

УДК 539.1.06:539.23.234

В. В. Тульев

Белорусский государственный технологический университет

СОСТАВ Ti/Si- И Co/Si-СТРУКТУР, СФОРМИРОВАННЫХ ИОННО-АССИСТИРУЕМЫМ ОСАЖДЕНИЕМ

В работе обсуждаются экспериментальные результаты по изучению распределения элементов в приповерхностных слоях Ti/Si- и Co/Si-структур, сформированных методом ионно-ассистируемого осаждения в вакууме. Этот метод заключается в осаждении покрытия на подложку, в процессе которого поверхность формируемой структуры облучается пучком ускоренных ионов. Время осаждения покрытий составляло 2 ч при ускоряющем напряжении $U = 7$ кВ и плотности ионного тока $\sim 4\text{--}5$ мкА/см². В рабочей камере в процессе осаждения покрытий поддерживался вакуум при давлении $\sim 10^{-2}$ Па. Средняя скорость нанесения покрытия находилась в пределах 0,2–0,4 нм/мин. Отношение J_i / J_a плотности потока J_i ассистирующих ионов к плотности потока J_a нейтральных атомов составляло 0,1–0,4, что соответствует условию роста покрытия на подложке.

Состав и распределение элементов по глубине в сформированных покрытиях изучались методом Резерфордского обратного рассеяния ионов гелия в сочетании с компьютерным моделированием RUMP и методом резонансных ядерных реакций.

Установлено, что при ионно-ассистируемом осаждении на подложки из кремния покрытий на основе хрома или титана формируются поверхностные структуры толщиной $\sim 100\text{--}150$ нм. В состав покрытия входят: атомы осаждаемого металла, атомы из подложки (Si), атомы технологических примесей кислорода, углерода и водорода. Сформированные покрытия содержат $\sim 15\text{--}20$ ат. % водорода в зависимости от параметров осаждения покрытий. Источником атомов технологических примесей в покрытии является летучая фракция углеводородов вакуумного масла диффузионного паромасляного насоса.

Концентрация атомов водорода в сформированных структурах уменьшается в $\sim 1,5\text{--}2$ раза при повторных сканированиях образцов пучком анализирующих ионов N^+ в экспериментах с применением резонансной ядерной реакции, что связано с дегазацией атомов водорода и его соединений, которые химически слабо связаны с атомами покрытия.

Ключевые слова: ионно-ассистируемое осаждение, кремний, кобальт, титан, водород, Резерфордское обратное рассеяние, метод резонансных ядерных реакций.

Для цитирования: Тульев В. В. Состав Ti/Si- и Co/Si-структур, сформированных ионно-ассистируемым осаждением // Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика. 2022. № 2 (260). С. 60–64.

V. V. Tul'ev

Belarusian State Technological University

COMPOSITION OF Ti/Si- AND Co/Si-STRUCTURES FORMED ION-ASSISTED DEPOSITION

The paper discusses experimental results on the study of the distribution of elements in the near-surface layers of Ti/Si and Co/Si structures formed by vacuum ion-assisted deposition. This method consists in the deposition of a coating on a substrate, during which the surface of the formed structure is irradiated with accelerated ions. The coating deposition time was 2 hours at an accelerating voltage $U = 7$ kV and an ion current density of $\sim 4\text{--}5$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. A vacuum was maintained in the working chamber during the deposition of coatings at a pressure of $\sim 10^{-2}$ Pa. The average rate of coating deposition was in the range of 0.2–0.4 nm/min. The ratio J_i / J_a of the flux density J_i of assisting ions to the flux density J_a of neutral atoms was 0.1–0.4, which corresponds to the condition of coating growth on the substrate.

The composition and depth distribution of elements in the formed coatings were studied by the method of Rutherford backscattering of helium ions in combination with RUMP computer simulation and the method of resonant nuclear reactions.

It has been established that during ion-assisted deposition of coatings based on chromium or titanium on silicon substrates, surface structures with a thickness of $\sim 100\text{--}150$ nm are formed. 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 $\sim 15\text{--}20$ at. % hydrogen depending on the parameters of coating deposition. The source of atoms

of technological impurities in the coating is the volatile fraction of the hydrocarbon vacuum oil of a diffusion steam-oil pump.

The concentration of hydrogen atoms in the formed structures decreases by ~ 1.5 – 2 times during repeated scanning of samples with a beam of N^+ analyzing ions in experiments using a resonant nuclear reaction, which is associated with the degassing of hydrogen atoms and its compounds, which are chemically weakly bonded to coating atoms.

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

For citation: Tul'ev V. V. Composition of Ti/Si- and Co/Si-structures formed ion-assisted deposition. *Proceedings of BSTU, issue 3, Physics and Mathematics. Informatics*, 2022, no. 2 (260), pp. 60–64 (In Russian)

Введение. Методы ионно-лучевого модифицирования широко применяются для изменения поверхностных свойств материалов и изделий [1–5]. Одним из таких методов является ионно-ассистируемое осаждение в вакууме. Суть этого метода заключается в нанесении покрытия на подложку при одновременном облучении поверхности формируемой структуры ускоренными ионами [3–5]. Это позволяет формировать поверхностные структуры с различным композиционным составом, меняющимся по глубине [2–5].

Для реализации этого метода использовался вакуумный электродуговой ионный источник, создающий плазму, в которой содержатся ионизированная и нейтральная фракции из материала электродов [3–5]. Нейтральная фракция, испаряясь во всех направлениях, осаждается в том числе и на подложку. Под действием электростатического поля, с разностью потенциалов U между подложкой и источником, ионы вытягиваются из разрядного промежутка, ускоряются и бомбардируют поверхность образца. При этом происходит перемешивание атомов осаждаемого покрытия с атомами подложки, в результате чего формируется покрытие с высокой степенью адгезии к основе. В процессе такого осаждения в приповерхностных слоях образца происходят сложные физико-химические процессы, способные существенно изменить распределение элементов по глубине, а также структуру и свойства поверхности [1–5].

Целью данной работы является исследование распределения элементов по глубине в поверхностных слоях кремния при ионно-ассистируемом осаждении покрытий на основе Co или Ti, а также установление закономерностей и особенностей процессов взаимопроникновения атомов покрытия и подложки.

Основная часть. На пластины кремния наносились покрытия на основе Ti или Co методом ионно-ассистируемого осаждения в вакууме. Осаждение металлосодержащих покрытий осуществлялось при ускоряющем напряжении 7 кВ и плотности ионного тока $\sim (4\text{--}5)$ мкА/см².

Время осаждения покрытий составляло 2 ч, средняя скорость нанесения покрытия находилась в пределах 0,2–0,4 нм/мин. Отношение плотности потока J_i ассистирующих ионов к плотности потока J_a нейтральных атомов составляло $J_i / J_a = 0,1\text{--}0,4$, что соответствует условию роста покрытия на подложке. В процессе осаждения покрытий в рабочей камере поддерживался вакуум при давлении $\sim 10^{-2}$ Па.

Послойный элементный анализ проводился методом резерфордского обратного рассеяния (ROP) ионов гелия в сочетании с компьютерным моделированием RUMP [6]. Этот метод позволяет определить наличие любых элементов в покрытии, за исключением водорода. Определение содержания водорода в полученных Me/Si-структурах было проведено с помощью метода резонансных ядерных реакций (ЯР). Для этого использовалась резонансная ядерная реакция при взаимодействии иона азота с атомом водорода ${}^1\text{H}({}^{15}\text{N}, \alpha\gamma){}^{12}\text{C}$. Распределение водорода по глубине было определено при сканировании поверхности образцов пучком ионов N^+ с энергией, изменяющейся в интервале 6380–7000 МэВ через 10 кэВ в зависимости от толщины анализируемого слоя. Преобразование шкалы энергии N^+ в шкалу глубины было выполнено с использованием тормозной способности ионов азота, полученной с помощью программы TRIM [7] на основании состава покрытий, смоделированного по данным спектров ROP по программе RUMP.

На рис. 1 представлены спектры ROP от кремниевого образца до и после осаждения покрытия на основе Ti. Анализ спектров ROP показал, что на поверхности кремния формируется покрытие (сигнал от атомов кремния сдвигается в область меньших каналов (рис. 1, кривая 2)). Согласно данным ROP, в состав покрытия входят помимо атомов осаждаемого металла (Ti), атомы технологических примесей углерода и кислорода. Об этом свидетельствуют соответствующие пики на спектре (рис. 1, кривая 2). В спектрах ROP от исходного образца кремния (рис. 1, кривая 1) пики сигналов от атомов C и O не наблюдаются.

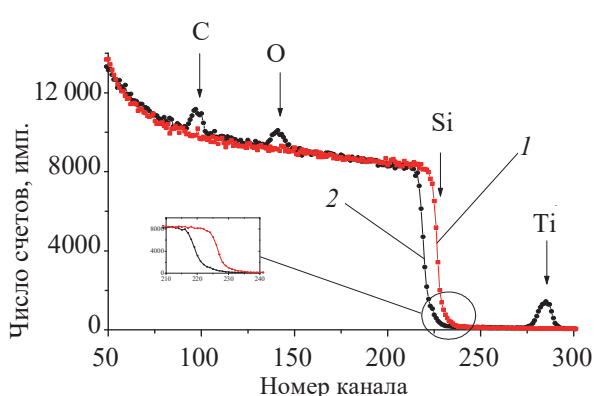


Рис. 1. Спектры РОР ионов гелия от Si (1) и структуры Ti/Si (2), полученной при $J_i / J_a = 0,04$

Также необходимо отметить, что в состав покрытия входят атомы кремния из подложки. Об этом свидетельствует «ступенька» от сигнала атомов кремния в области 220–235 каналов (рис. 1, кривая 2).

На рис. 2 представлены профили распределения элементов по глубине в Ti/Si-структуре, полученной на основе экспериментальных данных спектров РОР. Анализ показывает, что в состав сформированной структуры, помимо атомов осажденного металла (~10 ат. %) и атомов кремния из подложки (10–15 ат. %), входят атомы технологической примеси углерода (30–40 ат. %) и кислорода (20–30 ат. %).

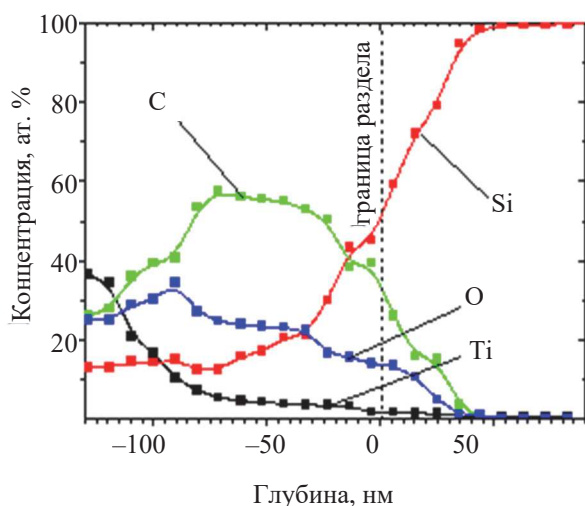


Рис. 2. Профили распределения элементов по глубине в Ti/Si-структуре

Аналогичные исследования методом РОР были приведены для Co/Si-структур. Анализ спектров показывает, что в состав Co/Si-структуры входят атомы осажденного металла (~7 ат. %), атомы кремния (10–15 ат. %) и атомы

технологических примесей: углерода (30–45 ат. %) и кислорода (20–35 ат. %).

Содержание водорода в сформированных Me/Si-структурах определялось методом резонансных ядерных реакций. Для этого использовалась резонансная ($\Gamma = 1,86$ кэВ) ядерная реакция при взаимодействии иона азота с атомом водорода. Для определения концентрации водорода в покрытии применялась калибровка системы [8]. Распределение водорода по глубине в приповерхностных слоях образцов было установлено с помощью сканирования поверхности образца пучком ионов N^+ с энергией, изменяющейся в интервале 6380–7000 МэВ. Для каждого образца проводилось не менее пяти последовательных сканирований поверхности.

На рис. 3 представлен профиль распределения атомов водорода по глубине в Co/Si-структуре. Следует отметить, что толщина слоя, в котором обнаружены атомы водорода, соответствует толщине осажденного покрытия.

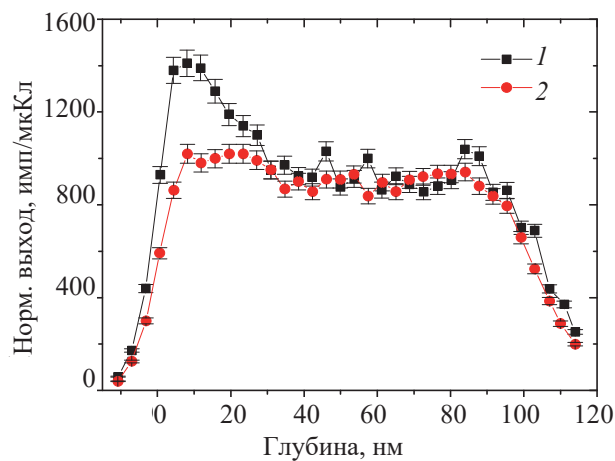


Рис. 3. Профиль распределения водорода по глубине в Co/Si-структуре:

1 – 1-е сканирование; 2 – 5-е сканирование поверхности

Результаты проведенного эксперимента с применением метода ЯР подтверждают результаты моделирования RUMP в аналогичных покрытиях, сформированных ионно-ассистированным осаждением на подложки из кремния и алюминия [9]. Причем в приповерхностных слоях исходных подложек кремния атомы водорода не были обнаружены методом ЯР. Это указывает на тот факт, что атомы водорода появляются в покрытии в процессе его осаждения. Источником водорода, а также кислорода и углерода [3–5, 9], на наш взгляд, является летучая фракция углеводородов вакуумного масла диффузионного паромасляного насоса.

При последующих сканированиях поверхности анализирующим пучком ионов азота N^+ концентрация атомов водорода в приповерхностном слое уменьшается (рис. 3), а после 4-го или 5-го сканирования практически не изменяется и становится равной согласно данным эксперимента: $\sim 1,6 \cdot 10^{16}$ ат/см² для Co/Si-структуры и $\sim 1,4 \cdot 10^{17}$ ат/см² для Ti/Si-структуры (таблица).

Уменьшение концентрации атомов водорода в приповерхностных слоях сформированных структур под воздействием анализирующего пучка ионов азота N^+ можно объяснить дегазацией атомов водорода и его соединений водорода, которые оказались химически слабо связаны с другими атомами покрытия.

Содержание водорода в приповерхностных слоях Ti/Si- и Co/Si- структур

Число сканирований	Глубина слоя, нм	n , ат/см ³	Nt , см ⁻²	C, ат. %
Ti/Si				
1	125,7	$1,47 \cdot 10^{22}$	$1,85 \cdot 10^{17}$	19,89
5		$1,12 \cdot 10^{22}$	$1,41 \cdot 10^{17}$	15,76
Co/Si				
1	125,7	$1,41 \cdot 10^{22}$	$1,77 \cdot 10^{17}$	20,11
5		$1,24 \cdot 10^{22}$	$1,56 \cdot 10^{17}$	17,73

На рис. 4 представлены данные масс-спектрометрического анализа состава компонентов сформированного покрытия, выделяющихся из него под воздействием пучка анализирующих ионов N^+ (рис. 4, кривая 1). В качестве сравнения на рис. 4 (кривая 2) приведены данные анализа состава компонентов, которые выделяются из приповерхностных слоев исходных образцов кремния под воздействием анализирующего пучка ионов азота. Результаты масс-спектрометрического анализа подтверждают обнаруженный по данным ЯР (см. таблицу) эффект дегазации части элементов покрытия под воздействием пучка ионов азота. Действительно, в процессе измерений из покрытия выделяются атомы водорода, углерода, кислорода, молекулы водорода и кислорода, молекулы соединений углерода с кислородом и водородом, а также соединений водорода с азотом, введенного при исследовании.

Список литературы

1. Влияние ионно-лучевой обработки на структуру и свойства пленок оксида титана / А. К. Габова [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2022. № 5. С. 42–50.
2. Влияние имплантации ионов аргона и кислорода на физико-химические и коррозионно-электрохимические свойства хромоникелевой стали 14X17H2 / С. Г. Быстров [и др.] // Физика и химия обработки материалов. 2021. № 4. С. 5–14.
3. Тульев В. В. Изучение поверхности структур металл – титан, полученных ионно-ассистированным нанесением металлосодержащих покрытий // Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика. 2018. № 2 (212). С. 67–70.

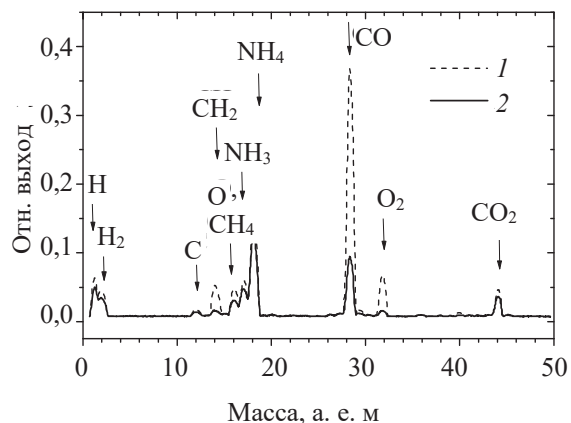


Рис. 4. Данные масс-спектрального анализа состава элементов, выделяющихся из образцов под воздействием пучка анализирующих ионов азота: 1 – Si; 2 – Co/Si

Закключение. Методом ионно-ассистированного осаждения получены Ti/Si- и Co/Si-структуры. Время осаждения покрытий составляло 2 ч при ускоряющем напряжении $U = 7$ кВ и плотности ионного тока $\sim 4\text{--}5$ мкА/см². В рабочей камере в процессе осаждения покрытий поддерживался вакуум при давлении $\sim 10^{-2}$ Па.

Исследования поверхности Ti/Si- и Co/Si-структуры, проведенные с применением методов резерфордского обратного рассеяния и резонансных ядерных реакций, показали, что сформированные структуры содержат атомы осаждаемого металла (5–8 ат. %), атомы кремния из подложки (8–12 ат. %), а также атомы технологических примесей водорода (15–20 ат. %), углерода (25–35 ат. %) и кислорода (15–25 ат. %). Источником технологических примесей является летучая фракция углеводородов вакуумного масла диффузионного паромасляного насоса.

Концентрация водорода уменьшается при повторных сканированиях образцов анализирующим пучком ионов азота, что связано с дегазацией атомов, которые слабо связаны с атомами покрытия. В покрытии остается $\sim 1,4 \cdot 10^{17}$ ат/см² для Ti/Si-структуры и $\sim 1,6 \cdot 10^{16}$ ат/см² для Co/Si-структуры.

4. Бобрович О. Г., Тульев В. В. Анализ композиционного состава и химических связей элементов металлосодержащих (Zr, W) покрытий // Физика. Известия высших учебных заведений. 2011. № 1/3. С. 350–354.
5. Изучение металлосодержащих (Ti, Co) покрытий, осажденных на кремний при ионном ассистирувании, ядерно-физическими методами / О. Г. Бобрович [и др.]. // Физика и химия обработки материалов. 2006. № 1. С. 54–58.
6. Doolittle L. R. A semiautomatic algorithm for rutherford backscattering analysis // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. 1986. Vol. B15. P. 227–234.
7. Ziegler J. F., Biersack J. P., Littmark U. The stopping and range of solids. New York: Pergamon Press, 1985. 321 p.
8. ^{15}N Doppler spectroscopy of ^1H on diamond / S. Jan [et al.] // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. 1994. Vol. B85. P. 321–325.
9. Тульев В. В., Ташлыков И. С. Изучение состава покрытий, полученных ионно-ассистируемым осаждением хрома на подложки из алюминия, стали и кремния, ядерно-физическими методами и компьютерным моделированием // Физика и химия обработки материалов. 2005. № 3. С. 54–57.

References

1. Gabova A. K., Krylov P. N., Zakirova R. M., Fedotova I. V. Influence of ion beam processing on the structure and properties of titanium oxide films. *Poverkhnost'. Rentgenovskiyе, sinkhrotronnyye i neytronnyye issledovaniya* [Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques], 2022, no. 5, pp. 42–50 (In Russian).
2. Bystrov S. G., Reshetnikov S. M., Borisova E. M., Klimova I. N., Kolotov A. A., Zhikharev A. V., Bayankin V. Ya. The effect of argon and oxygen ion implantation on the physicochemical and corrosion-electrochemical properties of 14Cr17Ni2 chromium-nickel steel. *Fizika i khimiya obrabotki materialov* [Physics and Khemistry of Materials Treatment], 2021, no. 4, pp. 5–14 (In Russian).
3. Tul'ev V. V. Study of the surface of metal-titanium structures obtained by the ion-beam assisted deposition of metal-containing coating. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 3, Physics and Mathematics. Informatics, 2018, no. 2 (212), pp. 67–70 (In Russian).
4. Bobrovich O. G., Tul'ev V. V. Analysis of composite composition and chemical bonds of metal elements (Zr, W) of coatings. *Fizika. Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy* [Russian Physics Journal], 2011, no. 1/3, pp. 350–354 (In Russian).
5. Bobrovich O. G., Tul'ev V. V., Tashlykov I. S., Barayshuk C.M. The study of metal-containing (Ti, Co) coatings deposited on silicon with ion-assisted nuclear-physical methods. *Fizika i khimiya obrabotki materialov* [Physics and Chemistry of Materials Treatment], 2006, no. 1, pp. 54–58 (In Russian).
6. Doolittle L. R. A semiautomatic algorithm for rutherford backscattering analysis. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, 1986, vol. B15, pp. 227–234.
7. Ziegler J. F., Biersack J. P., Littmark U. The stopping and range of solids. New York, Pergamon Press Publ., 1985. 321 p.
8. 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.
9. Tul'ev V. V., Tashlykov I. S. Study of the coating compositions produced by ion-beam assisted deposition of chromium on al, steel. Si substrates by means of nuclear-physical methods and computer simulation. *Fizika i khimiya obrabotki materialov* [Physics and Khemistry of Materials Treatment], 2005, no. 3, pp. 54–57 (In Russian).

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 10.05.2022