

Изменения текстуры и удельного сопротивления пленок Ti под действием ионной бомбардировки

© Р.В. Селюков,¹ И.И. Амиров,¹ М.О. Изюмов,¹ В.В. Наумов,¹ Л.А. Мазалецкий²

¹Ярославский филиал физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН, 150007 Ярославль, Россия

²Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, 150003 Ярославль, Россия
e-mail: rvselyukov@mail.ru

Поступило в Редакцию 30 мая 2023 г.

В окончательной редакции 27 июля 2023 г.

Принято к публикации 28 июля 2023 г.

Исследованы кристаллическая текстура, микроструктура и удельное сопротивление пленок Ti толщиной 12–41 nm, подвергшихся ионной бомбардировке в аргоновой плазме при приложении к ним постоянного отрицательного смещения 20–30 V. Найдено, что такая обработка способствует формированию однокомпонентной текстуры [100] в пленках, имеющих исходно смешанную текстуру [100] + [001]. Показано, что чем меньше толщина пленки и чем выше смещение на ней, тем меньшее время обработки требуется для образования текстуры [100]. Обработка пленок толщиной 12 и 22 nm при смещении 30 V приводит к увеличению межплоскостных расстояний в направлении нормали к поверхности на 3% и уменьшению удельного сопротивления пленки на 14–20%.

Ключевые слова: тонкие пленки, титан, ионная бомбардировка, плазма, текстура, удельное сопротивление, рентгеновская дифракция.

DOI: 10.61011/JTF.2023.10.56290.139-23

Введение

Тонкие текстурированные пленки Ti используются в качестве адгезионного подслоя при осаждении на различные подложки покрытий TiN [1,2], пленок Al [3,4], AlN [5–7], Pt [8,9], ферромагнитных пленок [10]. Как правило, используется пленка α -Ti с аксиальной текстурой [001], расположение атомов и межатомные расстояния в плоскостях Ti (001) сходны с таковыми для плоскостей (111) Al, Pt и (001) AlN. Во всех вышеперечисленных случаях усиление текстуры подслоя Ti приводит к усилению текстуры, а следовательно, эксплуатационных свойств пленок и многослойных систем, осаждаемых на него.

Нужные тип и остроту текстуры пленок Ti получают, регулируя параметры процессов осаждения, в частности, применяется бомбардировка растущей пленки ионами Ti или инертных газов [1–3,11–17]. Такая бомбардировка происходит за счет подачи постоянного или высокочастотного (ВЧ) смещения на подложку, или с помощью ионного источника [1,3,17]. Ускоряющие напряжения в первом случае обычно не превышают сотен вольт, во втором случае ускоряющее напряжение составляет единицы-десятки киловольт. При этом слабо изучено влияние на текстуру пленок Ti и других металлов низкоэнергетической бомбардировки ионами инертных газов, проводимой после осаждения. Между тем, такая процедура, проводимая в аргоновой плазме, может быть применена, например, для подготовки адгезионных слоев Ti [18], изменения напряжений в пленках

металлов [19], их фазового состава [20] и удельного сопротивления [20,21].

Целью настоящей работы было определение влияния низкоэнергетической бомбардировки ионами Ag на текстуру пленок Ti толщиной 12–41 nm. Ионная бомбардировка проводилась в аргоновой плазме ВЧ индукционного разряда, ускоряющее напряжение менялось за счет подачи на исследуемые образцы ВЧ смещения разной мощности. Результаты исследований текстуры пленок Ti, обработанных при смещении на подложке 30 V, были опубликованы в [22], в данной работе приведены результаты исследований текстуры и удельного сопротивления для пленок, обработанных при смещениях 20–30 V.

1. Эксперимент

Пленки Ti толщиной $h = 12, 22, 32$ и 41 nm осаждались на пластину Si(100), покрытую термическим SiO₂ толщиной $1 \mu\text{m}$, методом магнетронного распыления. Осаждение проводилось в установке Alcatel SCR 651 „Tetra“ при комнатной температуре с плавающим потенциалом на подложке. Давление Ag во время осаждения составляло 0.2 Pa, ВЧ мощность на мишени была равна 300 W, расстояние между мишенью и подложкой было равно 100 mm.

После осаждения пленки подвергались серии ионно-плазменных обработок (ИПО), которые проводились в реакторе ВЧ индукционного разряда в аргоновой плазме, подробно описанном в [23]. Во время ИПО давление

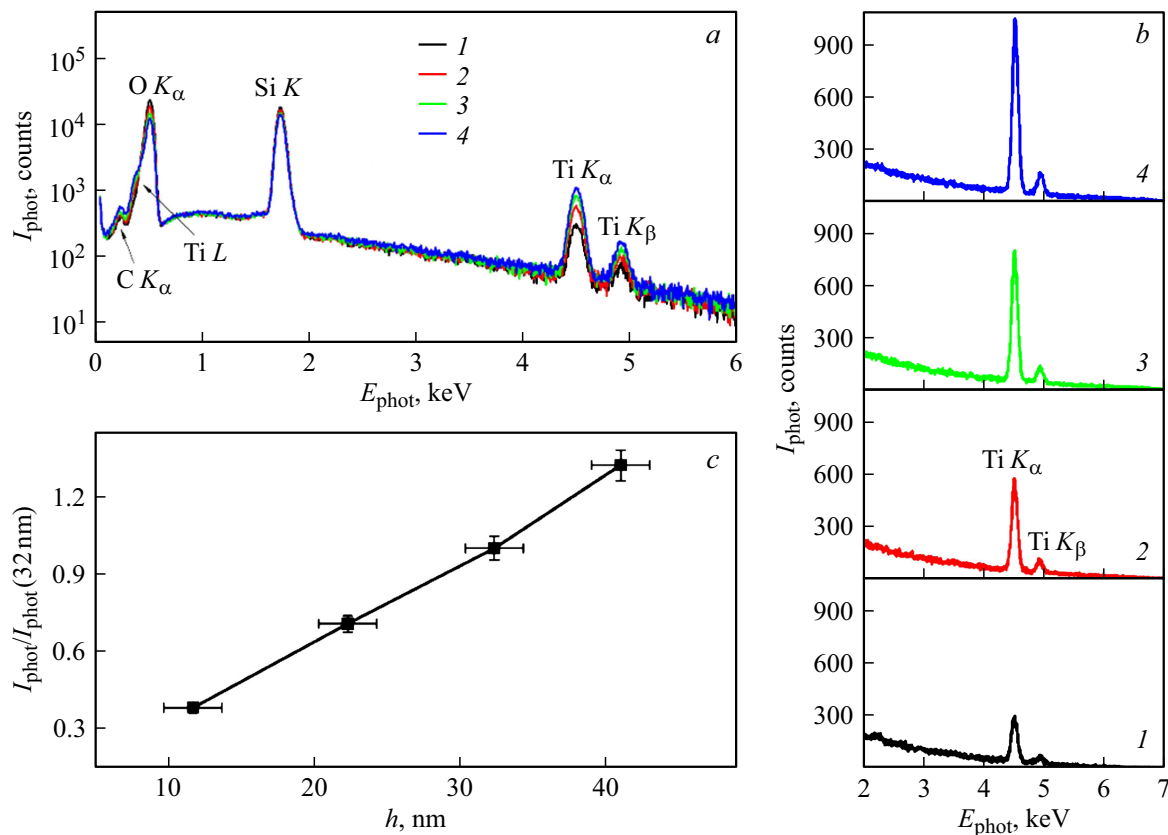


Рис. 1. *a* — энергодисперсионные спектры образцов с исходными пленками Ti: 1 — спектр для исходной пленки толщиной 12 nm, 2 — 22, 3 — 32, 4 — 41 nm; *b* — пик Ti K_{α} при $E_{\text{phot}} \sim 4.51$ keV на спектрах для исходных пленок Ti; *c* — зависимость интенсивности пика Ti K_{α} I_{phot} от толщины исходной пленки Ti, нормированная на интенсивность пика Ti K_{α} пленки Ti толщиной 32 nm $I_{\text{phot}}(32 \text{ nm})$ и использованная в качестве калибровочной кривой для определения толщины обработанных пленок Ti.

Ar в реакторе было 0.08 Pa, ВЧ мощность, подаваемая на индуктор, была равна 800 W. Плотность ионного тока была равна 7.4 mA/cm². Пленки подвергались серии из четырех ИПО длительностью 30 min каждая, при разных значениях ВЧ смещения на подложке, приводившего к появлению постоянного отрицательного относительно корпуса потенциала 20, 25 и 30 V. Согласно [24], для условий ионной бомбардировки, проводившейся в нашей работе, справедливо следующее соотношение между средней энергией ионов аргона E_{ion} и смещением U : $E_{\text{ion}} = -eU$. Таким образом, можно утверждать, что энергии ионов Ar составляли 20–30 eV. Образцы приклеивались вакуумной смазкой к алюминиевому подложкодержателю, который располагался с зазором 0.1 mm над охлаждаемым водой электродом. В зазор под давлением 10³ Pa подавался газообразный гелий, за счет теплопроводности которого осуществляется охлаждение подложкодержателя с образцом, поэтому во время ИПО их температура не превышала 40°C.

Съемка дифрактограмм проводилась на дифрактометре ДРОН-3М в геометрии Брэгга–Брентано с использованием трубки с медным анодом, линия Cu K_{β} устранялась пирографитовым кристалл-монохроматором, ли-

ния Cu $K_{\alpha 2}$ устранялась с помощью модифицированного метода Речингера [25]. Измерение удельного сопротивления ρ проводилось четырехзондовым методом с использованием источника постоянного тока ПЗ21 и вольтметра В7-21 при значениях тока 0.2–2 mA, при этом падение напряжения на образцах составляло 7–10 mV. Было найдено, что ρ исходных, а также подвергнутых ИПО пленок, не меняется в промежутках между ИПО, составлявших до нескольких суток. Таким образом, можно пренебречь влиянием на ρ окисления пленок Ti в результате их нахождения на воздухе. Химический состав пленок исследовался с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) и оже-электронной спектроскопии (ОЭС). Съемка ОЭС спектров тонкой приповерхностной области пленки проводилась на установке РН-660 при энергии электронного зонда 10 keV в остаточном вакууме $5.3 \cdot 10^{-6}$ Pa.

Толщина пленок до и после ИПО измерялась с помощью спектров ЭДС по методике, предложенной в [26]. С помощью приставки INCAx-act (Oxford Instruments) к СЭМ Supra-40 (Carl Zeiss) при ускоряющем напряжении 7 kV проводились съемки ЭДС спектров исходных пленок с $h = 12$ –41 nm, а также калибровочного

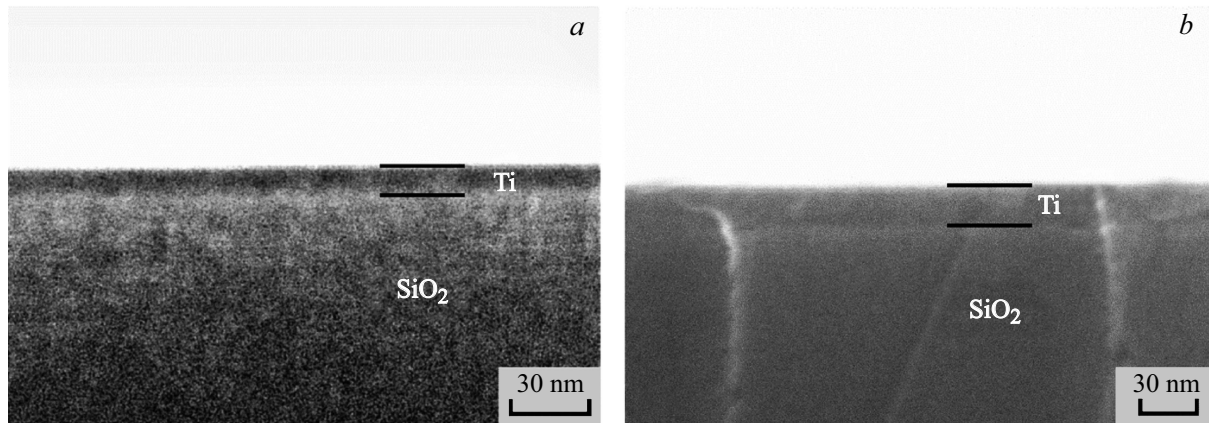


Рис. 2. СЭМ изображения поперечных сколов исходных образцов с пленками Ti толщиной 12 (a) и 22 nm (b).

образца — пленки Ti толщиной 32 nm, осажденной в тех же условиях, что и исследуемые пленки. Разброс значений тока электронного пучка для каждой серии измерений с калибровочным образцом не превышал 1%. При всех измерениях размер участка сканирования был одинаковым. Энергодисперсионные спектры для исходных образцов приведены на рис. 1, a, b. Измерялись интенсивности K_{α} -линии Ti (~ 4.51 keV), $I_{\text{phot}}(h)$ и $I_{\text{phot}}(32 \text{ nm})$ для исходных образцов с пленками Ti толщиной h и калибровочного образца соответственно, при этом фон из спектров не вычитался. Толщины исходных пленок были измерены по СЭМ изображениям сколов соответствующих образцов. Далее строилась калибровочная кривая — зависимость $I_{\text{phot}}(h)/I_{\text{phot}}(32 \text{ nm})$ от h , которая аппроксимировалась кусочно-линейной функцией (рис. 1, c). Запись спектров ЭДС исследуемого (с пленкой неизвестной толщины x , [nm]) и калибровочного образцов проводилась в тех же условиях, что и съемка исходных образцов. Толщина пленки находилась с помощью калибровочной кривой по величине $I_{\text{phot}}(x \text{ nm})/I_{\text{phot}}(32 \text{ nm})$. СЭМ изображения сколов для исходных образцов с пленками толщиной 12 и 22 nm приведены на рис. 2. Видно, что в обоих случаях пленки плотные, с шероховатостью, пренебрежимо малой в сравнении с толщиной пленки.

Морфология поверхности пленок изучалась с помощью СЭМ Supra-40, изображения были получены в режиме вторичных электронов при угле падения электронного пучка на поверхность пленки, равном 70° .

2. Результаты и их обсуждение

2.1. ЭДС и ОЭС исследования

При съемке спектров ЭДС использовалось ускоряющее напряжение 7 kV, такое значение было выбрано, чтобы регистрировать K -линии Ti, находящиеся на спектре в области 4.5–5 keV. L -линии Ti, находящиеся на 400–460 eV, перекрываются с K_{α} -линией O, поэтому не могут быть использованы для анализа. На спектрах

ЭДС всех образцов присутствует слабая $K_{\alpha 1}$ линия C на 277 eV, а также интенсивные линии Si, O, Ti. Линии Ar ($K_{\alpha 1}$ на 2958 eV, $K_{\alpha 2}$ на 2956 eV, дублет $K_{\beta 1,3}$ на 3191 eV) отсутствуют. Источником линий Si и O является SiO_2 подложки. Наблюдение интенсивных пиков материала подложки свидетельствует о том, что при съемке спектра глубина возбуждения превышала толщину пленки; таким образом, условия съемки спектров позволяют измерять h .

С помощью спектров ЭДС были измерены толщины пленок Ti до и после каждой серии ИПО. Было найдено, что для первой партии в результате серии из четырех ИПО 30 V был удален приповерхностный слой толщиной 4–5 nm, серия ИПО 25 V привела к утонению пленки Ti на 1–2 nm, после серии ИПО 20 V утонения Ti не происходило.

До и после серии ИПО 30 V проводилась съемка спектров ОЭС пленок исходной толщиной 12 и 22 nm. Был проанализирован химический состав приповерхностной области пленок Ti толщиной 1–2 nm. Было найдено, что до и после ИПО на поверхности, кроме Ti, присутствуют C и O. После ИПО появляется сигнал Si. До ИПО состав приповерхностных областей пленок разных толщин примерно одинаков: доля Ti равна 16–18 at.%, C — 35–39 at.%, O — 45–47 at.%. После ИПО состав для разных пленок также одинаков, но доля O становится меньше, а доля C — больше. Доля Ti равна 12–13 at.%, C — 50 at.%, O — 28–29 at.%, Si — 9 at.%. Сигнал Si появляется только после ИПО, что может быть объяснено появлением в пленке пор в результате ионного распыления. Присутствие O связано с наличием на поверхности оксида Ti и уменьшается в результате ИПО, что можно объяснить удалением оксидной пленки в процессе распыления.

2.2. РСА исследования

На рис. 3 представлены участки дифрактограмм пленок Ti с $h = 12$ и 22 nm, исходных и подвергнутых

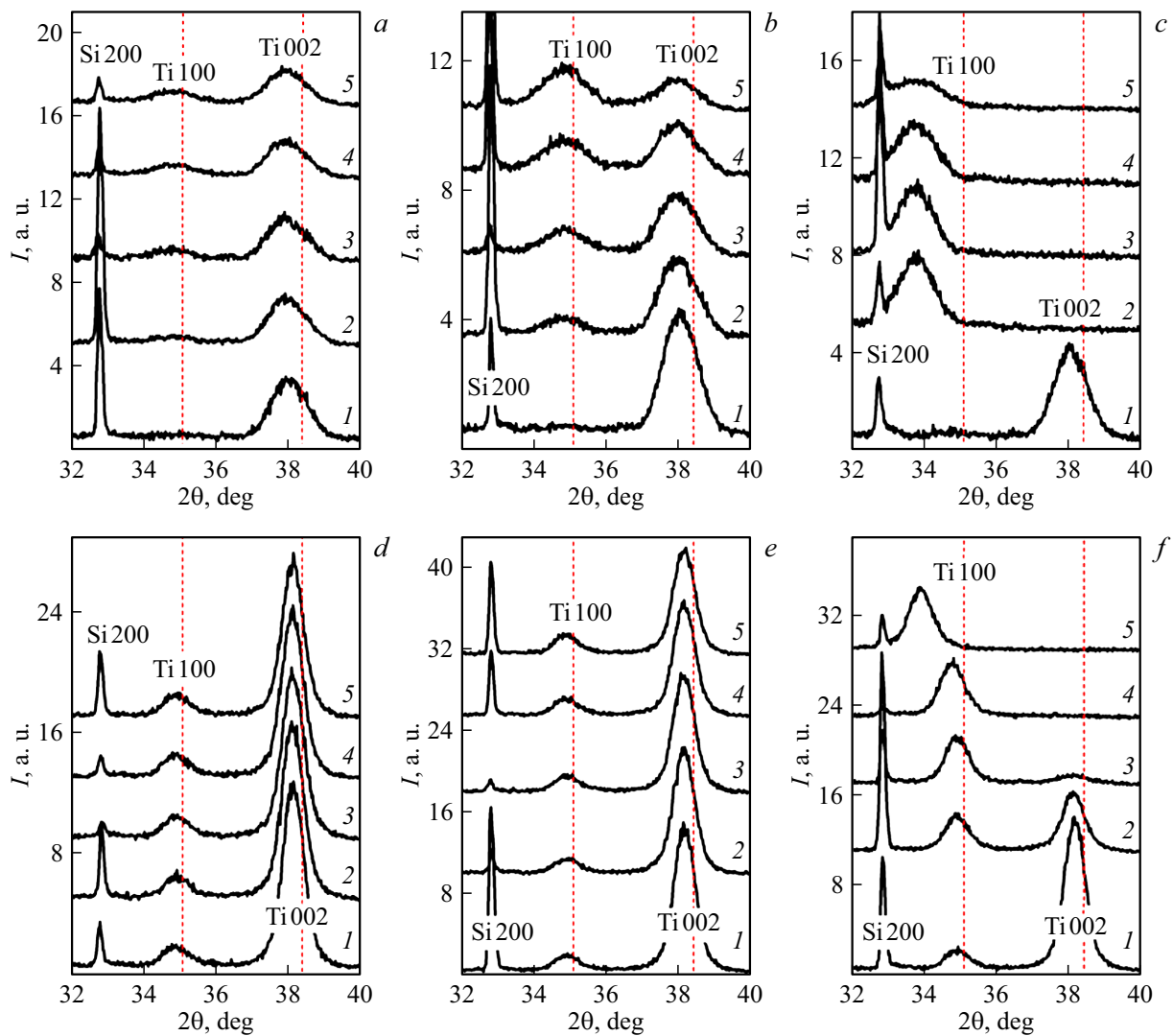


Рис. 3. Дифрактограммы пленок Тi исходной толщины 12 (*a-c*) и 22 nm (*d-f*) до и после ИПО со смещением на подложке 20 (*a, d*), 25 (*b, e*) и 30 V (*c, f*). 1 — исходная пленка, 2 — после первой ИПО, 3 — после второй ИПО, 4 — после третьей ИПО, 5 — после четвертой ИПО. Длительность каждой ИПО — 30 min. Наблюдаются пик подложки Si 200 при $2\theta \sim 33^\circ$, пик Ti 100 при $2\theta \sim 34-35^\circ$, пик Ti 002 при $\sim 38^\circ$. Вертикальными линиями обозначены положения пиков 100 и 002 для объемного α -Ti [27].

ИПО в разных режимах. На дифрактограммах в диапазоне углов $2\theta = 20-68^\circ$ присутствуют только пик подложки Si 200 при $2\theta \sim 33^\circ$, а также максимумы при $2\theta \sim 35$ и 38° , относящиеся к Ti. Пик при $2\theta \sim 35^\circ$ является максимумом 100 фазы α -Ti с гексагональной плотноупакованной решеткой. Пик при $2\theta \sim 38^\circ$ может быть как максимумом 002 α -Ti, так и максимумом 110 высокотемпературной фазы β -Ti, имеющей объемноцентрированную кубическую решетку. Данные о присутствии β -фазы в тонких пленках Ti, осажденных методом магнетронного распыления при температуре ниже точки фазового перехода, есть в литературе [28]. Если в пленке присутствуют зерна β -Ti с параллельными поверхности плоскостями (110), то при наклоне образца на угол $\psi \sim 45^\circ$ и положении детектора $2\theta \sim 55.5^\circ$ должен регистрироваться максимум 200 фазы β -Ti. Од-

нако на дифрактограммах и полюсных фигурах, снятых в окрестностях углов $\psi = 45^\circ$ и $2\theta = 55.5^\circ$, данный пик отсутствует. Вместе с тем для $\psi \sim 61^\circ$ и $2\theta \sim 40^\circ$ регистрируется пик 101, соответствующий зернам α -Ti с параллельными подложке плоскостями (001). Следовательно, наличие β -Ti в пленках не подтверждается, а пик на $2\theta \sim 38^\circ$ является дифракционным максимумом 002 фазы α -Ti.

Таким образом, во всех исходных пленках присутствует только α -фаза Ti со смешанной текстурой [100] + [001]. На рис. 3 видно, что ИПО 30 V приводят к существенным изменениям текстуры: пик 002 исчезает, при этом усиливается максимум 100. Для пленки 12 nm, подвергнутой ИПО 30 V, а также для пленки 22 nm, подвергнутой серии из четырех ИПО 30 V, пик 100 находится при $2\theta \sim 34^\circ$. В литературе не найдено данных

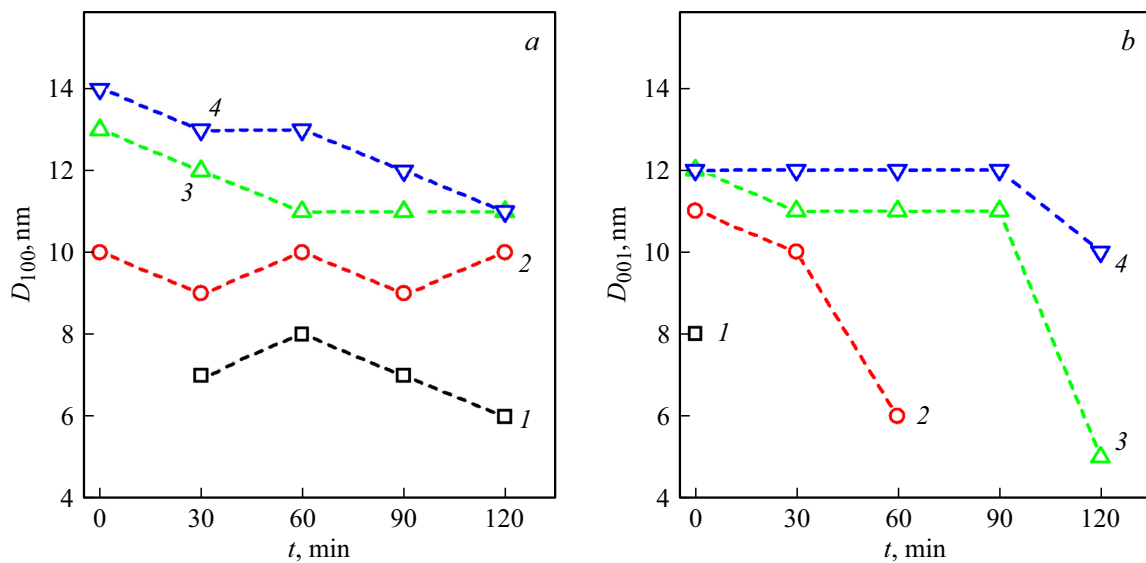


Рис. 4. Зависимость размеров ОКР от времени ИПО в режиме 30 V. Величина D_{100} (a) рассчитана с помощью профиля Ti 100, величина D_{001} (b) рассчитана с помощью профиля Ti 002. 1 — пленка исходной толщины 12 nm, 2 — 22, 3 — 32, 4 — 41 nm.

о фазах Ti, имеющих такой дифракционный максимум. Также нельзя отнести этот пик к фазам каких-либо соединений Ti, так как на дифрактограммах пленок 22–41 nm после первой ИПО он отсутствует, при этом, согласно ОЭС, содержание примесей в приповерхностной области пленок не зависит от их исходной толщины. Измеренное в направлении нормали к подложке межплоскостное расстояние d_{100} для пленки 12 nm после первой ИПО 30 V больше такового для исходной пленки на 3%. Данный результат сходен с представленными в [29,30], где было найдено, что для пленки Nb увеличение межплоскостного расстояния при уменьшении размера зерна с 10 до 5 nm достигало 6.7%. В [29] данный результат был объяснен действующими в пленке напряжениями. В настоящей работе размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) были оценены по формуле Шеррера для пиков Ti 002 и 100 без учета аппаратной функции и микродеформаций, результаты для режима ИПО 30 V представлены на рис. 4. Было найдено, что для исходных образцов ОКР для пиков Ti 002 и Ti 100 увеличиваются примерно на 50% с ростом толщины пленки от 12 до 41 nm. Также наблюдается уменьшение размеров ОКР в процессе ИПО. По положениям дифракционных пиков были измерены межплоскостные расстояния d_{100} и d_{001} в направлении, нормальном к поверхности (рис. 5). Для объемного Ti данные значения составляют $d_{100}^0 = 2.56 \text{ \AA}$ и $d_{001}^0 = 4.68 \text{ \AA}$ [5,7,14,15]. Значения d_{100} и d_{001} , полученные в настоящей работе для исходных и обработанных пленок, превышают значения для объемного материала, что говорит о сжимающих напряжениях в плоскости пленки. Наблюдается увеличение d_{100} и d_{001} с уменьшением толщины исходной пленки, что свидетельствует об усилении сжимающих напряжений и согласуется с результатами [29,30]. В ре-

зультате ИПО в режимах 20 и 25 V d_{100} и d_{001} для пленки толщиной 12 nm увеличиваются, для пленок толщиной 22–41 nm меняются слабо, в результате ИПО в режиме 30 V d_{100} и d_{001} увеличиваются для пленок 12 и 22 nm. Напряжения в пленках, оцененные по формуле $\sigma = E/2\mu(d_{001} - d_{001}^0)/d_{001}^0$ [31], где E — модуль Юнга, μ — коэффициент Пуассона, дают величины для исходных пленок от ~ 1.0 GPa для пленки 41 nm до ~ 1.7 GPa для пленки 12 nm. Для пленок 12 и 22 nm, подвергнутых серии ИПО в режиме 30 V, расчет напряжений по формуле $\sigma = E/2\mu(d_{100} - d_{100}^0)/d_{100}^0$ дает аномально большое значение напряжений ~ 6 GPa. Таким образом, можно утверждать, что максимум на $2\theta \sim 34^\circ$ является пиком 100 α -Ti. Данное изменение межплоскостного расстояния нельзя объяснить имплантацией аргона в пленку, так как Ar в результате измерений ЭДС и ОЭС в пленках не найден, кроме того, пик $2\theta \sim 34^\circ$ не появляется на дифрактограммах пленок 32 и 41 nm. В результате ИПО 20 V только для пленки 12 nm наблюдается некоторый рост интенсивности пика Ti 100 с ростом суммарного времени ИПО, дифрактограмма пленки 22 nm не меняется. Результат серии ИПО 25 V сходен с режимом 20 V, однако для пленки 12 nm интенсивность пика Ti 100 относительно интенсивности пика Ti 002 с ростом суммарного времени ИПО увеличивается быстрее.

Таким образом, ионная бомбардировка пленки Ti приводит к изменениям кристаллической текстуры. В качестве количественной характеристики текстуры удобно использовать относительную интегральную интенсивность пика 100 $I_{100}/(I_{100} + I_{002})$ [11,15]. На рис. 6, a–c показаны зависимости параметра $I_{100}/(I_{100} + I_{002})$ от времени ИПО t для разных режимов. Видно, что для исходной пленки 12 nm доминируют зерна, чьи плоскости

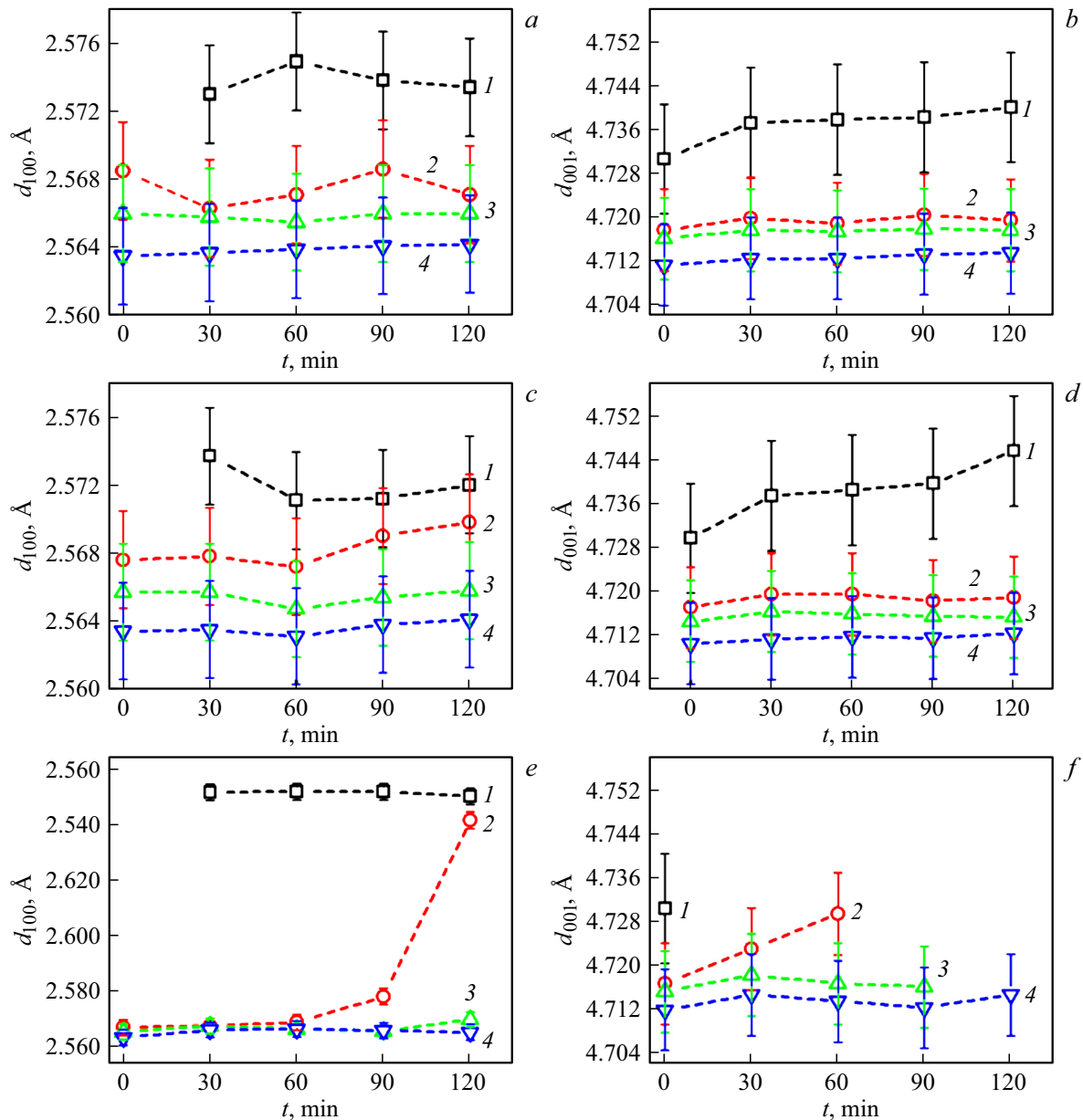


Рис. 5. Зависимость межплоскостных расстояний d_{100} (a, c, e) и d_{001} (b, d, f) в направлении нормали к подложке от времени ИПО для режимов 20 (a, b), 25 (c, d), 30 V (e, f). 1 — пленка исходной толщины 12 nm, 2 — 22, 3 — 32, 4 — 41 nm.

(001) ориентированы параллельно подложке, с ростом толщины исходной пленки увеличивается доля [100] ориентированных зерен. Известно, что зерна с плоскостями (001), расположенными параллельно подложке, обладают минимальной поверхностной энергией [32–34], для зерен, чьи плоскости (100) параллельны подложке, минимальна энергия упругой деформации [11,32,34]. Таким образом, увеличение доли [100] ориентированных зерен с ростом толщины пленки, вероятно, происходит из-за увеличения напряжений (рис. 5) и обусловленной ими энергии упругой деформации. Было найдено, что в режиме 30 V уже после первой ИПО в пленке 12 nm исчезают [001] ориентированные зерна и формируется текстура [100]. Для пленки 22 nm такой же эффект

достигается в результате трех последовательных ИПО, после четырех ИПО в пленке 32 nm текстура [100] становится доминирующей. При этом серия ИПО общей продолжительностью 120 min увеличивает параметр $I_{100}/(I_{100} + I_{002})$ для пленки 41 nm незначительно. ИПО 20 и 25 V слабо меняют долю [100] ориентированных зерен для пленок 22–41 nm, но для пленки 12 nm увеличение этой доли происходит, причем тем большее, чем больше смещение на подложке.

Увеличение доли [100] ориентированных зерен в результате ИПО не может быть объяснено только преимущественным распылением [001] ориентированных зерен. В этом случае интенсивность пика 002 в результате ИПО уменьшалась бы, что не соответствует

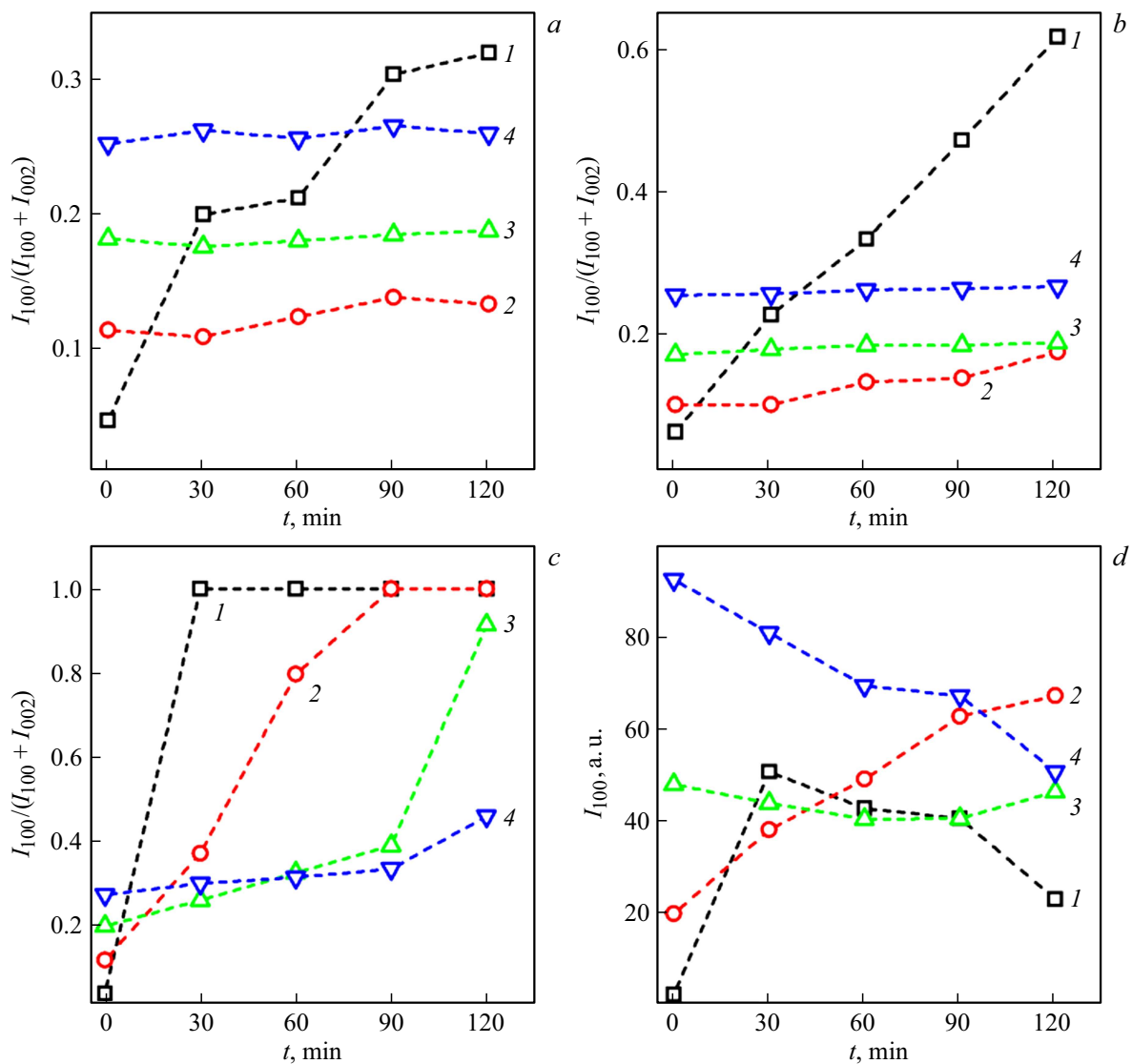


Рис. 6. Зависимость относительной интенсивности пика Ti 100 $I_{100}/(I_{100} + I_{002})$ от суммарного времени ИПО t для режима 20 (a), 25 (b), 30 V (c). Интенсивность пика Ti 100 I_{100} в зависимости от времени ИПО в режиме 30 V (d). 1 — пленка Ti исходной толщиной 12 nm, 2 — 22, 3 — 32, 4 — 41 nm.

полученным результатам. В этом можно убедиться, проанализировав изменение абсолютных значений интегральной интенсивности пиков на дифрактограммах. На рис. 6, d показано изменение I_{100} в зависимости от толщины исходной пленки для серии ИПО 30 V. В данной серии для пленок 12 nm происходит вначале резкий рост интегральной интенсивности пика 100 I_{100} , после чего интенсивность ослабевает, что объясняется уменьшением толщины пленки в результате распыления. Для пленки 22 nm происходит увеличение I_{100} на протяжении всей серии. Поскольку в процессе ИПО происходит утонение всех пленок, увеличение I_{100} для пленок 12 и 22 nm может быть объяснено только трансформацией [001] ориентированных зерен в [100] ориентированные. Для пленки 22 nm скорость увеличения количества [100] ориентированных зерен в результате

такой трансформации превышает скорость уменьшения их количества в результате утонения. Для пленок 32 и 41 nm происходит ослабление I_{100} , что объясняется утонением пленок.

В сериях ИПО 20 и 25 V утонение пленок не превышает 1–2 nm, при этом I_{100} для пленок 32 и 41 nm не меняется в серии ИПО, I_{100} для пленок 12 nm увеличивается в 5–6 раз, I_{100} для пленок 22 nm не меняется в режиме 20 V и увеличивается в 1.5 раза в режиме 25 V. Как и в случае ИПО 30 V, в данном случае рост I_{100} объясняется перестройкой зерен, приводящей к увеличению доли [100] ориентированных зерен.

Выше было упомянуто, что текстура [100] в пленках α -Ti обусловлена напряжениями. Основываясь на этом факте, можно предложить следующее качественное объяснение переориентации зерен в результате ИПО.

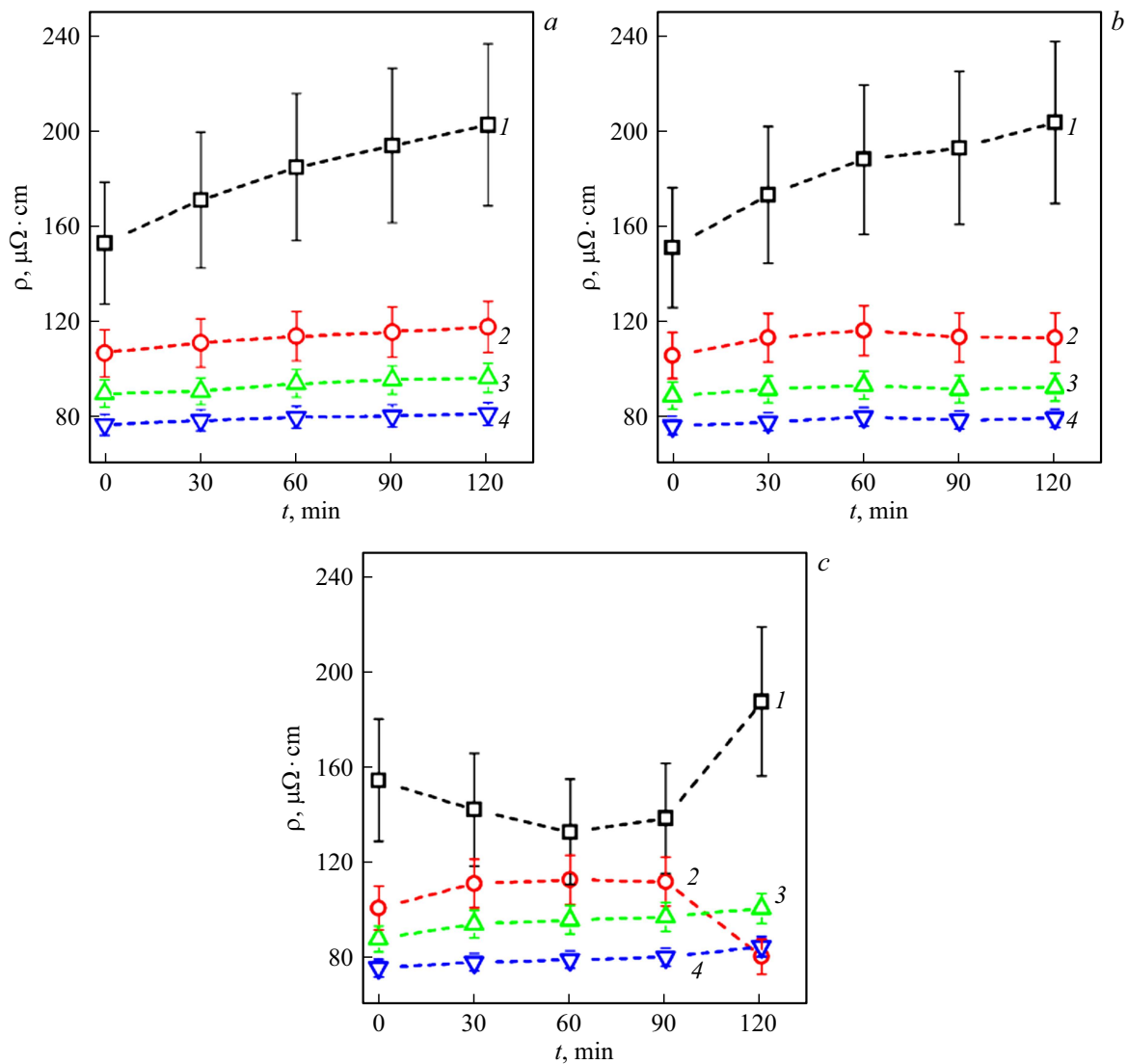


Рис. 7. Зависимость ρ пленок Ti от времени ИПО для режимов 20 (a), 25 (b), 30 V (c). 1 — пленка исходной толщины 12 nm, 2 — 22, 3 — 32, 4 — 41 nm.

Ранее [19,35] 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 генерации сжимающих напряжений, предложенной в работе [36]. Ионно-индуцированные сжимающие напряжения в данной системе могут быть движущей силой, меняющей текстуру пленки Ti. Увеличение d_{100} и d_{001} , а следовательно, напряжений в плоскости пленки, с ростом времени ИПО свидетельствует об увеличении сжимающих напряжений в плоскости пленки. На рис. 5 показано, что ИПО 20–30 V приводят к увеличению d_{001} для пленок 12 nm, ИПО 30 V увеличивают напряжения и в пленке 22 nm, напряжения же в пленках 32 и 41 nm меняются слабо. Данный результат в целом коррелирует с увеличением доли [100] ориентированных зерен. В [11,12] наблюдалось формирование текстуры (100) в пленках Ti в результате ионной бомбардировки, проводимой, однако,

во время осаждения; в [11] этот результат был также объяснен сильными сжимающими напряжениями.

Необходимо отметить, что в [32] наблюдался похожий эффект, когда добавка дейтерия в атмосферу во время осаждения Ti привела к появлению текстуры [100], однако увеличения напряжений при этом не было замечено. В [32] возникновение текстуры [100] было объяснено уменьшением подвижности адатомов на плоскостях (100) и (001) из-за адсорбции дейтерия, что сделало предпочтительным рост [100] ориентированных зерен из-за меньшей плотности упаковки атомов в плоскостях (100). В нашем случае анализ химического состава приповерхностных областей пленки указывает на удаление кислорода в результате ионной бомбардировки, а также на отсутствие аргона после нее, поэтому влияние адсорбции примесей на перестройку зерен не находит подтверждения.

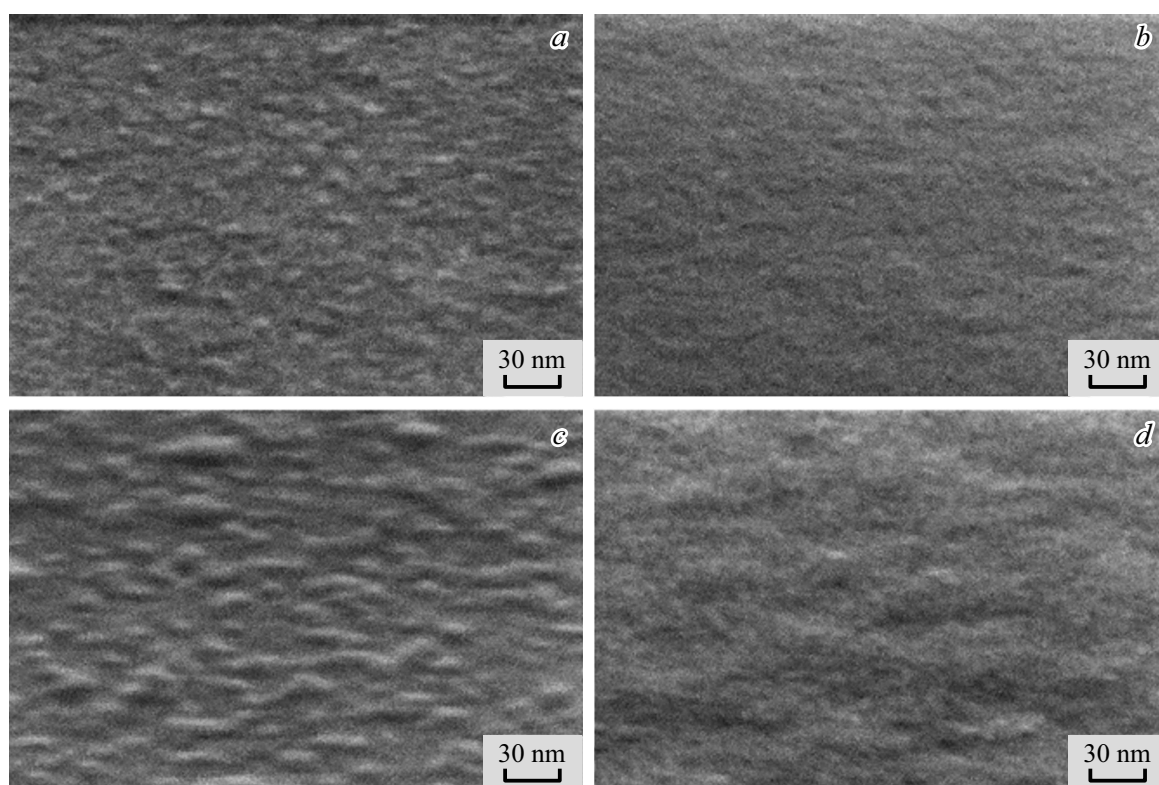


Рис. 8. СЭМ изображения пленок Ti 12 (a, b) и 22 nm (c, d), исходных (a, c) и подвергнутых серии ИПО 30 V (b, d).

Увеличение скорости перестройки текстуры с ростом смещения на подложке, а также с уменьшением толщины пленки может быть качественно объяснено в рамках теории, предложенной в [36], согласно которой при осаждении пленки подвижные адатомы на поверхности диффундируют в межзеренные границы, за счет чего возникают сжимающие напряжения. Ионная бомбардировка поверхности пленки Ti приводит к выбиванию атомов с приповерхностных слоев, часть атомов при этом не покидает поверхность. В результате концентрация адатомов на поверхности увеличивается. Увеличение средней энергии ионов Ag 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 быстрее. Миграция адатомов в межзеренные границы будет ускоряться при увеличении суммарной площади этих границ. На рис. 4 видно, что размеры ОКР уменьшаются с уменьшением толщины исходной 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.

Таким образом, значительное (на 3%) увеличение межплоскостного расстояния d_{100} для пленок 12 и 22 nm после серии ИПО 30 V может быть объяснено сум-

марным влиянием уменьшения размеров ОКР (рис. 4) в результате ИПО [29,30] и увеличения сжимающих напряжений.

2.3. Измерение удельного сопротивления пленок Ti

На рис. 7 представлена зависимость ρ пленок Ti от суммарного времени ИПО t . Видно, что в режимах 20 и 25 V происходит увеличение ρ тем большее, чем меньше толщина пленки. В данных режимах не происходит заметного утонения пленки, также не происходит изменения размеров ОКР, поэтому увеличение ρ можно объяснить внесением радиационных дефектов в приповерхностный слой. В режиме 30 V ρ для 32 и 41 nm пленок меняется незначительно, при этом на зависимости ρ от t для 12 и 22 nm пленок есть участки убывания, которые совпадают по времени ИПО со смещением положения пика Ti 100 в положение $2\theta \sim 34^\circ$. Само значение ρ существенно превышает таковое для объемного материала, увеличиваясь с уменьшением толщины пленки, что является типичным для тонких пленок и обусловлено рассеянием носителей заряда на границах зерен и на поверхности. Для исходной пленки 41 nm ρ превышает удельное сопротивление объемного Ti в 1.8 раз, для исходной пленки 12 nm — в 3.6 раза. Уменьшение ρ для пленки 12 nm после первых двух ИПО 30 V составляет 14%, дальнейшее увеличение ρ

связано с ее утонением в процессе распыления. Уменьшение ρ для 22 nm пленки в результате четвертой ИПО в серии 30 V составляет 28%; таким образом, ρ данной пленки на 20% меньше, чем ρ этой же пленки до обработок. Уменьшения ρ на 14 и 20% для пленок 12 и 22 nm воспроизводятся при повторных экспериментах с пленками Ti, осажденными и обработанными в аналогичных условиях.

Известно, что монокристаллический Ti характеризуется анизотропией ρ , которая, однако, не превышает 7% [37]. Таким образом, наблюдаемое уменьшение ρ не может быть объяснено только изменением текстуры. Удаление оксидной пленки в результате ИПО также не может служить объяснением уменьшения ρ , так как такое уменьшение, во-первых, не происходит в результате ИПО для других толщин пленок, а во-вторых, удаление оксида происходит во время каждой ИПО, а уменьшение ρ наблюдается только после определенных ИПО. В результате ИПО 30 V уменьшаются и ОКР (рис. 4), и толщина пленки, что дает вклады в увеличение ρ на соответствующих участках зависимости от времени ИПО.

На рис. 8 представлены СЭМ изображения для пленки исходной толщиной 12 и 22 nm до и после серии ИПО 30 V. Видно, что шероховатость пленки 12 nm в результате ИПО уменьшается, также уменьшаются латеральные размеры объектов, составляющих поверхность. В случае пленки 22 nm латеральные размеры объектов, составляющих поверхность, увеличиваются, а шероховатость заметно не меняется. Результат, полученный для пленки 22 nm, находится в согласии с результатами, полученными для пленки Pt, подвергнутой ИПО в режимах, сходных с использованными в данной работе [38]. Уменьшение шероховатости пленки в результате ИПО может быть ответственно за уменьшение ρ , однако представляется, что изменение морфологии поверхности в процессе ИПО носит монотонный характер, уменьшение же ρ происходит в течение сравнительно короткого промежутка времени ИПО. Так как уменьшение ρ в случаях 12 и 22 nm пленки совпадает по времени ИПО с сильным смещением положения пика 100, которое также происходит скачкообразно, можно предположить, что оно обусловлено изменением электронной структуры материала из-за изменения межатомных расстояний. В работе [39] наблюдаемое уменьшение измеренного вдоль направления [001] ρ для кристалла Gd, также имеющего гексагональную плотноупакованную решетку, было объяснено изменением параметров кристаллической решетки. В [40] также наблюдалось уменьшение ρ образцов Gd, подвергнутого давлению в несколько GPa. Приведенные выше значения напряжений для обработанных в режиме 30 V пленок 12 и 22 nm согласуются с величиной использованного в [40] давления.

Заключение

Показано, что в результате ионно-плазменной обработки 12–41 nm пленок Ti со сложной текстурой, состоящей из [100]- и [001]-ориентированных зерен, при подаче смещения 20–30 V на образцы происходит увеличение доли [100]-ориентированных зерен. Данный эффект проявляется тем сильнее, чем меньше толщина пленки и чем больше смещение на подложке. Наблюдаемая перестройка текстуры объяснена возникновением сжимающих напряжений в пленке в процессе ионно-плазменной обработки. В результате обработки 30 V для 12 и 22 nm пленок межплоскостное расстояние в направлении нормали к подложке увеличивается на 3%. Данные пленки имеют удельное сопротивление на 14–20% меньше, чем до обработки.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме FFNN-2022-0017. СЭМ, ЭДС и ОЭС 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] J.-H. Huang, Ch.-H. Ma, H. Chen. Surf. Coat. Technol., **200**, 5937 (2006). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.09.005
- [2] W. Zhang, L. Yi, J. Tu, P. Chang, D. Mao, J. Wu. J. Electron. Mater., **34**, 1307 (2005). DOI: 10.1007/s11664-005-0254-7
- [3] D.M. Li, F. Pan, J.B. Niu, M. Liu. J. Electron. Mater., **34**, 1053 (2005). DOI: 10.1007/s11664-005-0095-4
- [4] S. Okasha, Y. Sekine, S. Sasaki, Y. Harada. Thin Solid Films, **732**, 138784 (2021). DOI: 10.1016/j.tsf.2021.138784
- [5] J. Xiong, H.-Sh. Gu, K. Hu, M.-Z. Hu. Int. J. Miner. Metall. Mater., **17**, 98 (2010). DOI: 10.1007/s12613-010-0117-y
- [6] A.T. Tran, O. Wunnicke, G. Pandraud, M.D. Nguyen, H. Schellevis, P.M. Sarro. Sens. Act. A Phys., **202**, 118 (2013). DOI: 10.1016/j.sna.2013.01.047
- [7] M.A. Signore, A. Taurino, M. Catalano, M. Kim, Z. Che, F. Quaranta, P. Siciliano. Mater. Des., **119**, 151 (2017). DOI: 10.1016/j.matdes.2017.01.035
- [8] R. Toyama, S. Kawachi, J. Yamaura, Y. Murakami, H. Hosono, Y. Majima. Jpn. J. Appl. Phys., **59**, 075504 (2020). DOI: 10.35848/1347-4065/ab9627
- [9] К.А. Воротилов, О.М. Жигалина, В.А. Васильев, А.С. Сигов. ФТТ, **51** (7), 1268 (2009). [K.A. Vorotilov, O.M. Zhigalina, V.A. Vasil'ev, A.S. Sigov. Phys. Solid State, **51** (7), 1337 (2009). DOI: 10.1134/S106378340907004X]
- [10] A.K. Sahoo, J.A. Chelvane, J. Mohanty. J. Mater. Sci.: Mater. Electron., **32**, 7567 (2021). DOI: 10.1007/s10854-021-05471-y

- [11] D.L. Ma, Y.T. Li, Q.Y. Deng, B. Huang, Y.X. Leng, N. Huang. *Int. J. Mod. Phys. B*, **33**, 1940017 (2019). DOI: 10.1142/S0217979219400174
- [12] M.J. Jung, K.H. Nam, L.R. Shaginyan, J.G. Han. *Thin Solid Films*, **435**, 145 (2003). DOI: 10.1016/S0040-6090(03)00344-4
- [13] W. Zhang, L. Yi, K.T. Yue, M. P. Chang, J. Wu. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **17**, 931 (2006). DOI: 10.1007/s10854-006-0046-8
- [14] Y.-L. Liu, F. Liu, Q. Wu, A.-Y. Chen, X. Li, D. Pan. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **24**, 2870 (2014). DOI: 10.1016/S1003-6326(14)63420-8
- [15] B.G. Priyadarshini, Sh. Aich, M. Chakraborty. *Bull. Mater. Sci.*, **37**, 1691 (2014). DOI: 10.1007/s12034-014-0722-x
- [16] B. Wu, Y. Yu, J. Wu, I. Shchelkanov, D.N. Ruzic, N. Huang, Y.X. Leng. *Vacuum*, **150**, 144 (2018). DOI: 10.1016/j.vacuum.2018.01.039
- [17] Y. He, J. Zhang, W. Yao, D. Li, X. Teng. *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 4484 (2009). DOI: 10.1016/j.apsusc.2008.11.053
- [18] K. Kamoshida, Y. Ito. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **15**, 961 (1997). DOI: 10.1116/1.589515
- [19] А.С. Бабушкин, И.В. Уваров, И.И. Амиров. *ЖТФ*, **88**(12), 1845 (2018). DOI: 10.21883/JTF.2018.12.46786.37-18 [A.S. Babushkin, I.V. Uvarov, I.I. Amirov. *Tech. Phys.*, **63**(12), 1800 (2018). DOI: 10.1134/S1063784218120228]
- [20] Р.В. Селюков, И.И. Амиров, В.В. Наумов. *Микроэлектроника*, **51**(6), 488 (2022). DOI: 10.31857/S0544126922700120 [R.V. Selyukov, I.I. Amirov, V.V. Naumov. *Russ. Microelectron.*, **51**(6), 488 (2022). DOI: 10.1134/S1063739722700081]
- [21] И.И. Амиров, Р.В. Селюков, В.В. Наумов, Е.С. Горлачев. *Микроэлектроника*, **50**(1), 3 (2021). DOI: 10.31857/S0544126921010038 [I.I. Amirov, R.V. Selyukov, V.V. Naumov, E.S. Gorlachev. *Russ. Microelectron.*, **50**(1), 1 (2021). DOI: 10.1134/S1063739721010030]
- [22] Р.В. Селюков, М.О. Изюмов, В.В. Наумов, Л.А. Мазалецкий. *Письма в ЖТФ*, **47**(23), 35 (2021). DOI: 10.21883/PJTF.2021.23.51782.18890 [R.V. Selyukov, M.O. Izyumov, V.V. Naumov, L.A. Mazaletskiy. *Tech. Phys. Lett.*, **48**(15), 25 (2021). DOI: 10.21883/TPL.2022.15.53816.18890]
- [23] И.И. Амиров, М.О. Изюмов, В.В. Наумов. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, **8**, 82 (2016). DOI: 10.7868/S0207352816080047 [I.I. Amirov, M.O. Izyumov, V.V. Naumov. *J. Surf. Investig.*, **10**(4), 855 (2016). DOI: 10.1134/S1027451016040236]
- [24] I.I. Amirov, M.O. Izyumov, V.V. Naumov, E.S. Gorlachev. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **54**, 065204 (2021). DOI: 10.1088/1361-6463/abc3ed
- [25] R. Delhez, E.J. Mittemeijer. *J. Appl. Cryst.*, **8**, 609 (1975). DOI: 10.1107/S0021889875011466
- [26] W.E. Sweeney Jr., R.E. Seebold, L.S. Birks. *J. Appl. Phys.*, **31**, 1061 (1960). DOI: 10.1063/1.1735746
- [27] R.R. Pawar, V.T. Deshpande. *Acta Cryst.*, **A24**, 316 (1968). DOI: 10.1107/S0567739468000525
- [28] J. Kong, H. Shen, B. Chen, Z. Li, W. Shi, W. Yao, Zh. Qi. *Thin Solid Films*, **207**, 51 (1992). DOI: 10.1016/0040-6090(92)90100-P
- [29] R. Banerjee, E.A. Sperling, G.B. Thompson, H.L. Fraser, S. Bose, P. Ayyub. *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 4250 (2003). DOI: 10.1063/1.1582361
- [30] D. Hazra, S. Datta, M. Mondal, J. Ghatak, P.V. Satyam, A.K. Gupta. *J. Appl. Phys.*, **103**, 103535 (2008). DOI: 10.1063/1.2924332
- [31] E.G. Fu, Y.Q. Wang, M. Nastasi. *J. Phys. D*, **45**, 495303 (2012). DOI: 10.1088/0022-3727/45/49/495303
- [32] R. Checchetto. *Thin Solid Films*, **302**, 77 (1997). DOI: 10.1016/S0040-6090(96)09552-1
- [33] J. Chakraborty, K. Kumar, R. Ranjan, S.G. Chowdhury, S.R. Singh. *Solid State Phenom.*, **160**, 109 (2010). DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.160.109
- [34] F.J. Jing, T.L. Yin, K. Yukimura, H. Sun, Y.X. Leng, N. Huang. *Vacuum*, **86**, 2114 (2012). DOI: 10.1016/j.vacuum.2012.06.003
- [35] A. Babushkin, R. Selyukov, I. Amirov. *Proc. SPIE*, **11022**, 1102223 (2019). DOI: 10.1117/12.2521617
- [36] E. Chason, J.W. Shin, S.J. Hearne, L.B. Freund. *J. Appl. Phys.*, **111**, 083520 (2012). DOI: 10.1063/1.4704683
- [37] M.E. Day, M. Delfino, J.A. Fair, W. Tsai. *Thin Solid Films*, **254**, 285 (1995). DOI: 10.1016/0040-6090(94)06259-N
- [38] Р.В. Селюков, М.О. Изюмов, В.В. Наумов. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, **8**, 26 (2020). DOI: 10.31857/S1028096020080142 [R.V. Selyukov, M.O. Izyumov, V.V. Naumov. *J. Surf. Investig.*, **14**(4), 777 (2020). DOI: 10.1134/S1027451020040321]
- [39] F.C. Zumsteg, F.J. Cadieu, S. Marcelja, R.D. Parks. *Phys. Rev. Lett.*, **25**, 1204 (1970). DOI: 10.1103/PhysRevLett.25.1204
- [40] R.A. Stager, H.G. Drickamer. *Phys. Rev.*, **133**, A830 (1964). DOI: 10.1103/PhysRev.133.A830