

УДК 539.211:539.621:621.793

## **Состав и нанотвердость покрытий на Si, полученных методом ионно-ассистированного осаждения**

© 2011 **И.С.Ташлыков, С.М.Барайшук, В.В.Тульев\*, В.Ф.Гременок\*\***

*Белорусский государственный педагогический университет*  
E-mail: tashl@bspu.unibel.by

*\* Белорусский государственный технологический университет*  
E-mail: tvv69@mail.ru

*\*\* Научно практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь*  
E-mail: gremenok@iftp.bas-net.by

*Поступила в редакцию 16 сентября 2010 г.*

Методом Резерфордского обратного рассеяния с компьютерным моделированием экспериментальных спектров исследован композиционный состав покрытий C, Ti, Zr и Mo на Si, полученных методом ионно-ассистированного осаждения. Показано, что в состав покрытий кроме основного компонента входят элементы остаточной атмосферы вакуумной камеры (C, H, O) и Si из подложки. Нанотвердость тонкого (50 нм) поверхностного слоя покрытий в 3-9 раз выше, чем исходного кремния.

Ключевые слова: кремний, покрытия, элементный состав, нанотвердость.

Element composition of C, Ti, Zr, Mo coatings produced by ion-beam assisted deposition on Si substrate has been investigated using Rutherford backscattering and RUMP code simulation. Besides of the main component, coatings consist of H, C, O from the residual vacuum environment as well as Si diffused from the substrate. Nanohardness values of the thin (50 nm) surface layers of the coatings are 3-9 times higher than that of initial Si.

Keywords: silicon, coatings, element composition, nanohardness.

### **Введение**

Методы ионно-лучевого модифицирования широко применяются для формирования структур покрытие-подложка с целью изменения свойств поверхности материалов. Таким способом достигается упрочнение поверхности [1,2], изменение ее электрохимических свойств [3,4] и смачиваемости [5,6] изделий нефтяной промышленности [7,8] и материалов электроники [9]. Важнейшими факторами, определяющими упрочнение поверхности, считается химический и фазовый состав материала [9], размер зерна и шероховатость поверхности [10,11]. Однако физико-механические свойства поверхности

твердых тел в нано- и микромасштабе могут существенно различаться.

В данной работе проведены экспериментальные наномасштабные исследования элементного состава и механических свойств поверхности системы покрытий, полученных методом ионно-ассистированного осаждения на Si подложку.

### **Методика эксперимента**

Нанесение C, Ti, Zr и Mo покрытий на пластины (111)Si проводилось методом ионно-ассистированного осаждения тонких пленок с использованием в качестве ассистирующего пучка ионов осаждаемого

материала [12,13]. Ускоряющий потенциал ионного пучка 3 кВ, время осаждения покрытий — 3 ч. Отношение плотности потоков ионизированной и нейтральной фракций осаждаемого на подложку материала составляло  $I/A=0,2-0,5$  при скорости нанесения покрытий от 0,5 до 2 нм/мин. Давление в вакуумной камере, откачиваемой диффузионным паромасленным насосом, составляло  $10^{-2}$  Па.

Элементный анализ формируемых структур и распределение элементов по глубине определялись методом резерфордовского обратного рассеяния (РОР) ионов  $He^+$  с  $E_0=1,4$  МэВ с компьютерным моделированием экспериментальных спектров по программе RUMP [14]. Углы рассеяния  $\theta$ , влета  $\theta_1$  и вылета  $\theta_2$  равнялись  $168^\circ$ ,  $0^\circ$  и  $12^\circ$  соответственно, энергетическое разрешение анализирующей системы 17 кэВ, энергетическая ширина канала — 2,72 кэВ/канал.

Измерения нанотвердости и модуля Юнга проводились при комнатной температуре с использованием нанотвердомера “Fisher HP100V”. В процессе измерений снимались кривые нагружения–разгрузки, которые обрабатывались методом Оливера-Фара [15]. Нагрузка на индентор в процессе измерения изменялась от 0,4 до 20 мН, глубина проникновения индентора — от 50 до 300 нм. Общее время нагружения составляло 14,5 с, значения нагрузки и глубины проникновения индентора регистрировались через каждые 0,5 с. На каждом образце проводилось 5 измерений, результаты которых усреднялись. Измеренные значения твердости покрытия автоматически корректировались с учетом исходной твердости подложки.

## Результаты и обсуждение

Экспериментальные спектры РОР от исходной подложки (Si) и образцов покрытие–подложка (Zr-Si) представлены на рис. 1. Как видно, на поверхности исходного Si (рис. 1, кривая 1) отсутствуют примеси С и О (или, по крайней мере, их количество ниже предела чувствительности метода). Пик в области 370–390 каналов на спектре РОР образца с покрытием (рис. 1, кривая 2) свидетельствует о наличии на поверхности образца тонкой пленки Zr, что подтверждается также сдвигом в область меньших каналов сигнала от Si. Увеличение выхода рассеянных ионов гелия в области 80 и 140 каналов указывает на присутствие в осажденном покрытии атомов углерода и кислорода, попадающих туда из остаточной атмосферы вакуумной камеры. Из результатов моделирования спектров РОР также следует, что кроме углерода и кислорода там присутствует

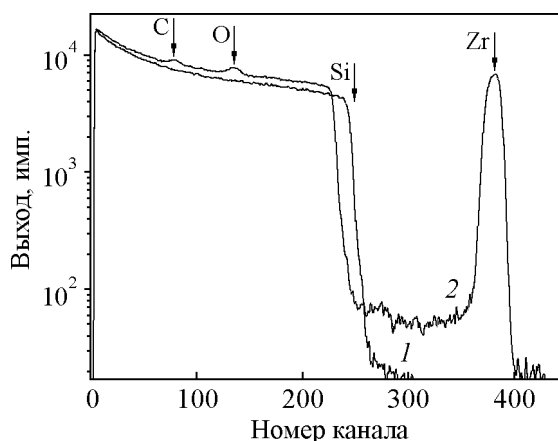


Рис. 1. Экспериментальные спектры РОР ионов  $He^+$  с  $E_0=1,4$  МэВ от поверхности исходного (111)Si и Zr покрытия на Si подложке. 1 — спектр от исходного кремния, 2 — спектр с сигналом от циркония.

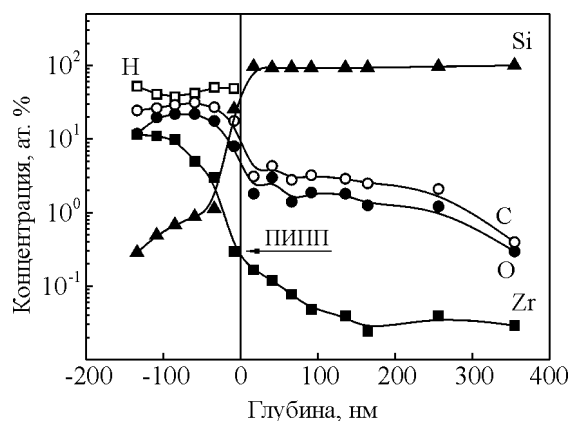


Рис. 2. Профили распределения компонентов по глубине в системе покрытие–подложка Zr-Si.

водород, который в процессе формирования покрытия осаждается на поверхность и взаимодействует с металлом покрытия [16].

Появление “ступеньки” в области 240–245 каналов на спектре РОР от образца с покрытием связано с наличием в составе осажденного покрытия Si, протифундировавшего на поверхность из подложки [16]. Наличие “хвоста” сигнала от Zr в области 350–370 каналов вызвано проникновением атомов Zr в Si подложку вследствие радиационно-стимулированной диффузии во время осаждения покрытия, сопровождаемого ионной бомбардировкой.

Моделирование спектров РОР позволило получить данные о послойном композиционном составе приповерхностной области сформированной структуры толщиной ~210 нм (рис. 2). Толщина покрытия и глубина проникновения компонентов в Si подложку отсчитывались от положения исходной поверхности

подложки, которое определялось с использованием предварительно введенного в подложку Хе маркера по методике [17]. Было установлено, что в состав покрытия входят атомы осаждаемого металла (Zr), атомы С, О, Si и Н. Профиль распределения Zr свидетельствует о снижении его концентрации от 10 ат.% на поверхности до 0,3 ат.% в области межфазной границы системы покрытие–подложка. На глубине свыше 400 нм концентрация Zr составляет ~0,05 ат.%, что свидетельствует о радиационно-стимулированной диффузии атомов Zr в процессе роста покрытия в условиях радиационного воздействия ассистирующих ионов, так как проективный пробег и страгглинг ионов  $Zr^+$  в кремнии составляет 6,5 нм и 2,4 нм соответственно.

Профиль распределения атомов С качественно согласуется с распределением Zr, однако в покрытии концентрация углерода в 2-3 раза, а на глубине 200 нм в Si подложке — в ~10-15 раз выше концентрации циркония. Распределение кислорода в покрытии носит такой же характер, но его концентрация в 1,5-2 раза меньше, чем концентрация углерода. Распределение водорода подобно полученному в системе Ti-Si методом резонансной ядерной реакции  $^1H(^{15}N, \alpha, \gamma)^{12}C$  при энергии ионов азота 6,4 МэВ [16]. Концентрация водорода на поверхности покрытия достигает 50 ат.%, снижается до 40 ат.% в средней части покрытия и вновь повышается до 50 ат.% вблизи межфазной границы. Установлено, что в кремний водород не диффундирует, что согласуется с данными [18], согласно которым длительная (десяtkи часов) имплантация кремния ионами водорода при 500°C не приводит к его диффузному перераспределению.

Появление в исследуемом покрытии атомов О, С и Н связывается с их осаждением на поверхность совместно с атомами Zr из углеводородной фракции и кислорода остаточных газов в вакуумной камере, тогда как атомы Si (1-0,5 ат.%) попадают в покрытие за счет радиационно-стимулированной встречной диффузии из подложки в условиях облучения формирующейся системы покрытие–подложка ассистирующим ионным пучком.

Качественно сравнимые результаты были получены и на других системах металлическое покрытие–подложка (Ti-Si, Zr-Si, Mo-Si). Исключение составляет лишь система углеродное покрытие–Si, в которой концентрация углерода в покрытии достигало 50-60 ат.%, а кислорода — ~5-6 ат.%.

На рис.3 приведены кривые нагружения–разгрузки, полученные при измерении нанотвердости Ti покрытий, осажденных на Si подложку. Наблюдаемый на кривых разгрузки изгиб (“колени”) является характерным для подобных экспериментов

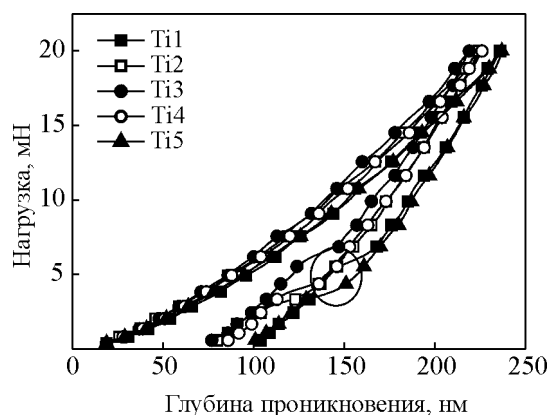


Рис.3. Кривые нагружения–разгрузки для образцов Si с Ti покрытием, полученным методом ионно-ассистированного осаждения.

[19,20] и связан с наступлением начальной стадии пластической деформации материала покрытия в области контакта с индентером [20]. Качественно аналогичные кривые с таким же изгибом были получены для каждой из изученных систем.

С использованием методики [15], по кривым нагружения–разгрузки были рассчитаны значения интегральной нанотвердости  $H$  и модуля Юнга  $\bar{E}_{eff}$  поверхности исходного Si и Si с нанесенным покрытием (табл.1). Как видно, нанотвердость металлических покрытий, как и следовало ожидать, сравнима с нанотвердостью исходного кремния. В то же время, нанесение на Si подложку металлического покрытия приводит к уменьшению модуля Юнга поверхности на 20-40%. Наименьшее значение модуля Юнга получено на образце с Ti покрытием.

Таблица 1

Интегральная нанотвердость $H$ и модуль Юнга $\bar{E}_{eff}$ систем покрытие–подложка, полученных методом ионно-ассистированного осаждения		
Структура	$H$ , ГПа	$\bar{E}_{eff}$ , ГПа
Si	16,07±1,21	81,04±1,46
Mo-Si	16,73±2,16	53,15±1,02
Zr-Si	16,15±3,02	59,17±1,32
Ti-Si	16,87±2,24	46,6±1,59
C-Si	15,85±3,16	64,94±1,61

Измерения распределения нанотвердости и модуля Юнга покрытий по глубине по методикам [15,21-23] показали, что величина нанотвердости увеличивается с уменьшением нагрузки и, соответственно, глубины индентирования (рис.4), то есть в условиях, когда вклад упругой деформации в общую деформацию поверхности растет. Максимальное значение нанотвердости, в разы превышающее твердость исходного Si и соизмеримое с твердостью

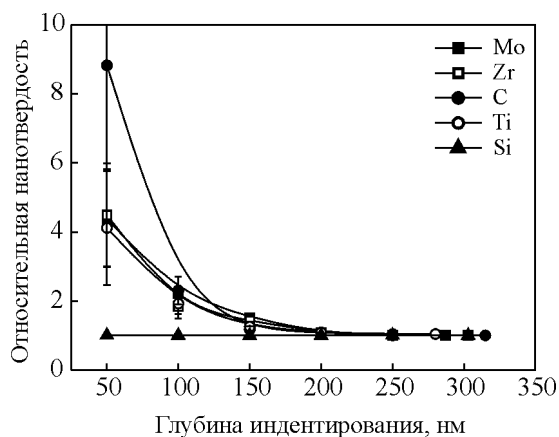


Рис.4. Зависимости нанотвердости Ti, C, Zr и Mo покрытий, нанесенных ионно-ассистированным осаждением на Si, от глубины индентирования.

алмазоподобных покрытий, достигается в тонких (~50 нм) слоях металлических покрытий [9,24,25], а нанотвердость углеродных покрытий выше, чем у алмазоподобных. Можно предположить, что при ионно-ассистированном осаждении углеродных покрытий в их составе могут формироваться включения аллотропных форм углерода, в частности, фуллерены и/или углеродные нанотрубки (УНТ) [26], и высокие значения нанотвердости таких покрытий обусловлены попаданием индентора на фуллерены или УНТ. Следует, однако, заметить, что при минимальной глубине наноиндентирования ошибка измерения нанотвердости максимальна из-за увеличения относительной погрешности измерения размеров отпечатка.

С увеличением нагрузки на индентор и, соответственно, глубины индентирования, нанотвердость монотонно уменьшается до значения, равного нанотвердости кремния. Изменение величины нанотвердости с увеличением нагрузки на индентор получило название “размерный эффект” [20,27]. Одно из объяснений этого эффекта связано с уменьшением области контакта между индентором и материалом при снижении глубины индентирования. В случае, когда размер области контакта становится соизмеримым с междислокационным расстоянием, происходит индентирование “бездислокационного объема”, твердость которого приближается к теоретическому пределу. Кроме того, наши эксперименты показали, что разброс значений нанотвердости покрытий, измеренных в разных точках поверхности, может достигать ~50% (табл.2). Подобный разброс можно объяснить неоднородным фазовым составом покрытий, в структуре которых могут находиться оксиды, карбиды, силициды и гидриды металлов,

Таблица 2

Максимальная и минимальная нанотвердость покрытий, нанесенных на кремний методом ионно-ассистированного осаждения, измеренная в разных точках одного образца

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

наноразмерные включения металлической фазы и аллотропных форм углерода [28,29].

## Выводы

Исследования методом резерфордовского обратного рассеяния поверхности Si с нанесенными ионно-ассистируемым осаждением C, Ti, Zr и Mo покрытиями показали, что в состав покрытия кроме атомов осажденного материала входят элементы остаточной атмосферы вакуумной камеры (H, C, O) и Si, попадающий в покрытие из подложки в результате радиационно-усиленной встречной диффузии в процессе облучения формирующейся системы пучком ассистирующих ионов.

Нанотвердость тонких (~50 нм) поверхностных слоев покрытия в 3-9 раз выше нанотвердости исходного кремния, а модуль Юнга покрытий ниже, чем у кремния. С увеличением глубины индентирования значения нанотвердости и модуля Юнга покрытий приближаются к соответствующим величинам для кремния. Увеличение нанотвердости покрытий может быть связано с образованием наноразмерных выделений осаждаемых металлов, аллотропных форм углерода, оксидных, карбидных, гидридных и силицидных фаз в процессе сопровождаемой ионной бомбардировкой осаждения покрытия.

## Литература

1. Uglov V.V., Anishchik V.M., Astashynski V.M., Cherenda N.N., Gimro G.I., Kovyazo A.V. Modification of WC hard alloy by compressive plasma flow. Surf.Coat.Technol., 2005, v.200, p.245-249.
2. Андреев М.А., Маркова Л.В., Кузнецова Т.А. Исследование износостойкости комбинированных вакуумных электродуговых покрытий на основе ZrHf. Трение и износ, 2005, т.26, с.521-529.
3. Pederson L.R., Singh P., Zhou H.-D. Application of vacuum deposition methods to solid oxide fuel cells. Vacuum, 2006, v.80, p.1066-1083.
4. Sitners F., Enders B., Jungclas H., Ensinger W. Corrosion properties of ion beam modified fullerene thin films on

- iron substrate. Surf.Coat.Technol., 2002, v.158-159, p.368-372.
5. Elkin B., Mayer J., Shindler B., Vohrer U. Wettability, chemical and morphological data of hydrophobic layer by plasma polymerization on smooth substrates. Surf.Coat.Technol., 1999, v.116-119, p.836-840.
  6. Rupp F., Sheideler L., Rehbein D., Axmann A., Geis-Gerstorf J. Roughness induced dynamic changes of wettability of acid etched titanium implant modifications. Biomaterials, 2004, v.25, p.1429-1438.
  7. Van Dijke M.I.J., Sorbie K.S. The relation between interfacial tensions and wettability in three phase system: consequences for pore occupancy and relative permeability. J.Petrol.Sci.Eng., 2002, v.33, p.39-48.
  8. Rao D.N. Measurements of dynamic contact angles in solid-liquid-liquid system at elevated pressures and temperatures. Colloids and Surf.A: Physiochem.Eng. Aspects, 2002, v.206, p.203-216.
  9. Ostrovskaya L.Yu., Perevertaili V., Ralchenko V., Dementjev A. Chemical state and wettability of ion-irradiated diamond surfaces. Diamond Relat.Mater., 2002, v.11, p.845-848.
  10. Hazlett R.D. On surface roughness effects in wetting phenomena. J.Adhesion Sci.Technol., 1992, v.6, p.625-633.
  11. Lin F.Y.H., Li D., Neumann A.W. Effect of surface roughness on the dependence of contact angles on drop size. J.Colloid and Interface Sci., 1993, v.159, p.86-95.
  12. Белый И.М., Ташлыков И.С. Способ нанесения покрытий. Патент РБ №2324, 1С1 ВУ, С23 С4/12, С4/18, С14/16. Офиц. бюл. Гос. пат. ведом. РБ №1. 1999, №1, с.30.
  13. Ташлыков И.С., Барайшук С.М. Элементный состав, топография и смачиваемость поверхности графита, модифицированного ионно-ассистированным осаждением хромовых покрытий. Изв.ВУЗов, Порошковая металлургия и функциональные покрытия, 2008, №1, с.30-35.
  14. Doolittle L.R. Algorithms for the rapid simulation of Rutherford backscattering spectra. Nucl.Instrum.Meth. Phys.Res., 1985, v.B9, p.227-231.
  15. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. J.Mater. Res., 1992, v.7, No.6, p.1564-1583.
  16. Tashlykov I.S., Zukowski P.V., Baraishuk S.M., Mikhalkovich O.M. Analysis of the composition of Ti-based thin films deposited on silicon by means of self-ion assisted deposition. Rad.Eff. and Defects in Solids, 2007, v.162, p.637-641.
  17. Ташлыков И.С., Бобрович О.Г., Барайшук С.М., Михалкович О.М., Антонович И.П. Композиционный состав и повреждение поверхности кремния при ионно-ассистированном нанесении тонких пленок. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2009, №5, с.92-95.
  18. Покатило Ю.М., Петух А.Н., Литвинов В.В. Формирование доноров в кремнии, имплантированном ионами водорода. Письма в ЖТФ, 2004, т.30, вып.22, с.70-75.
  19. O'Hern M.E., McHargue C.J., White C.W., Farlow G.C. The effect of chromium implantation on the hardness, elastic modulus and residual stress of  $Al_2O_3$ . Nucl. Instrum.Meth.Phys.Res., 1990, v.B46, p.171-175.
  20. Головин Ю.И. Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикророботах, тонких приповерхностных слоях и пленках. ФТТ, 2008, т.50, вып.12, с.2113-2142.
  21. Шугуров А.Р., Панин А.В., Оскомов К.В. Особенности определения механических характеристик тонких пленок методом наноиндентирования. ФТТ, 2008, т.50, вып.6, с.1007-1012.
  22. Быков Ю.А., Карпухин С.Д., Чепцов В.О. Твердость нанопленочных покрытий золота на подложках из Nb, Ni, Fe и W. МиТОМ, 2004, №6, с.19-22.
  23. Быков Ю.А., Карпухин С.Д., Панфилов Ю.В., Бойченко М.К., Чепцов В.О., Осипов А.В. Измерение твердости тонких пленок. МиТОМ, 2003, №10, с.26-28.
  24. Панфилов Ю. Практические результаты использования наноструктурированных материалов. Наноиндустрия, 2007, №7, с.12-16.
  25. Смирнов А. С., Виноградов А. Я., Орлов К. Е. Использование PECVD-метода для выращивания алмазоподобных пленок на подложках различного типа. Изв.РАН, сер. Физич., 2006, т.70, №8, с.1235-1237.
  26. Витязь П.А., Жданок С.А., Шпилевский Э.М. Вещества и материалы на основе углеродных наночастиц. В сб.: Фуллерены и фуллереноподобные структуры. Минск: 2005, с.3-14.
  27. Мощенок В.И. Наноиндентирование и нанотвердость материалов. Сб. научн. трудов Харьковского национального автомобильно-дорожного университета, 2008, №2, с.151-153.
  28. Изучение физико-химических процессов на межфазной границе систем подложка-пленка, облучаемых ускоренными ионами в условиях управляемой плотности выделенной энергии. Разработка "чистой" технологии нанесения тонких слоев материалов, сопровождаемого облучением ускоренными ионами: отчет о НИР (заключ.). Фонд фундаментальных исследований Республики Беларусь; рук. темы И.С.Ташлыков. Мн., 1994, 109 с. №Ф8-123.
  29. Tashlykov I.S., Bobrovich O.G. Radiation damage of Si wafers modified by means of thin layer ion assisted deposition. Vacuum, 2005, v.78, p.337-340.