

06

Влияние гомобуферного слоя на морфологию, микроструктуру и твердость пленок Al/Si(111)

© А.А. Ломов,¹ Д.М. Захаров,¹ М.А. Тарасов,² А.М. Чекушкин,² А.А. Татаринцев,¹
Д.А. Киселёв,³ Т.С. Ильина,³ А.Е. Селезнев⁴

¹ Физико-технологический институт им. К.А. Валиева РАН,
117218 Москва, Россия

² Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,
125009 Москва, Россия

³ Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“,
119049 Москва, Россия

⁴ Московский государственный технологический университет „СТАНКИН“,
127055 Москва, Россия
e-mail: lomov@ftian.ru

Поступило в Редакцию 12 апреля 2023 г.

В окончательной редакции 12 апреля 2023 г.

Принято к публикации 12 апреля 2023 г.

Представлены результаты комплементарных исследований пленок Al, выращенных методом магнетронного распыления при комнатной температуре. Пленки получены на стандартных подложках кремния Si(111) без и с предварительно выращенным на их поверхности при 400°C алюминиевым (гомобуферного) слоем ~ 20 nm. Взаимозависимость морфологии, микроструктуры и твердости пленок Al от состояния поверхности подложек изучена методами HRXRR, XRD, SEM, EDS, AFM, Nano Indenter (ASTM). Показано, что формирование на поверхности подложек гомобуферных слоев дает возможность управлять структурными и механическими свойствами тонких пленок алюминия.

Ключевые слова: алюминий, тонкие пленки, морфология, микроструктура, рентгеновская дифракция, РЭМ и АСМ микроскопия, наноиндентирование, магнетронное распыление.

DOI: 10.21883/JTF.2023.07.55743.83-23

Введение

Тонкие пленки металлов благодаря их свойствам находят широкое применение в приборах и устройствах фотоники, оптоэлектроники, микро- и сверхпроводящей электроники, квантовых компьютерах [1–5]. Состав пленок, а также их микроструктура, морфология поверхности и шероховатость межслойных границ во многом определяют оптические, электрические и магнитные свойства создаваемых структур на их основе [6–10]. Получение монокристаллических металлических пленок с атомарно-гладкими поверхностями является одним из приоритетных направлений развития ростовых технологий.

Традиционно для формирования металлических пленок широко используют термическое напыление и магнетронное распыление [7]. Чаще всего на раннем этапе формирования пленки из-за плохой смачиваемости поверхности подложки происходит островковый рост зерен по модели Volmer–Weber, в которой межатомное взаимодействие между адатомами больше, чем между адатом и атомом подложки. В результате выращенные тонкие пленки получают пористыми с шероховатой поверхностью и высоким омическим сопротивлением [11,12]. Необходимо отметить, что шероховатость поверхности пленок является одним из принципиаль-

ных барьеров при создании эффективных джозефсоновских туннельных переходов [13]. Так, при термическом напылении пленок алюминия толщиной до 20 nm величина RMS (root mean square) шероховатостей и максимальных отклонений поверхности (peak to peak) составляли 2.3 и 23.3 nm [12] соответственно. Переход на рост пленок методом магнетронного распыления позволил получить на пленках алюминия толщиной 150 nm более гладкие поверхности с rms ~ 5 nm [14]. Проблема шероховатости поверхности пленок тесно связана с термодинамическими условиями их роста. В упомянутых ранее методах пленки формируются поликристаллическими с определенной текстурой, которая может меняться по мере роста пленки. Это приводит к тому, что шероховатость поверхности пленок алюминия при магнетронном распылении зависит не только от размеров кристаллитов, но и от толщины пленок [15].

Формирование монокристаллических пленок алюминия 100–3000 nm может быть осуществлено методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МВЕ) на подложках Si(111) [16], GaAs(001) [17] и Al₂O₃(0001) [18]. При выращивании пленки алюминия на сапфире минимальная среднеквадратичная величина шероховатости поверхности была равна 0.6 nm при температуре роста только при 750°C [18]. Этот результат подтверждает выводы

ранее выполненных исследований о влиянии ростовых условий и энергий атомов на микроструктуру пленок, взаимосвязь размеров кристаллитов с морфологией и величиной шероховатости поверхности.

Принципиальное изменение ростовых процессов при формировании пленок может быть осуществлено за счет варьирования условий. Использование метода электронно-лучевого испарения показало, что переход от стационарного процесса роста к двухстадийному позволяет вырастить атомарно гладкие монокристаллические пленки Ag/Si(111) [19]. Прогресс был достигнут за счет формирования при повышенной температуре на поверхности подложки островкового буферного Ag-слоя. Такой же подход предлагается использовать для выращивания пленок алюминия и других металлов [20].

Любой ростовой процесс находится под влиянием различных взаимосвязанных факторов, по-разному влияющих на формирование пленок. В большинстве работ по настоящей тематике используется ограниченное количество методов, что не позволяет дать полную картину взаимосвязи реальной структуры и физических свойств пленок. Это обстоятельство обуславливает необходимость применения комплекса диагностических методов.

Настоящая работа посвящена структурной характеристике Al-пленок толщиной 150 nm на подложке Si(111), выращенных методом магнетронного распыления при стандартном и двухстадийном режиме формирования комплексом взаимодополняющих методов. Реальная структура пленок (состав, морфология поверхности, микроструктура) определены методами рентгеновской дифрактометрии при больших (XRD) и скользких углах падения (GIXRD), высокоразрешающей рентгеновской рефлектометрии (HRXRR), количественного рентгеновского микроанализа (EDS), растровой электронной микроскопии (SEM), сканирующей зондовой микроскопии (AFM), механические характеристики пленок (твердость, модуль Юнга) получены методом наноиндентирования (NI ASTM).

1. Методика эксперимента

Пленки алюминия толщиной 150 nm осаждались на подложку Si(111) толщиной 350 μm с использованием установки магнетронного распыления (Kurt J. Lesker Company Ltd., Germany) в режиме разряда на постоянном токе и мощности 500 W. Использовалась мишень алюминия с чистотой 99.995%. Пленки Al осаждались на подложку как при стационарном (one stage), так и при двухстадийном (double stage) режиме. При стационарном режиме процесс осаждения пленки (conventional film — CF) проходил в атмосфере аргона (давление $4 \cdot 10^{-3}$ mbar) со скоростью 1.1 nm/s за время 138 s. При двухэтапном режиме на подложку при 400°C был предварительно осажден гомобуферный слой (HBL) алюминия со скоростью 0.2 nm/s толщиной ~ 20 nm. После

осаждения подложки с HBL-слоем до комнатной температуры (RT) на втором этапе происходило дополнительное осаждение алюминия до требуемой толщины пленки со скоростью 1.1 nm/s. Процесс выращивания пленок CF и HBF происходил при температуре 19–21°C.

Микроструктура (фазовый состав, параметр кристаллической решетки a , толщина L , плотность, текстурный коэффициент P и размер g кристаллитов) пленок Al была исследована на рентгеновском дифрактометре SmartLab (9 kW, CBO-оптика, CuK α -излучение) в геометрии параллельного пучка. Запись дифрактограмм XRD ($2\theta/\omega$), GIXRD (2θ , $\omega = 0.5^\circ$, геометрия off plain) выполнялась с установленной перед окном детектора щелью Соллера 0.114°). Кривые зеркального отражения $R(2\theta/\omega)$ и сечения диффузного рассеяния $S(\omega, 2\theta = C_i)$ от шероховатостей и субмикронных искажений поверхности были получены в режиме HRXRR с использованием щелевого монохроматора Ge(220) с двукратным отражением и рентгеновским пучком шириной 50 μm .

Морфология поверхности, величины поверхностных неоднородностей и состав пленок алюминия были изучены методами SEM и EDS. Эксперименты выполнялись на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss Ultra 55, оборудованном энергодисперсионным спектрометром (EDS) рентгеновского излучения Oxford Instrument INCA X-act. Для статистического описания шероховатости и коэффициента корреляции поверхности пленок был применен метод ACM (Многофункциональный сканирующий зондовый микроскоп MFP-3D Stand Alone (Oxford Instruments Asylum Research, USA)) с кантилевером NSG10 (Tipsnano, Tallinn, Estonia).

Измерение твердости H и расчет модуля Юнга E выращенных пленок были выполнены на установке CB-500 Nanovea (USA) в условиях наноиндентирования трехгранной алмазной пирамиды Берковича.

2. Результаты и обсуждение

Анализ особенностей роста металлических пленок показывает, что при высоких скоростях осаждения атомов на холодную подложку на ней образуется большое количество центров кристаллизации. В результате на подложке формируется поликристаллическая пленка. При магнетронном распылении скорость роста пленки алюминия в настоящей работе определялась особенностями метода и равнялась 1.1 nm/s, что на порядок выше величины скорости роста в методах молекулярно-пучковой эпитаксии и электронно-лучевого испарения. В то же время при формировании пленки на ее микроструктуру, морфологию и шероховатость оказывают влияние материал подложки, морфология и дефекты поверхности подложки, наличие примесей [21,22]. В большинстве случаев при магнетронном распылении алюминия на подложке кремния формируется пленка с микроструктурой, состоящей из преимущественно (111)

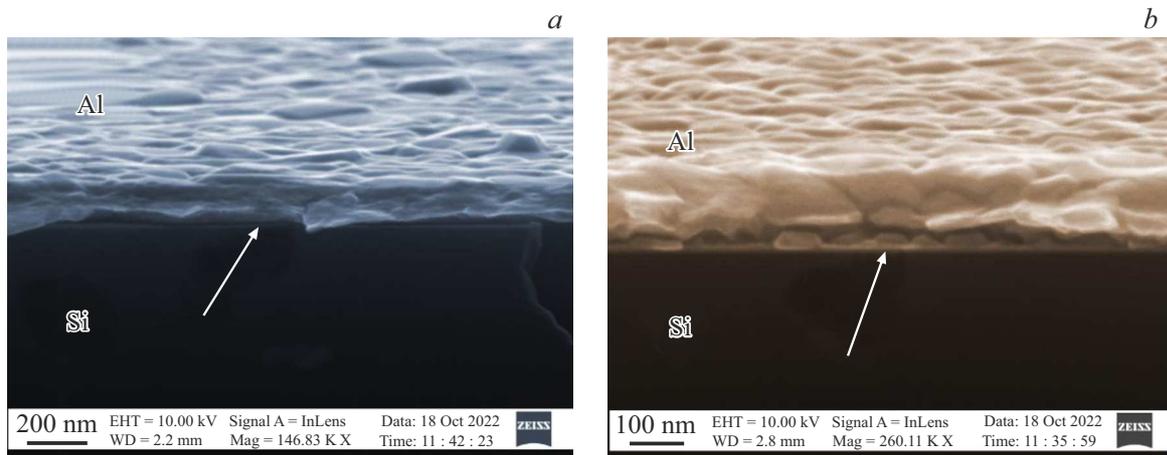


Рис. 1. SEM-изображения сколов магнетронных пленок Al толщиной 150 nm, выращенных при комнатной температуре: при стационарном режиме (CF) (a) и с 400°C гомобуферным слоем (HBF) (b) на подложке Si(111). Стрелки показывают границу между подложкой и пленкой.

ориентации плотноупакованных кристаллитов размером менее микрона [23]. Ориентация микрокристаллитов и распределение их по размерам определяют морфологию поверхности. Шероховатость (RMS) поверхности пленки в большей степени определяется распределением кристаллитов по высоте, чем шероховатостью поверхности их ростовых граней, а также зависит от толщины пленки [14].

2.1. Электронная микроскопия

Изображения сколов исследуемых образцов Al/Si(111) с пленками CF и HBF, выращенных без и с гомобуферным слоем на подложке Si(111), показаны на рис. 1. Видно, что, несмотря на формирование пленок в одних ростовых условиях (температура, парциальное давление и т.д.), их морфология поверхности, внутреннее строение и механические свойства отличаются.

Например, латеральный размер „бугров“ для пленки CF, полученной при стационарном режиме осаждения на исходную поверхность кремниевой пластины, в ~ 1.5 – 2.5 раза превышает эту величину для пленки HBF, выращенной на гомобуферном слое. Граница между пленкой CF и подложкой достаточно резкая и сплошная, чего и следовало ожидать при осаждении на стандартную подложку кремния. В то же время, поскольку пленка HBF выращивалась на гомобуферном слое, состоящем из ~ 30 nm алюминиевых островков, на ее границе с подложкой наблюдается неплотный переходный слой ~ 20 nm с большим количеством ростовых граней нанокристаллитов. Обращает на себя внимание различие в качестве изображения сколов этих образцов. Если для пленки CF фон скола размытый, то на сколе пленки HBF отчетливо проступает ее строение. Этот результат подтверждают выполненные ранее исследования о влиянии рельефа поверхности подложек на

микроструктуру и механические свойства магнетронных пленок [24].

2.2. Рентгеновская дифрактометрия

Микроструктура выращенных алюминиевых пленок CF и HBF может быть проанализирована на основе XRD- и GIXRD-дифрактограмм, показанных на рис. 2, a, b соответственно. Дифрактограммы на рис. 2, a, полученные в режиме стандартного $2\theta/\omega$ сканирования, отражают рассеяние рентгеновских лучей на кристаллических плоскостях параллельных поверхности пленок. Дифракционные пики на дифрактограммах GIXRD (рис. 2, b) возникают от кристаллических плоскостей, отклоненных от поверхности пленки на соответствующие углы Брэгга. Наблюдаемые на дифрактограммах (рис. 2) от пленок CF и HBF пики при углах $2\theta = 38.5, 44.52, 65.08, 78.22$ и 82.48° соответствуют отражениям 111, 200, 220, 311, 222 Al ГЦК решетки с постоянной $a = 0.405$ nm. Угловые положения пиков от монокристаллической подложки кремния Si(111) находятся вне выбранной угловой области сканирования. Сравнение количества пиков и соотношения их интенсивностей с данными (PDXL #01-080-5308) для поликристаллического образца Al указывает, что в процессе роста были получены кристаллические пленки с различной величиной текстуры по плоскости (111).

Пленка CF оказывается наиболее текстурированной. Видно, что основными пиками на дифрактограмме (рис. 2, a) от пленки являются отражения 111 и 222. Отражение 200 показывает низкую интенсивность, а 220 и 311 не наблюдаются. Напротив, от пленки, имеющей гомобуферный слой на границе с подложкой кремния, в выбранном угловом интервале регистрируются, кроме отражения 311, все возможные пики. Микроструктура пленки HBF ближе к поликристаллической. На GIXRD-

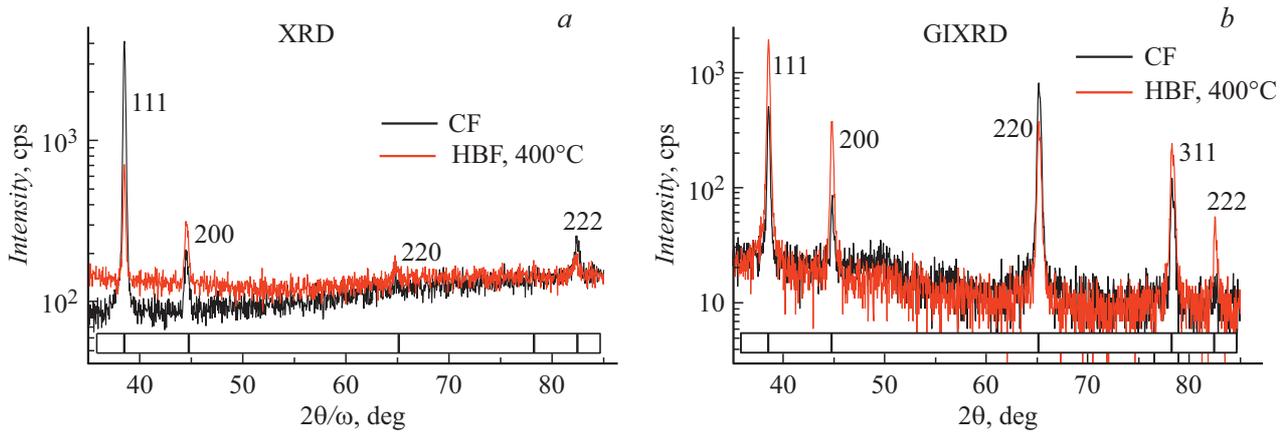


Рис. 2. Дифрактограммы от исследуемых пленок Al/Si(111), полученные в режиме симметричного $2\theta/\omega$ -сканирования (a) и при скользящем угле $\varphi = 0.5^\circ$ падения рентгеновского пучка (b). CuK α -излучение. Для сравнения черными вертикальными линиями под кривыми показаны положения дифракционных пиков для поликристаллического образца Al (PDXL #01-080-5308).

Таблица 1. Характеристики выращенных магнетронным распылением пленок Al/Si(111) толщиной 150 nm

Образцы	P_{hkl} , (XRD)		RMS, nm (AFM)	R_{max} , nm (AFM)	ξ , nm (AFM)	H , GPa (NI) (NI)	[40]
	(111)	(220)					
CF	3.5(2)*	0	6.3	35	105(2)	5.4(5)	1.1(1)
HBF	1.7(2)	0.4(1)	6.5	10	57(1)	16(1)	Al/Si sub

Примечание. P_{hkl} — текстурный коэффициент, RMS и R_{max} — среднеквадратичная шероховатость и максимальные отклонения участков от средней поверхности, ξ — длина корреляции ближайших „бугров“ или „впадин“ на поверхности, H — твердость. * в скобках показана погрешность параметра последней значимой цифры.

дифрактограммах (рис. 2, b), полученных при скользящем угле падения, видны все возможные дифракционные отражения. Соотношения интенсивностей пиков сильно меняется как для одного образца в разных геометриях съемки, так и в сравнении между образцами. Наиболее сильно это проявляется для пленки CF — происходит подавление интенсивности отражения 111 и появление отражения 220. Для обеих пленок в условиях скользящего падения излучения наблюдается появление отражения 311. Отражение 311 от пленок алюминия всегда наблюдается при исследовании поликристаллических образцов. Исследуемые нами пленки алюминия не имеют кристаллитов с гранями (311), параллельными поверхности (рис. 2, a). Поэтому причина появления отражения 311 может быть связана с дифракцией на кристаллитах, ориентированных гранями (111) параллельно поверхности пленки (для отражения 311 угол Брэгга $\theta_B = 39.1^\circ$ больше 29.5° — угла между плоскостями (111) и (311)).

Анализ угловых положений дифракционных максимумов показывает в пределах инструментальной погрешности, что в обоих режимах роста были получены недеформированные ($\leq 3 \cdot 10^{-4}$) кристаллические пленки. Соотношения интенсивностей соответствующих отражений свидетельствует о наличии у CF-пленки выраженной текстуры (111), что видно из сравнения с данными

для поликристаллического образца. Пленка алюминия, выращенная с гомобуферным слоем при 400°C , ближе к поликристаллической. Качественно это проявляется в большем числе интенсивных отражений по сравнению с пленкой CF, а количественно (табл. 1) может быть оценено величиной текстурного коэффициента P_{hkl} [25] для выбранного отражения

$$P(h; k; l; i) = \frac{I(h; k; l; i)}{I_0(h; k; l; i)} \left[\frac{1}{n} \sum_i^n \frac{I(h; k; l; i)}{I_0(h; k; l; i)} \right]^{-1}, \quad (1)$$

где h, k, l — индексы Миллера, I и I_0 — интегральные интенсивности отражений для исследуемого образца и дифракционных данных PDXL-карточки. Суммирование интенсивностей в формуле (1) ведется за вычетом фона по всем наблюдаемым отражениям на дифрактограмме. Для идеального поликристаллического образца величина $P_{hkl} \equiv 1$. В табл. 1 представлен коэффициент текстуры для симметричного 111 отражения от пленок CF и HBF (P_{111}), равный 3.5 и 1.7 соответственно. Напротив, для семейства ортогональных (111) плоскостей 110 величина $P_{220} = 0$ и 0.4 для для CF- и HBF-пленки соответственно. Наличие выраженной текстуры в исследуемых пленках соответствует принятой модели [21] роста пленки Al при комнатной температуре в направлении [111].

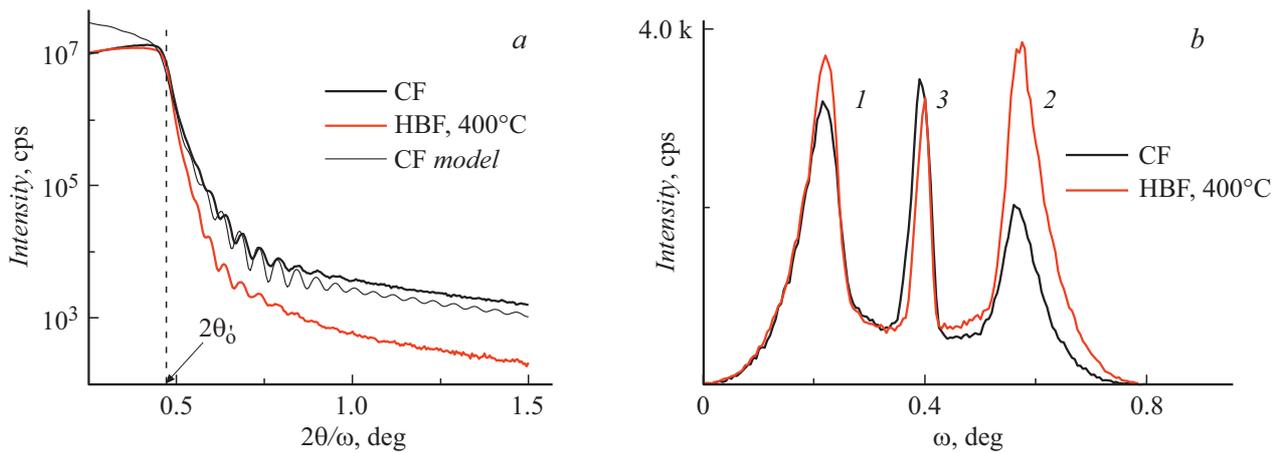


Рис. 3. Рентгеновские кривые зеркального отражения от исследуемых пленок алюминия CF и HBF толщиной 150 nm (a) и ω -сечения диффузного рассеяния для $2\theta = 0.8^\circ$ (b). $\theta_c = 0.2356^\circ$ [31], 1 и 2 — пики Yoneda, 3 — пик при зеркальном угле отражения.

Таблица 2. Размер кристаллитов D для пленок Al/Si(111) по данным рентгеновской дифрактометрии в симметричной (XRD) и скользящей (GIXRD) геометрии

Пленка	XRD				GIXRD			
	D_{111} , nm	D_{200} , nm	D_{220} , nm	D_{311} , nm	D_{111} , nm	D_{200} , nm	D_{220} , nm	D_{311} , nm
CF	50(5)	30(5)	—	—	49(5)	36(5)	53(5)	51(5)
HBF	51(5)	30(5)	56(5)	—	50(5)	35(5)	58(5)	59(5)

Размер кристаллитов в исследуемых пленках может быть оценен из анализа ширин дифракционных пиков на дифрактограммах. Для этой цели разработаны различные модели [26,27], учитывающие размер, деформацию и наличие дефектов упаковки в кристаллитах. Анализ значений полуширин пиков (рис. 2) от различных отражений 111, 200, 220 показывает, что, во-первых, их полуширины W не соответствуют модели классического порошка — хаотически расположенных кристаллитов одного размера. В обоих случаях пики 111, 220 и 311 отражений с учетом инструментальной функции и зависящих от угла рассеяния поправок уже пиков 200 отражения. Для обеих пленок Al величина полуширины $W_{111} \sim 0.2^\circ$ в 1.5 раза меньше значения $W_{200} \sim 0.3^\circ$, что является следствием наличия бимодального распределения частиц. Согласно Зонной модели роста [6,21], в работе предполагалось формирование плотных текстурированных пленок с колонарной микроструктурой вдоль направления [111]. Наличие на дифрактограммах (рис. 2) 200 отражения свидетельствует о присутствии в пленке Al метастабильных кристаллитов [28]. При формировании в равновесных условиях пленок металлов энергетически выгодным является состояние, когда поверхность кристаллита совпадает с плоскостями, име-

ющими минимальную энергию γ активации поверхности. Расчеты [29] для алюминия, имеющего ГЦК решетку, энергии γ в модели оборванных связей дают для плоскостей (111) и (100) значения 0.9108 и 1.0438 соответственно. Этот результат объясняет образование текстуры (111) в пленках алюминия и подтверждает известное правило Браве об огранке кристаллов плоскостями с большой ретикулярной плотностью и представленные модели трансформации формы нанокристаллитов с ГЦК решеткой в зависимости от отношения R скоростей роста плоскости (100) к (111) [26].

В табл. 2 приведены размеры кристаллитов, вычисленные для различных отражений в симметричной и скользящей геометрии на основе формулы Scherrer [26,27]:

$$D = \frac{K\lambda}{W(2\theta) \cos(\theta)}, \quad (2)$$

где $W(2\theta)$ — ширина пика на половине высоты, λ — длина волны излучения, $K \sim 0.94$. Величины $W(2\theta)$ для расчетов по формуле (2) восстанавливались из экспериментальных значений полуширин пиков с учетом их свертки с инструментальной функцией, форма которой соответствовала дифракционному пику 111 отражения от подложки кремния.

Анализ представленных в табл. 2 результатов и значений текстурных коэффициентов P (табл. 1) показывает, что различие в микроструктуре (рис. 2) пленок CF и HBF определяется распределением кристаллитов по их форме и ориентации в пленке, а не величиной их среднего размера. Как результат, пленки алюминия, выращенные при одинаковых ростовых условиях на подложках Si без и с гомобуферным слоем, имеют различную морфологию и шероховатость поверхности, а также твердость (табл. 1).

С особенностями микроструктуры пленок коррелируют результаты исследования искажений и шероховатости их поверхности методом высокоразрешающей рент-

геновской рефлектометрии [27,30]. На рис. 3, *a* показаны экспериментальные кривые зеркального отражения от пленок CF и HBF, а также модельная кривая [31], рассчитанная для пленки алюминия толщиной $L = 150 \text{ nm}$ с плотностью $\rho = 2.7 \text{ g/cm}^3$ и излучения с $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$. Хорошо видно, что основные особенности кривых: угол полного внешнего отражения $\theta_c \sim \sqrt{\rho}$ и период осцилляций $\Delta 2\theta \approx \lambda/L$ [30] совпадают. Следовательно, при выбранном режиме роста были сформированы алюминиевые пленки CF и HBF равной толщины 150(1) nm. Однако коэффициент зеркального отражения на „хвостах“ кривых отражения (рис. 3, *a*) заметно отличается. Во-первых, интенсивность зеркального отражения пленки HBF при углах $\theta > \theta_c$ спадает более резко по сравнению с пленкой, выращенной при одностадийном процессе. Амплитуды толщинных осцилляций (Kiessing fringes) для образца HBF менее выражены и быстрее затухают. Наблюдаемые на рис. 3, *a* особенности поведения коэффициента отражения от образцов обусловлены различием морфологии, шероховатости поверхности и внутренних переходных слоев пленка–подложка. Любые неоднородности электронной плотности на обеих границах пленки и переходных слоев будут приводить к появлению диффузного рассеяния и уменьшению интенсивности когерентной зеркальной компоненты. Анализ диффузного рассеяния и восстановление параметров шероховатости границ в многослойных структурах представляет отдельную задачу [32,33]. Однако методом ω -сканирования диффузного рассеяния можно характеризовать искажения, рельеф поверхности и межслойных границ слоя [30,32–34].

На рис. 3, *b* показаны сечения диффузного рассеяния рентгеновских лучей при скользящих углах падения от исследуемых пленок. Кривые получены методом ω -сканирования образца при фиксированном $2\theta_i$ положении детектора с узкой щелью. На кривых наблюдается три максимума: 1 и 2 — так называемые пики или крылья Йонеды (Yoneda wings) [30,32] и узкий пик 3 на месте зеркального отражения при $2\theta = 0.8^\circ$. Пик 1 обусловлен диффузным рассеянием на рельефе входной поверхности пленки. В интенсивность пика 2 дает вклад в диффузное рассеяние от поверхности пленки и от неоднородности электронной плотности в переходном слое пленка–подложка. Хорошее совпадение величин интенсивностей пиков 1 (рис. 3, *b*) для пленок CF и HBF и количества осцилляций на кривых (рис. 3, *a*) показывает, что среднеквадратичные величины шероховатостей поверхности пленок близки, однако для восстановления их значений необходимы дополнительные исследования и построение функции спектральной плотности PSD [33] с учетом диффузного рассеяния от переходного слоя пленка–подложка. Появление этого дополнительного диффузного рассеяния на границе с подложкой для образца с гомобуферным слоем HBF приводит к значительному возрастанию интенсивности второго пика Йонеды (рис. 3, *b*). Интенсивное диффузное рассеяние

для образца HBF объясняет более низкую интенсивность „хвоста“ кривой зеркального отражения (рис. 3, *a*).

Как уже отмечалось, когерентное рассеяние формирует зеркальное отражение при $\omega = 2\theta/2$, и его интенсивность вдали от критического угла может быть вычислена, например, в борновском приближении при мелких шероховатостях поверхности, когда вклад диффузного рассеяния незначителен. При наличии на границах слоев (поверхности) крупных неоднородностей электронной плотности (искажений и рельефа) основной вклад в интенсивность рассеяния в зеркальном направлении будет давать диффузное рассеяние [34]. Этот случай наблюдается на рис. 3, *a*, на котором „хвосты“ кривых отражения плавно спадают при больших углах. Расчет интенсивности пика 3 и извлечение параметров модели слоев становится нетривиальной задачей. Однако представленный результат показывает, что методика HRXRR открывает широкие возможности неразрушающего контроля гомобуферных слоев.

2.3. AFM

На рис. 4, *a, b* показаны изображения локальных участков поверхности образцов CF и HBF, полученные методом атомно-силовой микроскопии (AFM). На поверхности образца CF кроме многочисленных бугров (рис. 4, *a*) наблюдаются редкие крупные холмы. Рельеф поверхности образца HBF более однороден — хаотически расположенные бугры примерно равного размера. Обращает на себя внимание как качественное, так и количественное различие в латеральных размерах и высотах наблюдаемых искажений поверхности, несмотря на одинаковые (за исключением гомобуферного слоя) ростовые условия пленок алюминия. Многочисленные бугры на поверхности пленки CF (рис. 4, *a*) в ~ 2 раза шире бугров пленки HBF (рис. 4, *b*). В то же время средние высоты бугров и их амплитудные значения для исследуемых образцов практически совпадают. Расчет RMS высот шероховатости (бугров) поверхности пленок был выполнен программой Gwiddion-2.60 на основе нескольких сечений поверхности без учета крупных искажений (холмов) и представлен в табл. 1. При анализе шероховатости поверхности образцов CF и HBF величина RMS устойчиво показывала меньшее значение: 6.3 и 6.5 nm соответственно. Амплитуда холмов R_{max} на поверхности образца CF достигает 35 nm против 10 nm для поверхности образца HBF с гомобуферным слоем.

При сопоставлении рельефа поверхности пленки, например, с ее электрофизическими и оптическими характеристиками, большое значение имеет латеральный размер неоднородностей. Количественно он может быть оценен через параметры автокорреляционной функции

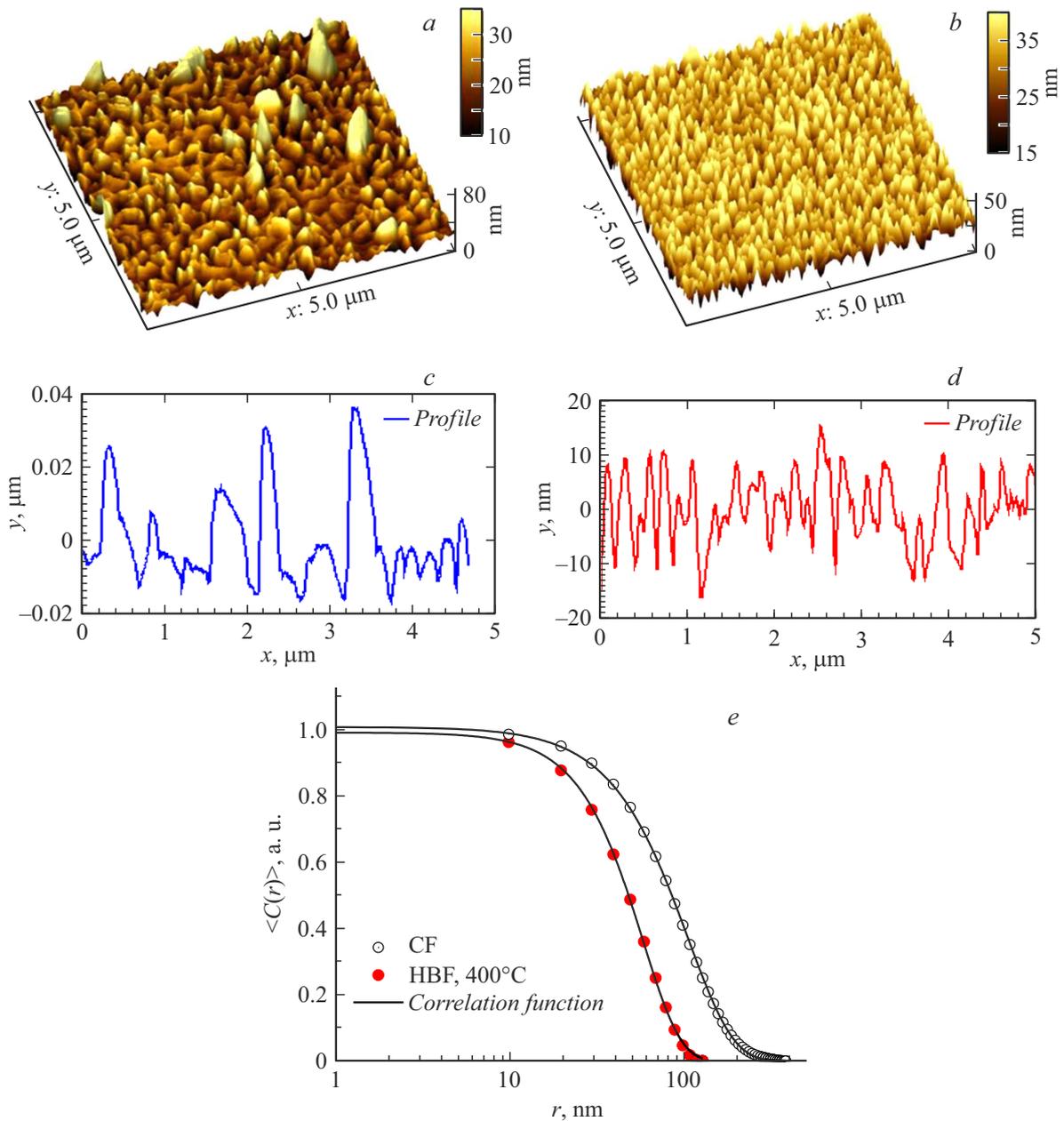


Рис. 4. Трехмерные АСМ изображения пленок: CF (a), с гомобуферным слоем HBL (b); профили пленок CF (c) и HBL (d); корреляционная функция для обеих пленок (e).

$C(r)$ [35]:

$$C(r) = \sigma^2 \exp \left[- \left(\frac{r}{\xi} \right)^{2h} \right] + (1 - \sigma^2) \exp \left[- \frac{r}{r_c} \right] \cos \left(\frac{\pi r}{a} \right), \quad (3)$$

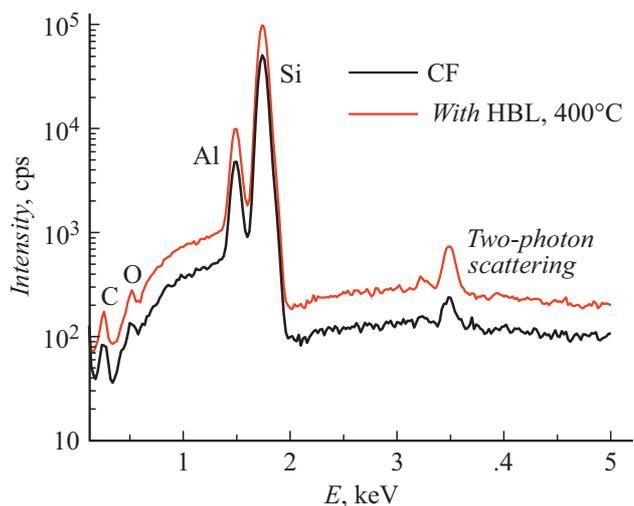
где σ — нормировочный коэффициент, r — полярная координата, r_c — корреляционная длина дальнего порядка при наличии периодичности a анализируемых объектов (бугров), ξ — длина корреляции ближайших объектов

на поверхности, $h = 0 - 1$ и характеризует размытость границы между ними.

Изображения поверхности пленок были обработаны программой wsxm.eu (WSxM v5.0 Develop 10.2). Наилучшая подгонка $C(r)$ под ее численные значения, восстановленные на основе обработки изображений поверхности образцов, представлена на рис. 4, e. Значения параметра ξ — длины корреляции ближнего порядка для „бугров“ или „впадин“ на поверхности — были равны 104.6(3) nm при $h = 0.83$ и 57.6(4) nm при $h = 1.03$ для CF и HBL соответственно (табл. 1). Сравнительный анализ результатов AFM-исследования образцов CF и

Таблица 3. Результаты количественного рентгеновского микроанализа (EDS)

Образец	Атомный % С	Атомный % О	Атомный % Al	Атомный % Si
CF	11.8	1.3	5.5	81.3
HBF	10.9	1.5	5.9	81.7

**Рис. 5.** Спектры EDS от пленок Al/Si(111), полученных при различных режимах роста.

HBF показывает, что выращенная на гомобуферном слое пленка алюминия имеет более однородную, менее шероховатую и с более мелким рельефом поверхность.

2.4. Рентгеновский микроанализ

Исследование пленок алюминия на кремниевой подложке выполнялось методом энергодисперсионной спектроскопии (EDS). Использовался электронный зонд с энергией 20 keV и диаметром 1 nm. Перед началом исследования проводилась калибровка тока зонда с использованием кобальтового образца. В процессе измерения отклонения тока зонда от номинального значения не превышало 1%. Сигнал вторичного рентгеновского излучения регистрировался при сканировании электронным зондом квадратной области с характерным размером стороны 100 μm . Геометрия и условия съемки спектров для исследуемых образцов были идентичны.

На рис. 5 представлены EDS-спектры от образцов CF и HBF. Хорошо видны пики характеристического ($K\alpha$ -линия, $E = 1.48 \text{ keV}$) рентгеновского излучения от обеих пленок Al, а также от подложки Si ($K\alpha$ -линия, $E = 1.74 \text{ keV}$). Дополнительные пики от присутствующих в пленках примесей соответствуют $K\alpha$ -линии углерода (280 eV) и кислорода (530 eV). В качестве артефактов на рентгеновских спектрах видны пики с удвоенной энергией $K\alpha$ -линий алюминия и кремния. Наличие таких пиков вызвано высокой интенсивностью регистрируемого спектрометром сигнала и связано с

практически одновременной регистрацией полупроводниковым детектором двух рентгеновских квантов. Необходимо отметить, что на представленных EDS-спектрах, полученных при одних условиях, интенсивность как тормозного, так и характеристического рентгеновского излучения в каждом энергетическом окне от образца HBF почти в два раза выше, чем для образца CF.

Результаты количественного рентгеновского микроанализа для двух образцов пленок CF и HBF, усредненные по 5 точкам, представлены табл. 3. Результаты показывают, что состав Al/Si(111) пленок, выращенных при различных режимах роста, одинаков в пределах неоднородности состава и погрешности измерений.

Анализ соотношения интенсивности сигнала на спектрах (рис. 5) показывает, что интенсивность как тормозного, так и характеристического рентгеновского излучения в каждом энергетическом окне от образца HBF почти в два раза выше, чем от образца CF, полученного при одностадийном ростовом режиме. Разница в величине сигнала EDS от пленок CF и HBF может быть связана с эффективным размером поверхности, определяемым параметрами шероховатости и рельефа. Наблюдаемые SEM-изображения поверхности на рис. 1 позволяют оценить латеральные размеры основных бугров как 150–250 nm и 40–70 nm для образцов CF и HBF соответственно. Видны (рис. 1, а) также редкие бугры с латеральным размером более 250 nm и высотой $\sim 60 \text{ nm}$. Уменьшение латеральных размеров бугров для пленки HBF подтверждается данными AFM (рис. 4) и коррелирует с увеличением EDS-сигнала. Вопрос влияния шероховатости поверхности на выход флуоресцентного рентгеновского излучения исследовался и описан в [36]. В этой работе рекомендовано для рентгеновского микроанализа уменьшать шероховатость исследуемой поверхности до величины менее 50–100 nm. Однако конкретизация влияния высот и латеральных размеров искажений поверхности на выход рентгеновского излучения представлено не было.

2.5. Наноиндентирование

Представленные выше результаты по влиянию гомобуферного слоя на морфологию и микроструктуру пленок алюминия были сопоставлены с изменением их твердости H и модуля Юнга E , определенной техникой наноиндентирования [37,38]. На рис. 6 представлены прямые (loaded) и обратные (unloaded) зависимости приложенной нагрузки P от глубины проникновения индентора в режиме непрерывного измерения жест-

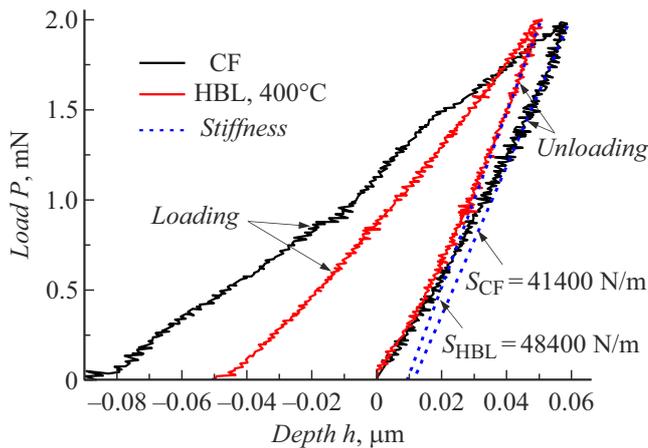


Рис. 6. Прямые и обратные зависимости приложенной нагрузки от глубины проникновения наноиндентора Берковича в пленки CF и HBL.

кости $S = dP/dh$ от исследуемых пленок CF и HBL. Измерения механических свойств наноразмерных пленок связано с опасностью проникновения индентора в область подложки. Предварительные записи нагрузочных кривых показали, что для исследуемых пленок диапазон нагрузок не должен превышать 5 мН. В указанном диапазоне нагрузок P разброс значений твердости $H = P_{\max}/A$ ($A = 24.5h_c^2$, $h_c = h_{\max} - 3P_{\max}/4S$ [38]), восстановленный на основе программного обеспечения Nanovea (<http://nanovea.com/NanoIndentationTester>), не превышал 15%.

Для удобства сравнения нагрузочных кривых погружения h индентора от величины приложенной нагрузки они совмещены при $P_{\text{unload}}(0) = 0$ (рис. 6). Хорошо видно, что жесткость S пленки алюминия, выращенной на гомобуферном слое, возрастает с глубиной резки, чем для пленки, сформированной на исходной подложке кремния. Среднее значение твердости (табл. 1) и E для образцов CF и HBL, полученное по 5 измерениям в разных точках их поверхности, равно: $H = 5.4 \text{ GPa}$, $E \sim 55 \text{ GPa}$ и $H = 16 \text{ GPa}$, $E \sim 100 \text{ GPa}$ соответственно. При вычислениях коэффициент Пуассона ν принимался равным 0.34 [39]. Величина твердости магнетронной 1000 нм пленки Al на подложке Si при глубине погружения наноиндентора $h < 100 \text{ nm}$ составляла $H = 1.1\text{--}1.2 \text{ GPa}$, а $E \sim 90 \text{ GPa}$ [40]. По нашему мнению совпадение величин твердости исследуемых Al-пленок и данных [40] без учета их морфологии и микроструктуры можно считать хорошим. Действительно, для Al отношение предела текучести к упругому модулю мало [39]. Это может привести к деформационному упрочнению за счет вдавливания материала и изменению площади вокруг наноиндентора. Моделированием в упруго-пластических условиях показано [41] влияние деформации на форму границ кристаллитов алюминия с размерами 20–40 нм и на поведение поликристаллической микроструктуры. Поскольку выращенная на гомобуферном слое пленка

алюминия менее текстурирована (табл. 1) — имеет более хаотичное расположение кристаллитов и, естественно, их границ, ее твердость оказалась выше. Этот результат находится в соответствии с моделью упрочнения пленки за счет влияния на ее твердость границ зерен [42].

Выводы

В работе на основе комплекса взаимодополняющих методов представлены результаты исследования алюминиевых пленок толщиной 150 нм, выращенных методом магнетронного распыления на стандартных подложках кремния Si(111) без и с гомобуферным 20 нм слоем на поверхности. Исследования были проведены методами рентгеновской дифрактометрии в симметричной и скользящей геометрии, рентгеновской рефлектометрии, растровой электронной и атомно-силовой микроскопии, наноиндетирования. Определены основные параметры морфологии и микроструктуры пленок и показано, что введение гомобуферного слоя приводит: к уменьшению (111) текстуры пленки без изменения размера кристаллитов (111); формированию регулярных шероховатостей с $\text{RMS} = 6.5 \text{ nm}$ и длине корреляции 60 нм; увеличению до 3 раз нанотвердости пленки. Показано влияние гомобуферного слоя на ω -кривые рентгеновской рефлектометрии и предложено ее использовать для характеристики гомобуферных слоев в процессе их трансформации. И, наконец, показана возможность за счет формирования гомобуферного слоя на подложке кремния управлять физическими свойствами алюминиевой пленки.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме № FFNN-2022-0019. Разработка и исследование образцов выполнена в ИРЭ РАН за счет гранта Российского научного фонда РФ № 23-79-00022, <https://rscf.ru/project/23-79-00022/>. Изготовление экспериментальных образцов было выполнено за счет государственного задания ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН. При изготовлении образцов использовано оборудование Уникальной научной установки № 352529 „Криоинтеграл“, поддерживаемого грантом Министерства науки и высшего образования РФ по соглашению 075-15-2021-667.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] G. Hass, M.H. Francombe, J.L. Vossen. *Physics of Thin Films—Research and Development* (Academic Press, NY., USA, 1982)

- [2] K. Barmak, K. Coffey. *Metallic Films for Electronic, Optical and Magnetic Applications* (Woodhead Publishing, Cambridge, UK, 2013)
- [3] M.A. Tarasov, L.S. Kuzmin, V.S. Edelman, S. Mahashabde, P. de Bernardis. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, **21** (6), 3635 (2011). DOI: 10.1109/TASC.2011.2169793
- [4] N. Samkharadze, G. Zheng, N. Kalhor, D. Brousse, A. Sammak, U.C. Mendes, A. Blais, G. Scappucci, L.M.K. Vandersypen. *Science*, **359** (6380), 1123 (2018). DOI: 10.1126/science.aar4054
- [5] M.C. Rao, M.S. Shekhawat. *Intern. J. Modern Physics: Conf. Series*, **22**, 576 (2013). DOI: 10.1142/S2010194513010696
- [6] N. Kaiser. *Appl. Opt.*, **41** (16), 3053 (2002).
- [7] M. Ohring. *The Material Science of Thin Films* (Academic Press, San Diego, Calif., USA, 1992)
- [8] J. Venables. *Introduction to Surfaces and Thin Film Processes* (Cambridge U. Press, Cambridge, UK, 2000)
- [9] D. Sibanda, S.T. Oyinbo, T.-C. Jen, A.I. Ibitoye. *Processes*, **10** (6), 1184 (2022). DOI: 10.3390/pr10061184
- [10] R. Eason. *Pulse Layer Deposition: Application-Led Growth of Functional Materials*. (John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2007), DOI: 10.1002/0470052120
- [11] И.В. Антонец, Л.Н. Когов, С.В. Некипелов, Е.А. Голубев. *ЖТФ*, **74** (3), 24 (2004).
- [12] M.A. Tarasov, L.S. Kuzmin, N.S. Kaurova. *Instrum. Exp. Tech.*, **52**, 877 (2009). DOI: 10.1134/S0020441209060220
- [13] V.V. Roddatis, U. Hübner, B.I. Ivanov, E. Il'ichev, H.-G. Meyer, A.L. Vasiliev. *J. Appl. Phys.*, **110**, 123903 (2011). DOI: 10.1063/1.3670003
- [14] M. Tarasov, A. Gunbina, M. Fominsky, A. Chekushkin, V. Vdovin, V. Koshelets, E. Sohina, A. Kalaboukhov, V. Edelman. *Electronics*, **10** (23), 2894 (2021). DOI: 10.3390/electronics10232894
- [15] U. Barajas-Valdes, O.M. Suárez. *Crystals*, **11** (5), 492 (2021). DOI: 10.3390/cryst11050492
- [16] A.W. Fortuin, P.F.A. Alkemade, A.H. Verbruggen, A.J. Steinfort, H. Zandbergen, S. Radelaar. *Surf. Sci.*, **366** (2), 285 (1996). DOI: 10.1016/0039-6028(96)00824-2
- [17] A.Y. Cho, P.D. Dernier. *J. Appl. Phys.*, **49** (6), 3328 (1978). DOI: 10.1063/1.325286
- [18] W. Wang, W. Yang, Z. Liu, Yu. Lin, S. Zhou, H. Qian, H. Wang, Z. Lin, G. Li. *Cryst. Eng. Comm.*, **16** (33), 7626 (2014). DOI: 10.1039/c4ce01076k
- [19] I.A. Rodionov, A.S. Baburin, A.R. Gabidullin S.S. Maklakov, S. Peters, I.A. Ryzhikov, A.V. Andriyash. *Scientif. Reports*, **9**, 12232 (2019) DOI: 10.1038/s41598-019-48508-3
- [20] I.A. Rodionov, A.S. Baburin, I.A. Ryzhikov. *Patent US 2021/0071292 A1* (2021).
- [21] F.M. Mwema, O.P. Oladipo, S.A. Akinlabi, E.T. Akinlabi. *J. Alloys Compd.*, **747**, 306 (2018). DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.03.006
- [22] M. Adamik, P.B. Barna, I. Tomov. *Thin Solid Films*, **317**, 64 (1998).
- [23] J.F. Smith, F.T. Zold, W. Class. *Thin Solid Films*, **96**, 291 (1982). DOI: 10.1016/0040-6090(82)90513-2
- [24] J. Lin, J.J. Moore, W.D. Sproul, S.L. Lee, J. Wang. *IEEE Transac. Plasma Sci.*, **38** (11), 3071 (2010). DOI: 10.1109/TPS.2010.2068316
- [25] M. Kumar, A. Kumar, A.C. Abhyankar. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7** (6), 3571 (2015). DOI: 10.1021/am507397z
- [26] S.C. Tjong, H. Chen. *Mater. Sci. Engineer., R* **45**, 1 (2004). DOI: 10.1016/j.mser.2004.07.001
- [27] M. Birkholz. *Thin Film Analysis by X-ray Scattering*. (Weinheim: Wiley-VCH, 2006), DOI: 10.1002/3527607595
- [28] B.M. McSkimming, A. Alexander, M.H. Samuels. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **35**, 021401 (2017). DOI: 10.1116/1.4971200
- [29] S.G. Wang, E.K. Tian, C.W. Lung. *J. Phys. Chem. Solids*, **61**, 1295 (2000). DOI: 10.1016/S0022-3697(99)00415-1
- [30] K. Stoev, K. Sakurai. *The Rigaku J.*, **14** (2), 22 (1997).
- [31] S.A. Stepanov. *X-ray Server*, (1997). <https://x-server.gmca.aps.anl.gov>.
- [32] V. Holy, U. Pietsch, T. Baumbach. *High-Resolution X-ray Scattering from Thin Films and Multilayers* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1999)
- [33] I.V. Kozhevnikov, A.V. Buzmakov, F. Siewert, K. Tiedtke, M. Stormer, L. Samoylova, H. Sinn. *J. Synchrotron Rad.*, **23**, 78 (2016). DOI: 10.1107/S160057751502202X
- [34] V.I. Punegov, Ya.I. Nesterets, S.V. Mytnichenko, N.V. Kovalenko, V.A. Chernov. *Poverhnost. X-ray, Synchrotron and Neutron investigation*, **1**, 58 (2003). (russian)
- [35] V.V. Shvartsman, A.L. Kholkin. *J. Appl. Phys.*, **101** (6), 064108 (2007). DOI: 10.1063/1.2713084
- [36] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, J.R. Michael, N.W.M. Ritchie, J.H.J. Scott, D.C. Joy. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* (Springer, NY, USA, 2018), DOI: 10.1007/978-1-4939-6676-9
- [37] W.C. Oliver, G.M. Pharr. *J. Mater. Res.*, **7** (6), 1564 (1992). DOI: 10.1557/JMR.1992.1564
- [38] M.J. Schneider, M.S. Chatterjee. *Introduction to Surface Hardening of Steels, ASM Handbook, Volume 4A*. (ASM International, USA, 2013), DOI: 10.31399/asm.hb.v04a.a0005771
- [39] X. Li, B. Bhushan. *Mater. Character.*, **48**, 11 (2002). DOI: 10.1016/S1044-5803(02)00192-4
- [40] G.V. Samsonov. *Handbook of the Physicochemical Properties of the Elements* (IFI-Plenum, NY, USA, 1968), DOI: 10.1007/978-1-4684-6066-7
- [41] A. Prakash, D. Weygand, E. Bitzek. *Intern. J. Plasticity*, **97**, 107 (2017). DOI: 10.1016/j.ijplas.2017.05.011
- [42] E.N. Hahn, M.A. Meyers. *Mater. Sci. Engineer.: A*, **646**, 101 (2015). DOI: 10.1016/j.msea.2015.07.075