

УДК 539.1.06:539.23.234

## Изучение ядерно-физическими методами металлосодержащих (Ti, Co)-покрытий, осажденных методом ионного ассистирования на кремний

© 2006 О.Г.Бобровиц\*, И.С.Ташлыков, В.В.Тульев\*, С.М.Барайшук

Белорусский государственный педагогический университет, Минск  
E-mail: tashl@bspu.unibel.by; bear\_s@bspu.unibel.by

\* Белорусский государственный технологический университет, Минск  
E-mail: physics@bstu.unibel.by  
Поступила в редакцию 9 ноября 2005 г.

Методами резерфордовского обратного рассеяния, резонансной ядерной реакции, масс-спектрометрии ионизованных нейтральных атомов и компьютерного моделирования исследованы композиционный состав и распределение элементов по глубине в Ti/Si и Co/Si структурах, полученных ионно-ассистированным осаждением при облучении собственными ионами. Установлено, что сформированные покрытия содержат атомы осаждаемого металла (2-5 ат.%), водорода (11-20 ат.%), углерода (25-50 ат.%), кислорода (20-30 ат.%) и материала подложки (~10 ат.%). Элементы H, C, O частично находятся в покрытиях в химически несвязанном состоянии.

With the help of RBS, resonance nuclear reaction, mass-spectrometry of ionized neutrals as well as computer simulation methods, composition and depth distribution of elements in Ti/Si and Co/Si systems produced by self-ion beam assisted deposition have been investigated. It was established that coatings deposited consist of 2-5 at.% Ti or Co, 11-20 at.% H, 25-50 at.% C, 20-30 at.% O and ~10 at.% material of substrate. H, C and O are found partially to be in chemically unbounded state in coating.

### Введение

Известно, что методом ионно-ассистированного осаждения можно получать покрытия со сложным композиционным составом, меняющимся по глубине [1,2]. В состав таких покрытий входят не только атомы осаждаемого металла, но и атомы технологических примесей кислорода и углерода, а также атомы элементов, бомбардирующих осаждаемое покрытие в процессе его роста [2-4]. В ряде работ обсуждается проблема водорода в сформированных таким образом покрытиях [5-7]. Данный вопрос является достаточно важным, так как наличие водорода в покрытиях может приводить к формированию оксидо-углеводородных покрытий, которые могут рассматриваться как некоторый аналог твердой

смазки [8]. Такие покрытия могли бы улучшать триботехнические и эксплуатационные характеристики поверхности изделий, как это было показано на примере эластомера [9]. При изучении композиционного состава покрытий и процессов, сопровождающих осаждение покрытий, немаловажную роль играет определение положения границы раздела покрытие-подложка. Определение реальной поверхности исходной подложки, которая является границей раздела, способствует выявлению особенностей и закономерностей процессов взаимопроникновения компонентов покрытия и подложки при ионно-ассистированном осаждении. В этой связи одной из задач данной работы являлось определение положения поверхности исходной подложки и изучение распределения элементов по глубине в

структурах Ti/Si и Co/Si, сформированных ионно-ассистированным осаждением в условиях облучения собственными ионами.

#### Методика эксперимента

В качестве подложки использовались пластины (100)Si. Для определения положения поверхности исходной подложки кремния применялась методика введения Xe маркера. Половина пластины кремния защищалась маской, а во вторую половину имплантировались ионы Xe с энергией 40 кэВ дозой  $9 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ . После такой подготовки на всю поверхность образцов при комнатной температуре осаждались покрытия Ti или Co при одновременной их бомбардировке собственными ионами [10]. Ускоряющее напряжение для ассистирующих ионов было 7 кВ, плотность ионного тока составляла 4-5 мкА/см<sup>2</sup>, отношение плотности ионного потока  $J_i$  к плотности потока нейтральных атомов  $J_A$  составляло  $J_i/J_A = 0,1-0,4$ , что соответствовало условию роста покрытия на подложке. Давление в вакуумной камере при имплантации ионов Xe<sup>+</sup> было  $4 \cdot 10^{-4}$  Па, давление в процессе осаждения покрытий составляло  $\sim 10^{-2}$  Па. Средняя скорость нанесения покрытий составляла 0,2-0,5 нм/мин.

Изучение элементного состава сформированных структур проводилось методами резерфордовского обратного рассеяния (РОР) ионов гелия с  $E=2$  МэВ и

компьютерного моделирования спектров РОР с применением программы GISA 3.1 [11]. Распределение водорода в покрытиях по глубине определялось в прямых экспериментах с применением резонансной (1,86 кэВ) ядерной реакции (РЯР) при взаимодействии ионов азота с водородом  $^1\text{H}(^{15}\text{N}, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ , используя амселевское сканирование энергии ионов N<sup>+</sup> в интервале 6,38-7,00 МэВ. Для определения абсолютной концентрации водорода в покрытиях использовалась известная калибровка системы [12]. Дополнительно методом масс-спектрометрии ионизированных нейтральных атомов проводилось исследование частиц, выходящих из мишени под воздействием анализирующего пучка ионов азота,

#### Результаты и обсуждение

На рис.1 представлены спектры обратного рассеяния ионов He от Si с ксеноновым маркером до и после осаждения Ti покрытия в условиях бомбардировки ионами Ti<sup>+</sup>. Вид спектров РОР от структуры Ti/(Si+Xe) позволяет сделать вывод, что кроме атомов Ti в покрытии содержатся атомы кислорода и углерода, попадающие туда из остаточной атмосферы вакуумной камеры, откачиваемой паромасляным диффузионным насосом.

При построении концентрационных профилей распределения элементов по глубине в сформированной структуре Ti/(Si+Xe) с помощью программы GISA 3.1 [11] были использованы следующие параметры: энергия ионов He<sup>+</sup> 2 МэВ, угол рассеяния 160°, толщина образца 0,5 см, диаметр пучка 1 мм, время счета 100 с, шаг по каналу 10, шаг по энергии 10 эВ.

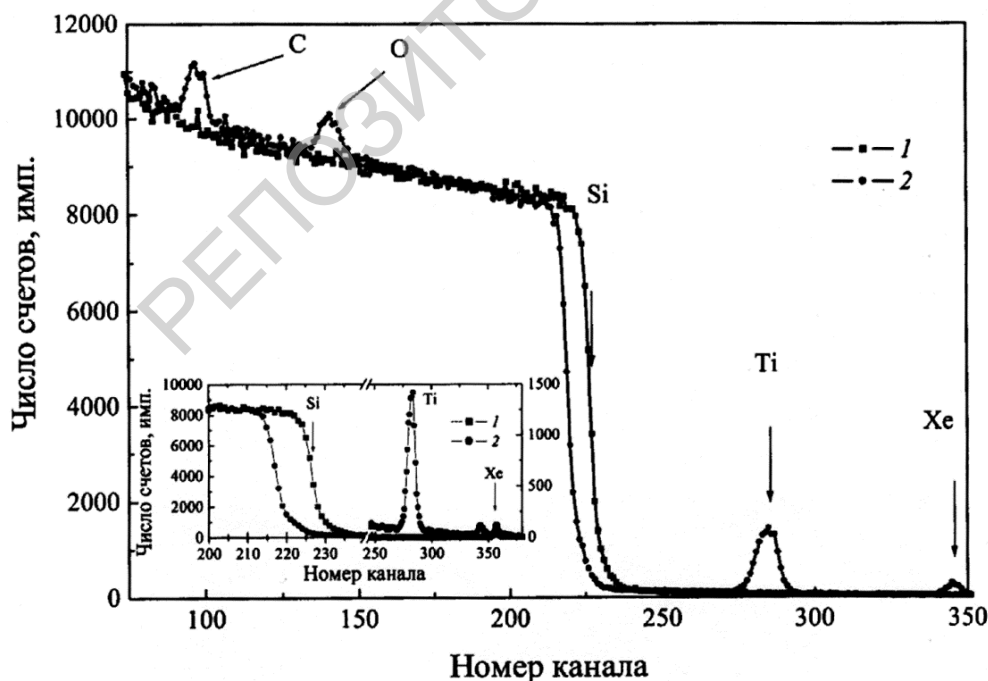


Рис.1. Спектры РОР ионов гелия от образца кремния с Xe маркером до (1) и после осаждения титанового покрытия (2). На вставке показаны отдельные участки спектров в более крупном масштабе.

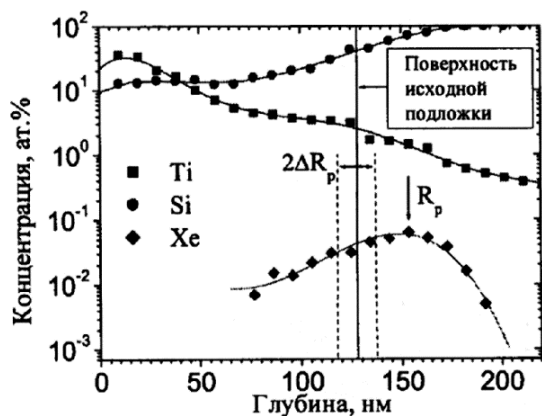


Рис.2. Профили распределения компонентов по глубине в структуре Ti/(Si+Xe маркер), полученные моделированием на основе данных POP (для упрощения не показаны распределения C и O).

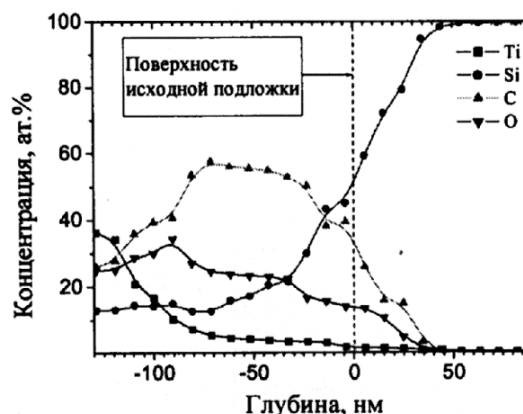


Рис.3. Профили распределения компонентов по глубине в структуре Ti/Si, полученные моделированием на основе данных POP.

рованной структуре определялось положение поверхности исходной подложки. Для этого с помощью компьютерной программы TRIM [13] рассчитывался средний проективный пробег и продольный страгглинг ионов ксенона с  $E=40$  кэВ в кремнии ( $R_p=25,3$  нм и  $\Delta R_p=5,7$  нм). Затем от положения пика Xe по шкале глубины вычиталось значение  $R_p$ , которое указывало положение поверхности исходной подложки. Точность нахождения исходной поверхности определяется продольным страгглингом  $\pm \Delta R_p$  (рис.2). Установленная таким образом глубина распределения титана в кремнии в разы превышает проективный пробег ионов  $Ti^+$  с  $E=7$  кэВ. Кроме того, в составе покрытия наблюдается кремний (1-2 ат.%) и незначительное  $((1-3) \cdot 10^{-2}$  ат.%) количество ксенона. Данные о составе и распределении элементов по глубине в той части образца Ti/Si, в которую Xe маркер не вводился, представлены на рис.3. Как видно, распределение атомов Ti и Si в этом случае остается качественно таким же, как и в случае введения Xe маркеров, кислород распределен в покрытии достаточно равномерно, и его концентрация составляет  $\sim 15-30$  ат.%, а профиль распределения углерода характеризуется повышенной до 50-60 ат.% концентрацией в центральной области покрытия. Кроме того, на глубине, сравнимой с глубиной проникновения Ti, в кремнии обнаружены атомы C и O. Все это позволяет сделать вывод, что в структуре Ti/Si, осажденной в условиях ассистирующей бомбардировки собственными ионами, отсутствует межфазная граница, то есть происходит физическое "сшивание" тонкой пленки с подложкой. Появление в покрытии атомов кремния, а также атомов ксенона свидетельствует о существовании встречной диффузии атомов Si и Xe из подложки в

титановое покрытие, так же, как это наблюдалось ранее при ионно-ассистируемом ( $E_i=10$  кэВ) осаждении покрытий на основе Ti, Cr, Zr, W на алюминий, кремний и железо [2,4,14]. Подобные результаты были получены и при изучении композиционного состава структур Co/Si и Co/(Si+Xe).

Ранее [4,7] отмечалось наличие водорода в покрытиях, сформированных ионно-ассистируемым осаждением на подложках из сталей, алюминия и кремния, что послужило основанием для продолжения экспериментов по изучению водорода в покрытиях с применением резонансной ядерной реакции  $^1H(^{15}N, \alpha\gamma)^{12}C$ . Полученные в этих экспериментах результаты представлены на рис.4. Качественно они совпадают с данными, полученными на Zr/Si и Cr/Si структурах, сформированных таким же, как и в данной работе, методом [4]. Результаты, полученные методом РЯР, также подтверждают данные работ [5,6], в которых было показано, что пленки, осажденные при испарении металлов, могут содержать значительные концентрации атомов водорода. Из экспериментально измеренных профилей распределения водорода в покрытиях на основе Co (рис.4) следует, что водород содержится только в покрытии, не входит в кремний, а его концентрация практически одинакова по всей толщине покрытия, возрастая до 20-40 ат.% на поверхности.

Из рис.4 также следует, что при повторном сканировании поверхности образца пучком анализирующих ионов  $N^+$  слоевая концентрация водорода в покрытии уменьшается. Количественные данные, приведенные в Таблице, свидетельствуют, что при первом сканировании относительная концентрация водорода в покрытии составляет  $\sim 15-16$  ат.%

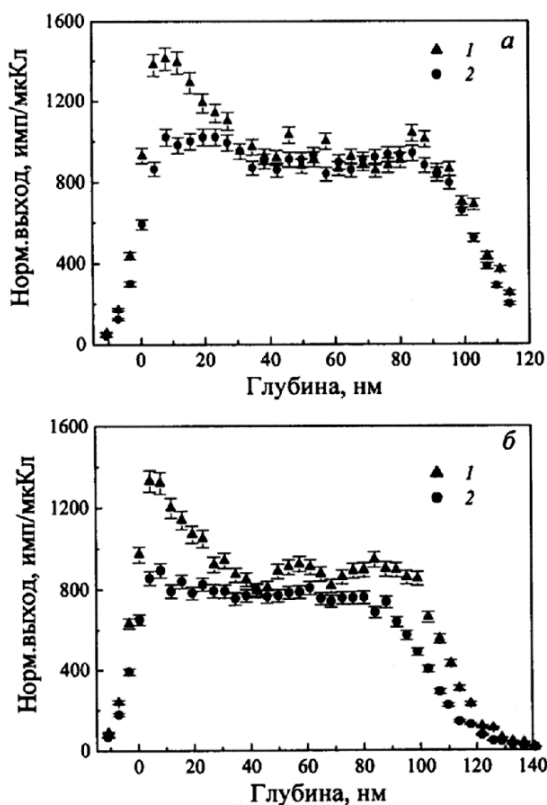


Рис.4. Распределение водорода по глубине в Co/Si (а) и Co/(Si+Xe) маркер (б) структурах после одного (1) пяти (2) сканирований по глубине анализирующим пучком ионов N<sup>+</sup>.

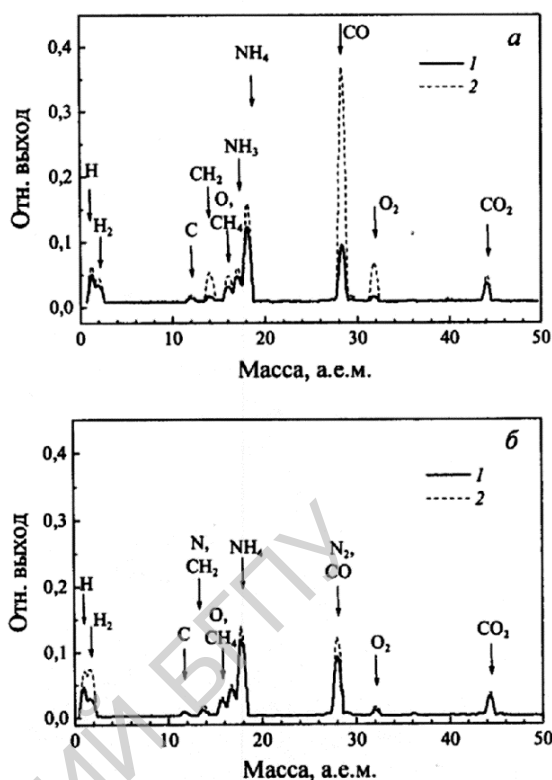


Рис.5. Данные масс-спектрального анализа состава элементов, выделяющихся из образцов под воздействием пучка анализирующих ионов N<sup>+</sup> при проведении эксперимента методом ядерных реакций: а — Si (1) и Co/Si (2); б — Si (1) и Co/(Si+Xe) маркер (2).

(для структур с Хе маркером) и ~20 ат.% (для структур без Хе маркера), хотя такое различие лежит в пределах погрешности метода РЯР (~5 ат.%). После пятого сканирования относительная концентрация водорода уменьшается в структурах Ti/Si на 6 ат.%, в Ti/(Si+Xe) — на 7 ат.%, а в структурах Co/Si и Co/(Si+Xe) — на 12 и 30 ат.% соответственно. Снижение концентрации водорода можно интерпретировать как следствие дегазации покрытия под действием анализирующего пучка ионов N<sup>+</sup>, то есть выхода атомов водорода и

его соединений, химически слабо связанных с атомами компонентов покрытия. Различие в поведении водорода в Ti/Si и Co/Si структурах под воздействием анализирующего пучка ионов N<sup>+</sup> свидетельствует о том, что большее количество водорода в Ti/Si структуре находится в составе химических соединений.

Масс-спектрометрический анализ показал, что под воздействием анализирующего пучка ионов N<sup>+</sup> из покрытий выделяются в разных количествах H, H<sub>2</sub>,

Таблица

Экспериментально измеренные значения концентрации водорода в Ti/Si и Co/Si структурах

Структура	Число сканирований	Толщина покрытия, нм	Концентрация водорода, 10 <sup>22</sup> см <sup>-3</sup>	Относительная концентрация водорода, %
Ti/Si	1	126	1,17	19,9
	5	126	1,10	15,7
Ti/(Si+Xe маркер)	1	153	1,05	15,0
	5	153	0,98	14,0
Co/Si	1	126	1,41	20,1
	5	126	1,24	17,7
Co/(Si+Xe маркер)	1	153	1,15	16,4
	5	153	0,81	11,5

C, CH<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, O, O<sub>2</sub>, CO, Co<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub> (рис.5). Для сравнения там же представлены данные о составе элементов, выделяющихся с поверхности исходного кремния (кривые 1). Данные результаты подтверждают обнаруженный методом РЯР (Таблица) эффект дегазации части элементов покрытия под воздействием пучка ионов азота. Таким образом, можно считать надежно установленным, что в процессе измерений выделяется атомарный и молекулярный водород, углерод, кислород, углеводороды, соединения углерода с кислородом и соединения водорода с азотом, введенного при исследовании. Сравнение сигналов от Н и Н<sub>2</sub> (рис.5а, б) позволяет отметить, что результаты масс-спектрометрического анализа качественно подтверждают данные РЯР о различной концентрации водорода в структурах, сформированных в идентичных условиях на чистом кремнии и на кремнии с ксеноновым маркером.

### Выводы

Исследования ядерно-физическими методами покрытий на основе титана и кобальта, нанесенных на кремний методом осаждения в условиях ассистирующего облучения собственными ионами, показало, что сформированные покрытия содержат атомы осаждаемого металла (2-5 ат.%), технологических примесей водорода (11-20 ат.%), углерода (25-50 ат.%), кислорода (20-30 ат.%) и до 10 ат.% кремния. Источником водорода, углерода, кислорода в покрытиях является остаточная атмосфера вакуумной камеры, содержащая летучие фракции углеводорода вакуумного масла диффузионного паромасляного насоса. Атомы кремния в покрытии появляются в результате встречной диффузии из подложки. Часть атомов водорода, углерода и кислорода находится в несвязанном состоянии, о чем свидетельствует их выделение из покрытия под действием пучка ионов азота. Концентрация водорода при повторном сканировании образцов пучком анализирующих ионов азота уменьшается на 6-7 ат.% в Ti/Si и на 12-30 ат.% в Co/Si структурах. В покрытиях остается от ~11 до ~18 ат.% водорода в химически связанном состоянии.

Применение методики Хе маркера позволило установить, во-первых, положение поверхности исходной подложки кремния, являющейся на начальном этапе формирования структур границей раздела покрытия и подложки, и, во-вторых, физическое сшивание покрытия с подложкой в процессе ионно-ассистируемого осаждения.

### Литература

1. Tonghe Zh., Yuguang Wu, Yenwen Zh. Formation and behaviour of ceramic layer by ion-deposited Ti coating using FMEVAD and Ti and C dual-implantation. Nucl. Instrum.Meth.Phys.Res., 2001, v.B184, No.4, p.509-514.
2. Тульев В.В., Куликаускас В.С., Алов Н.В., Ташлыков И.С. Анализ ядерно-физическими методами состава покрытий, нанесенных на Al осаждением Zr и W при одновременном облучении одноименными ионами. ФХОМ, 1998, №4, с.33-36.
3. Carter G., Colligon J., Tashlykov I.S. A simple theory and experimental investigation of ion assisted deposition of cobalt on silicon. J.Adv.Mater., 1999, v.5, No.1, p.1-6.
4. Тульев В.В., Ташлыков И.С. Изучение композиционного состава покрытий на основе Cr, Ti и Zr, сформированных на алюминии и кремнии методом ионно-ассистируемого нанесения в условиях саморадиации. Тр. IV Междунар. конф. "Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах", Томск, 2004, с.92-95.
5. Wistron R.E., Brgesen P., Sass S.L. Deuterium trapping in evaporated metal films. Acta Metal.Mater., 1993, v.41, No.12, p.3549-3555.
6. Wielunski L.S., Grambole D., Kreissig U., Grutzschel R., Harding G., Szilagyi E. Hydrogen depth resolution in multilayer metal structures, comparison of elastic recoil detection and resonant nuclear reaction method. Nucl. Instrum. Meth.Phys.Res., 2002, v.B190, No.1-4, p.693-698.
7. Tashlykov I.S., Kasperovich A.V., Carter G., Kalbitzer S., Fabian S. Self ion-assisted deposition of coatings on solid and non-rigid substrates. Proc. II Int. Symp. New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation. Poland: Kazimierz Dolny, 2001, p.72-77.
8. Pauleau Y. Solid lubricant coatings produced by physical and chemical vapor deposition techniques. In: Materials and processes for surface and interface engineering. NATO ASI Series. v.290. London: Kluwer Acad. Publ., 1995, p.475-527.
9. Tashlykov I.S., Kasperovich V.I., Shadruchin M.G., Kasperovich A.V., Wolf G.K., Wesch W. Elastomer treatment by arc metal deposition assisted with self-ion irradiation. Surf.Coat.Technol., 1999, v.116-119, p.848-852.
10. Ташлыков И.С., Белый И.М. Способ нанесения покрытий. Патент РБ № 2324. Офиц. бюл. гос. пат. ведомства Республики Беларусь, 1999, №1, с.30.
11. Saarihahti J., Rauhala E. Interactive personal-computer data analysis of ion backscattering spectra. Nucl.Instrum. Meth.Phys.Res., 1992, v.B64, p.734-738.
12. Jan S., Kalbitzer S., Oberschachtsiek P., Sellschop J.P.F. <sup>15</sup>N Doppler spectroscopy of <sup>1</sup>H on diamond. Nucl. Instrum.Meth.Phys.Res., 1994, v.B85, p.321-325.
13. Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U. The stopping and range of solids. New York: Pergamon Press, 1985, 321 p.
14. Шпилевский Э.М., Горбачевич Д.А., Андреев М.А. Максименко В.Н. Перераспределение химических элементов в поверхностных слоях при ионной имплантации пленки титана на армко-железо. Изв. АН БССР, сер. Физ.-техн. наук., 1991, №3, с.69-73.