

УДК 539.211:539.1.06

О. Г. Бобрович

Белорусский государственный технологический университет

**КОМПОЗИЦИОННЫЙ СОСТАВ ЦИРКОНИЕВОГО ПОКРЫТИЯ,
ОСАЖДЕННОГО НА КРЕМНИЙ
В УСЛОВИЯХ ИОННОГО АССИСТИРОВАНИЯ**

В представленной работе мы исследовали состав и распределение элементов в покрытии, нанесенном на пластины (100) Si в условиях ионного ассистирования при комнатной температуре, а также химические связи элементов в поверхностном слое кристаллов кремния при нанесении Zr-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 Zr, технологических примесей C, O и Al, а также Si в результате встречной диффузии из подложки в покрытие. Рост ускоряющего напряжения для ассистирующих ионов Zr^+ от 5 до 10 кВ приводит к уменьшению толщины покрытия при одинаковом времени модифицирования образцов кремния. Рассчитанная средняя скорость осаждения покрытия составляла 0,3–0,5 нм/мин. В поверхностном слое покрытия присутствуют оксиды ZrO и SiO, карбиды ZrC и SiC, углеводороды CH, молекулы C_2 , а также атомы Zr, Si, C, O, Al.

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

O. G. Bobrovich

Belarusian State Technological University

**COMPOSITION OF ZIRCONIUM COATING PRECIPITATED ON SILICON
IN THE CONDITIONS OF IONIC 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 Zr-coating. We studied the elemental composition of the coating and distribution of elements in depth, 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 includes the deposited metal Zr, technological impurities C, O, Al, and Si as a result of counter-diffusion from the substrate into the coating. An increase of the accelerating voltage for assisting Zr^+ ions from 5 to 10 kV results in a decrease in the thickness of the coating at the same time modifying the silicon samples. The calculated average deposition rate of the coating was 0.3–0.5 nm/min. The surface layer of the coating contain carbide ZrC, SiC, oxides ZrO, SiO, CH hydrocarbons, C_2 molecules, as well as Zr, Si, C, O, Al atoms.

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

Введение. Ионно-лучевые технологии являются одними из наиболее перспективных методов модифицирования свойств поверхности материалов [1]. В процессе модифицирования различных материалов в их поверхностных слоях происходят сложные физико-химические процессы, которые могут существенно изменить структуру и свойства поверхности материала. В частности, можно увеличить ее нанотвердость и микротвердость, износостойкость к механическому истиранию [2, 3], улучшить адгезионные способности поверхности модифицированных материалов. Изучение таких процессов, протекающих на поверхности кремния,

модифицируемого осаждением металлических покрытий в условиях ионного ассистирования, вызвано необходимостью определения оптимальных условий для получения покрытий с заданными свойствами, которые могут использоваться в качестве проводящих, изолирующих и т. п. В настоящей работе исследуются закономерности процессов взаимопроникновения и распределения элементов подложки и покрытия при осаждении тонких Zr-пленок в условиях ассистирования ионами Zr^+ при ускоряющем напряжении 5 и 10 кВ. Рост покрытия сопровождается формированием переходного перемешанного слоя в области межфазной границы

покрытие – подложка, толщиной которого можно управлять, формируя адгезионно-устойчивые покрытия, что обеспечивает увеличение срока эксплуатации изделий с покрытиями. Нанесение металлических покрытий в условиях ионного ассистирования проводили с использованием вакуумного резонансного плазменного 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. Время модифицирования кремния ионами Zr^+ составляло 1, 3, 6 и 12 ч, что позволяло получить различные ионные потоки при осаждении Zr -покрытий. Вакуум в процессе осаждения покрытий в рабочей камере достигал $\sim 10^{-2}$ Па. Плотность ионного тока при модифицировании менялась в пределах $\sim 2,5\text{--}5,0$ мкА/см². Отношение плотности ионного потока к плотности нейтрального потока J_i / J_A составляло 0,02, что соответствовало росту покрытия на кремнии [4].

Для элементного анализа формируемых структур покрытия – подложка и 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 [5] и вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС). Энергетическое разрешение детектора в методе РОР составляло 25 кэВ. Энергия первичных ионов Ag^+ в методе ВИМС для послойного распыления мишени и анализа состава твердого тела по глубине была 4 кэВ.

Основная часть. На рис. 1 представлены экспериментальные спектры РОР ионов гелия от кремниевых образцов, модифицированных осаждением Zr -покрытий в условиях одновременного ассистирования ионами Zr^+ при ускоряющем напряжении 10 кВ. Вертикальными стрелками (рис. 1) 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 цирконий, а также С, О, Si. Сдвиг сигнала от кремния в область меньших номеров каналов на спектрах 1, 2 и 3 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 Zr^+ при ускоряющем напряжении 5 кВ и времени модифицирования 1, 3, 6 и 12 ч.

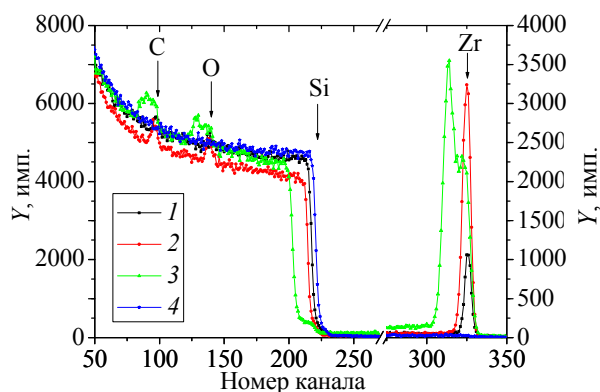


Рис. 1. Спектры РОР ионов гелия с $E_0 = 2$ МэВ от кристаллов (100) Si, модифицированных ионно-ассистированным осаждением Zr -покрытий при ускоряющем напряжении 10 кВ и времени осаждения: 1 – 1 ч; 2 – 3 ч; 3 – 6 ч; 4 – 0 ч (исходный образец кремния)

Наряду с цирконием количественный анализ спектров РОР ионов гелия от модифицированных методом ионно-ассистированного осаждения образцов кремния выявил высокие концентрации кислорода и углерода (таблица).

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

Режим обработки (100) Si		Толщина покрытия, нм	Слоевые концентрации (Nt), 10^{17} ат./см ²		
U , кВ	t , ч		C	O	Zr
5	1	~20	6,9	3,4	0,6
5	3	~50	16,8	8,7	2,5
5	6	~240	66,2	41,6	7,6
5	12	~390	89,0	55,1	12,0
10	1	~15	10,0	3,7	0,5
10	3	~35	22,2	8,8	2,0
10	6	~180	76,5	41,0	6,5

Анализ данных, представленных в таблице, свидетельствует о том, что относительные слоевые концентрации углерода $(Nt)_C / (Nt)_{Zr}$ и кислорода $(Nt)_O / (Nt)_{Zr}$ уменьшаются с увеличением времени модифицирования кремния. Из представленных данных также следует, что с увеличением времени модифицирования увеличивается слоевое содержание кислорода, но остается меньше слоевых концентраций углерода при аналогичных условиях осаждения покрытия. Отношение слоевых концентраций углерода и кислорода $(Nt)_C / (Nt)_O$ уменьшается от 2,0 до 1,6 при ускоряющем напряжении 5 кВ и от 2,7 до 1,9 при ускоряющем напряжении 10 кВ с увеличением времени модифицирования образцов кремния.

Концентрационные глубинные профили элементов в структурах Zr-покрытие – Si, полученные компьютерным моделированием спектров РОР ионов гелия, представлены на рис. 2. Толщина покрытия с увеличением времени модифицирования, как и следовало ожидать, растет (таблица). Средняя скорость осаждения покрытия при этом составляет 0,3–0,5 нм/мин.

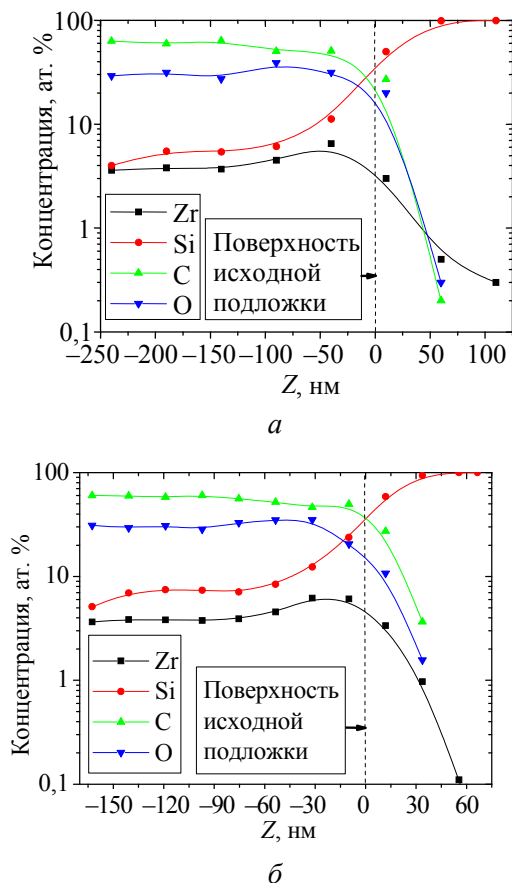


Рис. 2. Распределение элементов в структуре Zr – Si после ионно-ассистируемого нанесения Zr на кремний при ускоряющем напряжении: а – 5 кВ; б – 10 кВ. Время модифицирования – 6 ч

Пунктирной линией выставлена поверхность исходной подложки кристалла кремния, которая является границей между покрытием и подложкой. Для этого использовалась специально разработанная методика введения ксенонового маркера [6]. На концентрационных профилях идентифицируемых элементов в структурах покрытие – Si (рис. 2) обнаруживается эффект глубинного проникновения циркония в кремний. Средний проективный пробег однозарядных ионов циркония в кремнии R_p с учетом продольного разброса пробогов ΔR_p по программе TRIM дает значения $R_p \pm \Delta R_p = (12,9 \pm 4,3)$ нм (для $U = 5$ кВ) и $R_p \pm \Delta R_p = (20,0 \pm 6,5)$ нм (для $U = 10$ кВ). Используемый ион-

ный 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 [7]. Расчет среднего проективного пробега для двух- и трехзарядных ионов циркония в кремнии показывает, что глубина проникновения циркония в кремний выше проективного пробега ионов. Распределение циркония составляет 4–5 ат. % по всей толщине покрытия с увеличением до 6 ат. % к границе раздела фаз. Для уточнения данных моделирования спектров РОР при исследовании структур Zr – Si использовали метод ВИМС, значения которого приведены на рис. 3.

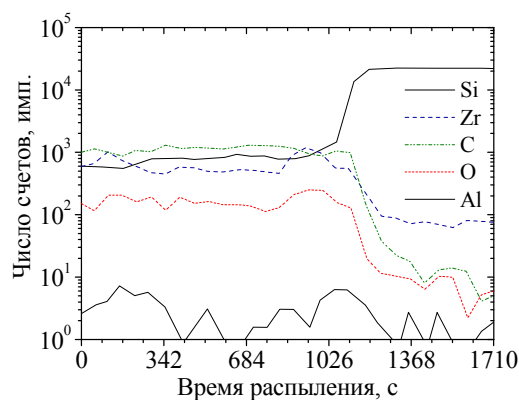


Рис. 3. Профили концентрации компонентов в структуре Zr – Si, полученные с помощью метода ВИМС. Время модифицирования – 6 ч

Результаты анализа концентрационных профилей, полученных методом ВИМС, показывают, что содержание Zr постоянно по всему покрытию, увеличиваясь вблизи границы раздела покрытие – подложка. Также подтверждается высокое содержание С и О в покрытии. Используя коэффициенты относительной чувствительности, уровни элементов С и О на рис. 3 должны быть увеличены в 5 раз. Это позволяет говорить, что относительная концентрация С и О, определенная методом ВИМС, сравнима с данными для этих элементов, полученными на основе метода РОР. Нужно отметить, что для построения концентрационных профилей на рис. 2, б и 3 структура покрытие – подложка с применением методов РОР и ВИМС использовались фрагменты одного образца. Следы Al в покрытии, вероятно, являются результатом распыления изоляторов ионного источника, содержащего оксиды алюминия, в которых крепятся электроды. Данные метода РОР, а также дополнительные сведения о массовых фракциях при распылении поверхности во время послойного анализа состава покрытия

методом ВИМС позволяют предположить о возможной комбинации кислорода с цирконием в форме оксида (например, ZrO и ZrO_2) и карбида (например, ZrC).

Данные масс-спектрометрии вторичных ионов представлены на рис. 4.

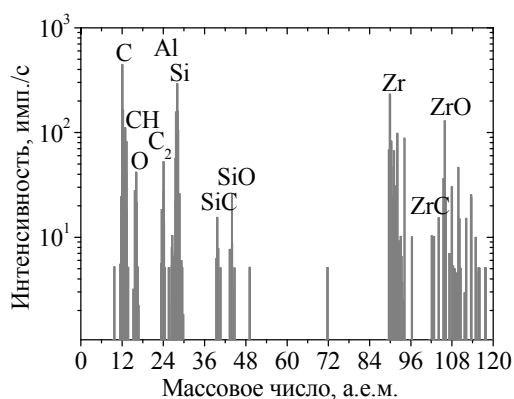


Рис. 4. Масс-спектр вторичных ионов, полученный от структуры Zr – Si

Экспериментальный масс-спектр в структуре Zr – Si показывает наличие в поверхностном слое покрытия оксидов ZrO и SiO , карбидов ZrC и SiC , углеводородов CH и молекул C_2 , а также атомов Zr, Si, C, O, Al. 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 при взаимодействии ионов азота с водородом ${}^1H({}^{15}N, \alpha\gamma){}^{12}C$ путем амселевского сканирования энергии ионов N^+ в интервале 6,38–7,00 МэВ, полученные нами ранее [8], в которых показано, что пленки, осажденные при испарении металлов, могут содержать значительные концентрации атомов водорода.

Заключение. В результате проведения исследований с применением набора независимых

методов POP и ВИМС элементного состава конструкции покрытия – подложка установлено, что в состав покрытий, осаждаемых на кремниевую подложку, входят кроме металла Zr, C и O из атмосферы остаточного вакуума в мишенной камере, а также Si, как результат встречной диффузии атомов матрицы в покрытие. Анализ распределения элементов по глубине свидетельствует о достаточно равномерном содержании по толщине покрытий Zr, C и O, относительная концентрация которых снижается в области межфазной границы раздела покрытие – подложка. При этом данные методов POP, ВИМС показывают, что концентрация Si уменьшается от межфазной границы к поверхности не по экспоненциальному закону, а сохраняется по толщине покрытия на уровне 4–5 ат. %. Можно констатировать, что независимые методы ядерно-физического анализа состава образцов позволяют получать данные, которые удовлетворительно подтверждают друг друга. При уменьшении ускоряющего напряжения для ассистирующих ионов Zr^+ от 10 до 5 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 Zr покрытий в условиях ионного ассистирования Zr^+ составляла 0,3–0,5 нм/мин. Установлено, что при достижении толщины покрытия ~100 нм процесс его осаждения стабилизируется и атомные концентрации элементов покрытия (Zr, C, O, Si) по всей толщине не изменяются, увеличиваясь (для Si) и уменьшаясь (для Zr, C, O) к границе раздела фаз покрытие – подложка. В поверхностном слое покрытия присутствуют оксиды ZrO и SiO , карбиды ZrC и SiC , углеводородные соединения CH , молекулы C_2 , а также атомы Zr, Si, C, O, Al.

Литература

1. Комаров Ф. Ф., Комаров А. Ф. Физические процессы при ионной имплантации в твердые тела Минск: Технопринт, 2001. 392 с.
2. Углов В. В., Черенда Н. Н., Кулешов А. К. Трибологические свойства углеродных покрытий, осажженных на алюминий // Взаимодействие излучения с твердым телом: материалы III Междунар. науч. конф., Минск, 6–8 окт. 1999 г.: в 2 ч. / Белорус. гос. ун-т. Минск, 1999. Ч. 2. С. 270–272.
3. Бобрович О. Г., Ташлыков И. С., Тульев В. В. Микротвердость поверхности сталей марок 40X, 45 и СТ3, модифицированной осаждением тонких покрытий в условиях ассистирования ионами титана и кремния // Труды БГТУ. 2012. № 6 (153): Физ.-мат. науки и информатика. С. 78–81.
4. 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.
5. Doolittle L. R. A semiautomatic algorithm for Rutherford backscattering analysis // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. 1986. Vol. B15. P. 227–238.
6. Композиционный состав и повреждение поверхности кремния ионно-ассистированным нанесением тонких пленок / И. С. Ташлыков [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2009. № 5. С. 92–95.

7. 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.

8. 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. Komarov F. F., Komarov A. F. Fizicheskie protsessy pri ionnoy implantatsii v tverdom tele [Physical processes during ion implantation in solids]. Minsk, Tekhnoprint Publ., 2001. 392 p.

2. Uglov V. V., Cherenda N. N., Kuleshov A. K. Tribological properties of carbon coatings deposited on aluminum. *Materialy III mezhdunarodnoy nauchnoy konferentsii "Vzaimodeystvie izlucheniya s tverdyim telom"*: v 2 chastyach [Materials of III International Scientific Conference "Interaction of radiation with solids": in 2 parts]. Minsk, 1999, part 2, pp. 270–272 (In Russian).

3. Bobrovich O. G., Tashlykov I. S., Tul'ev V. V. Microhardness of the surfaces of steels 40X, 45 and ST3 modified by deposition of thin coatings under the conditions of titanium and silicon ions. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2012, no. 6: Physics and Mathematics. Informatics, pp. 78–81 (In Russian).

4. 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.

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

6. Tashlykov I. S., Bobrovich O. G., Barayshuk S. M., Mikhalkovich O. M., Antonovich I. P. Composition and damage of silicon surface at ion assisted deposition of thin films. *Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i neytronnye issledovaniya* [Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques], 2009, no. 5, pp. 92–95 (In Russian).

7. Sasaki J., Suglyama K., Xiang Y., Brown I. Multiplespecies ion beams from titanium-hafnium alloy cathodes in vacuum are plasmas. *J. Appl. Phys.*, 1993, vol. 73, pp. 7184–7187.

8. 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 material processing], 2006, no. 1, pp. 54–58 (In Russian).

Информация об авторе

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

Information about the author

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

Поступила 15.05.2018