

## ИЗУЧЕНИЕ Zr/Si-СТРУКТУР, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИОННО-АССИСТИРУЕМОГО ОСАЖДЕНИЯ

О.Г. Бобрович<sup>1)</sup>, И.С. Ташлыков<sup>2)</sup>, В.В. Тульев<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный технологический университет  
220630 Беларусь, Минск, ул. Свердлова, 13а, e-mail: tvv69@mail.ru

<sup>2)</sup>Белорусский государственный педагогический университет им. М.Танка,  
220050, Минск, ул. Советская, 18, e-mail: tashl@bspu.unibel.by

Исследованы методами резерфордского обратного рассеяния, резонансной ядерной реакции, масс-спектрометрии вторичных ионов и компьютерным моделированием композиционный состав и распределения элементов по глубине в Zr/Si-структурах, полученных ионно-ассистируемым осаждением. Установлено, что сформированные покрытия содержат атомы циркония (4-6 ат. %), водорода (1-3 ат. %), углерода (60-70 ат. %), кислорода (25-35 ат. %) и кремния (~6-8 ат. %). Приповерхностные слои образцов содержат карбиды SiC, ZrC и оксиды ZrO, SiO, углеводород CH, молекул C<sub>2</sub> и преципитаты Zr, Si, C, O. Водород в покрытиях частично находится в химически несвязанном состоянии.

### Введение

Методом ионно-ассистируемого 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, ассистирующих нанесение покрытий на подложки [2-4]. Следует отметить, что существуют работы, в которых обсуждается присутствие водорода в сформированных покрытиях [4-5]. Данный вопрос, с нашей точки зрения, является достаточно важным, так как наличие водорода в покрытиях может приводить к формированию оксидо-углеводородных соединений, которые могут рассматриваться аналогом твердой смазки [6]. Такие покрытия могли бы способствовать улучшению эксплуатационных характеристик поверхности изделий, как это было показано на эластомере [7].

### Методика эксперимента

В качестве подложки использовались пластины (100) Si. После такой подготовки поверхность образцов модифицировали методом ионно-ассистируемого осаждения при комнатной температуре. Ускоряющее напряжение для ассистирующих ионов составляло 10 кВ. Время осаждения покрытия составляло 1, 3 и 6 ч. Плотность ионного тока – 4-5 мкА/см<sup>2</sup>. Отношение плотности потока *I* ионов к плотности потока *A* нейтральных атомов // *A*, составляло 0.02, что соответствовало условию роста покрытия на подложке [8]. Давление в вакуумной камере в процессе осаждения покрытия составляло ~ 10<sup>-2</sup> Па.

Элементный состав, распределение компонентов покрытия по глубине и толщина покрытия определялась методом резерфордского обратного рассеяния (РОР) ионов гелия в сочетании с компьютерным моделированием. Энергия ионов гелия составляла 2 МэВ, угол влета 0°, угол вылета 12°, угол рассеяния 168°. Энергетическое разрешение анализирующей системы составляло 25 кэВ, что обеспечивало разрешение по глубине ~53 нм. Моделирование экспериментальных спектров резерфордского обратного рассеяния выполнялось с использованием программ RUMP [9].

Распределение водорода в покрытиях по глубине было определено при проведении прямых экспериментов с применением резонансной (Γ=1.86 кэВ) ядерной реакции (РЯР) при взаимодействии ионов азота с водородом <sup>1</sup>H(<sup>15</sup>N,αγ)<sup>12</sup>C, используя сканирование энергии ионов N<sup>+</sup> в интервале значений 6,38-7,00 МэВ.

### Результаты и обсуждение

Экспериментальные спектры РОР ионов гелия от кремниевых образцов, полученные до и после ионно-ассистируемого осаждения покрытия на основе Zr, представлены на рис.1.

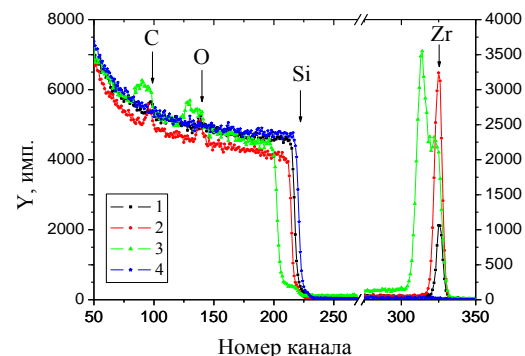


Рис. 1. Спектры РОР ионов гелия от образцов Si, после ионно-ассистируемого осаждения покрытия на основе Zr при различном времени осаждения: 1 – 1 час; 2 – 3 часа; 3 – 6 часов; 4 – исходный образец Si

Вертикальными стрелками отмечены номера каналов, которые связаны с энергиями рассеяния ионов гелия на атомах соответствующих элементов, локализованных на поверхности образцов. В числе элементов, находящихся в поверхностном слое исследуемых материалов, на спектрах идентифицируются цирконий, а также C, O, Si. Сдвиг сигнала от кремния в область меньших номеров каналов на спектрах РОР, приведенных на рис.1, свидетельствует о том, что на поверхности кристалла кремния образуются покрытия.

На основе данных РОР были рассчитаны слоевые концентрации компонентов в структурах Zr/Si. Данные расчетов приведены в табл. 1. Из экспериментальных данных видно, что сформированные Zr/Si-структуры содержат ~(4-6)% атомов циркония, ~(60-70)% атомов углерода и ~(25-

35)% атомов кислорода.

Таблица 1 — Слоевые концентрации компонентов в Zr/Si-структуре, рассчитанные по данным POP

Образец	Время осаждения покрытия, час	Слоевые концентрации, $10^{16}$ атом/см <sup>2</sup>		
		C	O	Zr
Zr/Si	1	10,0	3,7	0,5
	3	22,2	8,8	2,0
	6	76,5	41,0	6,5

Концентрационные профили компонентов в Zr/Si-структурах полученные компьютерным моделированием спектров POP ионов гелия представлены на рис. 2. Пунктирной линией выставлена поверхность исходной подложки кристалла кремния, которая является границей между покрытием и подложкой.

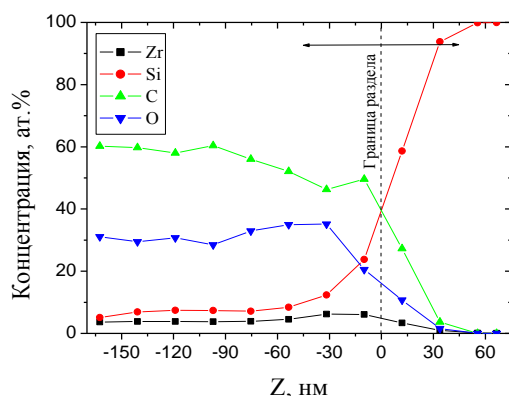


Рис. 2. Распределение компонентов по глубине в Zr/Si-структуре, полученной при осаждении покрытия на основе Zr в течении 6 часов

На концентрационных профилях (рис. 2), обнаруживается эффект глубинного проникновения циркония в кремний. Расчет среднего проективного пробега ионов циркония в кремнии  $R_p$  с учетом продольного разброса пробегов  $\Delta R_p$  по программе TRIM [10] дает значения  $R_p \pm \Delta R_p = 20,0 \pm 6,5$  нм. Глубина проникновения циркония в кремний  $> 50$  нм. Распределение циркония составляет 2 ат. % по всей толщине покрытия с увеличением до 3 ат. % к границе раздела фаз.

Для уточнения данных моделирования спектров POP при исследовании Zr/Si-структур использовали метод ВИМС, данные которого приведены на рис. 3. Следует отметить, что для построения концентрационных профилей на рис. 2 и 3 с применением методов ВИМС и POP использовались фрагменты одного образца.

Результаты метода ВИМС, также как и POP, показывают, что содержание Zr постоянно по всему покрытию, увеличиваясь на  $\sim 10$  % вблизи границы раздела фаз. Анализ результатов метода ВИМС также подтверждает высокое содержание C и O в покрытии. Используя коэффициенты относительной чувствительности, уровни элементов C и O на рис. 3 должны быть увеличены в 5 раз. Это позволяет говорить, что относительная концентрация C и O, полученная методом ВИМС, сравнима с данными полученными на основе

POP (рис. 3). На рис. 3, также как на рис. 4, наблюдается постоянный высокий уровень C и O по всему покрытию и содержание Si, почти равномерное по толщине покрытия с концентрацией  $\sim 4-5$  %, которая слегка падает у поверхности покрытия.

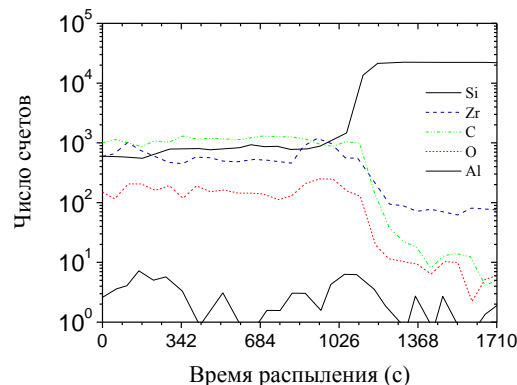


Рис. 3. Профили концентрации компонентов в Zr/Si-структуре, полученной с помощью метода ВИМС (время осаждения покрытия 6 часов)

Данные метода POP и ВИМС позволяют предположить о возможных соединениях кислорода и углерода с цирконием в форме оксида и карбида (например, ZrO, ZrC). Также можно констатировать, что независимые методы ядерно-физического анализа состава образцов позволяют получать данные, которые удовлетворительно подтверждают друг друга.

Данные масс-спектрометрии вторичных ионов представлены на рис. 4. Экспериментальный масс-спектр от Zr/Si-структуры показывает наличие в приповерхностном слое образца карбидов SiC, ZrC и оксидов ZrO, SiO, углеводородов CH, молекул C<sub>2</sub> и атомов Zr, Si, C, O.

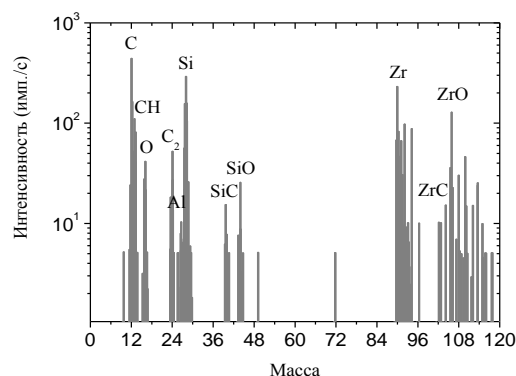


Рис. 4. Масс-спектр вторичных ионов полученный от Zr/Si-структуры

Для определения наличия водорода в Zr/Si-структурах, сформированных методом ионно-ассистированного осаждения, проведены эксперименты с применением метода резонансных ядерных реакций. Экспериментально установлено распределение водорода по глубине в Zr/Si-структуре представлено на рис. 5. Результаты, полученные в прямых экспериментах, показывают наличие водорода в покрытиях и его распределение по глубине в образце.

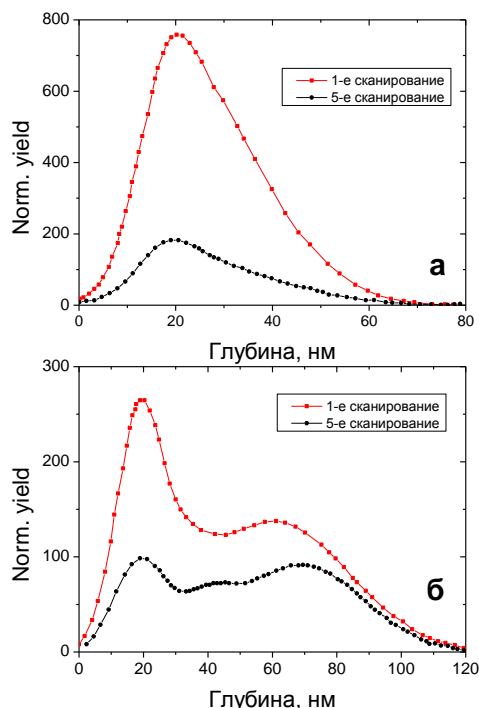


Рис. 5. Распределение водорода по глубине в Zr/Si-структурах, полученных при различном времени осаждения покрытий: а – 1 час; б – 3 часа

На рис. 5 видно, что после нескольких сканирований поверхности образца пучком ионов  $N^+$  слевая концентрация водорода в анализирующем слое практически не изменяется и становится равной, согласно данным эксперимента,  $\sim(0,9-1,1) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ .

Относительная концентрация водорода в приповерхностных слоях составила  $\sim 1-3 \text{ ат.}\%$ . Однако при первом сканировании измеряемая слевая концентрация водорода в покрытии в 2-3 раза больше, чем измеряемая при последующих сканированиях. Следовательно, содержание водорода в покрытии уменьшается под воздействием анализирующих ионов  $N^+$ . Обнаруженное поведение водорода под воздействием пучка ионов азота, мы интерпретируем как дегазацию атомов водорода и его соединений, которые оказались химически слабо связаны с атомами компонентов покрытия.

## Закключение

Исследования Zr/Si-структур, полученных методом ионно-ассистированного осаждения, которое были проведены ядерно-физическими методами (РОР, ВИМС, РЯР) показали, что сформированные покрытия содержат атомы циркония (4-6 ат. %), водорода (1-3 ат. %), углерода (60-80 ат. %), кислорода (25-35 ат. %) и кремния (4-8 ат. %). Атомы Si в покрытии появляются в результате встречной диффузии из подложки. Источником водорода, углерода, кислорода в покрытиях является летучие фракции углеводорода вакуумного масла диффузионного паромасляного насоса. Часть атомов водорода находится в несвязанном состоянии, о чем свидетельствует выделение его из покрытия под действием пучка ионов азота. Концентрация водорода при повторных сканированиях образцов пучком анализирующих ионов уменьшается в 2-3 раза и остается  $\sim(1-3) \text{ ат.}\%$ .

Масс-спектрометрии вторичных ионов показала наличие в приповерхностном слое образцов карбидов SiC, ZrC и оксидов ZrO, SiO, углеводородов CH, молекул  $C_2$  и атомов Zr, Si, C, O.

## Список литературы

1. Tonghe Zh., Yuguang Wu, Yenwen Zh. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. -2001. -v.B184. -N 4, -P.509.
2. Тульев В.В., Куликаускас В.С., Алов Н.В., Ташлыков И.С. // -ФХОМ. -1998. -№ 4. -С.33.
3. Carter G., Colligon J., Tashlykov I.S. A simple theory and experimental investigation of ion assisted deposition of cobalt on silicon. J. of Advanced Materials, 1999, v.5, № 1, p. 1-6.
4. Бобрович О.Г., Ташлыков И.С., В.В.Тульев, Барайшук С.М. // -ФХОМ. -2006. -№ 1. -С.54.
5. Wielunski L.S., Grambole D., Kreissig U., Grötzschel R., Harding G., Szilagyi E. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. - 2002. -v.B190. -N 1-4. -P.693.
6. Pauleau Y. In: Materials and processes for surface and interface engineering. NATO ASI Series. v.290. London: Kluwer Acad. Publ. -1995. -P.475.
7. Tashlykov I.S., Kasperovich V.I., Shadruchin M.G., Kasperovich A.V., Wolf G.K., Wesch W. // Surf. Coat. Technol. -1999. -v.116-119. -P.848.
8. Бобрович О.Г., Ташлыков И.С. // Взаимод. излучений с твердым телом: Материалы V Международной конференции, Мн., 2003. - Ч.1. - С.326.
9. Doolittle L.R. // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. - 1986. - V.B15. - P.227.
10. Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U. The stopping and range of solids. - New York: Pergamon Press, 1985. - 321 p.

## STUDYING OF THE Zr/Si-STRUCTURES OBTAINED BY THE METHOD OF ION-ASSISTED DEPOSITION

Oleg Bobrovich<sup>1</sup>, Igor Tashlykov<sup>2</sup>, Valentin Tuliev<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Belarusian State Technological University, 13-a Sverdlova str., 220630 Minsk, Belarus, tel. (017)2271091, fax: (017)2276217, 2261075, e-mail: tvv69@mail.ru

<sup>2</sup>Belarusian State Pedagogical University, 18 Sovetskaya str., 220050 Minsk, Belarus, tel.: (017) 227-89-19, fax: (017)226-40-20, e-mail: tashl@bspu.unibel.by

Investigated by Rutherford backscattering, nuclear reaction resonance, mass spectrometry of secondary ions and computer modeling composite structure and distribution of elements in depth Zr/Si-structures obtained by ion-assisted deposition. It is established, that the formed coatings contain atoms of zirconium (4-6 at.%), hydrogen (1-3 at.%), carbon (60-70 at.%), oxygen (25-35 at.%) and silicon ( $\sim 6-8 \text{ ат.}\%$ ). Surface layers of the samples contained carbide SiC, ZrC and oxides ZrO, SiO, CH hydrocarbon,  $C_2$  molecules and precipitates Zr, Si, C, O. Hydrogen in the coatings are located partly in chemically uncombined state.