

УДК 539.211:539.1.06

## **Структура и состав покрытий на основе Zr, осажденных на кремний при ионном ассистировании в условиях саморадиации**

©2002 О.Г.Бобрович, И.С.Ташлыков

*Белорусский государственный технологический университет, Минск*  
*Поступила в редакцию 12 июня 2002 г.*

Методами РОР, ПЭМ, ЭДРА и МСВИ исследованы структура и состав покрытий на основе Zr, сформированных в условиях ассистирования осаждения циркония на кремний облучением ионами  $Zr^+$  с энергией 5 и 10 кэВ. Установлено, что состав покрытий однороден по толщине. Вблизи границы раздела покрытие-подложка существуют аморфные области и нанокристаллиты Zr размером до ~10 нм. Элементный анализ покрытий показал присутствие в осажденном покрытии кислорода, углерода и кремния.

Structure and composition of Zr-based coatings produced by 5 and 10 keV self ion assisted deposition of zirconium on silicon substrate have been investigated with the help of RBS, TEM, EDAX and SIMS methods. Formed coatings are found to have an homogeneous composition through the thickness. Near the coating-substrate interface there are amorphous regions as well as ~10 nm in size nanocrystalline Zr precipitates. Elemental analysis of the coatings shows a high content of oxygen, carbon and silicon in deposited coatings.

### **Введение**

Для производства функциональных, защитных и декоративных покрытий широко используется осаждение тонких пленок на различные изделия. Тонкие пленки представляют собой уникальные микроструктурные объекты, которые могут создаваться в виде монокристаллических, поликристаллических или аморфных слоев. Особенности микроструктуры пленок могут играть существенную роль в протекающих в них реакциях. Среди различных методов модификации поверхности изделий широкое распространение получило вакуумное напыление покрытий из-за своей простоты и дешевизны. Одной из важных эксплуатационных характеристик покрытия является его адгезия к модифицируемому изделию.

В многих случаях улучшение адгезии можно достичь физическим "сшиванием" покрытия с подложкой, используя метод ионно-ассистируемого осаждения тонкой пленки с одновременным облучением ионами, как правило, благородных газов [1,2]. В результате этого происходит перемешивание атомов покрытия и подложки в каскадах атомных столкновений. Однако введение в формируемое покрытие инертных газов может отрицательно сказываться на качестве осаждаемых покрытий и приводить к постепенной деградации их свойств.

Существует альтернативный метод ионно-ассистируемого нанесения покрытий в условиях саморадиации (ИАНПУС) [3-5], когда в процессе осаждения покрытия происходит его одновременное облучение ионами осаждаемого материала. В

данной работе исследована структура и состав таких покрытий на основе Zr, осаждаемых на кремний.

#### Методика эксперимента

Покрытия на основе циркония наносились на пластины (100)Si в условиях ионного асистирования, то есть при одновременном облучении собственными ионами. Для облучения использовали резонансный ионный источник вакуумной электродуговой плазмы [6], который генерирует поток как нейтральных частиц, так и ионов металлов. Энергия ионов  $Zr^+$  составляла 5 или 10 кэВ. Покрытия наносились в вакууме  $\sim 10^{-3}$  мм рт.ст., скорость осаждения покрытий  $\sim 0,35\text{--}0,45$  нм/мин. Состав покрытий изучали методами резерфордовского обратного рассеяния (РОР) ионов гелия с  $E_0=2$  МэВ, компьютерного моделирования спектров рассеяния, масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ) и энерго-дисперсионного рентгеновского анализа (ЭДРА), а структуру покрытий — методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе Jeol 3010.

#### Результаты и обсуждение

На рис.1 изображена структура покрытия на основе циркония, осажденного на пластины (100)Si при ионном асистировании в условиях саморадиации. На рис.2 представлен тот же участок покрытия, но при большем увеличении. Образцы для электронной микроскопии приготавливались методом "hand tools" [7]. Дефекты в кремнии вблизи границы раздела покрытия с подложкой образуются в результате облучения пластины (100)Si ионами  $Zr^+$  на начальной стадии осаждения покрытия. Покрытие по всей толщине однородно по составу, однако его структура меняется от нанокристаллической (рис.1б) до аморфной вблизи границы раздела покрытие-подложка (рис.1в). Рис.2 подтверждает, что структура осажденного на Si покрытия на основе Zr имеет две области: аморфную (отмечена стрелкой) размером  $\sim 12$  нм вблизи границы раздела покрытие-подложка, и область, содержащая нанокристаллиты Zr размером до 10 нм. Численность зерен нанокристаллов Zr по сечению покрытия оценивается как  $\sim 1,7 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2}$ .

Анализ спектров ЭДРА (рис.3) показывает, что концентрация Zr вблизи границы раздела фаз покрытие-подложка примерно вдвое ниже, чем на поверхности покрытия (рис.3а, в). Изменение уровня сигнала кислорода на спектрах ЭДРА (рис.3а-в) проявляет аналогичную зависимость, то есть концентрация кислорода также уменьшается от

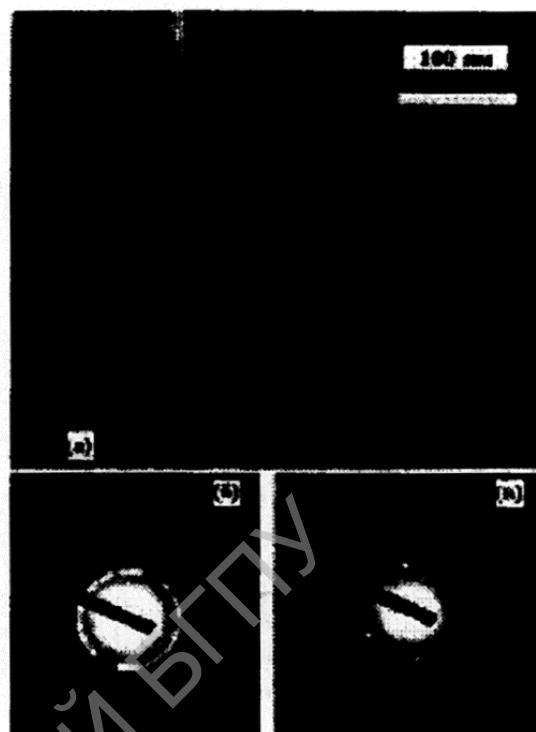


Рис.1. а — Светлопольное ПЭМ изображение поперечного сечения покрытия на основе Zr, осажденного на (100) Si в условиях саморадиации,  $E_{Zr} = 5$  кэВ; б — микроДифракционная картина, полученная от области покрытия; в — микроДифракционная картина, полученная от области границы раздела покрытие-подложка.



Рис.2. ПЭМ изображение поперечного сечения покрытия на основе Zr, нанесенного на (100) Si методом ионно-ассистированного осаждения в условиях саморадиации.

поверхности покрытия к межфазной границе. Это, а также дополнительные сведения о массовых фракциях при распылении поверхности во время послойного анализа состава покрытия методом МСВИ, позволяет сделать предположения о возможной комбинации кислорода с цирконием в форме оксида (например  $ZrO$  и  $ZrO_2$ ). Наличие примесей Cu и Ti в покрытии связано с процессами частичного распыления материала держателя образца при облучении.

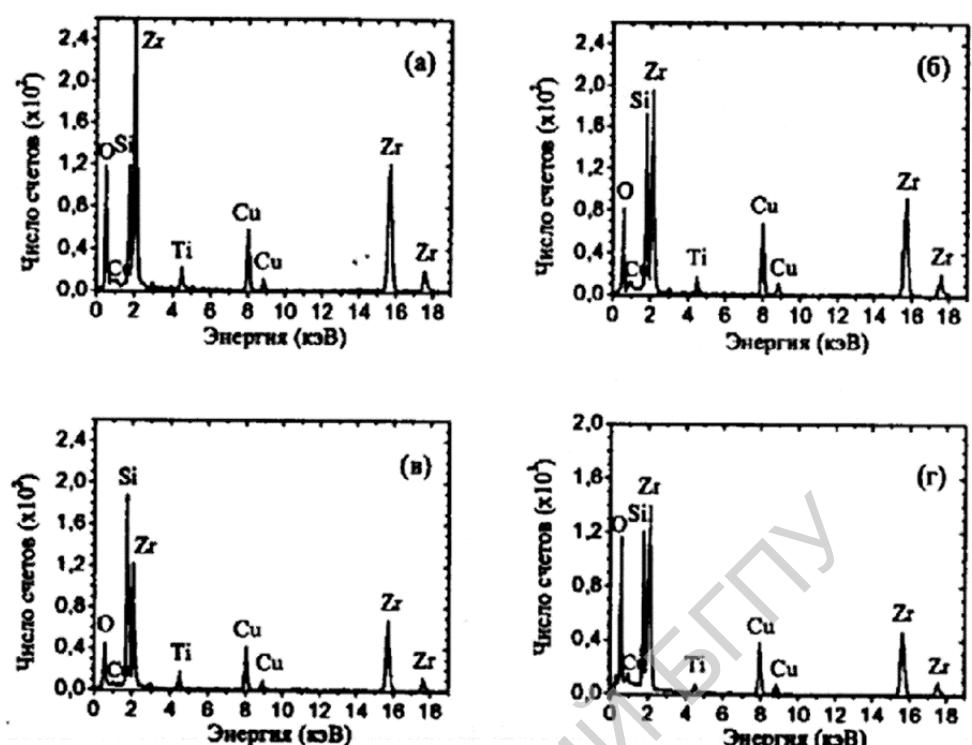


Рис.3. Спектры ЭДРА от покрытия на основе Zr, осажденного на пластине (100)Si при ионном асистировании в условиях саморадиации,  $E_{Zr} = 5$  кэВ. Спектры сняты вблизи края покрытия (a); в центральной области покрытия (b); вблизи границы раздела покрытия и Si (c); со стороны поверхности покрытия (d).

Распределение элементов, входящих в покрытие, по глубине было получено с использованием независимых методов РОР и МСВИ. Зависимость концентрации элементов от глубины (рис.4) получена моделированием спектров обратного рассеяния ионов гелия с использованием программы RUMP [8]. Данные моделирования по толщине покрытия удовлетворительно согласуются с результатами ПЭМ исследования (рис.1а) и показывают, что толщина покрытия на основе Zr составляет 150–170 нм. Кроме того, данные РОР свидетельствуют о присутствии в покрытии не только кислорода, но и углерода. Моделирование состава покрытия показывает, что в нем также присутствует заметное количество водорода, который не может быть обнаружен методом РОР и с трудом выявляется методом МСВИ. Вероятнее всего, что водород, углерод и кислород попадают в покрытие из остаточной атмосферы при недостаточно высоком вакууме в рабочей камере. Углеводороды захватываются потоком нейтральных частиц и ионов металла и совместно с ними осаждаются в растущее покрытие. Анализ данных МСВИ также подтверждает высокое содержание С и О в покрытии (рис.5). Используя нормальные коэффициенты относительной чувствительности,

уровни элементов С и О на рис.5 должны быть увеличены в 5 раз, то есть данные МСВИ (рис.5) количественно совпадают с данными РОР (рис.4). Метод МСВИ, как и РОР, показывает, что содержание Zr постоянно по всему покрытию, увеличиваясь на ~10% вблизи границы раздела фаз. На профилях МСВИ и РОР наблюдается постоянный высокий

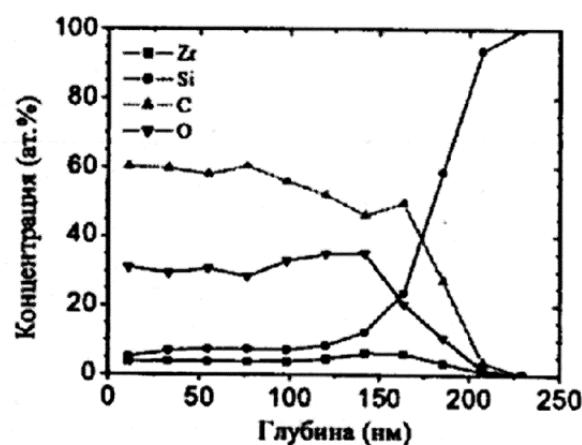


Рис.4. Распределение элементов по глубине покрытия на основе циркония, осажденного на пластине (100)Si при ионном асистировании в условиях саморадиации,  $E_{Zr} = 10$  кэВ, полученное методом РОР.

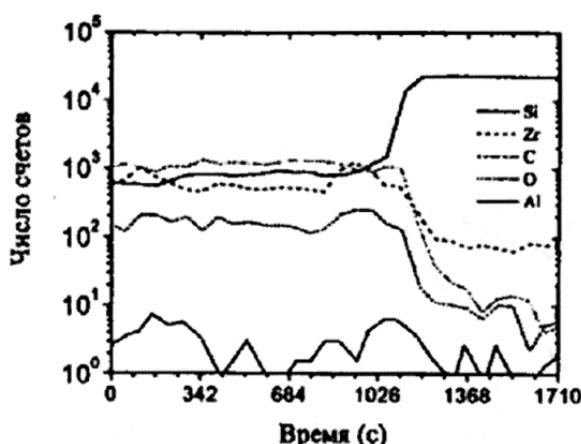


Рис.5. Профили концентрации компонентов покрытия, полученные с помощью метода МСВИ при изучении образца (100)Si с покрытием на основе Zr, осажденными при ионном асистировании в условиях само-радиации,  $E_{Zr} = 10$  кэВ.

уровень С и О по всему покрытию и почти постоянное (~4-5%) содержание Si по толщине покрытия, которая несколько снижается у поверхности покрытия. Следы Al в покрытии, вероятно, являются результатом распыления изоляторов ионного источника, содержащего оксиды алюминия. Так как исследования структур покрытие-подложка методами МСВИ и РОР проводились на фрагментах одного и того же образца, то можно констатировать, что независимые методы ядерно-физического анализа состава образцов позволяют получать удовлетворительно согласующиеся между собой данные.

#### Выходы

Установлено, что в состав покрытий на основе Zr, осаждаемых на кремниевую подложку, кроме металла входят углерод и кислород, попадающие из атмосферы остаточного вакуума в рабочей камере, а также Si, диффундирующий в покрытие из матрицы. Распределение Zr, С и О по толщине покрытий достаточно равномерное и их концентрация лишь незначительно снижается вблизи межфазной границы раздела покрытие-подложка. Анализ методами ЭДРА, МСВИ и РОР показывает, что снижение

концентрации Si от межфазной границы к поверхности покрытия не описывается экспоненциальным законом, а сохраняется практически постоянной по толщине покрытия на уровне 4-5%.

Структура покрытия на пластинах кремния характеризуется наличием аморфной области толщиной ~12 нм вблизи границы раздела фаз покрытие-подложка и области, содержащей нанокристаллиты Zr размером до 10 нм. Покрытия на основе Zr, осажденные на пластины кремния, однородны по составу по всей толщине и не содержат границ зерен.

*Автор (И.С.Т.) выражает признательность Королевскому Обществу за финансовую поддержку при проведении экспериментов в Салфордском университете.*

#### Литература

1. Colligon J.S. Energetic condensation: Processes, properties and products. *J. Vac. Technol.*, 1995, v.A13, p.1649-1657.
2. Wolf G.K. Modification of mechanical and chemical properties of thin films by ion bombardment. *Surf. Coat. Technol.*, 1990, v.43/44, p.920-935.
3. Tashlykov I.S., Belyi I.M., Bobrovich O.G., Kalbitzer S., Meyer O., Wolf G.K., Enders B. On the efficiency of deposited energy density for ion beam mixing processes with ions implanted during and after thin metal film deposition. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, 1993, v.B80/81, p.98-101.
4. Gusov I.V., Mohnyuk A.A., Chaplyuk V.I., Belevsky V.P. Some particular features of the condensation process, structure and properties of thin metal films caused by self-ion bombardment. *Appl. Surf. Sci.*, 1995, v.91, p.182-186.
5. Sanders D.M. Review of ion-based coating processes derived from the cathodic arc. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1989, v.A7, p.2339-2345.
6. Ташлыков И.С., Белый И.М. Способ нанесения покрытий. Патент РБ № 2324, пер. 16.03.98.
7. McCaffrey J.P. Two view thin solid film sample preparation by hand tools for transmission electron microscopy. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1992, v.254, p.109-113.
8. Doolittle L.R. A semiautomatic algorithm for Rutherford backscattering analysis. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.*, 1986, v.B15, p.227-238.