

УДК 539.1.06:539.23.234

В. В. Тульев

Белорусский государственный технологический университет

**ВЛИЯНИЕ ИОННО-АССИСТИРУЕМОГО ОСАЖДЕНИЯ
МЕТАЛЛОСодержащих ПОКРЫТИЙ НА СОДЕРЖАНИЕ ВОДОРОДА
В Cr/Si-, Ti/Si- И Zr/Si-СТРУКТУРАХ**

В данной работе обсуждаются экспериментальные результаты по изучению распределения водорода в приповерхностных слоях Cr/Si-, Ti/Si- и Zr/Si-структур, сформированных ионно-ассистируемым осаждением в вакууме. Этот метод заключается в осаждении покрытия на подложку при одновременном облучении формируемой структуры ускоренными ионами материала покрытия. Осаждение покрытий осуществлялось при ускоряющих напряжениях $U = 5–10$ кВ, плотности ионного тока $\sim 6–20$ мкА/см², время осаждения покрытий составляло 1–12 ч, что соответствовало интегральным потокам ассистирующих ионов $\sim (1–12) \cdot 10^{17}$ ион/см². В рабочей камере в процессе осаждения покрытий поддерживался вакуум при давлении $\sim 10^{-2}$ Па. Состав и распределение элементов по глубине в сформированных покрытиях изучались методом Резерфордского обратного рассеяния ионов гелия в сочетании с компьютерным моделированием RUMP, а распределение водорода по глубине – методом резонансных ядерных реакций.

Установлено, что при ионно-ассистируемом нанесении металлосодержащих (Cr, Ti и Zr) покрытий на кремний формируются поверхностные структуры толщиной $\sim 100–400$ нм в зависимости от времени осаждения. В состав покрытия входят атомы осаждаемого металла, атомы из подложки (Si), атомы технологических примесей кислорода, углерода и водорода. Сформированные покрытия содержат $\sim 1–20$ ат. % водорода в зависимости от параметров осаждения покрытий. Источником атомов примесей (H, C и O) в покрытиях является летучая фракция углеводородов вакуумного масла диффузионного паромасляного насоса.

Установлено также, что наибольшее количество водорода содержится в структуре Ti/Si. Концентрация водорода уменьшается в $\sim 1,5–2$ раза при повторных сканированиях образцов пучком анализирующих ионов N⁺, что связано с дегазацией атомов водорода, которые химически слабо связаны с атомами покрытия.

Ключевые слова: ионно-ассистируемое осаждение, кремний, хром, титан, цирконий, водород, метод резонансных ядерных реакций.

V. V. Tul'ev

Belarusian State Technological University

**INFLUENCE OF ION-ASSISTED DEPOSITION
OF METAL-CONTAINING COATINGS FOR HYDROGEN CONTENT
IN Cr/Si, Ti/Si AND Zr/Si STRUCTURES**

In this paper, we discuss experimental results on the hydrogen distribution in the surface layers of Cr/Si, Ti/Si and Zr/Si structures formed by ion-assisted vacuum deposition. This method consists in depositing a coating on a substrate while irradiating the formed structure with accelerated ions of the coating material. Coatings were deposited at accelerating voltages $U = 5–10$ kV, ion current density $6–20$ μ A/cm², and coating deposition time was 1–12 hours, which corresponded to integral fluxes of assisting ions $(1–12) \cdot 10^{17}$ ion/cm². The deposition of the covering has occurred in a vacuum at a pressure $\sim 10^{-2}$ Pa in the working chamber.

The composition and depth distribution of elements in the formed coatings were studied by the Rutherford helium ion back scattering method in combination with computer simulation of RUMP, and the hydrogen depth distribution by the method of resonant nuclear reaction. It has been established that upon ion-assisted deposition of metal-containing (Cr, Ti, Zr) coatings on silicon, surface structures are formed with a thickness, depending on the deposition time 100–400 nm. The composition of the coating includes atoms of the deposited metal, atoms from the substrate (Si), atoms of technological impurities of oxygen, carbon and hydrogen. The formed coatings contain $\sim 1–20$ at. % hydrogen, depending on the deposition parameters of the coatings. The source of impurity atoms (H, C and O) in the coatings is the volatile fraction of the hydrocarbon vacuum oil of a diffusion steam-oil pump.

It was also established that the largest amount of hydrogen is contained in the Ti/Si structure. The hydrogen concentration decreases 1.5–2 times during repeated scans of the samples by a beam of analyzing ions, which is associated with the degassing of hydrogen atoms, which are chemically weakly bound to the coating atoms.

Key words: ion-assisted deposition, silicon, chromium, titanium, zirconium, hydrogen, resonant nuclear reaction method.

Введение. Ионно-лучевые технологии осаждения покрытий являются перспективными методами модифицирования состава и свойств поверхности материалов и изделий [1–3]. Одним из таких методов считается метод ионно-ассистируемого осаждения, где в процессе осаждения покрытия происходит одновременное облучение поверхности формируемой структуры ускоренными ионами материала покрытия [1].

Для реализации этого метода использовался вакуумный электродуговой ионный источник, создающий плазму, в которой содержатся ионизированная и нейтральная фракции из материала электродов [1]. Нейтральная фракция, испаряясь во всех направлениях, осаждается и на подложке. А под действием ускоряющей разности потенциалов U между подложкой и источником ионы вытягиваются из разрядного промежутка и под действием электростатического поля внедряются в поверхность подложки. При этом происходит перемешивание атомов осаждаемого покрытия с атомами подложки, в результате чего формируется покрытие с высокой степенью адгезии к основе.

В процессе ионно-ассистируемого осаждения в приповерхностных слоях образца происходят сложные физико-химические процессы, способные существенно изменить распределение элементов покрытия по глубине, вследствие чего могут изменяться структура и свойства его поверхности [1–3].

В настоящей работе предпринята попытка определить характер распределения атомов водорода в приповерхностных слоях кремния при осаждении покрытий на основе металлов: $Me = Cr, Ti, Zr$, а также установить особенности и закономерности процесса проникновения атомов водорода в покрытие и подложку при ионно-ассистируемом осаждении.

Основная часть. В качестве подложки использовались образцы из кремния, на которые наносились металлсодержащие покрытия на основе Cr, Ti, Zr . Осаждение покрытий осуществлялось при $U = 5–10$ кВ, плотности ионного тока $\sim 6–20$ мкА/см², время осаждения покрытий составляло 1–12 ч, что соответствовало интегральным потокам ассистирующих ионов $\sim (1–12) \times 10^{17}$ ион/см². В рабочей камере в процессе осаждения покрытий поддерживался вакуум при давлении $\sim 10^{-2}$ Па. Послойный элементный анализ проводился методом резерфордского обратного рассеяния (РОР) ионов гелия в сочетании с компьютерным моделированием RUMP [4]. Моделирование на основе экспериментальных данных спектров РОР, полученных от образцов после ионно-ассистируемого осаждения, показало, что в состав сформированных структур, помимо атомов осаждаемого металла, атомов кремния из

подложки, атомов технологической примеси углерода и кислорода, должно входить $\sim 20–30$ ат. % водорода (рис. 1).

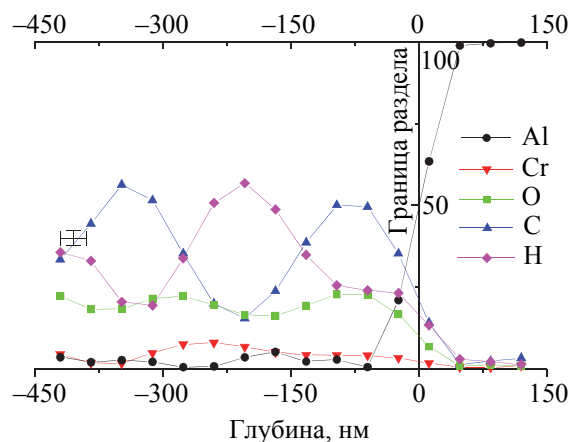


Рис. 1. Профили распределения элементов по глубине в структуре Cr/Si, полученные моделированием RUMP

Метод РОР не позволяет напрямую установить наличие водорода в приповерхностных слоях структур. Для определения содержания водорода в сформированных Me/Si -структурах были проведены эксперименты с применением метода ядерных реакций (ЯР). Для этого использовалась резонансная ядерная реакция ${}^1\text{H}({}^{15}\text{N}, \alpha\gamma){}^{12}\text{C}$. Распределение водорода в покрытиях по глубине было установлено при проведении прямых экспериментов с использованием резонансной ($\Gamma = 1,86$ кэВ) ядерной реакции при взаимодействии ионов азота с водородом. Для этого применялось сканирование энергии ионов N^+ в интервале значений от 6380 до 6830 МэВ и 7000 МэВ через 10 кэВ в зависимости от толщины покрытий. Чтобы определить абсолютную концентрацию водорода в покрытии, использовалась известная калибровка системы [5]. Преобразование шкалы энергии ионов азота в шкалу глубины было сделано, используя тормозную способность ионов азота ($\sim 1,2–1,3$ кэВ/нм), полученную с помощью программы TRIM [6] на основании смоделированного по данным РОР состава покрытия (рис. 1). Экспериментальные результаты представлены на рис. 2. Они подтверждают данные моделирования RUMP о наличии водорода в сформированных структурах. Результаты, полученные методом ЯР, согласуются с данными [7], где было показано, что пленки, полученные при испарении металлов, могут содержать значительные концентрации атомов водорода. Источником водорода в покрытиях, как и кислорода и углерода, также, на наш взгляд, является летучая фракция углеводородов вакуумного масла диффузионного паромасляного насоса.

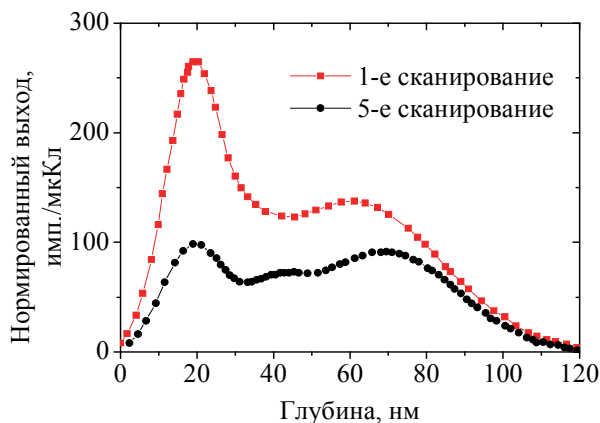


Рис. 2. Распределение водорода по глубине в Zr/Si-структуре, полученной при времени осаждения $t = 3$ ч

После пятого сканирования поверхности образца пучком анализирующих ионов (рис. 2) слоевая концентрация водорода в анализирующем слое практически не изменяется и становится равной, согласно данным эксперимента, $\sim 1,1 \cdot 10^{16}$ ат./см². Однако при первом сканировании (рис. 2) измеряемая слоевая концентрация водорода в покрытии в $\sim 1,8$ раза больше, чем измеряемая при пятом сканировании. Уменьшение количества водорода в покрытии под воздействием анализирующего луча мы интерпретируем как дегазацию тех атомов водорода, которые оказались химически слабо связаны с другими атомами покрытия.

В таблице представлены данные относительной концентрации C атомов водорода в исследуемых Me/Si-структурах, сформированных при различных условиях.

Концентрации водорода в структурах Me/Si

Структура	Время осаждения, ч	U , кВ	Глубина слоя, нм	C , ат. %
Cr/Si	6	5	174	9,8
	12	5	220	13,7
Ti/Si	2	7	126	16,7
	4	7	153	18,9
Zr/Si	1	10	83	3,0
	3	10	144	1,0

Экспериментальные данные показывают, что для покрытий на основе Cr, Ti наблюдаются аналогичные результаты. Наибольшее количество водорода при меньших значениях времени осаждения было обнаружено в Ti/Si-структуре. Этот эффект можно связать с высокой адсорбционной способностью титана и его соединений. Также следует отметить, что содержание водорода увеличивается с увеличением времени осаждения покрытия для Cr/Si- и Ti/Si-структур, а для Zr/Si-структур – уменьшается.

На рис. 3 (кривая 1) с расшифровкой представлены данные анализа состава элементов, выделяющихся из сформированных покрытий под воздействием пучка анализирующих ионов N^+ .

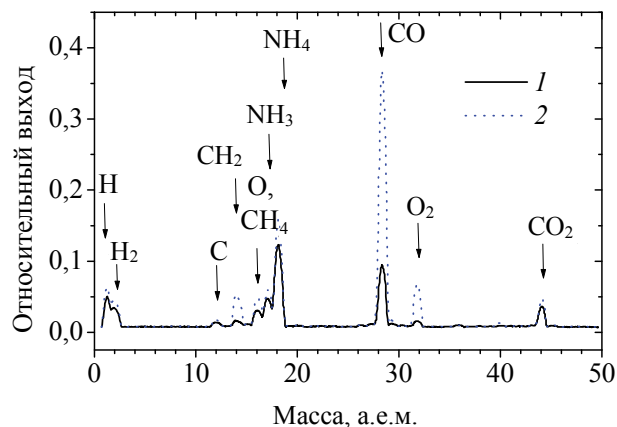


Рис. 3. Данные масс-спектрального анализа состава элементов, выделяющихся из образцов при проведении эксперимента методом ЯР: 1 – Cr/Si-структура; 2 – Si

В качестве сравнения на рис. 3 (кривая 2) приведены данные анализа состава элементов, выделяющихся из чистого кремния под воздействием пучка ионов N^+ .

Анализ показал, что под воздействием анализирующего пучка ионов азота из покрытий выделяются H , H_2 , C , CH_2 , CH_4 , O , O_2 , CO , CO_2 . Полученные результаты подтверждают вывод о том, что под воздействием пучка ионов азота из покрытия выделяются атомарный и молекулярный водород, а также соединения водорода.

Закключение. Методом POP в сочетании с компьютерным моделированием определено, что при ионно-ассистируемом осаждении на кремний металлсодержащих покрытий на основе Cr, Ti, Zr формируются поверхностные структуры со сложным элементным составом. В состав структур входят атомы осаждаемого металла, атомы кремния из подложки и атомы сопутствующих примеси C и O.

Исследование сформированных Me/Si-структур, проведенное с применением метода резонансной ядерной реакции, показало, что в приповерхностных слоях может содержаться до 20 ат. % водорода в зависимости от параметров осаждения. Наибольшее количество водорода было обнаружено в Ti/Si-структуре, что можно объяснить высокой адсорбционной способностью титана и его соединений. Источником водорода в покрытиях является летучая фракция углеводорода вакуумного масла диффузионного паромасляного насоса.

Концентрация водорода уменьшается в ~1,5–2 раза при повторных сканированиях образцов пучком анализирующих ионов N^+ , что обус-

ловлено дегазацией атомов водорода, которые не связаны или слабо связаны с атомами покрытия.

Список литературы

1. Анализ ядерно-физическими методами состава покрытий, нанесенных на Al осаждением Zr и W при одновременном облучении одноименными ионами / В. В. Тульев [и др.] // Физика и химия обработки материалов. 1998. № 4. С. 33–36.
2. Наноразмерные поверхностные слои титанового сплава, сформированные ионно-лучевым перемешиванием углерода с подложкой / В. Л. Воробьев [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2019. № 10. С. 102–107.
3. Белый А. В., Кукареко В. А. Структурное состояние и износостойкость модифицированных ионами азота хромистых сталей // Физика металлов и металловедение. 2014. Т. 104, № 6. С. 641–649.
4. Doolittle L. R. A semiautomatic algorithm for rutherford backscattering analysis // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. 1986. Vol. B15. P. 227–234.
5. ^{15}N Doppler spectroscopy of 1H on diamond / S. Jan [et al.] // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. 1994. Vol. B85. P. 321–325.
6. Ziegler J. F., Biersack J. P., Littmark U. The stopping and range of solids. New York: Pergamon Press, 1985. 321 p.
7. Wistron R. E., Brgesen P., Sass S. L. Deuterium trapping in evaporated metal films // Acta Metall. Mater. 1993. Vol. 41, no. 12. P. 355–356.

References

1. Tul'ev V. V., Kulikauskas V. S., Alov N. V., Tashlykov I. S. Nuclear-physical analysis of the composition of coatings deposited on Al by deposition of Zr and W with simultaneous irradiation with ions of the same name. *Fizika i khimiya obrabotki materialov* [Physics and Chemistry of Materials Treatment], 1998, no. 4, pp. 33–36 (In Russian).
2. Vorob'ev V. L., Gilmutdinov F. Z., Bykov P. V., Bayankin V. Ya., Pospelova I. G., Russkih I. T. Nanosized surface layers of titanium alloy formed by ion-beam mixing of carbon with the substrate. *Poverkhnost'. Rentgenovskiy, sinkhrotronnyy i neytronnyy issledovaniya* [Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques], 2019, no. 10, pp. 102–107 (In Russian).
3. Belyy A. V., Kukareko V. A. The structural state and wear resistance of modified chromium steels with nitrogen ions. *Fizika metallov i metallovedeniye* [Physics of Metals and Metallography], 2014, vol. 104, no. 6, pp. 641–649 (In Russian).
4. Doolittle L. R. A semiautomatic algorithm for rutherford backscattering analysis. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, 1986, vol. B15, pp. 227–234.
5. Jan S., Kalbitzer S., Oberschachtsiek P., Sellschop J. P. F. ^{15}N Doppler spectroscopy of 1H on diamond. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, 1994, vol. B85, pp. 321–325.
6. Ziegler J. F., Biersack J. P., Littmark U. The stopping and range of solids. New York, Pergamon Press, 1985. 321 p.
7. Wistron R. E., Brgesen P., Sass S. L. Deuterium trapping in evaporated metal films. *Acta Metall. Mater.*, 1993, vol. 41, no. 12, pp. 355–356.

Информация об авторе

Тульев Валентин Валентинович – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: tvv69@mail.ru

Information about the author

Tul'ev Valentin Valentinovich – PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tvv69@mail.ru

Поступила после доработки 01.04.2020