

PACS numbers: 61.80.Jh, 68.37.Hk, 68.55.-a, 68.60.Dv, 73.50.-h, 81.15.Cd

## **Структурні дефекти у багатошаровій наносистемі Ni/Cu/Cr/Si, індуковані термічним та йонним впливами**

I. О. Круглов, Л. М. Капітанчук, Т. Ішикава\*,  
С. І. Сидоренко, С. М. Волошко

*Національний технічний університет України*  
*«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»*  
*просп. Перемоги, 37*  
*03056 Київ, Україна*  
*\*RIKEN SPring-8 Center,*  
*1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun,*  
*Hyogo 679-5148, Japan*

Досліджено структурні та концентраційні зміни у багатошаровій наносистемі Ni(25 нм)/Cu(25 нм)/Cr(25 нм) на монокристалічній підкладинці Si(100) за умов термічної обробки у кисневмісній та нейтральній атмосферах за температури 450°C, а також додаткового йонного (Ar<sup>+</sup>) опромінення з енергією 800 eV та флюенсом 5,6·10<sup>16</sup> йон/см<sup>2</sup>. Проаналізовано вплив різної вихідної дефектності структури зразків на i) ефект розмірної нестабільності, який проявляється шляхом формування мікропор, ii) концентраційні зміни, зокрема насичення домішками, а також iii) механізми та закономірності дифузійних процесів. З цією метою використано синхротронне випромінювання на матеріалознавчому бімлайні BL44B2 RIKEN центру SPring-8, методи Оже-електронної спектроскопії (Jamp-9500F, Jeol) та сканувальної електронної мікроскопії. З'ясовано, що за умов термічної обробки в атмосфері аргону вихідна структура плівки практично не впливає на еволюцію дефектів та характер дифузійних

Corresponding author: Ivan Oleksandrovych Kruhlov  
E-mail: [kruhlov@kpm.kpi.ua](mailto:kruhlov@kpm.kpi.ua)

*National Technical University of Ukraine 'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute',*  
*37 Peremohy Ave., UA-03056 Kyiv, Ukraine*  
*\*RIKEN SPring-8 Center, 1-1-1 Kouto, Sayo-cho,*  
*Sayo-gun, Hyogo 679-5148, Japan*

Citation: I. O. Kruhlov, L. M. Kapitanchuk, T. Ishikawa, S. I. Sidorenko, and S. M. Voloshko, Structural Defects in Ni/Cu/Cr/Si Multilayer Nanosystem Induced by Thermal and Ion Influences, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 2: 183–208 (2021) (in Ukrainian), DOI: [10.15407/mfint.43.02.183](https://doi.org/10.15407/mfint.43.02.183).

процесів. Водночас, відпал в аргоні у всіх випадках пришвидшує дифузю Ni у шар Cu за об'ємним механізмом та дифузю Cu у шар Ni за зернограничним механізмом порівняно із відпалом у вакуумі  $10^{-3}$  Па. Після відпалу у вакуумі плівок, що мають нанорозмірні пори у вихідному стані, спостерігається не тільки інтенсивна дифузія Cr до зовнішньої поверхні (концентрація Cr у приповерхневому шарі досягає  $\approx 25$  ат.%) із подальшим окисненням, а і катастрофічне насичення шару Cr Карбоном — до 30 ат.%. За умов застосування попередньої йонної обробки поверхні кількість вуглецю суттєво знижується, а ступінь досконалості кристалічної структури Cu зростає.

**Ключові слова:** тонкі плівки, структурні дефекти, йонна обробка, термічний відпал, дифузія.

The structural and concentration changes in a multilayer Ni(25 nm)/Cu(25 nm)/Cr(25 nm) nanosystem on a single-crystal Si(100) substrate are studied under heat treatment in oxygen-containing and neutral atmospheres at temperature of 450°C, as well as under additional ion ( $\text{Ar}^+$ ) irradiation with an energy of 800 eV and a fluence of  $5.6 \cdot 10^{16}$  ion/cm<sup>2</sup>. The influence of various initial defect structures of the samples on i) the effect of dimensional instability, which appears in the formation of micropores, ii) the concentration changes, including saturation with impurities, as well as iii) the mechanisms and regularities of diffusion processes, are analysed. For this purpose, synchrotron radiation at the BL44B2 RIKEN Material Science Beamline of the SPring-8 Centre, Auger electron spectroscopy (Jamp-9500F, Jeol), and scanning electron microscopy are used. As observed, upon conditions of heat treatment in an argon atmosphere, the film's initial structure does not affect the defects evolution and diffusion processes behaviour. At the same time, annealing in argon accelerates Ni bulk diffusion into the Cu layer and grain boundary diffusion of Cu into the Ni layer compared to annealing in a vacuum of  $10^{-3}$  Pa. After vacuum annealing of films with nanosized pores in the initial state, not only intense diffusion of Cr towards the outer surface is observed (the concentration of Cr in the near-surface layer reaches  $\approx 25$  at.%) with its subsequent oxidation, but also catastrophic saturation of the Cr layer with carbon—up to 30 at.%. The preliminary ion surface treatment reduced the amount of carbon significantly and increased the Cu crystalline structure's perfection.

**Key words:** thin films, structural defects, ion treatment, thermal annealing, diffusion.

*(Отримано 25 серпня 2020 р.)*

## 1. ВСТУП

Підвищений технологічний інтерес до нанорозмірних тонкоплівкових матеріалів, зокрема у таких галузях, як мікроелектроніка та мікроприладобудування, зазвичай передбачає контрольоване одержання бажаних структурних, фізико-хімічних та функціональ-

них властивостей. У таких випадках на особливу увагу заслуговують структурні неоднорідності або дефекти, які можуть суттєвим чином впливати на властивості матеріалу.

Для тонкоплівкових композицій, одержаних фізичними методами (PVD), окрім структурних дефектів, тобто дислокацій та інших недосконалостей кристалічної будови, важливу роль відіграють також дефекти росту, тобто неоднорідності в об'ємі плівкового матеріалу, які безпосередньо пов'язані з процесом його зростання на підкладці [1]. Зазвичай, формування і наступна еволюція дефектів такого роду є небажаними, оскільки вони погіршують функціональні властивості тонких плівок, що особливо критично для напівпровідникових пристроїв [2]. Нанорозмірні пори і канали, що утворюються у процесі росту, контролюють дифузію малих молекул з газової фази в об'єм плівки [3] та стають основним джерелом субструктурної нерівноважності. Після природного старіння коефіцієнт заповнення поверхні плівки порами може досягати 40% [4]. Цей ефект «розмірної нестабільності» [5], який проявляється шляхом формування мікропор за умови збереження фазового та хімічного складу та типу кристалічної ґратниці, обумовлює зниження вільної енергії системи [6] та чинить вирішальний вплив на перебіг дифузійних процесів у плівкових системах.

Добре відомо, що саме дифузійні процеси у таких системах як під час їх препарування шляхом конденсації, так і упродовж тривалого часу після її припинення, визначають відтворюваність їхніх властивостей, а також надійність приладів та пристроїв, у яких їх використовують [7].

Внаслідок наявності мікроскопічних отворів під час подальшого відпаду може спостерігатися дифузія матеріалу нижнього шару вздовж таких отворів з його сегрегацією на зовнішній поверхні, як це продемонстровано, наприклад, для шаруватих структур Ni/Cu/Ni(100) [8] та Co/Cu(100) [9]. Хоча термічна обробка вважається одним із найдієвіших технологічних прийомів для зменшення дефектності матеріалу та заліковування дефектів [10, 11], у разі нанорозмірних плівок (з високою об'ємною часткою міжзеренних меж, які слугують джерелами та стоками вакансій) вона може навпаки додатково сприяти формуванню мікропор та порожнеч Кіркендалла, причому за значно нижчих температур, ніж у масивному стані [12, 13]. Одночасно важливого значення набуває атмосфера термічної обробки, оскільки наявність кисню може відігравати вирішальну роль у формуванні пористості у тонких плівках [14]. Утворення оксидного шару всього декількох нанометрів товщини у тонких металевих плівках може призводити до генерації високих напружень.

Наприклад, окиснення за умов зернограничної дифузії Ni створює напруження розтягу в плівках  $\text{Cu}_{0,57}\text{Ni}_{0,42}\text{Mn}_{0,01}$  товщиною 400

ним під час відпалу до 300°C приблизно 500 МПа [15]. Такі напруження інтенсифікують процес зростання пор у тонких плівках [16] і можуть призводити до формування локальних дефектних областей розміром до 10 мкм з наскрізними отворами і навіть до руйнування плівки внаслідок «мікровибухів» речовини [17]. У таких випадках використання нейтральної атмосфери відпалу, наприклад, Ar може стати дієвим засобом гальмування оксидо- та дефектоутворення і стабілізації структури. Але автори [18] зафіксували формування шару NiO на поверхні зразків Au/Ni та пор розміром 200–300 нм у плівці золота після відпалу не тільки в кисні, але і в інертній атмосфері (Ar), хоча товщина оксиду після обробки в Ar була в 2–4 рази меншою, ніж після обробки в O<sub>2</sub>.

Під час обговорення питання щодо різного роду структурних ефектів слід зважати на те, що сьогодні одним із найбільш широко застосовуваних і потужних інструментів для модифікації кристалічної структури та дефектності не тільки масивних матеріалів [19], але і тонких плівок [20] стають йонно-плазмові та йонно-променеві технології.

Найбільш дослідженим напрямком стосовно плівкових матеріалів є йонне асистування під час осадження металевих шарів. Наприклад, роль йонного бомбардування та адсорбції газу із залишкової атмосфери у формуванні пористості у тонких плівках V–N–He обговорюється в [21].

Створена таким чином нанокристалічна структура з пористістю 27% і внутрішніми відкритими порами розміром від 5 нм до 5 мкм завдяки високій питомій площі поверхні зерен можна використовувати навіть як адсорбент водню. Йонний та термічний вплив комбінують і під час інших технологічних операцій [22, 23]. Тому постає необхідність врахування впливу йонно-стимульованих ефектів модифікації структурних властивостей на перебіг подальших дифузійних процесів та змін хімічного і фазового складу матеріалу за підвищених температур. Але здебільшого такі дослідження виконують для масивних матеріалів, хоча дослідження нанорозмірних плівок у цьому напрямку також представляють значний інтерес. Особливо зважаючи на те, що низькоенергетичне йонне опромінення системи Ni/Cu/Cr в інтервалі енергій 400–2000 еВ та флюенсу 10<sup>16</sup>–10<sup>17</sup> йон/см<sup>2</sup> стимулює розвиток відновних процесів та очищення від домішок Карбону та Оксигену [24] і у комбінації з відпалом у низькому вакуумі може у перспективі стати альтернативою термічній обробці в атмосфері аргону.

У даній роботі досліджено структурні та концентраційні зміни у багатошаровій наносистемі Ni/Cu/Cr із різним ступенем дефектності за умов термічної обробки у кисневмісній (вакуум 10<sup>-3</sup> Па) та нейтральній (Ar) атмосферах, а також додаткового низькоенергетичного опромінення.

## 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Нанорозмірні плівки Ni(25 нм)/Cu(25 нм)/Cr(25 нм) одержували методом магнетронного осадження на монокристалічні підкладинки Si(100) кімнатної температури з високочистих мішеней Ni (99,995 ат.%), Cu (99,99 ат.%), Cr (99,95 ат.%). Осадження відбувалося в плазмі динамічного аргону ( $6,0 \cdot 10^{-1}$  Па) за базового тиску вакуумної камери  $2,0 \cdot 10^{-5}$  Па. Товщину шарів оцінювали за допомогою стилусового профілометра.

Досліджували зразки Ni/Cu/Cr двох типів із різним ступенем дефектності структури: безпосередньо після осадження (тип I) та після природного старіння у повітряній атмосфері за нормальної вологості (тип II). У подальшому плівки обох типів піддавали різним видам обробки — низькоенергетичному йонному впливу, відпалом у низькому вакуумі та аргоні, зокрема з попереднім йонним опроміненням.

Опромінення тонких плівок йонами  $\text{Ar}^+$  під нормальним кутом до поверхні проводили з використанням джерела прискорених йонів ОМІ-0010 (2 кВ) з енергією 800 еВ упродовж 20 хвилин за значення йонного струму 8,5 мкА та флюенсу  $5,6 \cdot 10^{16}$  йон/см<sup>2</sup>. Флюенс попередньо відкалібровували за допомогою стандартного циліндра Фарадея. Температура у процесі обробки не перевищувала кімнатну, що контролювалося термopарою К-типу, розміщеною на поверхні зразка. Детальніший опис режимів йонного опромінення з обґрунтуванням доцільності застосування саме енергії 800 еВ для зменшення кількості домішок (Оксигену та Карбону) та ініціювання відновлювальних процесів, наведено нами у роботі [24]. Товщина заליшкового шару Ni складала 16 нм.

Зразки двох типів як у вихідному стані, так і після йонної обробки, у подальшому піддавали термічній обробці за температур 350–550°C упродовж 15 хвилин зі швидкістю нагріву 2°C/с у низькому вакуумі ( $10^{-3}$  Па) та проточному аргоні (200 Па). Як було раніше встановлено [25], температура початку розвитку дифузійних процесів між Ni та Cu з формуванням твердих розчинів становить близько 350°C, а з подальшим підвищенням температури відпалу до 550°C склад поступово гомогенізується з формуванням практично однорідного твердого розчину Ni–Cu. Тому для дослідження структурних трансформацій та закономірностей перебігу процесів масопереносу у процесі термічної обробки інтерес представляє проміжна температура 450°C з цього інтервалу формування твердого розчину Cu–Ni, за якої ще можна розділити сигнали від Ni та Cu на дифрактограмах та визначити періоди їхніх кристалічних ґратниць. Додаткову йонну обробку проводили саме для тих зразків, які у подальшому піддавали відпалу за цієї температури у різних атмосферах.

Зразки досліджували за допомогою рентгеноструктурного аналі-

зу з використанням синхротронного випромінювання та методу ширококутового розсіювання ковзного променя (GIWAXS) на матеріалознавчому бімлайні BL44B2 RIKEN SPring-8. Використовували камеру Дебая–Шеррера радіусом 286,48 мм, довжина хвилі випромінювання складала 0,8 Е, кут ковзання між пучком і поверхнею зразка — 0,5°. Вертикальний і горизонтальний розміри рентгенівського пучка складали 0,01 мм і 3,0 мм відповідно.

За результатами структурного аналізу оцінювали усереднений розмір областей когерентного розсіювання (ОКР) шляхом визначення напівширини дифракційних ліній (311) та (220), апроксимованих функцією Гауса. Використане відоме рівняння Шеррера [26]

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

де  $L$  — розмір областей когерентного розсіювання (або розмір кристалітів),  $K$  — константа, що описує форму кристалітів (для сферичної форми  $K$  приймається рівним 0,94),  $\lambda$  — довжина хвилі синхротронного випромінювання,  $\theta$  — кут дифракції та  $\beta$  — фізичне уширення дифракційної лінії. Значення  $\beta$  розраховували як  $(B^2 - b^2)^{1/2}$ , де  $B$  — уширення, одержане від плівки, а  $b$  — уширення, одержане від еталонного зразка SRM 1976b.

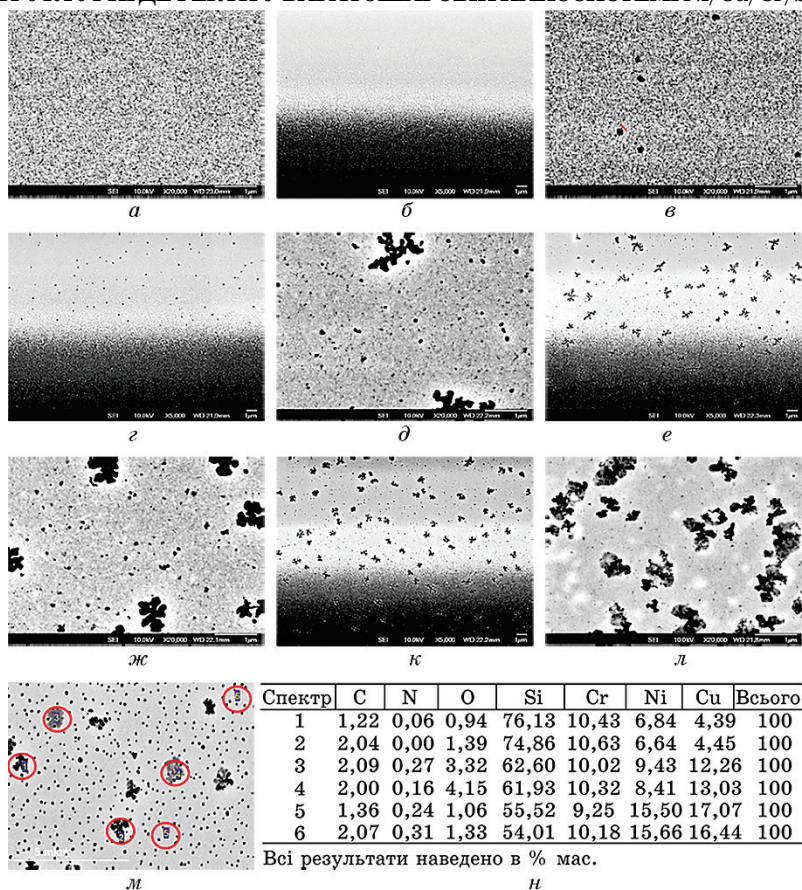
Для одержання концентраційних розподілів усіх компонентів та домішок за товщиною зразків використано метод Оже-електронної спектроскопії (ОЕС). Пошаровий аналіз здійснювали за допомогою приладу Jamp-9500F (Jeol) шляхом розпорошення поверхні плівки йонами  $\text{Ar}^+$  з енергією 1 кеВ під кутом 45° до поверхні зразка. Спектри реєстрували за енергії первинного електронного пучка 10 кеВ і струму 30 нА з роздільною здатністю 0,6%. Будували також мапи розподілу хімічних елементів у Оже-електронах з похилого кратеру йонного травлення, сформованого під кутом нахилу зразка 30°.

Мікроструктуру поверхні та похилого кратеру кожного зразка досліджено методом растрової електронної мікроскопії (РЕМ) у вторинних електронах без переривання вакууму у камері спектрометра [25].

### 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рисунках 1, 2 показано структурні трансформації, які відбуваються у плівках Ni/Cu/Cr різного типу після термічної обробки та додаткового низькоенергетичного йонного опромінення. Показано результати РЕМ для поверхні та поперечного перерізу після формування кратера йонного травлення під кутом до цієї поверхні.

У вихідному стані зразків І типу (рис 1, а, б) структурні дефекти відсутні.

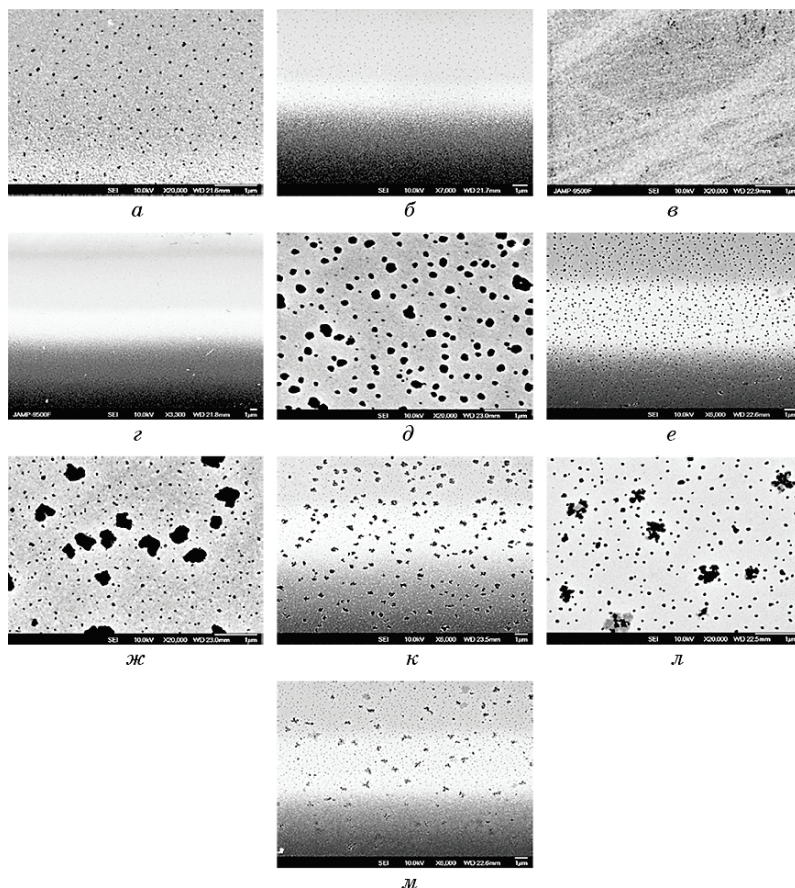


**Рис. 1.** Мікроструктура плівок Ni/Cu/Cr I типу: вихідний стан та після йонної обробки (а, б), після відпалу за температури 450°C у вакуумі та аналогічного відпалу з йонною обробкою (в, г), після відпалу 450°C в аргоні (д, е), після відпалу за температури 450°C у аргоні з йонною обробкою (ж, к), а також після відпалу за температур вищих 500°C (л). Ліворуч наведено РЕМ-зображення поверхні, праворуч — відповідні їм зображення поперечного перерізу. Наведено також результати мікрорентгеноспектрального аналізу (н) шести областей з різними типами дефектів на поверхні відпаленого зразка, які позначені цифрами на зображенні структури його поверхні (м).

**Fig. 1.** Microstructure of Ni/Cu/Cr films of I type: as-received state and after ion treatment (a, б), after annealing at 450°C in vacuum and similar annealing with ion pre-treatment (в, г), after annealing at 450°C in argon (д, е), after annealing at 450°C in argon with ion pre-treatment (ж, к), as well as after annealing at temperatures above 500°C (л). On the left side are given the SEM images of the surface, on the right side are the corresponding cross-sectional images. The results of micro-X-ray spectral analysis (н) of six regions with different types of defects on the surface of the annealed sample, which are indicated by numbers on the image of the structure of its surface (м), are also presented.

Така сама картина спостерігається і після йонної обробки поверхні за енергії 800 еВ тривалістю 20 хвилин. Відпал у вакуумі за температури 450°C супроводжується утворенням невеликої кількості мікропор розміром порядку 100 нм, які довільно розташовані у шарі нікелю (рис. 1, *в, з*).

Застосування додаткової йонної обробки за аналогічного режиму



**Рис. 2.** Мікроструктура плівок Ni/Cu/Cr II типу: вихідний стан (*а, б*), після йонної обробки (*в, з*), після відпалу за температури 450°C у вакуумі (*д, е*) та аналогічного відпалу з попередньою йонною обробкою (*ж, к*), після відпалу 450°C у аргоні (*л, м*). Ліворуч наведено РЕМ-зображення поверхні, праворуч — відповідні їм зображення поперечного перерізу.

**Fig. 2.** Microstructure of Ni/Cu/Cr films of II type: as-received state (*a, b*), after ion treatment (*в, з*), after annealing at 450°C in vacuum (*д, е*) and similar annealing with ion pre-treatment (*ж, к*), after annealing at 450°C in argon (*л, м*). On the left side are given the SEM-images of the surface, on the right side are the corresponding cross-sectional images.

відпалу у вакуумі не змінює структуру. Відпал за температури 450°C в атмосфері аргону (рис. 1, *д, е*) обумовлює помітніші структурні зміни. Одночасно з невеликими сферичними порами в усіх шарах з'являються дефектні області фрактального типу розміром порядку 1 мкм, що розташовані на відстані 4–5 мкм одна від одної. За умов додаткової йонної обробки (рис. 1, *ж, к*) кількість таких дефектів збільшується, але їхній середній розмір зменшується.

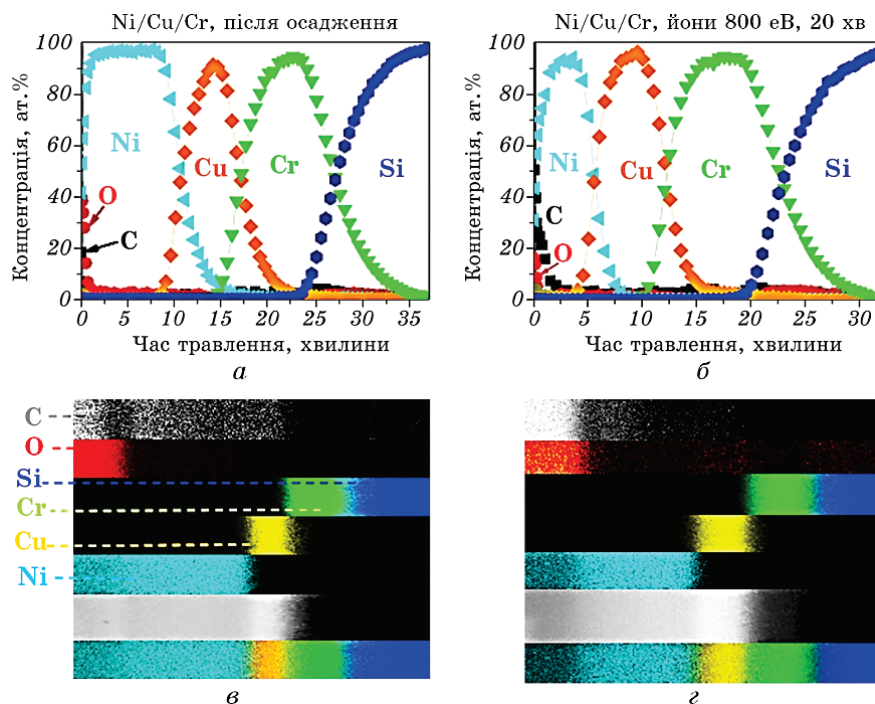
Із подальшим підвищенням температури або енергії йонної обробки (рис. 1, *л*) відбувається збільшення розміру дефектів, розростання та злиття мікропор та відповідне порушення суцільності плівки (розтріскування верхніх шарів). Локальний мікрорентгеноспектральний аналіз свідчить, що наскрізних пор та дефектів немає (рис. 1, *м*). Навіть у дефектних областях найбільшого розміру, крім Cr, спостерігається деяка кількість Ni та Cu (рис. 1, *н*). Наявність Si обумовлена тим, що глибина аналізу перевищує товщину плівки.

У зразках II-го типу, які зазнали природного старіння і мають пористу структуру (розмір пор становить 20–40 нм, рис. 2, *а, б*), усі зазначені структурні трансформації відбуваються більш інтенсивно, але суттєво не відрізняються від розглянутих вище (рис. 1). Після йонної обробки поверхні за енергії 800 еВ тривалістю 20 хвилин (рис. 2, *в, г*) пори заліковуються за рахунок процесів розпорошення та реосадження матеріалу. Але після відпалу за температури 450°C у вакуумі спостерігається велика кількість мікродефектів в основному сферичної форми розміром 50–250 нм (рис. 2, *д, е*). За умов додаткової йонної обробки загальна кількість дефектів зменшується, але розмір деяких з них збільшується до 300–500 нм за наявності багаточисельних дефектів малого розміру ~20 нм (рис. 2, *ж, к*). Відпал в аргоні, зокрема і з йонною обробкою, змінює в основному форму дефектів із збереженням загальної картини (рис. 2, *е, м*). Підвищення температури до 550°C обумовлює збільшення розміру утворених дефектів різної геометричної форми та їх кількості.

Результати Оже-аналізу плівок I та II типів у вихідному стані, після йонної обробки та після відпалу в різних атмосферах за температури 450°C, зокрема з додатковою йонною обробкою, представлено на рис. 3, 4. Слід зазначити, що час травлення за віссю  $x$  на даних графіках є пропорційним товщині плівки з поправкою на різницю у коефіцієнтах йонного розпорошення різних металів. Дані пошарового хімічного аналізу свідчать про наявність певної кількості домішок — Оксигену та Карбону — у тонкому приповерхневому шарі плівок. Крім того, близько 5 ат.% Карбону зареєстровано в області поблизу інтерфейсу плівка/підкладина. Як відомо, поряд з численними перевагами методу магнетронного осадження (низька шорсткість поверхні, висока швидкість одержання покриттів, висока відтворюваність за товщиною), він характеризується умовами плазми низького вакууму. Це може призводити до проникнення в

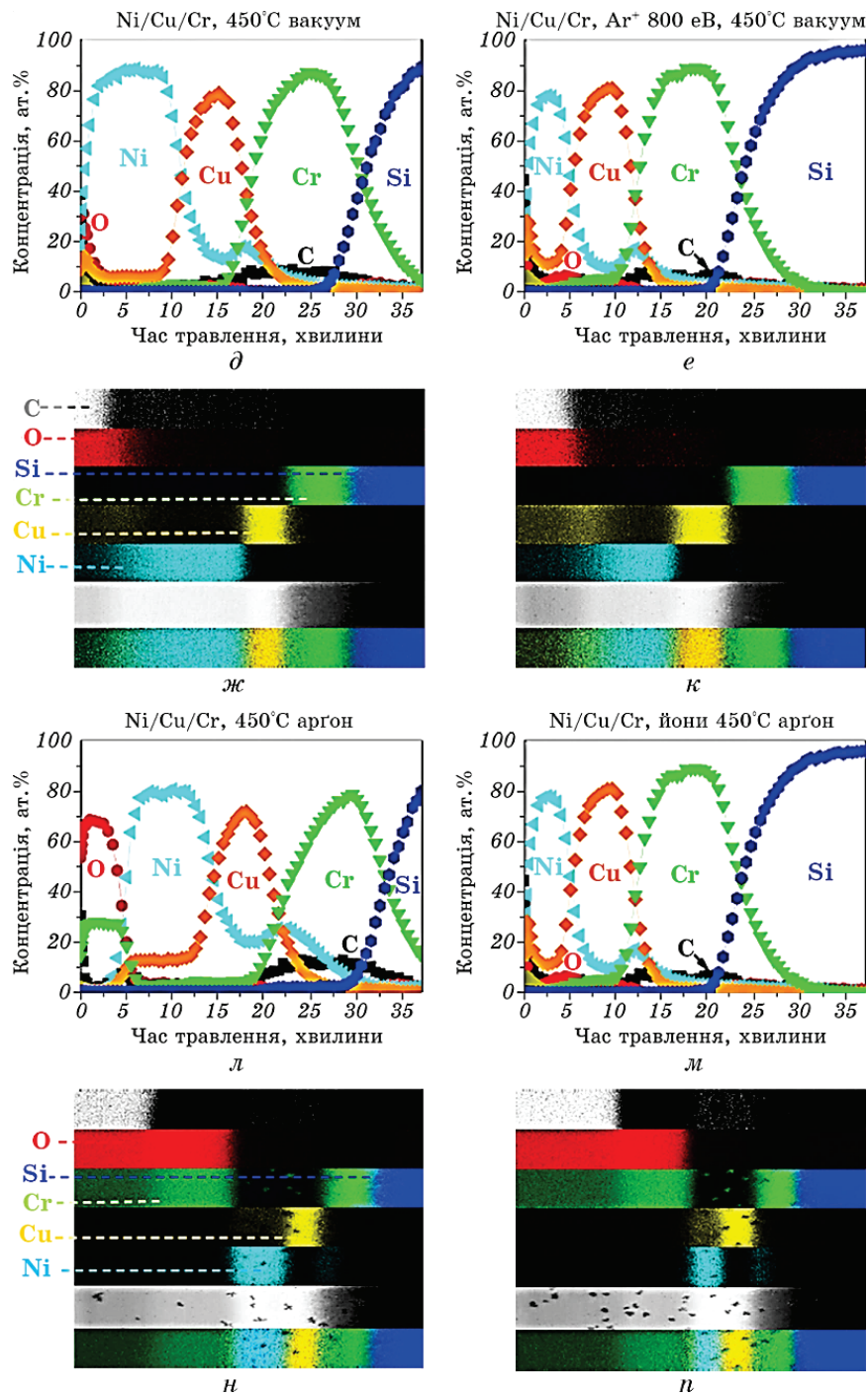
шари, що зростають, домішкових атомів із залишкової атмосфери камери [27] або формування тонких оксидних прошарків на інтерфейсах [24, 28].

У вихідному стані система Ni/Cu/Cr I типу (рис. 3, а, в) є тришаровою з чіткими границями розділу, що свідчить про відсутність дифузійної взаємодії між компонентами. Після йонної обробки за енергії 800 еВ упродовж 20 хвилин (рис. 3, б) відбувається розпошення шару Ni з відповідним зменшенням його товщини від 25 до 16 нм, яке не супроводжується дифузійною взаємодією компонентів і змінами вихідного фазового складу [24].



**Рис. 3.** Концентраційні хімічні профілі ОЕС та відповідні їм мапи розподілу компонентів у Оже-електронах за глибиною плівок Ni/Cu/Cr I типу: вихідний стан (а, в), після йонної обробки (б, г), після відпалу за температури 450°C у вакуумі (д, ж) та аналогічного відпалу з йонною обробкою (е, к), після відпалу за температури 450°C в аргоні (л, н) та аналогічного відпалу з йонною обробкою (м, п).

**Fig. 3.** Auger electron spectroscopy (AES) concentrational profiles and corresponding maps of components distribution in Auger electrons through the depth of Ni/Cu/Cr films of I type: as-received state (a, в), after ion treatment (б, г), after annealing at 450°C in vacuum (д, ж) and similar annealing with ion pre-treatment (е, к), after annealing at 450°C in argon (л, н) and similar annealing with ion pre-treatment (м, п).



Продовження рис. 3. / Continuation of Fig. 3.

Йонна обробка за цим режимом сприяє зменшенню кількості Оксигену та Карбону, які залишаються у плівці після магнетронного осадження, а також збільшенню концентрації міді з 90% до практично 100%.

Розвиток відновних процесів на внутрішніх границях розділу за рахунок «ефекту дальності» під час низькоенергетичного йонного бомбардування поверхні нанорозмірних тонких плівок супроводжується потовщенням шарів Cu та Cr згідно мап розподілу хімічного складу в Оже-електронах (рис. 3, *з*).

Проведення термічної обробки за температури 450°C упродовж 15 хвилин як у вакуумі, так і в аргоні, сприяє активації дифузійних процесів. На концентраційних профілях зразка І типу, відпаленого у низькому вакуумі  $10^{-3}$  Па, спостерігається взаємна дифузія Ni та Cu (рис. 3, *д*). Атоми Cu дифундують у напрямку зовнішньої поверхні плівки і їхня концентрація у приповерхневому шарі Ni досягає 15–18 ат.%. Окиснення міді на зовнішній поверхні добре простежується на мапі хімічного складу (рис. 3, *ж*). Водночас, атоми Ni також дифундують у Cu, причому їхній концентраційний розподіл суттєво нерівномірний: у шарі Cu концентрація становить близько 10 ат.%, а на границі розділу з Cr — збільшується до 20 ат.%. У разі попередньої йонної обробки (рис. 3, *е*, *к*), тобто до відпалу у вакуумі, інтенсифікується дифузія атомів Cu, їхня кількість на зовнішній поверхні збільшується до 25 ат.%, а в шарі Ni складає 10 ат.%. Дифузія атомів Ni в шар Cu навпаки гальмується, їхня кількість зменшується як у шарі Cu, так і на границі Cu/Cr. Інших відмінностей не спостерігається.

Якщо аналогічний відпал проводять у проточному аргоні, то відбувається інтенсивна дифузія атомів Cr до вільної поверхні з наступним формуванням оксиду  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (деяка відмінність від стехіометричного складу обумовлена наявністю Карбону). Імовірніше цей оксид формується вже на повітрі після того, як відпалений зразок переносять до камери Оже-спектрометра у зв'язку із високою спорідненістю Хрому до Оксигену (ентальпія формування  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  складає  $-1120$  кДж/моль) та великою кількістю відкритих структурних дефектів. Як видно з рис. 3, *н*, *п* після відпалу та йонної обробки спостерігається дефектна пориста структура за усією товщиною зразка від поверхні до підкладинки. Дефекти формуються в усіх шарах плівки і добре простежуються на відповідних зображеннях як в Оже-електронах, так і у вторинних електронах (рис. 2, *ж*, *к*). До того ж, дещо зростає концентрація домішкових атомів Карбону у нижньому шарі Cr. Слід зазначити, що незважаючи на те, що Cr є карбідоутворювальним елементом (ентальпії формування  $\Delta H_{298}^0$  карбідів  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  складають  $-290,0 \pm 27,6$  кДж/моль,  $-149,2 \pm 8,5$  кДж/моль,  $-81,1 \pm 2,9$  кДж/моль відповідно [29]) наявності карбідних фаз методом рентгеноструктурного аналізу не за-

фіксовано, так само як і у випадку всіх інших досліджуваних зразків. Однак після відпалу час йонного травлення зразка від поверхні до підкладинки у процесі пошарового аналізу помітно збільшується, що пов'язано із формуванням оксиду на поверхні та, не можна виключити, і дисперсних карбідних фаз біля підкладинки.

Аналіз даних, представлених на рис. 2, 3, свідчить, що формування дефектної структури в системі Ni/Cu/Cr у процесі відпалу слід пов'язувати саме з домінуютьною дифузійною атомів Хрому крізь верхні шари до зовнішньої поверхні. Відповідно до ефекту Кіркендалла відмінність парціальних коефіцієнтів дифузії компонентів призводить до відхилення концентрації вакансій від рівноважної. Потік вакансій спрямований у бік компоненту, що дифундує з найбільшою швидкістю, тобто Cr. Наявність додаткової кількості вакансій, що утворюються у шарі Cr під час його дифузії до поверхні, призводить до їх злиття з подальшим утворенням пористої дефектної мікроструктури, яка надалі насичується вуглецем. Слід зазначити, що така пориста структура здатна зменшувати механічні напруження як у плівці, так і у підкладинці [30].

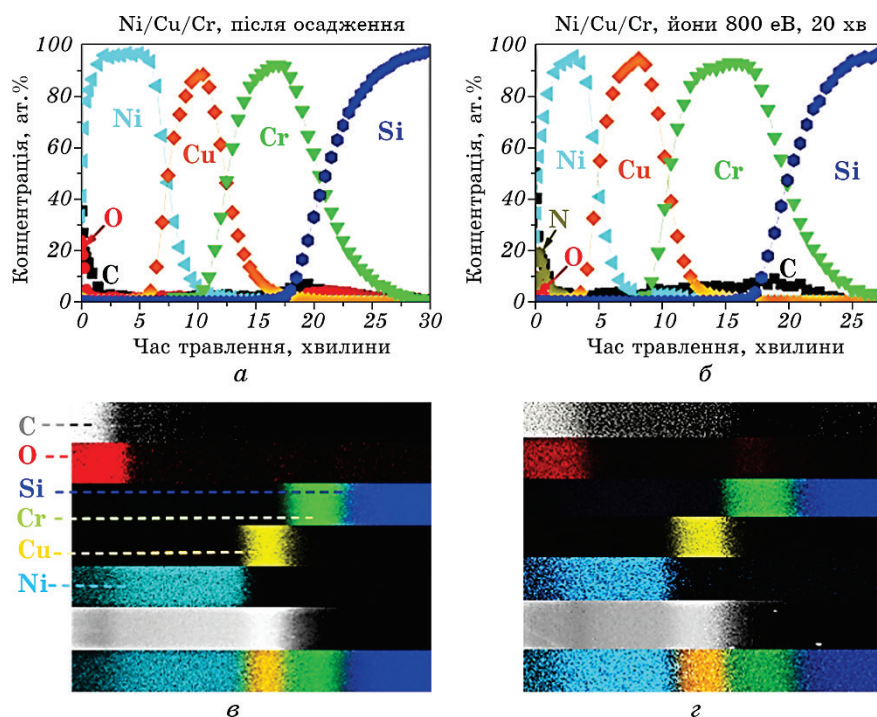
Що стосується взаємної дифузії Cu та Ni, то зазвичай для випадку макроскопічних зразків переважно дифундує Cu в Ni [7]. Але у нашому випадку спостерігаються зміни співвідношення парціальних коефіцієнтів дифузії Cu та Ni за рахунок високодисперсної нерівноважної структури плівок. Атоми Ni дифундують у шар Cu у кількості 20 ат.%, а на границі розділу з Cr їхня концентрація збільшується навіть до 30 ат.%, водночас як концентрація Cu у шарі Ni не перевищує 10 ат.%. За умов відпалу в аргоні взаємна дифузія Cu та Ni інтенсифікується порівняно із відпалом у вакуумі, що також може бути пов'язано із накопиченням атомів Cr на зовнішній поверхні.

У разі попередньої йонної обробки (рис. 3, м) з наступним відпалом в аргоні прискорюється дифузія Cu, її кількість у шарі Ni досягає 20 ат.%. До цього дифузія Ni у шар Cu навпаки гальмується, хоча концентрація Ni на границі Cu/Cr і залишається практично незмінною, тобто на рівні 30 ат.%. Концентрація Cr у шарах Cu та Ni збільшується на декілька відсотків. На концентраційних мапах можна бачити, що Cr переважно розташований по дефектах у шарі Cu (рис. 3, n).

Розглянемо тепер особливості дифузійних процесів у плівках Ni/Cu/Cr II типу, для яких вже у вихідному стані наявна деяка кількість нанорозмірних дефектів, однак розподіл усіх компонентів (рис. 4, а, в) подібний до того, що спостерігається для плівок I типу (рис. 3, а). Відмінність полягає у зменшенні часу йонного травлення шару нікелю, що обумовлено його більш дефектною структурою, а також деякому зменшенні максимальних концентрацій Cu та Cr. Усі позитивні ефекти йонної обробки зберігаються (рис. 4, б, г) та

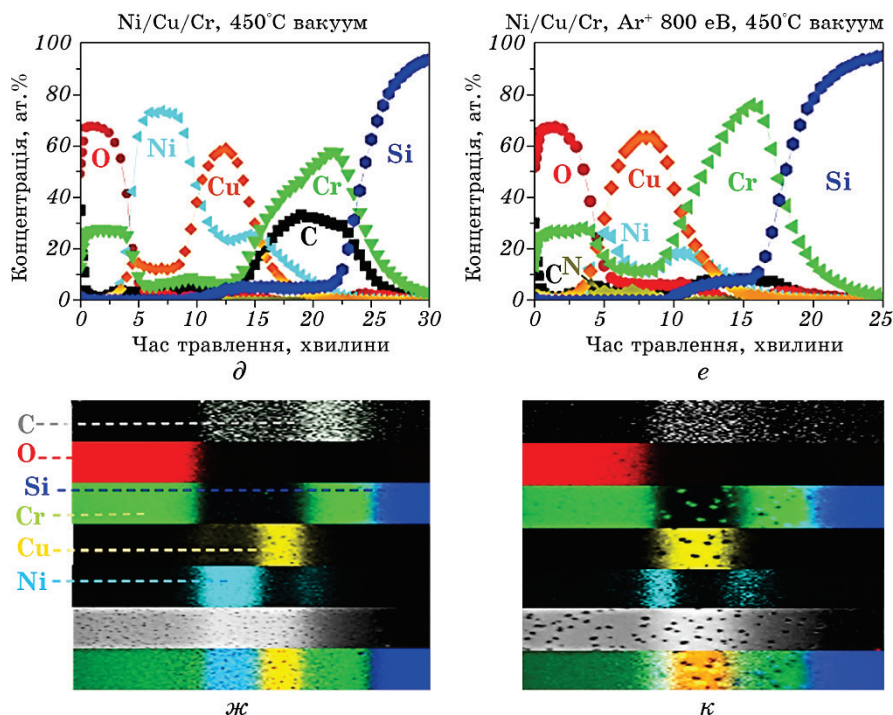
підтверджується відсутність структурних дефектів, виявлена за допомогою РЕМ (рис. 2, *е*).

Кардинальні зміни відбуваються після відпалу у вакуумі (рис. 4, *д, ж*). Спостерігається інтенсивна дифузія Cr до зовнішньої поверхні із подальшим окисненням. Концентрація Cr у приповерхневому шарі становить ~25 ат.%, а товщина цього окисненого шару приблизно така сама, як і після відпалу плівок I типу в аргоні. Концентрація Cu у шарі Ni становить понад 10 ат.%, тобто знову ж таки не відрізняється від тієї, що виявлена для плівок I типу після відпалу в аргоні, однак концентрація Ni у шарі Cu збільшується до 30 ат.% і розподіл Ni стає рівномірним за усією товщиною шару Cu.



**Рис. 4.** Концентраційні хімічні профілі ОЕС та відповідні їм мапи розподілу компонентів в оже-електронах за глибиною плівок Ni/Cu/Cr II типу: вихідний стан (*а, в*), після йонної обробки (*б, г*), після відпалу за температури 450°C у вакуумі (*д, ж*) та аналогічного відпалу з йонною обробкою (*е, к*), після відпалу за температури 450°C в аргоні (*л, м*).

**Fig. 4.** AES concentrational chemical profiles and corresponding maps of components distribution in Auger electrons through the depth of Ni/Cu/Cr films of II type: as-received state (*a, в*), after ion treatment (*б, г*), after annealing at 450°C in vacuum (*д, ж*) and similar annealing with ion pretreatment (*е, к*), after annealing at 450°C in argon (*л, м*).

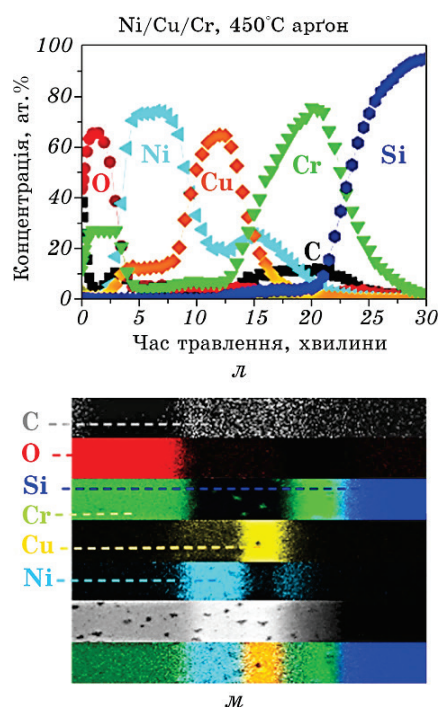


Продовження рис. 4. / Continuation of Fig. 4.

Найбільша відмінність полягає у катастрофічному насиченні шару Cr Карбоном — аж до 30 ат. % із одночасним зменшенням концентрації Cr до 60 ат. %. Ці зміни добре простежуються на мапах хімічного складу (рис. 4, ж). Після попереднього йонного опромінення такого значного насичення плівки Карбоном не відбувається, його концентрація у шарі Cr не перевищує 10 ат. % (рис. 4, е), хоча кількість структурних дефектів та їхній розмір значно зростають (рис. 4, к). Причини таких спостережуваних домішкових ефектів за умов йонної обробки докладно викладено нами в [24].

Після відпалу в атмосфері аргону (рис. 4, л, м), зокрема і з попередньою йонною обробкою, на концентраційних профілях плівок II типу принципових відмінностей порівняно із плівками I типу не виявлено. Концентрація атомів Нікелу у шарі Cu складає близько 20 ат. % і дещо зростає до ~25 ат. % в області інтерфейсу Cu/Cr, вміст же атомів Купруму у шарі Ni є меншим і складає ~12 ат. %. Слід зазначити, що товщина оксидного прошарку Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на поверхні у разі термічної обробки в атмосфері Ar є меншою, ніж після аналогічного режиму обробки у вакуумі.

Застосування йонної обробки до відпалу дозволяє досягти очищення усіх шарів плівкової системи від домішок Карбону та Окси-



Продовження рис. 4. / Continuation of Fig. 4.

гену порівняно з неопроміненим зразком, але найяскравіше цей ефект спостерігається для шару Cu (рис. 5). Активний розвиток процесів відновлення у шарі Cu під час йонної обробки проявляється у значному його потовщенні на відповідній концентраційній мапі (рис. 5, б) порівняно з вихідним станом (рис. 5, а). Зазвичай, процеси очищення від домішок насамперед розвиваються на інтерфейсах між шарами та на границях зерен.

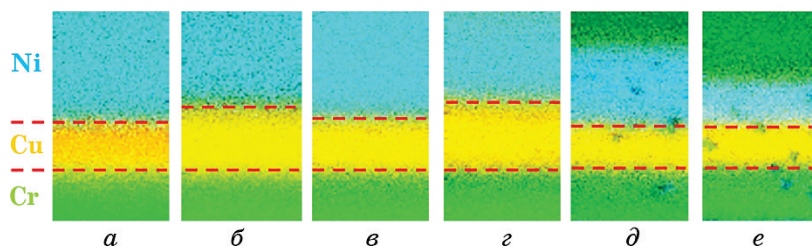
Це, в свою чергу, підвищує ступінь досконалості кристалічної структури Cu, що проявляється у збільшенні товщини шару Cu на мапах концентраційного розподілу в Оже-електронах у разі йонного бомбардування з енергією 800 еВ. Цей ефект відсутній за умов відпалу за температури 450°C у вакуумі (рис. 5, в), але зберігається у разі аналогічного відпалу з попередньою йонною обробкою (рис. 5, г). Слід враховувати, що під час побудови мап, на відміну від профілювання, інформація отримується безпосередньо з поверхні Cu (аналог «cross-section»). Тому спостережуваний ефект обумовлюється релаксацією поверхневих міжплощинних відстаней типу «стиснення», що підвищує густину валентних електронів і, відповідно, інтенсивність струму Оже-електронів. Розглянемо це питання більш докладно.

Найінтенсивніший Оже-пік для міді — це пік  $L_3VV$ , інтенсивність якого підпорядковується квадратичній залежності від кількості валентних електронів [31]. Ця кількість валентних електронів зростає за умови релаксації поверхневої ґратниці типу «стиснення». За умов відпалу більшість металевих поверхонь, зокрема і Cu, релаксує саме таким чином [32]. Мірою релаксації є відносна зміна міжплщинних відстаней  $\Delta d/d$ . Результати розрахунку  $\Delta d/d$  для системи Ni(25 нм)/Cu(25 нм)/Cr(25 нм) після опромінення йонами  $\text{Ar}^+$ , проведені у [33], свідчать про релаксацію типу «розширення».

Після відпалу йонно-опромінених зразків відбувається релаксація типу «стиснення». Відповідно, це обумовлює збільшення густини валентних електронів і підсилює вихід  $L_3VV$  Оже-електронів.

Оскільки пік  $L_3VV$  є надчутливим до хімічних змін, зменшення кількості O в шарі Cu також повинне сприяти збільшенню інтенсивності струму Оже-електронів. Оскільки домішкові атоми екранують зображення основного елементу, у даному випадку Cu, то на мапах цей сумарний релаксаційний та домішковий впливи проявляються у потовщенні опроміненого шару Cu. Таке значне потовщення шару Cu не може обумовлюватися тільки дифузією її атомів у шар Ni. Внесок виключно дифузійних процесів до уширення шару Cu, який ілюструє результати термічної обробки у вакуумі, представлено на рис. 5, в. Йонно-індуковане зростання ступеня досконалості кристалічної структури Cu обмежує атомну мобільність Ni, що своєю чергою спричиняє певне уповільнення дифузійної взаємодії Ni та Cr.

У випадку зменшення структурної досконалості шару Cu за рахунок формування дефектів різної морфології (рис. 5, д, е) спостері-

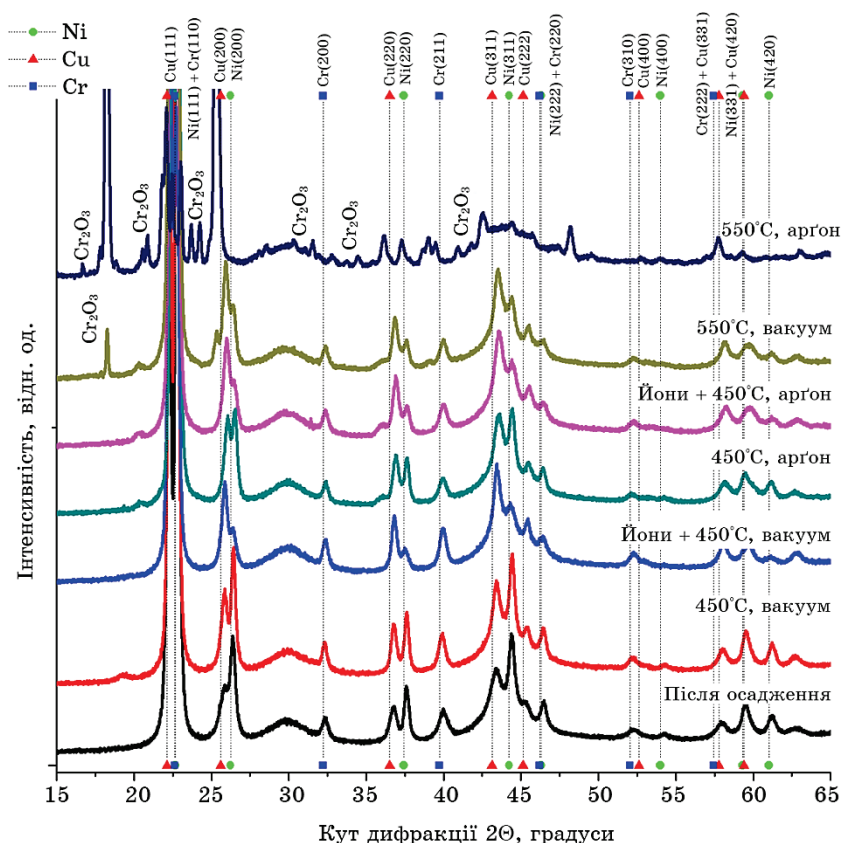


**Рис. 5.** Концентраційні мапи шару Cu у Оже-електронах для плівок Ni/Cu/Cr I типу: вихідний стан (а), після йонної обробки (б), після відпалу за температури 450°C у вакуумі (в) та аналогічного відпалу з попередньою йонною обробкою (г), після відпалу за температури 450°C в аргоні (д) та аналогічного відпалу з попередньою йонною обробкою (е).

**Fig. 5.** Concentration maps of the copper layer in Auger electrons of Ni/Cu/Cr films of I type: as-received state (a), after ion treatment (б), after annealing at 450°C in vacuum (в) and similar annealing with ion pre-treatment (г), after annealing at 450°C in argon (д) and similar annealing with ion pre-treatment (е).

гається навіть зменшення його товщини як під час відпалу в аргоні, так і за умов його комбінації з йонним опроміненням.

Структурні дослідження тонкоплівкових композицій у вихідному стані та після різних видів обробки проведено з використанням синхротронного випромінювання. На рисунку 6 для прикладу наведено експериментальні дані, одержані для плівок І типу. Для вихідного стану спостерігається набір дифракційних максимумів від фаз ГЦК-Ni, ГЦК-Cu і ОЦК-Cr.

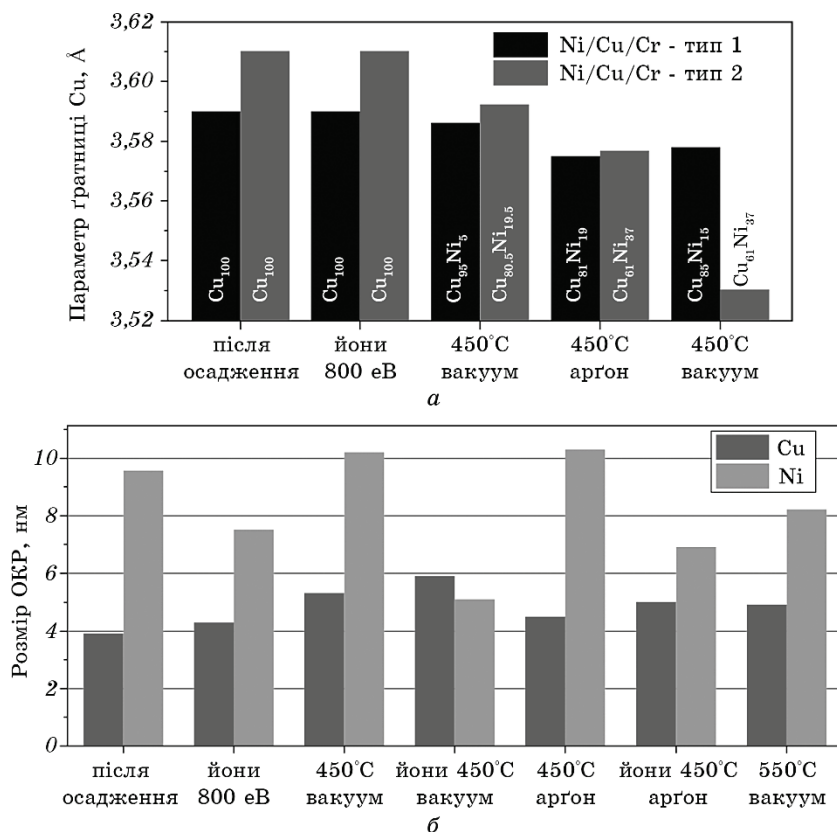


**Рис. 6.** Результати структурних досліджень з використанням синхротронного випромінювання плівок Ni/Cu/Cr у вихідному стані, після відпалів за температур 450°C та 550°C у різних атмосферах (вакуум  $10^{-3}$  Па та аргон), а також аналогічного відпалу за температури 450°C із попередньою йонною обробкою з енергією 800 eV упродовж 20 хвилин.

**Fig. 6.** The results of structural studies using synchrotron radiation of Ni/Cu/Cr films in the as-received state, after annealing at 450°C and 550°C in different atmospheres (vacuum  $10^{-3}$  Pa and argon), as well as similar annealing at 450°C with ion pre-treatment with an energy of 800 eV for 20 minutes.

Розраховані параметри кристалічних ґратниць цих фаз складають відповідно  $a_{\text{Ni}} = 0,351$  нм,  $a_{\text{Cu}} = 0,359$  нм,  $a_{\text{Cr}} = 0,289$  нм (рис. 7, а). У плівках II типу значення параметрів ґратниці є дещо вищим, зокрема  $a_{\text{Ni}} = 0,353$  нм,  $a_{\text{Cu}} = 0,361$  нм, що імовірно слід пов'язувати із їхньою більшою кількістю домішок [34].

Подальша йонна обробка не змінює вихідного фазового складу, появи нових рефлексів від оксидів чи інших сполук на дифракційній картині не спостерігається, а параметри ґратниць усіх фаз за-



**Рис. 7.** Зміна параметра ґратниці і концентрації Cu (а), а також розміру ОКР Cu та Ni (б) за результатами структурних досліджень плівок Ni/Cu/Cr з використанням синхротронного випромінювання після відпалу за температур 450°C та 550°C у вакуумі та аргоні, а також аналогічного відпалу з йонною обробкою.

**Fig. 7.** Changes of the lattice parameter and concentration of Cu (а), as well as the crystallite size of Cu and Ni (б) according to the results of synchrotron radiation structural studies of Ni/Cu/Cr films after annealing at 450°C and 550°C in vacuum and argon, as well as similar annealings with ion pre-treatment.

лишаються сталими (рис. 7, *a*). Зменшення інтегральної інтенсивності піка Ni пов'язано з його розпорошенням під час йонного опромінення, а у випадку відпалу — ще й з дифузією Cu до зовнішньої поверхні.

Дані рентгеноструктурних досліджень, наведено на рис. 6, демонструють зміщення кутового положення піка (111) Cu у напрямку положення дифракційного максимуму (111) Ni після відпалу за температури 450°C, що відповідає формуванню твердого розчину заміщення на базі Cu. Цей процес супроводжується зменшенням параметра ґратниці Cu (рис. 7, *a*). На формування твердого розчину вказує також суттєве підвищення інтенсивності піка (111) Cu після відпалу порівняно із вихідним станом, що пов'язано із додатковим внеском продифундувавших атомів Ni. Водночас, кутове положення піка Ni залишається майже незмінним, тобто помітної зміни параметра його кристалічної ґратниці не відбувається. Після відпалу за температури 450°C з додатковою йонною обробкою суттєвих змін не зафіксовано, тому ці дані не наведено на рис. 7, *a*.

Дані рентгеноструктурного аналізу характеризують об'ємну дифузію, у процесі якої відбуваються фазові перетворення і зміна параметрів кристалічної ґратниці. Метод ОЕС характеризує усереднений хімічний склад за товщиною плівки, тобто надає інтегральну інформацію щодо зернограничного та об'ємного механізмів дифузії. Оскільки під час суттєвого збільшення концентрації Cu (майже до 20 ат.%) у шарі Ni параметр його ґратниці не змінюється, можна зробити висновок, що масоперенесення атомів Cu у ґратницю Ni відбувається за зернограничним механізмом з поступовим накопиченням дифузанта у міжкристалічних зонах. З іншого боку, співставлення даних РА та ОЕС свідчить, що дифузія атомів Ni у кристалічну ґратницю Cu відбувається не тільки за зернограничним, а і за об'ємним механізмом дифузії, оскільки формується твердий розчин заміщення на основі Cu. Однак, розділити внески зернограничного та об'ємного механізмів практично неможливо. Подібний ефект відносно різних механізмів дифузії компонентів у системі Ni/Cu спостерігався раніше для шарів субмікронної товщини [35].

Об'ємна дифузія Ni у шар Cu відрізняється для плівок різного типу за умов відпалу у різних атмосферах. Для випадку відпалу у вакуумі плівок I типу концентрація Ni у твердому розчині на основі Cu, розрахована за формулою Вегарда, становить 5%, а для плівок II типу — 19,5%. Таким чином, наявність пористих дефектів у вихідному стані активізує дифузію і обумовлює збільшення концентрації Ni у твердому розчині майже до 4 разів. Якщо відпал здійснюють у атмосфері аргону, це значення збільшується до 19% та 37% для плівок I та II типу відповідно, тобто для більш дефектних плівок у 4 рази, а для менш дефектних — вдвічі порівняно із відпалом у вакуумі. Таким чином, вихідна дефектність плівки та відпал

в аргоні пришвидшують дифузію Ni у шар Cu за об'ємним механізмом за температури 450°C. Найімовірніше, що мікропори, які формуються у процесі природного старіння плівкового матеріалу, під час подальшої термічної обробки стають каналами для швидкої дифузії матеріалу нижнього шару у напрямку вільної поверхні.

Крім того, слід враховувати і різний розмір зерен у шарах Cu та Ni, який можна оцінити за значеннями усередненого розміру областей когерентного розсіювання (рис. 7, б), розрахованими за дифракційними максимумами Ni(311) та Cu(311). З аналізу цих даних випливає, що розмір ОКР для Ni практично вдвічі більший за Cu у вихідному стані, що є одним з факторів, який пояснює пришвидшену дифузію Ni в Cu на відміну від масивного стану. Після проведення йонної обробки значення ОКР Ni зменшується до ~7,5 нм, а після відпалу за температури 450°C у різних атмосферах незначно зростає до ~10,2 нм порівняно із вихідним станом (~9,5 нм). Після комбінованої обробки в обох атмосферах спостерігається найбільш суттєве зменшення ОКР Ni до 5–7 нм. Різниця значень розміру ОКР Ni після відпалу за температури 450°C та після аналогічного відпалу з йонною обробкою максимальна і становить ~5 нм у вакуумі та ~3 нм — в атмосфері аргону. Розмір ОКР Cu коливається у межах 4–6 нм. На рисунку 3, е можна бачити, що за відсутності дефектів і практично однакового розміру ОКР Cu та Ni, швидкість їх дифузії після відпалу у вакуумі з попередньою йонною обробкою також вирівнюється, оскільки концентрації Cu у шарі Ni та Ni у шарі Cu становлять по 10 ат.%.

Підвищення температури відпалу до 550°C супроводжується злиттям піків Cu і Ni на дифрактограмах для зразків II типу за умов відпалу у вакуумі. Параметр ґратниці утвореного твердого розчину до того ж становить 0,353 нм, що за законом Вегарда відповідає твердому розчину  $\text{Cu}_{53}\text{Ni}_{47}$ . Таким чином, спостерігається практично повна гомогенізація складу твердого розчину Cu–Ni. Водночас, аналогічна термічна обробка у вакуумі менш дефектних зразків I типу уповільнює процес гомогенізації — формується твердий розчин  $\text{Cu}_{85}\text{Ni}_{15}$  (рис. 7, а). Для зразків I та II типів після відпалу в атмосфері аргону інтерпретація рентгенівських даних ускладнюється у зв'язку з появою великої кількості дифракційних рефлексів від оксидної фази  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Як зазначалося вище, оксидоутворення інтенсифікується на повітрі після завершення відпалу як за рахунок високої спорідненості Cr до Оксигену, так і завдяки сформованій пористій дефектній структурі.

#### 4. ВИСНОВКИ

Досліджено структурні та концентраційні зміни у багатошаровій наносистемі Ni/Cu/Cr із різним вихідним ступенем дефектності за

умов термічної обробки у кисневмісній (вакуум  $10^{-3}$  Па) та нейтральній (проточний аргон) атмосферах за температури  $450^{\circ}\text{C}$  упродовж 15 хвилин, а також додаткового низькоенергетичного опромінення з енергією 800 еВ та флюенсом  $5,6 \cdot 10^{16}$  йон/см<sup>2</sup> за значення йонного струму 8,5 мкА.

1. Відпал за температури  $450^{\circ}\text{C}$  бездефектних зразків І типу у вакуумі супроводжується утворенням невеликої кількості мікропор розміром порядку 100 нм, які нерівномірно розподіляються за площею та не мають правильної огранки, а відпал в атмосфері аргону — додатковою появою дефектних областей фрактального типу розміром порядку 1 мкм, розташованих на відстані 4–5 мкм одна від одної. За умов додаткової йонної обробки кількість таких дефектів збільшується, але їхній середній розмір зменшується. У зразках ІІ-го типу, які мають вихідну пористу структуру, всі зазначені структурні трансформації інтенсифікуються. За умов додаткової йонної обробки загальна кількість дефектів зменшується, але розмір деяких з них збільшується до 200–500 нм. Відпал в аргоні, зокрема і з йонною обробкою, змінює в основному форму дефектів із збереженням загальної картини.

2. Термічна обробка за температури  $450^{\circ}\text{C}$  обумовлює взаємну дифузію Ni та Cu у зразках І типу, але у низькому вакуумі  $10^{-3}$  Па на зовнішній поверхні плівки накопичуються атоми Купруму, тоді як в аргоні — атоми Хрому. Для зразків ІІ типу після відпалу у вакуумі спостерігається не тільки інтенсивна дифузія Cr до зовнішньої поверхні (концентрація Cr у приповерхневому шарі досягає ~25 ат.%) із подальшим окисненням, а і катастрофічне насичення шару Cr — аж до 30 ат.%. Насичення Карбоном суттєво знижується за умов попередньої йонної обробки поверхні. Після відпалу в атмосфері Ar, зокрема і з попередньою йонною обробкою, принципових відмінностей щодо перебігу дифузійних процесів у плівках І та ІІ типу не виявлено.

3. Формування дефектної структури у системі Ni/Cu/Cr під час відпалу в різних атмосферах пов'язане саме з домінуютьною дифузією атомів Cr крізь верхні шари до зовнішньої поверхні. Відповідно до ефекту Кіркендалла відмінність парціальних коефіцієнтів дифузії компонентів обумовлює відхилення концентрації вакансій від рівноважної. Потік вакансій спрямований у бік компонента, що дифундує з найбільшою швидкістю, тобто Cr. Наявність додаткової кількості вакансій, що утворюються у шарі Cr під час його дифузії до поверхні, призводить до їх злиття з подальшим утворенням пористої дефектної мікроструктури, яка інтенсивно насичується Карбоном.

4. Масоперенесення атомів Cu у ґратницю Ni за температури  $450^{\circ}\text{C}$  відбувається за зернограничним механізмом з поступовим накопиченням дифузанта у міжкристалітних зонах, а дифузія атомів Ni в кристалічну ґратницю Cu, як за зернограничним, так і за об'ємним

механізмами дифузії. За умов відпалу у вакуумі плівок I типу концентрація Ni у твердому розчині на основі Cu становить 5%, а для плівок II типу — 19,5%, тобто наявність пористих дефектів у вихідному стані активізує дифузію Ni за об'ємним механізмом і призводить до збільшення його концентрації у твердому розчині майже у 4 рази. Якщо відпал здійснюється в атмосфері аргону, це значення збільшується до 19% та 37% для плівок I та II типу відповідно, тобто для більш дефектних плівок у 4 рази, а для менш дефектних — вдвічі порівняно із відпалом у вакуумі. Таким чином, вихідна дефектність плівки та відпал в аргоні пришвидшують дифузію Ni у шар Cu за об'ємним механізмом.

Роботу виконано у рамках д/б теми № 2101 ф МОН України (номер державної реєстрації 0118U000221).

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. P. Panjan, A. Drnovšek, P. Gselman, M. Čekada, and M. Panjan, *Coatings*, **10**: 447 (2020).
2. T. Moriya, H. Nagaike, K. Denpoh, S. Kawaguchi, M. Shimada, and K. Okuyama, *J. Vac. Sci. Technol., B*, **22**: 1688 (2004).
3. Ф. В. Григорьева, В. Б. Сулимов, А. В. Тихонравов, *Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия* (2018).
4. I. R. Lloyd and S. Nakahara, *J. Vac. Sci. Technol.*, **14**: 655 (1977).
5. А. Г. Багмут, *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, **6**: 65 (2008).
6. A. G. Bagmut, *Functional Materials*, **4**: 365 (1997).
7. С. И. Богатыренко, Н. Т. Гладких, А. П. Крышталь, А. Л. Самсоник, В. Н. Сухов, *Физика металлов и металловедение*, **109**: 276 (2010).
8. W. F. Egelhoff, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **7**: 2060 (1989).
9. A. K. Schmid, D. Atlan, H. Itoh, B. Heinrich, T. Ichinokawa, and J. Kirschner, *Phys. Rev. B*, **48**: 2855 (1993).
10. J. Kennedy, P. P. Murmu, J. Leveneur, A. Markwitz, and J. Futter, *Appl. Surf. Sci.*, **367**: 52 (2016).
11. S. Steffens, C. Becker, J. H. Zollondz, A. Chowdhury, A. Slaoui, S. Lindekugel, and B. Rech, *Mater. Sci. Eng., B*, **178**: 670 (2013).
12. L. G. Feinstein and J. B. Bindell, *Thin Solid Films*, **62**: 37 (1979).
13. D. Srinivasan and P. R. Subramanian, *Mater. Sci. Eng., A*, **459**: 145 (2007).
14. С. І. Сидоренко, С. М. Волошко, О. О. Міщук, А. А. Тинькова, *Металофиз. новейшие технол.*, **34**, № 1: 65 (2012).
15. W. Brückner and S. Baunack, *Thin Solid Films*, **355–356**: 316 (1999).
16. A. M. Abdul-Lettif, *phys. status solidi (a)*, **201**: 2063 (2004).
17. A. Tynkova, S. Sidorenko, S. Voloshko, A. R. Rennie, and M. A. Vasylyev, *Vacuum*, **87**: 69 (2013).
18. S. K. Kurinec, I. Toor, J. K. Chao, H. Shillinford, P. Holloway, S. Ray, and K. Beckham, *Thin Solid Films*, **162**: 247 (1988).
19. Ю. Г. Чабак, В. И. Федун, Т. В. Пастухова, В. И. Зурнаджи, С. П. Бережный, В. Г. Ефременко, *Вопросы атомной науки и техники*, **110**:

- 97 (2017).
20. S. Subhendu Sarkar, *Appl. Surf. Sci.*, **526**: 146473 (2020).
21. В. Брык, Р. Василенко, В. Н. Воеводин, А. Гончаров, Т. Григорова, А. Гугля, В. Колобродов, М. Литвиненко, И. Марченко, Е. Мельникова, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **9**, № 1: 175 (2011).
22. A. Azarov, A. Galeckas, E. Wendler, J. Ellingsen, E. Monakhov, and B. G. Svensson, *J. Appl. Phys.*, **122**: 115701 (2017).
23. J. Tang, M. Hong, Y. Wang, W. Qin, F. Ren, L. Dong, H. Wang, L. Hu, G. Cai, and C. Jiang, *J. Nucl. Mater.*, **500**: 242 (2018).
24. I. O. Kruhlov, I. A. Vladymyrskyi, O. Dubikovskiy, S. I. Sidorenko, T. Ebisu, K. Kato, O. Sakata, T. Ishikawa, Y. Iguchi, G. A. Langer, Z. Erdélyi, and S. M. Voloshko, *Mater. Res. Express*, **6**: 126431 (2019).
25. I. O. Kruhlov, L. M. Kapitanchuk, S. I. Sidorenko, Z. Erdélyi, T. Ishikawa, and S. M. Voloshko, *2020 IEEE 40th Int. Conf. on Electronics and Nanotechnology (Apr. 22-24, 2020)* (Kyiv, Ukraine: 2020), p. 148.
26. P. J. Scherrer, *Nachrichten von der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen*, **2**: 96 (1918) (in German).
27. P. Pokorný, J. Musil, P. Fitl, M. Novotný, J. Lancok, and J. Bulir, *Plasma Process. Polym.*, **12**, Iss. 5: (2014).
28. X. Cen, A. M. Thron, X. Zhang, and K. van Benthem, *Ultramicroscopy*, **178**: 131 (2017).
29. W. M. Dawson and F. R. Sale, *Metall. Trans. A*, **8**: 15 (1977).
30. Б. П. Коман, В. Н. Юзевич, *Фізика твердого тела*, **54**, 7: 1335 (2012).
31. A. G. Akimov, A. P. Dementjev, J. L. Hericy, P. Kazansky, A. N. Khodan, J. P. Langeron, N. A. Melnikova, V. I. Rakhovsky, and J. L. Vignes, *Surf. Interface Anal.*, **18**: 705 (1992).
32. J. Wan, Y. L. Fan, D. W. Gong, S. G. Shen, and X. Q. Fan, *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.*, **7**: 189 (1999).
33. М. О. Васильев, В. М. Колесник, С. І. Сидоренко, С. М. Волошко, В. В. Янчук, А. К. Орлов, *Металлофиз. новейшие технол.*, **40**, No. 7: 919 (2018).
34. J. Lou, H. He, Y. Li, H. Zhang, Z. Fang, and X. Wei, *JOM*, **71**: 1073 (2019).
35. А. К. Орлов, І. О. Круглов, І. Є. Котенко, С. І. Сидоренко, С. М. Волошко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **39**, No. 3: 349 (2017).

## REFERENCES

1. P. Panjan, A. Drnovšek, P. Gselman, M. Čekada, and M. Panjan, *Coatings*, **10**: 447 (2020).
2. T. Moriya, H. Nagaike, K. Denpoh, S. Kawaguchi, M. Shimada, and K. Okuyama, *J. Vac. Sci. Technol., B*, **22**: 1688 (2004).
3. F. V. Gryhoreva, V. B. Sulimov, and A. V. Tikhonravov, *Vestnik Moskovskogo Universiteta. Seriya 3. Fizika. Astronomiya* (2018) (in Russian).
4. I. R. Lloyd and S. Nakahara, *J. Vac. Sci. Technol.*, **14**: 655 (1977).
5. A. H. Bahmut, *Poverkhnost. Rentgenovskie, Sinkhrotronnye i Neytronnye Issledovaniya*, **6**: 65 (2008) (in Russian).
6. A. G. Bagmut, *Functional Materials*, **4**: 365 (1997).
7. S. I. Bohatyrenko, N. T. Hladkikh, A. P. Kryshchal', A. L. Samsonik, and

- V. N. Sukhov, *Phys. Met. Metallogr.*, **109**: 255 (2010) (in Russian).
8. W. F. Egelhoff Jr., *J. Vacuum Sci. Technol. A*, **7**: 2060 (1989).
9. A. K. Schmid, D. Atlan, H. Itoh, B. Heinrich, T. Ichinokawa, and J. Kirschner, *Phys. Rev. B*, **48**: 2855 (1993).
10. J. Kennedy, P. P. Murmu, J. Leveneur, A. Markwitz, and J. Futter, *Appl. Surf. Sci.*, **367**: 52 (2016).
11. S. Steffens, C. Becker, J. H. Zollondz, A. Chowdhury, A. Slaoui, S. Lindekugel, and B. Rech, *Mater. Sci. Eng., B*, **178**: 670 (2013).
12. L. G. Feinstein and J. B. Bindell, *Thin Solid Films*, **62**: 37 (1979).
13. D. Srinivasan and P. R. Subramanian, *Mater. Sci. Eng., A*, **459**: 145 (2007).
14. S. I. Sydorenko, S. M. Voloshko, O. O. Mishchuk, and A. A. Tynkova, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **34**, No. 1: 65 (2012) (in Ukrainian).
15. W. Brückner and S. Baunack, *Thin Solid Films*, **355–356**: 316 (1999).
16. A. M. Abdul-Lettif, *phys. status solidi (a)*, **201**: 2063 (2004).
17. A. Tynkova, S. Sidorenko, S. Voloshko, A. R. Rennie, and M. A. Vasylyev, *Vacuum*, **87**: 69 (2013).
18. S. K. Kurinec, I. Toor, J. K. Chao, H. Shillinford, P. Holloway, S. Ray, and K. Beckham, *Thin Solid Films*, **162**: 247 (1988).
19. Yu. G. Chabak, V. I. Fedun, T. V. Pastukhova, V. I. Zurnadzhy, S. P. Berezhnnyy, and V. G. Efremenko, *Voprosy Atomnoy Nauki i Tekhniki*, **110**: 97 (2017) (in Russian).
20. S. Subhendu Sarkar, *Appl. Surf. Sci.*, **526**: 146473 (2020).
21. V. Bryk, R. Vasylenko, V. N. Voevodyn, A. Honcharov, T. Hryhorova, A. Huhlia, V. Kolobrodov, M. Lytvynenko, Y. Marchenko, and E. Melnykova, *Nanosystemy, Nanomaterialy, Nanotekhnologii*, **9**, No. 1: 175 (2011) (in Russian).
22. A. Azarov, A. Galeckas, E. Wendler, J. Ellingsen, E. Monakhov, and B. G. Svensson, *J. Appl. Phys.*, **122**: 115701 (2017).
23. J. Tang, M. Hong, Y. Wang, W. Qin, F. Ren, L. Dong, H. Wang, L. Hu, G. Cai, and C. Jiang, *J. Nucl. Mater.*, **500**: 242 (2018).
24. I. O. Kruhlov, I. A. Vladymyrskyi, O. Dubikovskiy, S. I. Sidorenko, T. Ebisu, K. Kato, O. Sakata, T. Ishikawa, Y. Iguchi, G. A. Langer, Z. Erdélyi, and S. M. Voloshko, *Mater. Res. Express*, **6**: 126431 (2019).
25. I. O. Kruhlov, L. M. Kapitanchuk, S. I. Sidorenko, Z. Erdélyi, T. Ishikawa, and S. M. Voloshko, *2020 IEEE 40th Int. Conf. on Electronics and Nanotechnology (Apr. 22-24, 2020) (Kyiv, Ukraine: 2020)*, p. 148.
26. P. J. Scherrer, *Nachrichten von der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen*, **2**: 96 (1918) (in German).
27. P. Pokorny, J. Musil, P. Fitl, M. Novotny, and J. Lancok, and J. Bulir, *Plasma Process. Polym.*, **12**, Iss. 5: 416 (2014).
28. X. Cen, A. M. Thron, X. Zhang, and K. van Benthem, *Ultramicroscopy*, **178**: 131 (2017).
29. W. M. Dawson and F. R. Sale, *Metall. Trans. A*, **8**: 15 (1977).
30. B. P. Koman and V. N. Yuzevych, *Fyzyka Tverdoho Tela*, **54**, 7: 1335 (2012) (in Russian).
31. A. G. Akimov, A. P. Dementjev, J. L. Hericy, P. Kazansky, A. N. Khodan, J. P. Langeron, N. A. Melnikova, V. I. Rakhovsky, and J. L. Vignes, *Surf. Interface Anal.*, **18**: 705 (1992).
32. J. Wan, Y. L. Fan, D. W. Gong, S. G. Shen, and X. Q. Fan,

- Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.*, **7**: 189 (1999).
33. M. O. Vasylyev, V. M. Kolesnik, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, V. V. Yanchuk, and A. K. Orlov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 7: 919 (2018) (in Ukrainian).
34. J. Lou, H. He, Y. Li, H. Zhang, Z. Fang, and X. Wei, *JOM*, **71**: 1073 (2019).
35. A. K. Orlov, I. O. Kruhlov, I. E. Kotenko, S. I. Sidorenko, and S. M. Voloshko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 3: 349 (2017) (in Ukrainian).