

13.1

## Формирование текстуры (100) в тонких пленках Ti под действием низкоэнергетической ионной бомбардировки

© Р.В. Селюков<sup>1</sup>, М.О. Изюмов<sup>1</sup>, В.В. Наумов<sup>1</sup>, Л.А. Мазалецкий<sup>2</sup><sup>1</sup>Ярославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН, Ярославль, Россия<sup>2</sup>Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославль, Россия

E-mail: rvselyukov@mail.ru

Поступило в Редакцию 31 мая 2021 г.

В окончательной редакции 29 августа 2021 г.

Принято к публикации 30 августа 2021 г.

Пленки Ti толщиной 10–40 nm, имеющие исходно смешанную текстуру (100)+(001), подвергались ионной бомбардировке в плазме Ag высокочастотного индукционного разряда при приложении к ним отрицательного напряжения смещения –30 V. Найдено, что такая обработка способствует формированию в пленках текстуры (100). Данный результат объяснен возникновением в пленке сжимающих напряжений в результате ионной бомбардировки. Чем меньше толщина пленки, тем меньше время обработки требуется для образования текстуры (100).

**Ключевые слова:** текстура, ионная бомбардировка, титан, тонкие пленки.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.23.51782.18890

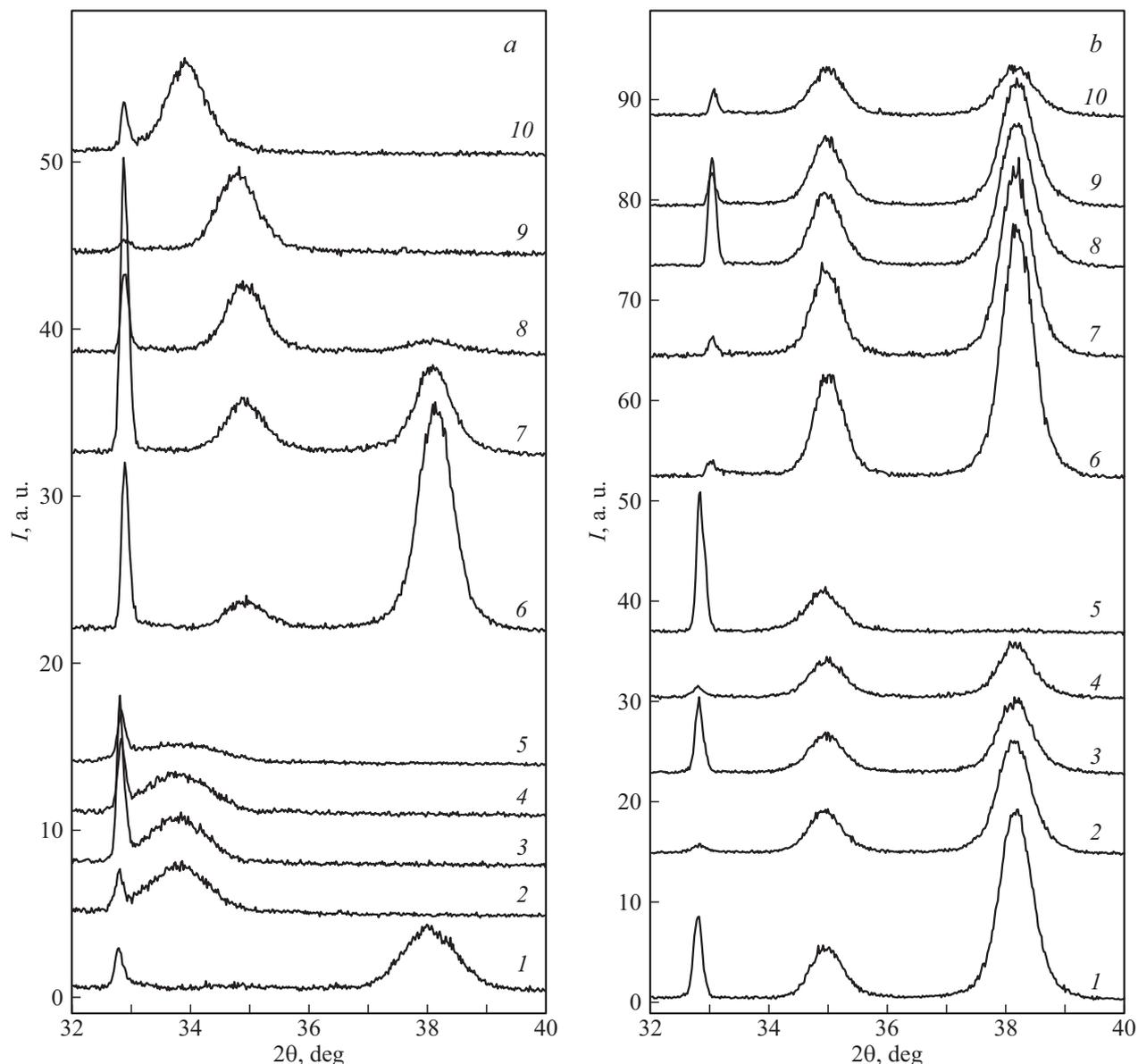
Тонкие пленки  $\alpha$ -Ti с текстурой (001) используются в качестве адгезионных подслоев при нанесении на различные подложки пленок TiN, Al, AlN, Pt, ферромагнитных материалов. Усиление текстуры подслоя Ti приводит к усилению текстуры, а следовательно, улучшению эксплуатационных свойств пленок и многослойных систем, осаждаемых на него [1,2]. С целью изменения текстуры пленок Ti варьируются параметры процессов осаждения, в частности применяется ионная бомбардировка растущей пленки [3,4]. При этом авторами не найдено работ, посвященных влиянию на текстуру пленок Ti низкоэнергетической ионной бомбардировки, проводимой после их осаждения. Между тем такая процедура может быть применена, в том числе для изменения механических напряжений в пленках металлов [5], а в [6] плазменная обработка пленок Ti использовалась для подготовки поверхности адгезионных слоев. Целью настоящей работы является определение влияния на текстуру тонких пленок Ti бомбардировки ионами Ag, проводимой в аргоновой плазме высокочастотного (ВЧ) индукционного разряда.

Пленки Ti толщиной 10, 20, 30 и 40 nm осаждались на окисленную пластину Si(100) методом магнетронного распыления. Осаждение проводилось в установке Alcatel SCR 651 „Tetra“ при комнатной температуре с плавающим потенциалом на подложке. Остаточное давление составляло  $5 \cdot 10^{-5}$  Pa, давление Ag во время осаждения было равно 0.2 Pa, ВЧ-мощность на мишени 300 W, скорость осаждения 20 nm/min, расстояние между мишенью и подложкой 100 mm. После осаждения пленки выдерживались на воздухе несколько суток, после чего подвергались серии ионно-плазменных обработок (ИПО), которые проводились в реакторе высокочастотного индукционного разряда в аргоновой плазме,

подробно описанном в [7]. Во время ИПО давление Ag в реакторе было 0.08 Pa, ВЧ-мощность, подаваемая на индуктор, была равна 800 W, расход Ag составлял 10 sccm, плотность ионного тока была равна 7.4 mA/cm<sup>2</sup>. Пленки подвергались серии из четырех ИПО длительностью 30 min каждая при подаче на держатель образцов ВЧ-напряжения, в результате чего он приобретал постоянный отрицательный потенциал –30 V. Образцы приклеивались вакуумной смазкой („High vacuum grease“, Dow Corning) к охлаждаемому подаваемым под давлением 100 Pa гелием держателю, поэтому во время ИПО их температура не превышала 40°C. Измерение температуры образцов проводилось с помощью термометра AZ8803 с термопарой хромель–алюмель сразу после извлечения их из реактора. Перед измерениями образцы, подвергнутые ИПО, а также исходные образцы выдерживались на воздухе не менее суток. До и после каждой ИПО на дифрактометре ДРОН-3М с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения проводилась съемка  $\theta$ – $2\theta$ -дифрак-

Химический состав приповерхностной области пленок Ti толщиной 10 и 20 nm: исходных, а также после серии из четырех ИПО

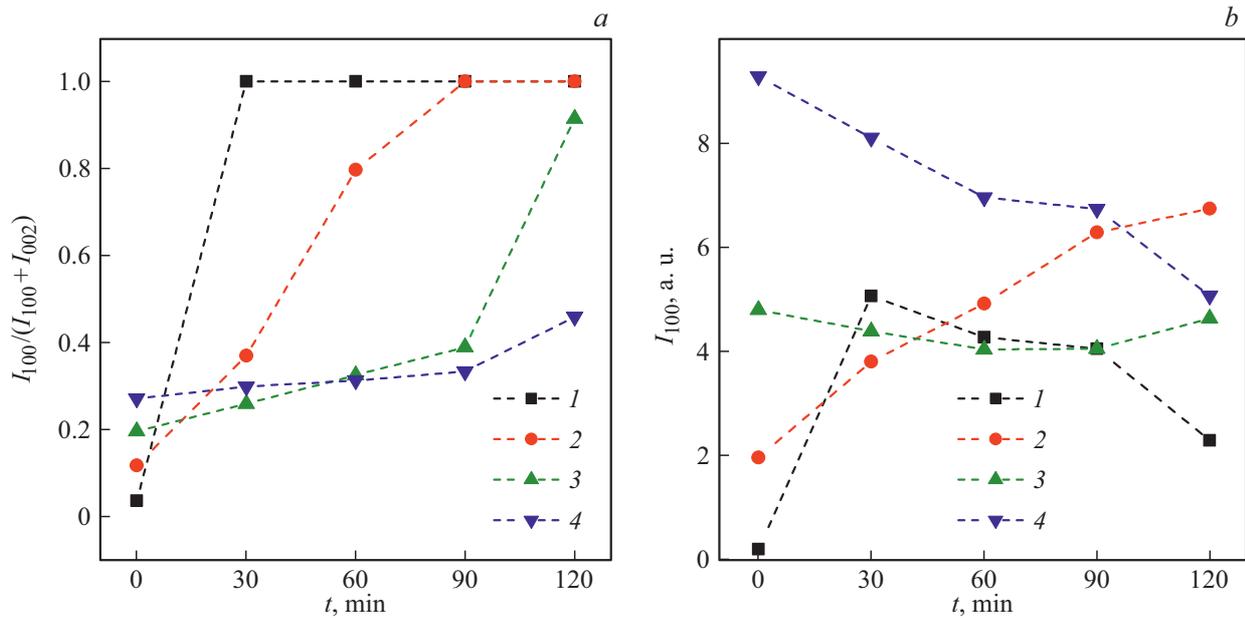
Пленка	Концентрация, at. %			
	C	O	Si	Ti
10 nm (исходная)	35	47	–	18
20 nm (исходная)	39	45	–	16
10 nm (после ИПО)	50	29	9	12
20 nm (после ИПО)	50	28	9	13



**Рис. 1.** Дифрактограммы образцов с пленками Ti: исходных (1, 6) и после одной (2, 7), двух (3, 8), трех (4, 9) и четырех (5, 10) ИПО. Исходные толщины пленок: а — 10 (1–5) и 20 нм (6–10); б — 30 (1–5) и 40 нм (6–10). Наблюдаются пики Si (200) при  $2\theta \sim 33^\circ$ ,  $\alpha$ -Ti (100) при  $2\theta \sim 34\text{--}35^\circ$ ,  $\alpha$ -Ti (002) при  $2\theta \sim 38^\circ$ .

тограмм. Химический состав приповерхностного слоя пленок исследовался с помощью электронной Оже-спектроскопии (ЭОС) на спектрометре РНІ-660 (Perkin-Elmer). Результаты ЭОС-измерений представлены в таблице. Было найдено, что до и после ИПО в тонком (1–2 нм) приповерхностном слое кроме Ti присутствует в том числе O, однако до ИПО доля O равна 45–47 at.%, после ИПО доля O становится равной 28–29 at.%, что можно объяснить частичным удалением кислорода в процессе распыления. Появление сигнала Si после ИПО можно объяснить возникновением пор в пленке в результате распыления. Толщины пленок до и после ИПО измерялись с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) с использованием

приставки INCAx-act (Oxford Instruments) к сканирующему электронному микроскопу Supra 40 (Carl Zeiss) по методике, предложенной в [8]. Было найдено, что для всех образцов в результате серии из четырех ИПО было суммарно удалено 4–5 нм Ti. На дифрактограммах исходных и подвергнутых ИПО пленок присутствуют только максимумы при  $2\theta \sim 35^\circ$  и  $38^\circ$ , относящиеся к Ti (рис. 1). Пик при  $2\theta \sim 35^\circ$  является максимумом (100) фазы  $\alpha$ -Ti с гексагональной плотноупакованной решеткой. Пик при  $2\theta \sim 38^\circ$  является максимумом (002)  $\alpha$ -Ti. Его возможная идентификация как пика (110) фазы  $\beta$ -Ti с объемноцентрированной кубической решеткой не подтверждается съемкой под углом наклона образца  $45^\circ$ , которая не показывает максимум (200) фазы  $\beta$ -Ti.



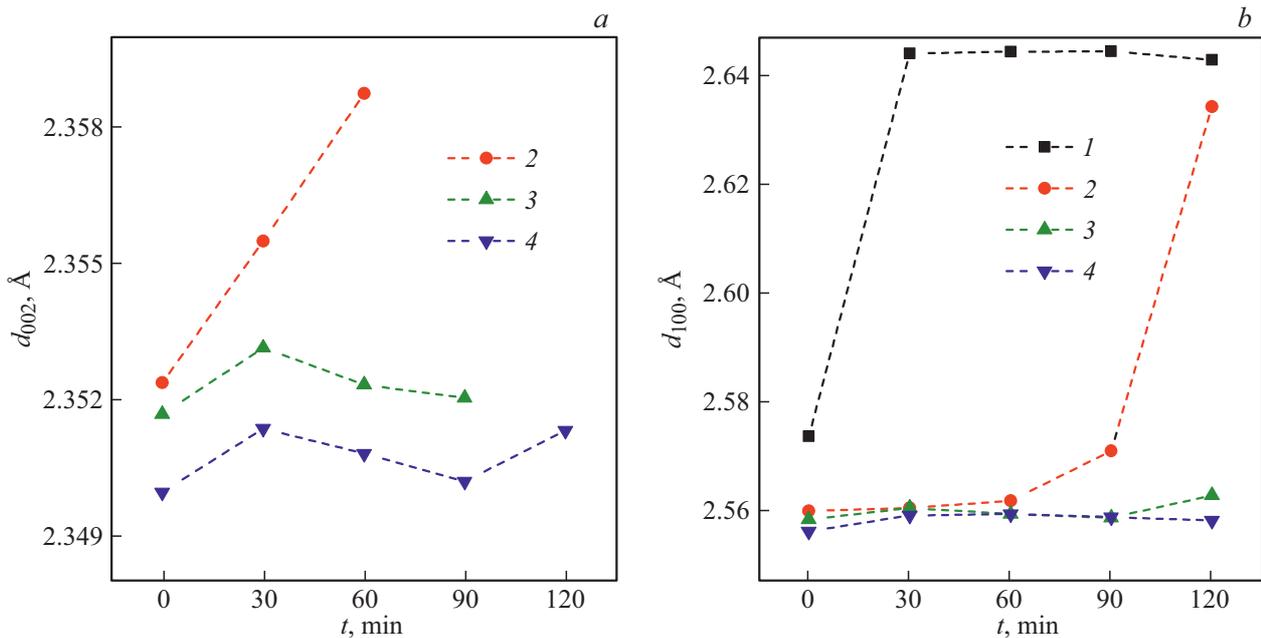
**Рис. 2.** *a* — зависимость относительной интенсивности пика Ti (100)  $I_{100}/(I_{100} + I_{002})$  от времени ИПО  $t$ ; *b* — интенсивность пика Ti (100)  $I_{100}$  в зависимости от времени ИПО  $t$ . Толщина пленки Ti, nm: 1 — 10, 2 — 20, 3 — 30, 4 — 40.

Таким образом, во всех исходных пленках присутствует только фаза  $\alpha$ -Ti со смешанной текстурой (100)+(001). Было найдено, что ИПО приводят к существенным изменениям текстуры: пик (002) ослабевает, при этом усиливается максимум (100). Для пленки толщиной 10 nm уже после первой ИПО, а для пленки толщиной 20 nm после четырех ИПО пик (100) смещается к  $2\theta \sim 34^\circ$ . В литературе не найдено данных о фазах Ti, имеющих такой дифракционный максимум. Также нельзя отнести этот пик к фазам каких-либо соединений Ti, так как на дифрактограмме пленки толщиной 20 nm после первых трех ИПО он отсутствует, при этом, согласно ЭОС, содержание примесей в приповерхностной области пленок толщиной 10 и 20 nm до и после ИПО было одинаковым. Можно сделать вывод, что максимум при  $2\theta \sim 34^\circ$  принадлежит фазе  $\alpha$ -Ti.

Зависимость относительной интенсивности пика (100)  $I_{100}/(I_{100} + I_{002})$  от времени ИПО  $t$  показывает текстуру (001) для исходной пленки толщиной 10 nm (рис. 2, *a*). С ростом толщины исходной пленки увеличивается доля (100)-ориентированных зерен. Известно, что пленка Ti с текстурой (001) обладает минимальной поверхностной энергией [9,10], для пленки Ti с текстурой (100) минимальна энергия упругой деформации [3,9,10]. Таким образом, увеличение доли (100)-ориентированных зерен с ростом толщины пленки, вероятно, происходит из-за увеличения энергии упругой деформации. Было получено, что количество (100)-ориентированных зерен увеличивается со временем ИПО тем быстрее, чем меньше толщина исходной пленки. Увеличение доли (100)-ориентированных зерен не может быть объяснено преимущественным распылением (001)-ориентированных зерен. В этом случае

интенсивность пика (100)  $I_{100}$  в результате ИПО не увеличивалась бы, однако на рис. 2, *b* показано, что в серии ИПО для пленок толщиной 10 nm происходит вначале резкий рост  $I_{100}$  со временем ИПО, после чего  $I_{100}$  ослабевает, что можно объяснить утонением пленки в результате распыления. Для пленки толщиной 20 nm происходит увеличение  $I_{100}$  на протяжении всей серии. Поскольку в процессе ИПО происходит утонение всех пленок, увеличение  $I_{100}$  для пленок толщиной 10 и 20 nm может быть объяснено только трансформацией (001)-ориентированных зерен в (100)-ориентированные. Интенсивность  $I_{100}$  для пленки толщиной 30 nm слабо меняется с ростом  $t$ , что можно объяснить компенсацией утонения пленки ростом количества материала в (100)-ориентированных зернах. В случае пленки толщиной 40 nm увеличение доли материала с ориентацией (100) не компенсирует утонения пленки, поэтому  $I_{100}$  уменьшается с ростом  $t$ .

Выше было упомянуто, что текстура (100) в пленках  $\alpha$ -Ti обусловлена напряжениями. Основываясь на этом факте, можно предложить следующее качественное объяснение переориентации зерен в результате ИПО. В [5,11] было показано, что ИПО приводит к увеличению сжимающих напряжений в пленках Cr, что было объяснено диффузией атомов с поверхности в межзеренные границы в рамках модели возникновения сжимающих напряжений в пленках, предложенной в работе [12]. Ионно-индуцированные сжимающие напряжения в пленках Ti могут быть движущей силой, меняющей текстуру пленки. Очевидно, что увеличение межплоскостных расстояний  $d_{100}$  и  $d_{002}$  для пиков (100) и (002), измеренных в направлении нормали к пленке, свидетельствует об увеличении сжимающих напряжений в плоскости



**Рис. 3.** Зависимость межплоскостных расстояний  $d_{002}$  (a) и  $d_{100}$  (b) в направлении нормали к подложке от времени ИПО  $t$ . Толщина пленки  $T_i$ , nm: 1 — 10, 2 — 20, 3 — 30, 4 — 40.

пленки. Было найдено, что ИПО увеличивают  $d_{002}$  и  $d_{100}$  в пленках толщиной 10 и 20 nm, межплоскостные расстояния в пленках толщиной 30 и 40 nm меняются слабо (рис. 3). Данный результат в целом коррелирует с увеличением доли (100)-ориентированных зерен.

Ионная бомбардировка способствует увеличению подвижности адатомов, что в свою очередь увеличивает их диффузионную длину в случае поверхностной и зернограничной диффузии. Для одного и того же значения диффузионной длины адатомов перестройка более тонкой пленки происходит, очевидно, быстрее. Поток адатомов в межзеренные границы будет увеличиваться при увеличении суммарной площади этих границ. Было найдено, что для исходных образцов размеры областей когерентного рассеяния (ОКР), оцененные по формуле Шеррера [13], увеличиваются при увеличении толщины исходной пленки с 5–6 nm для пленки толщиной 10 nm до 13–14 nm для пленки толщиной 40 nm. В результате серии ИПО ОКР уменьшаются не более чем на 20%, вероятно из-за утонения пленки. Меньшие размеры ОКР в случае более тонкой пленки означают большую суммарную площадь межзеренных границ, что в свою очередь означает увеличение плотности потока атомов при зернограничной диффузии. Значительное (3%) увеличение межплоскостного расстояния  $d_{100}$  для пленок толщиной 10 и 20 nm после серии ИПО может быть объяснено суммарным влиянием уменьшения размеров ОКР в нанокристаллических материалах в результате распыления [14] и увеличения сжимающих напряжений.

В [9] возникновение текстуры (100) в результате добавки дейтерия в атмосферу при осаждении  $Ti$  методом электронно-лучевого испарения было объяснено

таким изменением подвижности адатомов на плоскостях (100) и (001) из-за адсорбции дейтерия, которое сделало предпочтительным рост (100)-ориентированных зерен. В нашем случае анализ химического состава приповерхностных областей пленки указывает на частичное удаление адсорбированного на поверхности кислорода в результате ионной бомбардировки, а также на отсутствие аргона после нее, поэтому влияние адсорбции примесей на перестройку зерен не находит подтверждения.

Таким образом, в работе показано, что ионно-плазменная обработка тонких пленок  $Ti$  приводит к смене текстуры со смешанной (100)+(001) на (100).

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме № 0066-2019-0002. ЭДС- и ЭОС-исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП „Диагностика микро- и наноструктур“ при финансовой поддержке Минобрнауки РФ.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] S. Yoo, Y.-H. Kim, C.S. Yoon, J. Vac. Sci. Technol. B, **19** (3), 856 (2001). DOI: 10.1116/1.1362681
- [2] J.-H. Huang, C.-H. Ma, H. Chen, Surf. Coat. Technol., **200** (20-21), 5937 (2006). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.09.005

- [3] D.L. Ma, Y.T. Li, Q.Y. Deng, B. Huang, Y.X. Leng, N. Huang, *Int. J. Mod. Phys. B*, **33** (01n03), 1940017 (2019). DOI: 10.1142/S0217979219400174
- [4] G. Priyadarshini, S. Aich, M. Chakraborty, *Bull. Mater. Sci.*, **37** (7), 1691 (2014). DOI: 10.1007/s12034-014-0722-x
- [5] А.С. Бабушкин, И.В. Уваров, И.И. Амиров, *ЖТФ*, **88** (12), 1845 (2018). DOI: 10.21883/JTF.2018.12.46786.37-18
- [6] K. Kamoshida, Y. Ito, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **15** (4), 961 (1997). DOI: 10.1116/1.589515
- [7] И.И. Амиров, М.О. Изюмов, В.В. Наумов, *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, № 8, 82 (2016). DOI: 10.7868/S0207352816080047R
- [8] W.E. Sweeney, Jr., R.E. Seebold, L.S. Birks, *J. Appl. Phys.*, **31** (6), 1061 (1960). DOI: 10.1063/1.1735746
- [9] R. Checchetto, *Thin Solid Films*, **302** (1-2), 77 (1997). DOI: 10.1016/S0040-6090(96)09552-1
- [10] F.J. Jing, T.L. Yin, K. Yukimura, H. Sun, Y.X. Leng, N. Huang, *Vacuum*, **86** (12), 2114 (2012). DOI: 10.1016/j.vacuum.2012.06.003
- [11] A. Babushkin, R. Selyukov, I. Amirov, *Proc. SPIE*, **11022**, 1102223 (2019). DOI: 10.1117/12.2521617
- [12] E. Chason, J.W. Shin, S.J. Hearne, L.B. Freund, *J. Appl. Phys.*, **111** (8), 083520 (2012). DOI: 10.1063/1.4704683
- [13] Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев, *Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия* (Металлургия, М., 1982), с. 180.
- [14] R. Banerjee, E.A. Sperling, G.B. Thompson, H.L. Fraser, S. Bose, P. Ayyub, *Appl. Phys. Lett.*, **82** (24), 4250 (2003). DOI: 10.1063/1.1582361