

# Структура, микрорельеф и оптические свойства пленок хрома, полученных методом сублимации в вакууме

Кочубей В.А.<sup>†</sup>, Атучин В.В., Покровский Л.Д., Солдатенков И.С., Троицкая И.Б., Кожухов А.С., Кручинин В.Н.

Институт физики полупроводников СО РАН, пр. Лаврентьева 13, 630090 Новосибирск

<sup>†</sup> kochubey@isp.nsc.ru

## Structure, microrelief and optical properties of chromium films deposited by sublimation in vacuum

V.A. Kochubey, V.V. Atuchin, L.D. Pokrovsky, I.S. Soldatenkov, I.B. Troitskaia, A.S. Kozhukhov, V.N. Kruchinin

The Institute of Semiconductor Physics SB RAS, pr. Lavrentieva 13, 630090 Novosibirsk

Исследованы микроструктурные и оптические характеристики пленок хрома, нанесенных на подложки из плавного кварца и кремния методом термического испарения хрома в вакууме. Приповерхностный слой пленок является аморфным. По данным атомной силовой микроскопии, параметр rms на поверхности пленки хрома на плавном кварце составляет 0,7 нм. Методом спектральной эллипсометрии определены дисперсионные зависимости показателя преломления,  $n(\lambda)$ , и коэффициента поглощения,  $k(\lambda)$ , в диапазоне длин волн  $\lambda = 250-1100$  нм.

**Ключевые слова:** термостатированный испаритель, пленки хрома, спектральная эллипсометрия.

In present study, the structure, microrelief and optical properties of thick nontransparent chromium films, deposited onto silica and silicon substrates using thermal evaporation from the especial thermostating evaporator, have been evaluated. The top surface layer of the films is amorphous as it is verified by RHEED. When chromium is deposited onto silica, rms parameter of AFM data is equal to 0.7 nm. The dispersive optical constants  $n$  and  $k$  of chromium films have been defined over spectral range 250-1100 nm by spectroscopic ellipsometry.

**Keywords:** thermostating evaporator, chromium films, spectroscopic ellipsometry.

### 1. Введение

Пленки хрома применяются в различных отраслях современной техники. Например, для создания масок, применяемых в процессе фотолитографии при производстве микросхем, для получения зеркал и диафрагм в микроэлектромеханических системах, в качестве улучшающего адгезию подслоя при нанесении пленок благородных металлов, в качестве материала для тонкопленочных резисторов [1,2]. Кроме того, пленки хрома являются перспективными электродными покрытиями для слоев диэлектриков с высоким коэффициентом диэлектрической проницаемости, таких как  $\text{SrTiO}_3$  (STO) или  $\text{LaAlO}_3$  (LAO). Пленки хрома образуют с этими диэлектриками омический контакт с высокими параметрами [3-5].

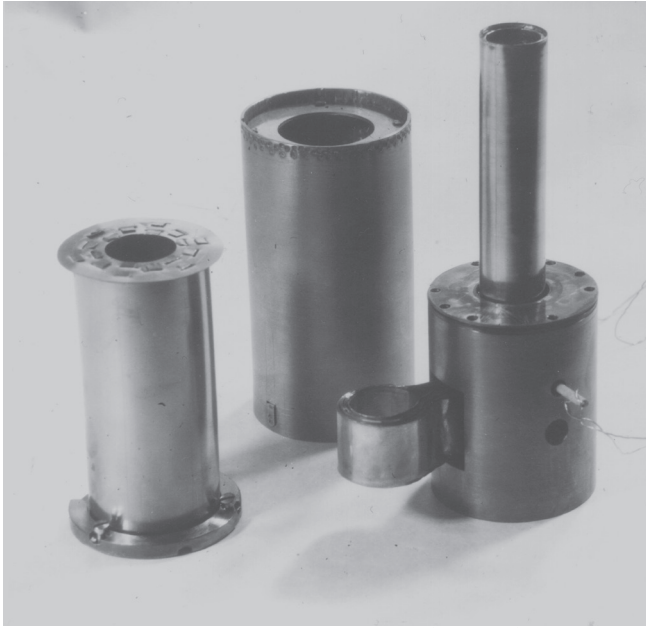
Пленки хрома обычно наносятся методами магнетронного распыления, испарения хрома электронным пучком и молекулярно-лучевой эпитаксии [1-6]. Установки для нанесения пленок этими методами являются сложными и дорогостоящими высоковакуумными

приборами. В настоящей работе нанесение пленок хрома осуществлено методом сублимации металлического хрома на сравнительно простой вакуумной установке. Контролируемое, по скорости, испарение производилось из специального термостатированного испарителя.

Важными физическими параметрами пленочных покрытий являются их структура, микрорельеф и оптические свойства [7-18]. Именно эти свойства пленок хрома, нанесенных методом сублимации на подложки из монокристаллического кремния и плавного кварца, были исследованы в данной работе.

### 2. Нанесение пленок хрома

В настоящей работе хром наносился на подложки из плавного кварца и кристаллического кремния методом сублимации в вакууме. В качестве источника материала использовался хром электролитический рафинированный марки ЭРХ-0 (99,99%, ОАО «Полема», Тула, Россия).



**Рис.1.** Термостатированный испаритель, фотография узлов из которых собирается испаритель.

В процессе распыления хрома в установке поддерживалось давление на уровне  $(1 \div 3) \cdot 10^{-3}$  Па. Для этого использовался откачной агрегат, состоящий из диффузионного паромасляного насоса и охлаждаемой жидким азотом криогенной ловушки жалюзийного типа.

Вместо традиционного для метода термического распыления нагревателя в виде лодочки из тугоплавкого материала, в данной работе использовался специальный высокотемпературный термостатированный испаритель, показанный на рис.1. Хром в виде чешуек размером  $\sim 5 \times 5 \times 0,5$  мм<sup>3</sup>, засыпается в тонкостенный танталовый стакан, диаметром 10 мм и высотой 40 мм, который в свою очередь помещается внутрь молибденового контейнера несколько большего размера. В свою очередь контейнер помещен внутрь цилиндрического нагревателя. Нагреватель представляет собой два коаксиальных цилиндра из танталовой фольги, соединенных сверху между собой через танталовое же кольцо. Внешний цилиндр нагревателя, через специальный токоввод, соединен с фазным проводом от источника питания. Внутренний цилиндр соединен с корпусом вакуумной установки, которая имеет электрический контакт с нулевым проводом источника питания. Таким образом, обеспечивается протекание электрического тока через нагреватель. Сам нагреватель помещен внутрь сборки из трех коаксиальных цилиндрических экранов, выполненных из танталовой фольги. Благодаря экранам обеспечивается термостатирование объема внутри нагревателя, включающего в себя танталовый стакан с хромом. Кроме того, коаксиальные экраны во много раз снижают потери тепла за счет излучения и предотвращают нагрев всех конструкций установки. Поэтому сублимацию хрома можно вести при напряжении источника питания  $\sim 5$  В, токе  $\sim 300$  А и, соответственно, потребляемой мощности  $\sim 1,5$  кВт, а колпак вакуумной установки не требует дополнительного охлаждения.

Сублимация хрома осуществлялась при температуре  $1800 \pm 10^\circ\text{C}$ . Температура хрома в испарителе контролировалась термопарой на основе спая двух проволок из

вольфрам-рениевых сплавов разного состава, а именно W-Re(5%) и W-Re(20%). Температура плавления хрома  $T_{\text{пл}} = 1890^\circ\text{C}$ . Таким образом, испарение хрома происходит из твердого состояния при достаточно стабильном потоке, допускающем контроль толщины пленки за счет времени распыления.

Хром распылялся на подложки из плавленого кварца и кремния. Подложки из кварца представляли собой полированные диски диаметром 23мм, толщиной 2мм. Кремниевые подложки с ориентацией (100) имели размеры  $\sim 15 \times 10$  мм<sup>2</sup> и толщину 400мкм. Время одного стандартного цикла распыления составляло 3 мин. При этом на подложки наносился полупрозрачный слой хрома толщиной  $\sim 30$ нм, а температура подложек поднималась от  $100^\circ\text{C}$  в начале распыления до  $240^\circ\text{C}$  в конце распыления. Разогрев подложек происходил за счет потока тепла из испарителя в виде светового излучения и потока «горячих» атомов хрома. Для получения более толстых слоев хрома, без более значительных разогревов подложек, применялся метод поэтапного нанесения хрома. Сначала, в течение трех минут, наносился тонкий слой хрома. Затем, подложки на специальной карусели выводились из зоны распыления и медленно остывали. После снижения температуры подложки от  $240^\circ\text{C}$  до  $100^\circ\text{C}$  она возвращались в зону распыления и происходил второй этап нанесения хрома. Таким образом, поэтапно, наносился слой хрома необходимой толщины без вскрытия вакуумного объема. Например, в данной работе для получения толстого непрозрачного слоя хрома, необходимого для корректного измерения спектральных зависимостей оптических констант  $n$  и  $k$ , на подложки наносилось десять таких слоев хрома, то есть описанная выше процедура повторялась десять раз.

### 3. Кристаллическая структура пленок хрома

Кристаллическая структура пленок хрома контролировалась методом дифракции электронов высокой энергии на отражение (ДЭВЭО). На рис.2 показана электронограмма пленки хрома на кремнии.

На электронограмме не обнаружено дифракционных рефлексов. Это означает, что пленки хрома, полученные методом сублимации, являются аморфными. По-видимому, это определяется достаточно низкой температурой подложек при конденсации потока газообразного хрома.



**Рис.2.** Электронограмма пленки хрома на кремнии, полученная методом ДЭВЭО.

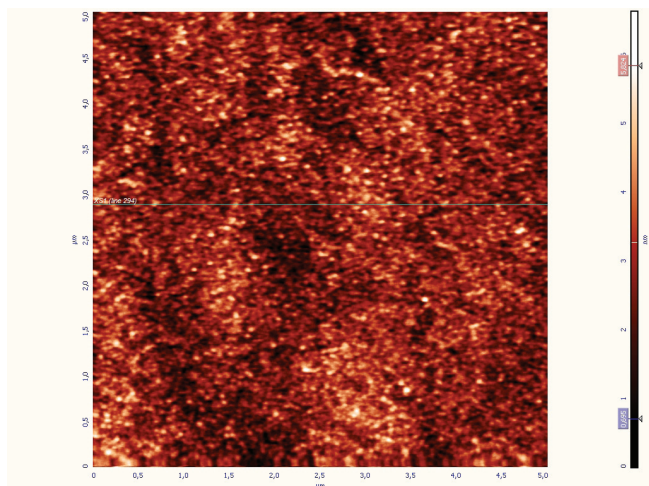


Рис.3. Панорамное изображение участка пленки хрома  $5 \times 5 \mu\text{м}^2$ , полученное методом АСМ.

#### 4. Микрорельеф пленок хрома

Микрорельеф поверхности пленок хрома исследовался методом атомной силовой микроскопии (АСМ) на приборе Solver P-47Н. На рис.3 приведено топографическое  $5 \times 5 \mu\text{м}^2$  АСМ изображение участка поверхности пленки хрома на плавленом кварце. Видно, что пленка хрома имеет зернистую микроструктуру.

На рис.3 обозначена линия, вдоль которой был снят профиль поверхностного рельефа пленки хрома. Данный профиль показан на рис.4. Видно, что перепады рельефа в среднем составляют  $\sim 1 \div 2 \text{ нм}$  с локальными выбросами до  $\sim 3 \div 4 \text{ нм}$ . Параметр  $\text{rms} = 0,7 \text{ нм}$ . То есть, полученные пленки хрома можно считать оптически гладкими.

#### 5. Оптические свойства пленок хрома

Дисперсионные зависимости показателя преломления,  $n(\lambda)$ , и коэффициента поглощения,  $k(\lambda)$ , пленок хрома определялись с помощью спектрального эллипсометра «Спектроскан» [19-21]. Измерения спектральных зависимостей эллипсометрических углов  $\Psi$  и  $\Delta$  проводились в диапазоне длин волн  $\lambda = 250\text{-}1100 \text{ нм}$ . Спектральное разрешение прибора составляло  $2 \text{ нм}$ , время записи одного спектра не превышало  $20 \text{ с}$ , угол падения луча света

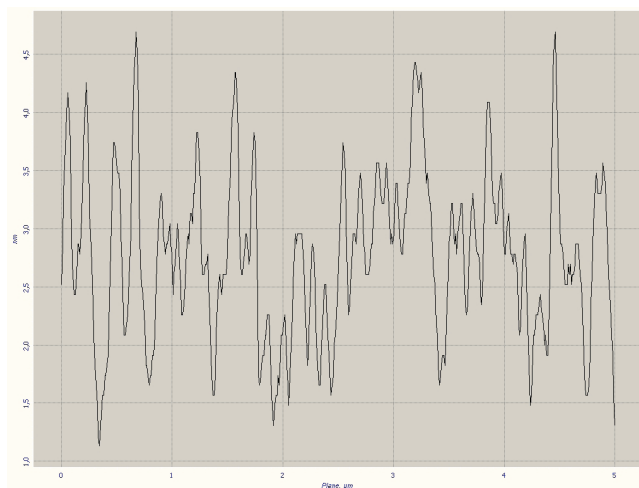


Рис.4. Профиль микрорельефа участка пленки, снятый методом АСМ вдоль обозначенной на рис.3. линии.

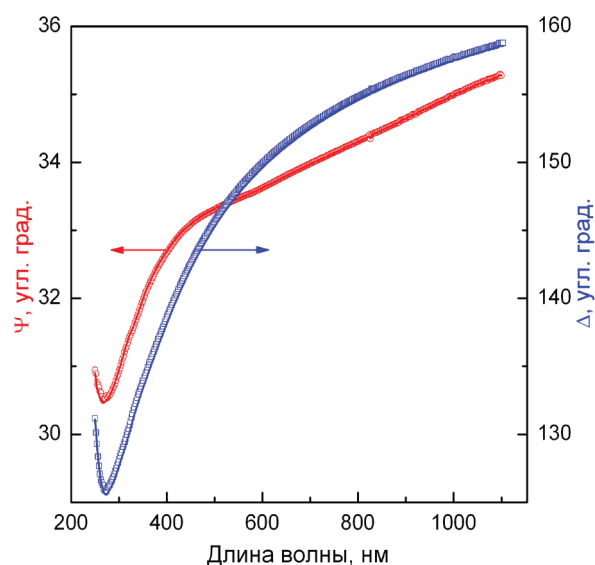


Рис.5. Спектральные зависимости поляризационных углов  $\Psi(\lambda)$  и  $\Delta(\lambda)$  для системы: хром (толстая непрозрачная пленка) на кварцевой подложке.

на образец составлял  $60^\circ$ . Использовалась четырехзонная методика измерений с последующим усреднением по всем четырем зонам. Следует также отметить, что для измерения спектральных зависимостей оптических констант пленок хрома использовались образцы толстых, полностью непрозрачных пленок хрома на плавленом кварце. Это позволило применить простую модель отражающей системы при расчете оптических констант.

Решение обратной задачи эллипсометрии (ОЗЭ) и подгонка спектральных зависимостей эллипсометрических углов  $\Psi(\lambda)$  и  $\Delta(\lambda)$  осуществлялась в соответствии с основным уравнением эллипсометрии:

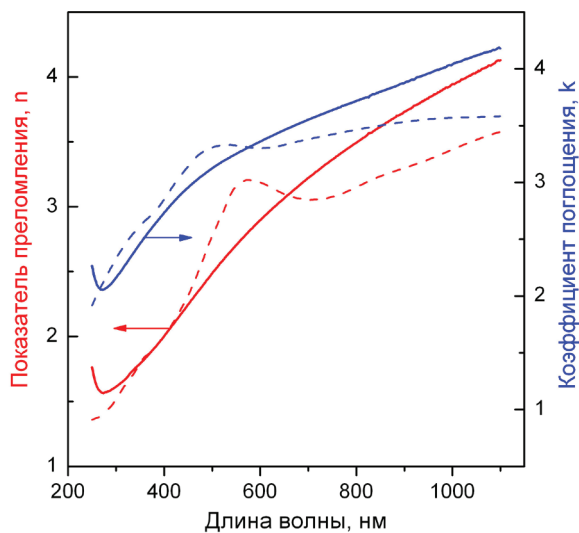
$$\text{tg} \Psi \cdot e^{i\Delta} = R_p / R_s \quad (1)$$

где  $R_p$ ,  $R_s$  - комплексные коэффициенты отражения света для волн, поляризованных в плоскости падения и перпендикулярно к ней. Для расчета дисперсионных зависимостей показателя преломления  $n(\lambda)$  и коэффициента поглощения  $k(\lambda)$  использовалась модель полубесконечной отражающей среды (изотропная подложка) - (среда). Подгонка спектральных зависимостей поляризационных углов во всем спектральном диапазоне для  $m$  точек спектра осуществлялась при помощи минимизации функции ошибки:

$$\sigma^2 = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \left[ (\Delta_{\text{exp.}} - \Delta_{\text{calc.}})^2 + (\Psi_{\text{exp.}} - \Psi_{\text{calc.}})^2 \right] \quad (2)$$

Спектральные зависимости поляризационных углов  $\Psi(\lambda)$  и  $\Delta(\lambda)$  для исследуемого образца пленки хрома на пластине из плавленого кварца показаны на рис.5. Данные измерений приведены в виде точек, а модельные данные в виде сплошных кривых. Результаты расчетов  $n(\lambda)$  и  $k(\lambda)$  для исследуемого образца пленки хрома на пластине из плавленого кварца показаны на рис.6. На Рис.6 приведены также кривые, взятые из базы данных Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе для массивного хрома (пунктир) [22]. Ход кривых на рисунке качественно соответствует типичным зависимостям  $n(\lambda)$  и  $k(\lambda)$  для металлов.





**Рис.6.** Спектральные зависимости показателя преломления  $n(\lambda)$  и коэффициента поглощения  $k(\lambda)$  пленок хрома на кварцевой подложке. Сплошные кривые – данные настоящей работы, пунктир – данные, для массивного хрома [22].

### Заключение

В данной работе исследованы пленки хрома, полученные методом сублимации в вакууме. Установлено, что такие пленки являются аморфными и оптически гладкими. Оптические свойства пленок хрома были исследованы методом спектральной эллипсометрии. В результате данных измерений получены спектральные зависимости показателя преломления,  $n(\lambda)$ , и коэффициента поглощения,  $k(\lambda)$ , в широком диапазоне длин волн. Полученные кривые  $n(\lambda)$  и  $k(\lambda)$  могут в дальнейшем использоваться для прецизионного измерения толщины тонких, полупрозрачных пленок хрома, методом лазерной эллипсометрии с использованием заданной длины волны света.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «НАНО-СТРУКТУРЫ» при финансовой поддержке Минобрнауки России (ГК 16.518.11.7091).

### Литература

1. C.W. Tan, J. Miao, Thin Solid Films. **517**, 4921 (2009)
2. Ali Foroughi-Abari, Can Xu, Kenneth C. Cadien, Thin Solid Films. **520**, 1762 (2012)
3. S.A. Chambers, Adv. Mat. **22**, 219 (2010)
4. S.A. Chambers, M.H. Engelhard, V. Shutthanandan, et.al., Surf. Sci. Rep. **65**, 317(2010)
5. C. Capan, G.Y. Sun, M.E. Boden, and S.A. Chambers, Appl. Phys. Lett. **100**, 052106 (2012)
6. A.J. Hong, J. Kim, Y. Wang, et.al., J. Appl. Phys. **110**, 054504 (2011)
7. T.I. Grigor'eva and T.Kh. Khasanov, Optics and Spectroscopy. **108**(4), 591 (2010)
8. V.A. Kochubey, V.V. Atuchin, A.S. Kozhukhov, V.N. Kruchinin, L.D. Pokrovsky, Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia. **10**(2), 194 (2013) (in

- Russian) [В.А. Кочубей, В.В. Атучин, А.С. Кожухов, В.Н. Кручинин, Л.Д. Покровский, Фунд. пробл. совр. материаловед. **10**(2), 194 (2013)].
9. T.A. Gavrilova, V.V. Atuchin, V.N. Kruchinin, D.V. Lychagin, Physics Procedia. **23**, 61 (2012)
10. V.V. Atuchin, T.I. Grigorieva and L.D. Pokrovsky, Modern Physics Letters B. **26**(5), 1150029 (2012)
11. V.V. Atuchin, T.A. Gavrilova, V.A. Kochubey, V.N. Kruchinin, L.D. Pokrovsky, Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia. **8**(4), 77 (2011) (in Russian) [В.В. Атучин, Т.А. Гаврилова, В.А. Кочубей, В.Н. Кручинин, Л.Д. Покровский, Фунд. пробл. совр. материаловед. **8**(4), 77 (2011)].
12. V.A. Kochubey, V.V. Atuchin, V.N. Kruchinin, L.D. Pokrovsky, Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia. **7**(4), 77 (2010) (in Russian) [В.А. Кочубей, В.В. Атучин, В.Н. Кручинин, Л.Д. Покровский, Фунд. пробл. совр. материаловед., **7**(4), 77 (2010)].
13. V.V. Atuchin, V.A. Kochubey, L.D. Pokrovsky, T.Kh. Khasanov, Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia. **3**(1), 22 (2006) (in Russian) [В.В. Атучин, В.А. Кочубей, Л.Д. Покровский, Т.Х. Хасанов, Фунд. пробл. совр. материаловед. **3**(1), 22 (2006)].
14. V.A. Kochubey, L.D. Pokrovsky, T.I. Grigorieva, Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia. **2**(3), 103 (2005) (in Russian) [В.А. Кочубей, Л.Д. Покровский, Т.И. Григорьева, Фунд. пробл. совр. материаловед. **2**(3), 193 (2005)].
15. C.V. Ramana, R.S. Vemuri, V.V. Kaichev, V.A. Kochubey, A.A. Saraev, and V.V. Atuchin, Appl. Mater. Interfaces. **3**, 4370 (2011).
16. V.V. Atuchin, B.M. Ayupov, V.A. Kochubey, L.D. Pokrovsky, C.V. Ramana, Yu.M. Rumiantsev, Opt. Mater. **30**, 1145 (2008)
17. C.V. Ramana, V.V. Atuchin, V.A. Kochubey, L.D. Pokrovsky, V. Shutthanandan, U. Becker, R.C. Ewing, Appl. Surf. Sci. **253**, 5368 (2007)
18. V.A. Kochubey, V.V. Atuchin, T.A. Gavrilova, L.D. Pokrovsky, Kondensirovannye Sredy & Mezhfaznye Granitsy, **11**(4), 318 (2009) [В.А. Кочубей, В.В. Атучин, Т.А. Гаврилова, Л.Д. Покровский, Конденсированные среды и межфазные границы, **11**(4), 318 (2009)].
19. S.V. Rykhliitski, E.V. Spesivtsev, V.A. Shvets, V.Yu. Prokopiev, Instrum. Exper. Techniques. **2**, 160 (2007) (in Russian) [С.В. Рыхлицкий, Е.В. Спесивцев, В.А. Швец, В.Ю. Прокопьев, ПТЭ. **2**, 160 (2007)].
20. V.V. Atuchin, T. Khasanov, V.A. Kochubey, L.D. Pokrovsky, T.A. Gavrilova, Int. J. Modern Phys. **23**(23), 4817 (2009)
21. V.V. Atuchin, A.V. Kalinkin, V.A. Kochubey, V.N. Kruchinin, R.S. Vemuri and C.V. Ramana, J. Vac. Sci. Technol. **A29**(2), 02104 (2011)
22. Ioffe Physical Technical Institute, RAS, Russia, n, k database of NSM, <http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/nk/>