.

На рис. 2 приведены дифрактограммы и АСМ-изображение пленок Cu толщиной 20 nm, выращенных на ориентирующих подложках Ni(180 nm)/SiO<sub>2</sub>/Si и Ni(360 nm)/SiO<sub>2</sub>/Si. Из рис. 2, *a* видно, что пленка Cu, выращенная на подслое никеля толщиной  $h_2$ , имеет лучшую текстурированность ( $I_{(200)}^{\text{Cu}}/I_{(111)}^{\text{Cu}} \approx 8.6$ ), чем пленка меди, осажденная на подслое Ni толщиной  $h_1$ , для которой  $I_{(200)}^{\text{Cu}}/I_{(111)}^{\text{Cu}} \approx 2.5$ . При этом интенсивности дифракционных линий (200) пленок Cu(20 nm) и Ni(180 nm) достаточно близки (кривая 1 на рис. 2, *a*), тогда как в случае подслоя Ni(360 nm) различаются в разы (кривая 2 на рис. 2, *a*). Такое поведение дифрактограмм на рис. 2, *a* объясняется улучшением текстуры пленки Ni с ростом  $h$  (рис. 1, *a*) и соответственно улучшением ее ориентирующей способности. Действительно, пленка Cu формируется на ориентирующей подложке Ni(200), тогда как пленка Ni осаждается на аморфную поверхность SiO<sub>2</sub>/Si. Как следствие, текстура в пленках Cu формируется на начальной стадии роста, а у пленок Ni текстура проявляется лишь при достаточно большой толщине и заметно усиливается с ростом  $h$  (рис. 1, *a*). По этой причине значения  $I_{(200)}$  для структуры Cu(20 nm)/Ni(360 nm)/SiO<sub>2</sub>/Si оказываются существенно выше, чем в случае структуры Cu(20 nm)/Ni(180 nm)/SiO<sub>2</sub>/Si. Кроме того, значительное усиление текстурированности пленки Ni(360 nm) приво-

дит к тому, что из-за существенной разницы толщин интенсивность дифракционных линий  $I_{(200)}$  от пленки Ni(360 nm) оказывается заметно больше, чем от пленки меди толщиной  $t \approx 20$  nm (кривая 2 на рис. 2, *a*).

Следует отметить, что шероховатость поверхности пленок Cu(200) почти не зависит от толщины подслоя никеля и составляет  $\sigma^{\text{Cu}} \approx 2.4$  nm (рис. 2, *b*). Принимая во внимание различие постоянных решетки меди и никеля ( $a_{\text{Cu}} \approx 0.3615$  nm,  $a_{\text{Ni}} \approx 0.3523$  nm), следует ожидать наличия деформаций кристаллической структуры пленок Cu в случае роста на подложках Ni. Как следует из рис. 2, *a*, пленки Cu(200) формируются со сжатием межплоскостного расстояния  $d_{[200]}$ , причем величина сжатия  $\Delta d_{[200]}$  увеличивается с  $\approx -0.36$  до  $\approx -0.47\%$  с ростом толщины подслоя никеля с  $h_1 \approx 180$  nm до  $h_2 \approx 360$  nm. При этом пленка Cu не оказывает заметного влияния на величину  $\Delta d_{[200]}$  пленок Ni(200).

Таким образом, показана возможность получения методом магнетронного распыления при комнатной температуре пленок Cu(200) толщиной  $t \approx 20$  nm на подложках SiO<sub>2</sub>/Si(100) с ориентирующим подслоем из пленки Ni(200) толщиной  $h > 100$  nm. Установлено, что увеличение толщины подслоя Ni(200) приводит к улучшению текстуры и росту деформаций кристаллической структуры пленок Cu(200). Шероховатость поверхности пленки Cu при этом не зависит от толщины подслоя никеля и составляет  $\sigma^{\text{Cu}} \approx 2.4$  nm. Данные результаты могут быть использованы при создании многослойных структур на основе текстурированных пленок никеля и меди, получаемых магнетронным распылением на подложках SiO<sub>2</sub>/Si.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты № 13-07-01023, 12-07-31155, 13-07-12421 офи\_м.

**Список литературы**

- [1] *Corredor E.C., Diez-Ferrer J.L., Coey D. et al. // J. Phys.* 2010. Vol. 200. P. 072019.
- [2] *Pan W., Shih Y.-T., Lee K.-L. et al. // J. Appl. Phys.* 2012. Vol. 111. P. 07C113.
- [3] *O'Brien W.L., Tonner B.P. // J. Appl. Phys.* 1996. Vol. 79. P. 5623.
- [4] *Johnson M.T., Bloemen P.J., den Broeder F.J.A., de Vries J.J. // Rep. Prog. Phys.* 1996. Vol. 59, P. 1409.
- [5] *Shin H.-J., Yoon S.-M., Choi W.-M. et al. // Appl. Phys. Lett.* 2013. Vol. 102, P. 163102.
- [6] *Koike J., Wada M., Sanada M., Maruyama K. // Appl. Phys. Lett.* 2002. Vol. 81. P. 1017.
- [7] *Park N.-J., Field D.P., Nowell M.M., Besser P.R. // J. Electron. Mat.* 2005. Vol. 34. P. 1500–1507.
- [8] *Muller B., Nedelmann L., Fischer B. et al. // Surf. Rev. Lett.* 1997. Vol. 4, P. 1161–1165.
- [9] *Demczyk B.G., Naik F.L., Auner G., Kota C., Rao U. // J. Appl. Phys.* 1994. Vol. 75. P. 1956.
- [10] *Purswani J.M., Spila T., Galla D. // Th. Sol. Film.* 2006. Vol. 515. P. 1166–1170.
- [11] *Jiang H., Klemmer T., Barnard J., Payzant E. // J. Vac. Sci. Techn. A.* 1998. Vol. 16. P. 3376–3383.
- [12] *Zhou G., Yang J.C. // J. Mater. Res.* 2005. Vol. 20. P. 1684–1694.
- [13] *Hashim I., Park B., Atwater H.A. // Appl. Phys. Lett.* 1993. Vol. 63. P. 2833–2835.
- [14] *Krastev E.T., Voice L.D., Tobin R.G. // J. Appl. Phys.* 1996. Vol. 79. P. 6865–6871.
- [15] *Francis A.J., Cao Y., Salvador P.A. // Th. Sol. Film.* 2006. Vol. 496. P. 317–325.
- [16] *Lee B.-J., Shim J.-H., Baskes M.I. // Phys. Rev. B.* 2003. Vol. 68. P. 144112–11.
- [17] *Okolo B., Lamparter P., Welzel U. et al. // Th. Sol. Film.* 2005. Vol. 474. P. 50–63.
- [18] *Sonnweber-Ribic P., Gruber P., Dehm G., Arzt E. // Acta Mater.* 2006. Vol. 54. P. 3863–3870.
- [19] *Sonnweber-Ribic P. Grain growth and texture evolution in copper thin films // Ph.D. Thesis, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, 2010.*
- [20] *Thompson C.V., Carel R. // J. Mech. Phys. Sol.* 1996. Vol. 44. P. 657–673.
- [21] *Джумалиев А.С., Никулин Ю.В., Филимонов Ю.А. // РЭ.* 2012. Т. 57. С. 1–8.
- [22] *Джумалиев А.С., Никулин Ю.В., Филимонов Ю.А. // Письма в ЖТФ.* 2013. Т. 39. С. 10–17.
- [23] *Karunaisiri R.P.U., Bruinsma R., Rudnick J. // Phys. Rev. Lett.* 1989. Vol. 62. P. 788.