

УДК 539.1.06:539.23.234

В. В. Тульев, доцент (БГТУ); И. С. Ташлыков, профессор (БГПУ имени М. Танка);
С. М. Барайшук, ассистент (БГПУ имени М. Танка)

**ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ, СТРУКТУРА
И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ,
МОДИФИЦИРОВАННОЙ ИОННО-АССИСТИРУЕМЫМ
ОСАЖДЕНИЕМ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ Ti, Co, Zr И Mo**

На пластины кремния методом ионно-ассистируемого осаждения наносились металлсодержащие покрытия на основе Ti, Co, Zr и Mo. Методом резерфордовского обратного рассеяния в сочетании с компьютерным моделированием установлено, что на поверхности кремния формируются покрытия, содержащие атомы осажденного покрытия (Ti, Co, Zr и Mo), атомы технологических примесей (C, O, H), атомы из подложки (Si). Методом наноиндентирования обнаружено, что на поверхности кремния формируется покрытие с повышенной нанотвердостью, значение которой превышает в 3–10 раз нанотвердость поверхности исходного кремния, а модуль Юнга для покрытий уменьшается по сравнению с модулем Юнга поверхности исходного кремния. При увеличении глубины индентирования нанотвердость и модуль Юнга покрытий, осажденных на кремний, приближаются к нанотвердости и модулю Юнга поверхности немодифицированного кремния.

On plates of silicon a method of ionic-assisted deposition were superimposed metallic coats on the basis of Ti, Co, Zr and Mo. By a method of the Rutherford backscattering in a combination to computer modeling it is erected, that on a silicon surface (Ti, Co, Zr and Mo), atoms of technological impurities (C, O), atoms the coats containing atoms of the besieged coat are shaped of a substrate (Si). By a method nanoindenting it is erected, that on a silicon surface the coat with value nanohardness at 3–10 time above nanohardness surfaces of initial silicon is shaped, and the Ung module for coats decreases in comparison with the Ung module of a surface of initial silicon. At magnification of depth of a dimpling nanohardness and the Ung module of the coats besieged on silicon, comes nearer to nanohardness and Ung module of a surface of not modified silicon.

Введение. Методы ионно-лучевого модифицирования широко применяются для изменения поверхностных свойств материалов и изделий. В частности, их используют для модификации механических, электрохимических и других свойств поверхности металлов [1, 2]. При ионно-лучевом модифицировании материалов желаемый эффект изменения их свойств поверхности может быть достигнут в результате действия нескольких факторов. Например, за счет введения легирующих компонентов в состав приповерхностного слоя образца, в результате изменения структурного состояния поверхности, вследствие образования новых фаз и др. [1–4]. Целью данной работы являлось изучение элементного состава, структуры и физико-механических свойств систем покрытие/подложка, полученных ионно-ассистируемым осаждением покрытий на основе металлов (Ti, Co, Mo) на кремний.

Основная часть. Для осаждения покрытий на основе Ti, Co и Mo на кремний при ионном ассистировании в условиях самооблучения в качестве подложки использовали пластины кремния. Нанесение покрытий осуществлялось при ускоряющем потенциале 3 кВ. Время осаждения покрытий – 1 ч. Давление в мишенной камере, откачиваемое диффузионным паромасляным насосом, составляло 10^{-2} Па.

Для элементного анализа формируемых структур применяли метод резерфордовского обратного рассеяния (РОР) ионов гелия с $E_0 = 1,4$ МэВ и углом рассеяния $\theta = 168^\circ$, влета θ_1 и вылета θ_2 , равными 0 и 12° соответственно. Энергетическое разрешение анализирующей системы составляло 15 кэВ.

Измерение нанотвердости и модуля Юнга проводилось при помощи нанотвердомера Fisher H100. В процессе измерений снималась кривая нагружение-разгрузка, которая в дальнейшем обрабатывалась по методу Оливера – Фара [5]. В нашем эксперименте нагрузка на индентор изменялась в пределах 0,4–20,0 мН. Глубина проникновения индентора составляла 50–300 нм. Температура при испытаниях на нанотвердость была ~ 22 – 23°C . Общее время нагружения индентора составляло 14,5 с. Данные силы нагрузки и глубина проникновения индентора измерялись с интервалом 0,5 с. Для каждого образца было проведено 5 измерений в различных точках покрытия, после этого данные усреднялись.

Экспериментальные спектры РОР ионов гелия от исходного образца кремния и образца с покрытием на основе Mo, нанесенном при ионном ассистировании, представлены на рис. 1. Энергетический спектр РОР ионов гелия от поверхности исходного кремния показывает, что на поверхности кремния отсутствуют примеси

углерода и кислорода. На спектре POP ионов гелия от структуры Mo/Si имеется пик в области 370–400 каналов, свидетельствующий о том, что на поверхности образца присутствует тонкая пленка Mo. На спектре также наблюдается сдвиг сигнала от кремния в область меньших каналов, что подтверждает факт образования на поверхности модифицированного образца покрытия на основе Mo. Увеличение выхода рассеянных ионов гелия на спектре в области 70 и 140 каналов свидетельствует о присутствии в осажденном покрытии атомов C и O. Появление углерода и кислорода в покрытиях обусловлено наличием в мишенной камере достаточного количества атомов C и O, которые осаждаются в процессе формирования покрытия на кремнии и в процессе взаимодействия с атомами металла покрытия [1–3, 6].

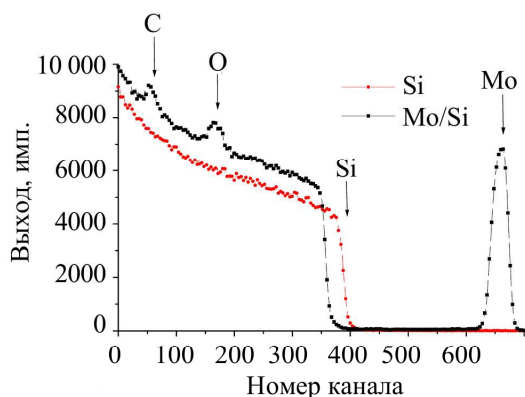


Рис. 1. Спектры POP ионов гелия от исходного и модифицированного ионно-ассистируемым нанесением Mo покрытия кремния

Отметим, что при анализе спектра POP от образца с покрытием на спектре в области 245–250 каналов обнаруживается формирование «ступеньки». Появление «ступеньки» отражает тот факт, что в состав покрытия входят атомы кремния, протиффундировавшие на поверхность из подложки [7].

Наличие «хвоста» сигнала от Mo на спектре POP от образца с покрытием (область 350–370 каналов) связано с проникновением атомов Mo в кремниевую подложку вследствие радиационно-стимулированной диффузии в процессе осаждения покрытия.

Экспериментальные спектры POP, полученные от структуры Mo/Si, моделировались с применением компьютерной программы RUMP [8]. Моделирование POP позволило получить данные о послойном композиционном составе приповерхностной области сформированной структуры толщиной ~210 нм (рис. 2). Толщина покрытия и глубина проникновения компонентов в глубь кремния отсчитывались от положе-

ния исходной поверхности подложки (ПИПП), которое в структуре Mo/Si установлено на основе предварительно введенного в подложку Хе-маркера по методике, изложенной в [7].

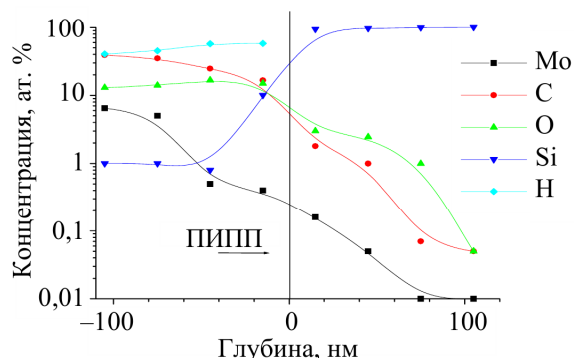


Рис. 2. Профили распределения компонентов по глубине в структуре Mo/Si

Моделирование спектров POP показало, что в состав покрытия входят атомы осаждаемого молибдена, атомы углерода, кислорода, кремния и водорода. Профиль распределения молибдена характеризуется концентрацией, снижающейся от 6 ат. % на поверхности до 0,3 ат. % в области межфазной границы системы (рис. 2). Следует отметить, что атомы Mo идентифицируются в кремнии на глубине, превышающей 100 нм, с концентрацией ~0,01 ат. %. Это свидетельствует об их радиационно-стимулированной диффузии вглубь в процессе нарастания покрытия под радиационным воздействием ассистирующих ионов, так как проективный пробег и страглинг пробега ионов Mo^+ в Si составляет 6,0 и 2,2 нм соответственно. Профиль атомов C качественно согласуется с пространственным распределением Mo в изучаемой системе, однако их концентрация в 5–8 раз выше в покрытии и приблизительно в 8–10 раз на глубине 100 нм в кремнии.

Кислород распределен в покрытии достаточно равномерно и его концентрация составляет ~15 ат. %. В подложке распределение кислорода качественно согласуется с распределением Mo, причем его концентрация значительно выше, чем концентрация Mo.

Появление в структуре Mo/Si водорода согласуется с результатами, приведенными в [9]. Концентрация водорода возрастает с 45 ат. % на поверхности покрытий до 60 ат. % вблизи межфазной границы. Установлено, что в кремнии водород не диффундирует, что согласуется с результатами статьи [10], в которой определено, что в имплантированном ионами водорода кремнии диффузные перераспределения водорода при температуре до 500°C в течение нескольких десятков часов обработки отсутствуют.

Появление в исследуемых покрытиях атомов кислорода, углерода и водорода обусловлено, как отмечалось выше, осаждением их на поверхность покрытия совместно с атомами молибдена из углеводородной фракции и кислорода остаточных газов в мишенной камере.

На рис. 3 приведена кривая нагрузки-разгрузки, полученная при изучении нанотвердости поверхности структуры Mo/Si. На кривых разгрузки наблюдается изгиб. Этот факт говорит о том, что при индентировании модифицированных образцов происходит аморфизация поверхности под воздействием индентора [11]. Такой же эффект наблюдался и для остальных исследуемых образцов.

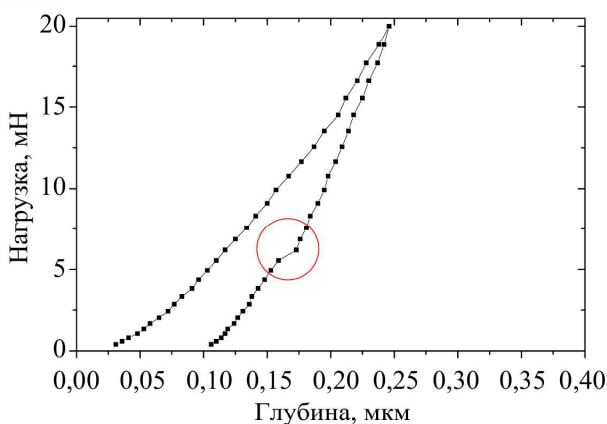


Рис. 3. Кривая нагрузки-разгрузки от образца кремния с покрытием на основе Mo

На основе методики [5] по экспериментальным данным были рассчитаны значения нанотвердости и модуля Юнга поверхности образцов. Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Интегральная нанотвердость (H) и модуль Юнга (\bar{E}_{eff}) структур покрытие/подложка

Структура	H , ГПа	\bar{E}_{eff} , ГПа
Исходный Si	$16,07 \pm 1,21$	$81,04 \pm 1,46$
Mo/Si	$16,73 \pm 2,16$	$53,15 \pm 1,02$
Zr/Si	$16,15 \pm 3,02$	$59,17 \pm 1,32$
Co/Si	$15,85 \pm 3,16$	$64,94 \pm 1,61$
Ti/Si	$16,87 \pm 2,24$	$46,6 \pm 1,59$

Анализ результатов показал, что интегральная нанотвердость покрытий на основе исследованных металлов сравнима с нанотвердостью поверхности исходного кремния. Усредненные значения нанотвердости этих покрытий лежат в одних пределах. При нанесении покрытий наблюдается уменьшение модуля Юнга у всех изучаемых систем покрытие/подложка на 20–

40%. Наименьший модуль Юнга получен на образцах с титановыми покрытиями.

Также же были проведены измерения нанотвердости и модуля Юнга непосредственно покрытий по известным методикам [5, 11]. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Нанотвердость (H) и модуль Юнга (\bar{E}_{eff}) металлопокрытий, нанесенных на кремний методом ионно-ассистированного осаждения

Покрытие	H , ГПа	\bar{E}_{eff} , ГПа
Исходный Si	$16,83 \pm 2,54$	$81,02 \pm 1,57$
Mo	$73,93 \pm 7,30$	$18,31 \pm 3,70$
Zr	$75,58 \pm 8,91$	$18,85 \pm 3,32$
Co	$149,55 \pm 5,51$	$21,34 \pm 2,67$
Ti	$69,34 \pm 2,61$	$16,41 \pm 2,68$

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод о том, что на поверхности кремния формируется покрытие толщиной ~50 нм (для рассмотренных покрытий) с более высокой твердостью, чем твердость исходного кремния. Кроме этого, были определены нанотвердость и модуль Юнга на глубинах 100, 150, 200, 250 и 300 нм сформированных структур. По этим данным были построены графики зависимости нанотвердости поверхности структур Me/Si от глубины индентирования (рис. 4).

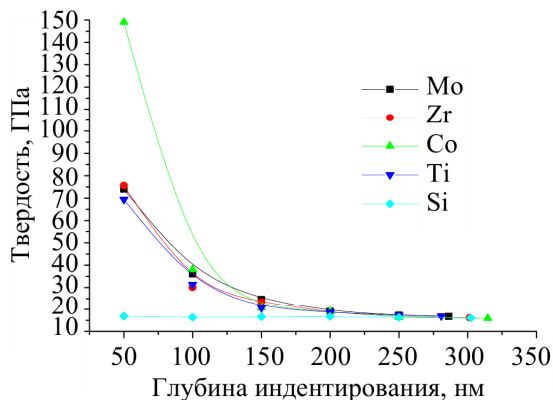


Рис. 4. Графики зависимости нанотвердости поверхности Si до и после осаждения покрытий

Из графиков видно, что при глубине ~50 нм нанотвердость покрытий на основе Co превышает нанотвердость исходного кремния в 10 раз. Для покрытий на основе Ti, Zr и Mo нанотвердость на этой же глубине больше нанотвердости исходного кремния в ~5 раз. На глубине ~100 нм твердость покрытий на основе Co превышает нанотвердость исходного кремния в 5 раз, нанотвердость покрытий на основе Ti, Zr и Mo – в 3 раза. При дальнейшем увеличении глубины покрытия нанотвердость модифицированной

поверхности приближается к нанотвердости немодифицированного кремния.

Причиной увеличения нанотвердости покрытий является формирование в покрытиях при ионно-ассистированном осаждении преципитатов осаждаемых металлов, частиц оксидных и карбидных фаз, структурных радиационных дефектов [1, 3, 7].

Необходимо также отметить тот факт, что нанотвердость полученных металлопокрытий имеет разброс ~10–50% для различных систем (табл. 3).

Таблица 3

Максимальная и минимальная нанотвердость металлопокрытий, измеренная в разных точках одного образца

Структура	H_{\min} , ГПа	H_{\max} , ГПа
Исходный Si	16,34	17,60
Mo/Si	65,03	84,79
Zr/Si	63,75	83,99
Co/Si	105,71	258,28
Ti/Si	56,80	84,94

Обсуждая установленный факт разброса нанотвердости в разных точках покрытий, можно предположить, что покрытие имеет по поверхности неоднородную с точки зрения механических свойств структуру.

На рис. 5 представлены графики зависимости модуля Юнга поверхности сформированных структур от глубины индентирования. Анализ данных показал, что сформированные покрытия обладают в 2,5–5 раз меньшей упругостью, чем немодифицированный кремний. При увеличении глубины индентирования модуль Юнга покрытия приближается к значению модуля Юнга немодифицированного кремния. Увеличение твердости приповерхностных слоев при осаждении покрытия приводит, по нашему мнению, к снижению упругости покрытия, а следовательно, к уменьшению модуля Юнга.

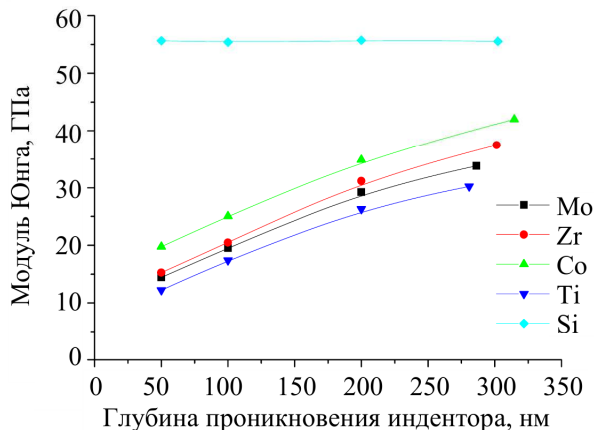


Рис. 5. Графики зависимости модуля Юнга поверхности Si до и после осаждения покрытий

Заключение. Исследование покрытий на основе Ti, Co, Mo, нанесенных на кремний ионно-ассистированным осаждением в условиях самооблучения, которое проведено с применением метода резерфордовского обратного рассеяния ионов гелия в сочетании с компьютерным моделированием, показало, что сформированные покрытия содержат атомы осаждаемого металла (Ti, Co, Mo), атомы технологических примесей (H, C, O) и атомы Si из подложки. Источником H, C, O в покрытиях является вакуум в мишенной камере и летучая фракция углеводорода вакуумного масла диффузионного паромасляного насоса.

Исследования физико-механических свойств образцов показали, что на поверхности кремния формируется покрытие с повышенной нанотвердостью, значение которой превышает в 3–10 раз нанотвердость поверхности исходного кремния. Модуль Юнга для покрытий уменьшается по сравнению с модулем Юнга поверхности исходного кремния. При увеличении глубины индентирования нанотвердость и модуль Юнга покрытий, осажденных на кремний, приближаются к нанотвердости и модулю Юнга поверхности немодифицированного кремния. Причиной увеличения нанотвердости покрытий является формирование в покрытиях при ионно-ассистированном осаждении преципитатов осаждаемых металлов, частиц оксидных и карбидных фаз и структурных радиационных дефектов.

Литература

1. Тульев, В. В. Микротвердость структур покрытие – сталь, сформированных ионно-ассистированным осаждением / В. В. Тульев, И. С. Ташлыков, П. В. Уляшко // Взаимодействие излучения с твердым телом: материалы 6-й Междунар. конф., Минск, 28–30 сент. 2005 г. / Белорус. гос. ун-т. – Минск, 2005. – С. 270–272.
2. Тульев, В. В. Коррозионно-электрохимические свойства покрытий, полученных на сталях ионно-ассистированным осаждением Ti и Ti + Si в условиях саморадиации / В. В. Тульев, В. В. Поплавский, И. С. Ташлыков // Взаимодействие излучения с твердым телом: материалы 4-й Междунар. конф., Минск, 3–5 окт. 2001 г. / Белорус. гос. ун-т. – Минск, 2001. – С. 312–314.
3. Структурно-фазовые изменения в алюминии при последовательной имплантации ионов углерода и азота / В. В. Углов [и др.] // Физика, химия обработки материалов. – 2000. – № 2. – С. 12–16.
4. Механизм упрочнения стареющего сплава на основе алюминия при высокоэнергетической имплантации / В. М. Анищик [и др.] //

Физика, химия обработки материалов. – 2001. – № 5. – С. 37–39.

5. Oliver, W. C. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / W. C. Oliver, G. M. Pharr // Mater. Res. – 1992. – Vol. 7, № 6. – P. 1564–1583.

6. Ohira, S. Formation of AlN by nitrogen molecule ion implantation / S. Ohira, M. Iwaki // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. – 1987. – Vol. B19-20. – P. 162–166.

7. Изучение металлсодержащих (Ti, Co) покрытий, осажденных на кремний при ионном ассистировании, ядерно-физическими методами / В. В. Тульев [и др.] // Физика, химия обработки материалов. – 2006. – № 1. – С. 54–58.

8. Doolittle, L. R. A semiautomatic algorithm for rutherford backscattering analysis / L. R. Do-

olittle // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. – 1986. – Vol. B15. – P. 227–234.

9. Обнаружение примеси водорода в кремниевых детекторах излучения / Л. Ф. Макаренко [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2003. – Т. 37. – Вып. 5. – С. 629–633.

10. Покатило, Ю. М. Формирование доноров в кремнии, имплантированном ионами водорода / Ю. М. Покатило, А. Н. Петух, В. В. Литвинов // Письма в журнал технической физики. – 2004. – Т. 30. – Вып. 22. – С. 70–75.

11. Головин, Ю. И. Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикроробьемах, тонких приповерхностных слоях и пленках / Ю. И. Головин // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50. – Вып. 12. – С. 2113–2142.

Поступила в редакцию 31.03.2010