

УДК 539.211:539.1.06

О. Г. Бобрович¹, И. С. Ташлыков²¹Белорусский государственный технологический университет²Белорусский государственный педагогический университет имени Максима Танка**ФОРМИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЯ НА КРЕМНИИ НАНЕСЕНИЕМ Cr
В УСЛОВИЯХ ИОННОГО АССИСТИРОВАНИЯ**

В представленной работе мы исследовали состав и распределение элементов в покрытии, нанесенном на пластины (100) Si в условиях ионного ассиствирования при комнатной температуре, а также химические связи элементов в поверхностном слое кристаллов кремния при нанесении Cr-покрытия. Элементный состав покрытия и распределение элементов по глубине изучали с применением резерфордовского обратного рассеяния ионов гелия и вторичной ионной масс-спектрометрии. Установлено, что покрытие однородно по составу по всей толщине. В состав покрытий на кремнии входят атомы осаждаемого металла Cr, технологических примесей C, O и Al, а также Si в результате встречной диффузии из подложки в покрытие. Рост ускоряющего напряжения для ассиствирющих ионов Cr⁺ от 5 до 10 кВ приводит к увеличению толщины покрытия при одинаковом времени модифицирования образцов кремния. Рассчитанная средняя скорость осаждения покрытия при времени модифицирования 1 ч составляла 2,3–2,8 нм/мин и уменьшалась до значений 0,9–1,0 нм/мин при времени модифицирования 6 ч. В поверхностном слое покрытия присутствуют оксиды CrO и SiO, карбиды CrC и SiC, углеводороды CH, молекулы C₂ и соединения CrH, CrH₂, а также атомы Cr, Si, C, O, Al.

Ключевые слова: Cr-покрытия, кремний, элементный состав, химические связи элементов в покрытии.

O. G. Bobrovich¹, I. S. Tashlykov²¹Belarusian State Technological University²Maxim Tank Belarusian State Pedagogical University**THE FORMATION OF COAT ON SILICON AT DEPOSITION OF Cr
IN CONDITIONS OF ION ASSISTING**

In the present study we investigated the composition and distribution of elements in the coating deposited on the plate (100) Si in conditions of ion assisting at room temperature, as well as chemical bonds of elements in the surface layer of silicon crystals at deposition of the Cr-coating. The elemental composition of the coating and distribution of elements in depth to explore, using Rutherford backscattering of helium ions and secondary ion mass spectrometry. It is found that the coating is uniform in composition throughout its thickness. The composition of coatings on silicon atoms are included in the deposited metal Cr, technological impurities C, O, Al, and Si as a result of counter-diffusion from the substrate into the coating. Increasing the accelerating voltage for assisting Cr⁺ ions from 5 to 10 kV results to an increase in the thickness of the coating at the same time modifying the silicon samples. The calculated average deposition rate of the coating at the time of modification 1 h was 2.3–2.8 nm/min and decreases to 0.9–1.0 nm/min at 6 h time modification. The surface layer of the coating contain carbide CrC, SiC, oxides CrO, SiO, CH hydrocarbons, C₂ molecules, CrH and CrH₂ compounds, as well as Cr, Si, C, O Al atoms.

Key words: Cr-coatings, silicon, elemental composition, chemical bonds of elements in the surface.

Введение. Нанесение металлических покрытий в условиях ионного ассиствирования проводили с использованием вакуумного резонансного плазменно-дугового ионного источника. Этот тип ионного источника с электродами, изготовленными из материала наносимого покрытия, позволяет одновременно получать регулируемые потоки ионов металла J_i и нейтральных атомов J_A осаждаемого металла.

В данной работе для создания покрытий применялся процесс нанесения Cr-покрытия на

поверхность кремния в условиях ассиствирования ускоренными ионами Cr⁺ при ускоряющем напряжении 5 и 10 кВ. Время модифицирования кремния ионами Cr⁺ составляло 1, 3, 6 ч, что позволяло получить различные ионные потоки при нанесении Cr-покрытий. Вакуум в процессе осаждения покрытий в рабочей камере достигал $\sim 10^{-2}$ Па. Отношение плотности ионного потока к плотности нейтрального потока J_i / J_A составляло 0,02–0,03, что соответствовало росту покрытия на кремнии [1, 2].

Для элементного анализа формируемых структур покрытие – подложка распределения элементов по глубине применялись методы резерфордовского обратного рассеяния (РОР) ионов гелия с энергией $E_0 = 2$ МэВ, геометрией рассеяния $\theta_1 = 0^\circ$, $\theta_2 = 12^\circ$, $\theta = 168^\circ$, компьютерного моделирования спектров РОР по программе RUMP [3] и вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС). Энергетическое разрешение детектора в методе РОР составляло 25 кэВ, а глубинное разрешение в кремнии – 22 нм. Энергия первичных ионов Ag^+ в методе ВИМС для послыонного распыления мишени и анализа состава твердого тела по глубине была 4 кэВ.

Основная часть. Экспериментальные спектры РОР ионов гелия от кремниевых образцов, обработанных ионами Cr^+ с одновременным осаждением покрытий Cr, показаны на рис. 1.

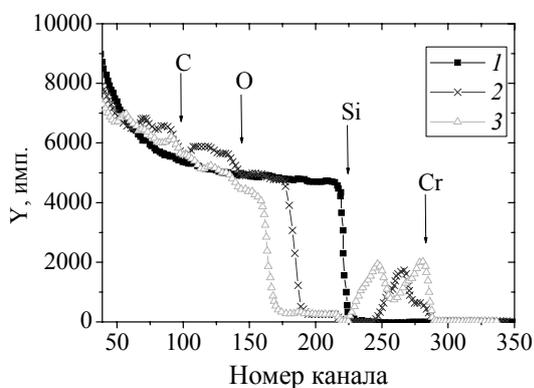
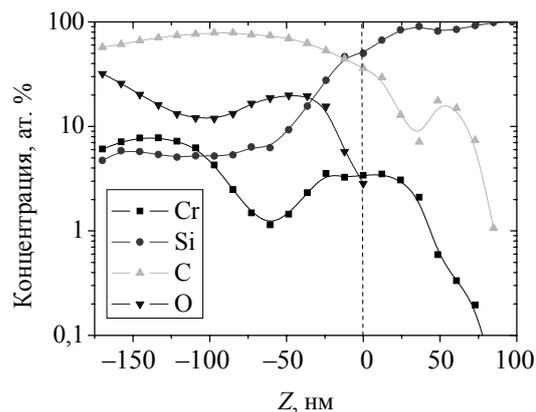


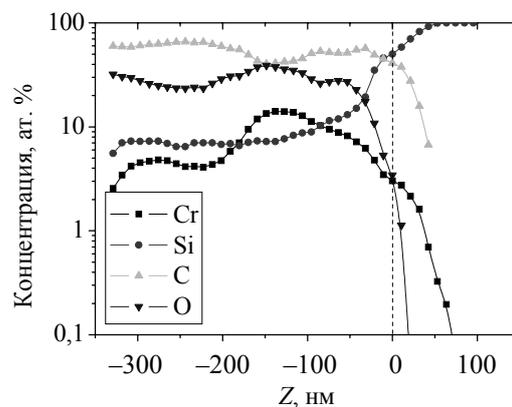
Рис. 1. Энергетические спектры обратного рассеяния ионов гелия с $E_0 = 2$ МэВ от структур Cr – Si, модифицированных ионно-ассистируемым нанесением Cr-покрытий при ускоряющем напряжении 10 кВ и времени модифицирования: 2 – 3 ч; 3 – 6 ч. 1 – исходный образец кремния

Вертикальными стрелками отмечены номера каналов, которые связаны с энергиями рассеяния ионов гелия на атомах соответствующих элементов, локализованных на поверхности образцов. В числе элементов, находящихся в поверхностном слое исследуемых материалов, на спектрах идентифицируются хром, а также C, O, Si. Сдвиг сигнала от кремния в область меньших номеров каналов на спектрах 2 и 3 РОР, приведенных на рис. 1, свидетельствует о том, что на поверхности кристалла кремния образуется покрытие. Аналогичные закономерности по элементному составу и росту покрытий на кремнии наблюдались на спектрах РОР от образцов Si, модифицированных ионами Cr^+ при ускоряющем напряжении 5 кВ и времени модифицирования 1, 3, 6 ч.

Концентрационные глубинные профили элементов в структурах покрытие – Si, полученные компьютерным моделированием спектров РОР ионов гелия, представлены на рис. 2.



а



б

Рис. 2. Распределение элементов в структуре Cr – Si после ионно-ассистируемого нанесения Cr на кремний при ускоряющем напряжении: а – 5 кВ; б – 10 кВ.

Время модифицирования – 3 ч

Пунктирной линией выставлена поверхность исходной подложки кристалла кремния, которая является границей между покрытием и подложкой, используя специально разработанную методику введения ксенонового маркера [4]. На концентрационных профилях идентифицируемых элементов в структурах покрытие – Si (рис. 2) обнаруживается эффект глубинного проникновения хрома в кремний. Средний проективный пробег однозарядных ионов хрома в кремнии R_p с учетом продольного разброса пробегов ΔR_p по программе TRIM дает значения $R_p \pm \Delta R_p = (8,4 \pm 3,8)$ нм (для $U = 5$ кВ) и $R_p \pm \Delta R_p = (13,4 \pm 5,6)$ нм (для $U = 10$ кВ). Используемый ионный источник работает без электромагнитной сепарации, и поэтому при расчете ионного потока нужно учитывать, что зарядовый спектр ионного пучка, эмитируемого источником, характеризуется наличием ионов с разным зарядом [5]. Расчет среднего проективного пробега для двух- и трехзарядных ионов хрома в кремний показывает, что глубина проникновения хрома в кремний выше проективного пробега ионов.

Наряду с хромом, анализ энергетических спектров ионов гелия от модифицированных методом ионно-ассистируемого нанесения образцов кремния в созданных структурах выявил высокие концентрации кислорода и углерода (таблица).

Слоевые концентрации элементов, рассчитанные по спектрам РОР от образцов (100) Si, модифицированных в различных условиях

Подложка	Режим обработки	U, кВ	t, ч	Слоевые концентрации (Nt), 10 ¹⁷ ат./см ²		
				Cr	C	O
(100) Si	Исходный образец Si	—	—	—	—	—
(100) Si	Ионно-ассистируемое нанесение Cr	5	1	0,2	6,1	1,4
		5	3	0,6	8,6	2,0
		5	6	2,6	12,8	7,5
		10	1	0,5	6,3	2,9
		10	3	2,0	15,3	7,4
		10	6	10,2	2,9	3,5

Анализ данных, представленных в таблице, свидетельствует о том, что относительные слоевые концентрации углерода (Nt)_C/(Nt)_{Cr} и кислорода (Nt)_O/(Nt)_{Cr} уменьшаются с увеличением времени модифицирования кремния.

Глубина проникновения хрома в кремний больше при ускоряющем напряжении 5 кВ, чем при ускоряющем напряжении 10 кВ. Это объясняется различием в значениях плотности энергии, выделенной (ПЭВ) в каскаде атомных столкновений при нанесении покрытия, которые составляли 0,42 эВ/атом для ускоряющего напряжения 5 кВ и 0,25 эВ/атом для 10 кВ. Аналогичная зависимость глубинного проникновения ионов от ПЭВ наблюдалась нами также ранее в выполненной работе [6].

Толщина покрытия с увеличением времени модифицирования, как и следовало ожидать, растет. При времени облучения 1 ч толщина покрытия составляет ~150 нм (U=5 кВ) и ~175 нм (U=10 кВ), увеличиваясь при 6 ч модифицирования до ~320 нм (U=5 кВ) и до ~400 нм (U=10 кВ). Как следует из сравнения концентрационных профилей, снижение ускоряющего напряжения для ассистирующих ионов Cr⁺ от 10 до 5 кВ приводит к уменьшению толщины покрытия при одинаковом времени модифицирования образцов кремния. Это связано с различной интенсивностью процессов распыления осаждаемого покрытия при различных энергиях ассистирующих ионов и активацией миграционных процессов в результате управляемого энерговыделения в каскаде атомных столкновений при нанесении покрытия

в условиях ассистирования ионами Cr⁺. Средняя скорость осаждения покрытия при времени модифицирования 1 ч составляла 2,3–2,8 нм/мин и уменьшалась до значений 0,9–1,0 нм/мин при времени модифицирования 6 ч.

Для уточнения данных моделирования спектров РОР при исследовании Cr/Si-структур использовали метод ВИМС, данные которого приведены на рис. 3. Следует отметить, что для построения концентрационных профилей с применением методов ВИМС и РОР использовались фрагменты одного образца.

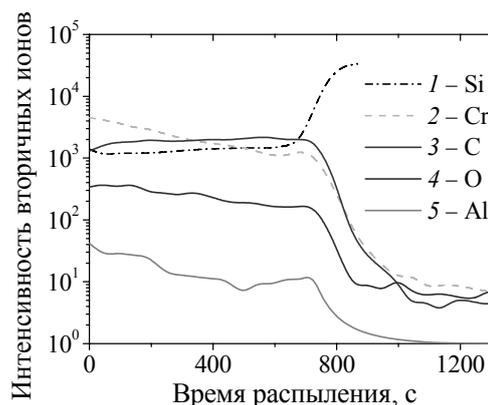


Рис. 3. Профили концентрации компонентов в Zr/Si-структуре, полученные с помощью метода ВИМС (время осаждения покрытия – 6 ч)

Результаты метода ВИМС так же, как и РОР, показывают, что содержание Cr постоянно по всему покрытию, увеличиваясь на ~10% вблизи границы раздела покрытие – подложка. Анализ результатов метода ВИМС также подтверждает высокое содержание C и O в покрытии. Используя коэффициенты относительной чувствительности, уровни элементов C и O на рис. 3 должны быть увеличены в 5 раз. Это позволяет говорить, что относительная концентрация C и O, полученная методом ВИМС, сравнима с данными, полученными на основе РОР.

На спектрах РОР наблюдается постоянный высокий уровень C и O по всему покрытию и содержание Si, почти равномерное по толщине покрытия с концентрацией ~4–5%, которая слегка падает у поверхности покрытия.

Данные метода РОР и ВИМС позволяют предположить о возможном соединении кислорода и углерода с цирконием в форме оксида и карбида (например, ZrO, ZrC). Также можно констатировать, что независимые методы анализа состава образцов позволяют получать данные, которые удовлетворительно подтверждают друг друга. Данные масс-спектрометрии вторичных ионов представлены на рис. 4.

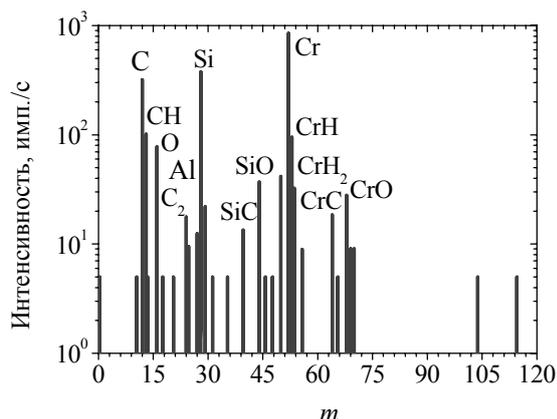


Рис. 4. Масс-спектр вторичных ионов, полученный от Zr/Si-структуры

Экспериментальный масс-спектр от Cr/Si-структуры показывает наличие в поверхностном слое покрытия оксидов CrO и SiO, карбидов CrC и SiC, углеводородов CH, молекул C₂ и соединений CrH, CrH₂, а также атомов Cr, Si, C, O, Al.

Наличие водорода и его распределение по глубине в покрытии определялось нами ранее в прямых экспериментах с применением резонансной (1,86 кэВ) ядерной реакции при взаимодействии ионов азота с водородом ¹H(¹⁵N,αγ)¹²C путем амселевского сканирования энергии ионов N⁺ в интервале 6,38–7,00 МэВ [7]. Анализ данных

масс-спектрометрии вторичных ионов обнаруживает содержание водорода, находящегося в связанном состоянии в поверхностном слое покрытия на кремнии, что подтверждает данные резонансной ядерной реакции.

Заключение. В результате выполненной работы с применением методов РОР и ВИМС установлено, что в состав покрытий на кремнии входят атомы осаждаемого металла Cr, технологических примесей C, O и Al, а также Si вследствие встречной диффузии из подложки в покрытие.

В поверхностном слое покрытия присутствуют оксиды CrO и SiO, карбиды CrC и SiC, углеводородные соединения CH, молекулы C₂ и соединения CrH, CrH₂. При росте ускоряющего напряжения для ассистирующих ионов Cr⁺ от 5 до 10 кВ толщина покрытий увеличивается при одинаковом времени модифицирования образцов кремния, что связано с различной интенсивностью процессов распыления осаждаемого покрытия при различных энергиях ассистирующих ионов. Рассчитанная средняя скорость осаждения покрытия при времени модифицирования 1 ч составляла 2,3–2,8 нм/мин и уменьшалась до значений 0,9–1,0 нм/мин при времени модифицирования 6 ч, что может быть обусловлено активацией миграционных процессов элементов покрытия в результате управляемого энергодележения в процессе его нанесения.

Литература

1. Carter G., Colligon J., Tashlykov I. S. A simple theory and experimental investigation of ion assisted deposition of cobalt on silicon // *J. of Advanced Materials*. 1999. Vol. 5, no. 1. P. 1–6.
2. Бобрович О. Г., Ташлыков И. С. Формирование на графите металлосодержащих покрытий в условиях ионного ассистирования // *Взаимодействие излучений с твердым телом: материалы 5-й Междунар. конф., Минск, 6–9 окт. 2003 г.* / Белорус. гос. ун-т. Минск, 2003. С. 326–328.
3. Doolittle L. R. A semiautomatic algorithm for Rutherford backscattering analysis // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* 1986. Vol. B15. P. 227–238.
4. Бобрович О. Г., Ташлыков И. С., Глухатаренко Т. И. Изучение границы раздела фаз в структуре Ti – Si с применением Хе маркера // *Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информатика*. 2005. Вып. XIII. С. 90–92.
5. Multiplespecies ion beams from titanium-hafnium alloy cathodes in vacuum are plasmas / J. Sasaki [et al.] // *J. Appl. Phys.* 1993. Vol. 73. P. 7184–7187.
6. On the efficiency of deposited energy density for ion beam mixing processes with ions implanted during and after thin metal film deposition / I. S. Tashlykov [et al.] // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* 1993. Vol. B80/81. P. 98–101.
7. Изучение ядерно-физическими методами металлосодержащих (Ti, Co)-покрытий, осажденных методом ионного ассистирования на кремний / О. Г. Бобрович [и др.] // *Физика и химия обработки материалов*. 2006. № 1. С. 54–58.

References

1. Carter G., Colligon J., Tashlykov I. S. A simple theory and experimental investigation of ion assisted deposition of cobalt on silicon. *J. of Advanced Materials*, 1999, vol. 5, no. 1, pp. 1–6.
2. Bobrovich O. G., Tashlykov I. S. [Formation of metalliferous coats on graphite by means of ion assisted deposition]. *Materialy 5-y mezhdunarodnoy konferentsii (Vzaimodeystviye izlucheniya s tverдыm телом)* [Materials of the 5-th International Conference (Interaction of Radiation with Solid)]. Minsk, 2003, pp. 326–328 (In Russian).

3. Doolittle L. R. A semiautomatic algorithm for Rutherford backscattering analysis. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.*, 1986, vol. B15, pp. 227–238.

4. Bobrovich O. G., Tashlykov I. S., Gluhatarenko T. I. The study of the phase boundary in the structure Ti – Si using marker Xe. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series VI, Physical-mathematical sciences and informatics, 2005, issue XIII, pp. 90–92 (In Russian).

5. Sasaki J., Sugiyama K., Yao X., Brown I. Multiplespecies ion beams from titanium-hafnium alloy cathodes in vacuum are plasmas. *J. Appl. Phys.*, 1993, vol. 73, pp. 7184–7187.

6. Tashlykov I. S., Belyi I. M., Bobrovich O. G., Kalbitzer S., Meyer O., Wolf G. K., Enders B. On the efficiency of deposited energy density for ion beam mixing processes with ions implanted during and after thin metal film deposition. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.*, 1993, vol. B80/81, pp. 98–101.

7. Bobrovich O. G., Tashlykov I. S., Tul'ev V. V., Barayshuk S. M. The study of nuclear-physical methods of metal (Ti, Co)-coating deposited by ion-assisting of on silicon. *Fizika i khimiya obrabotki materialov* [Physics and Chemistry of Materials Treatment], 2006, no. 1, pp. 54–58 (In Russian).

Информация об авторах

Бобрович Олег Георгиевич – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Сverdlova, 13а, Республика Беларусь). E-mail: olegbobrovich@belstu.by

Ташлыков Игорь Серафимович – доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры физики. Белорусский государственный педагогический университет имени Максима Танка (220050, г. Минск, ул. Советская, 18, Республика Беларусь). E-mail: tashl@bspu.unibel.by

Information about the authors

Bobrovich Oleg Georgievich – PhD (Physics and Mathematics), Assistant Professor, the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: olegbobrovich@belstu.by

Tashlykov Igor Serafimovich – DSc (Physics and Mathematics), Professor, Professor, the Department of Physics. Maxim Tank Belarusian State Pedagogical University (18, Sovetskaya str., 220050, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tashl@bspu.unibel.by

Поступила 07.03.2016