

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 θ , влета θ_1 и вылета θ_2 равнялись 168° , 0° и 12° 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 C и O (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

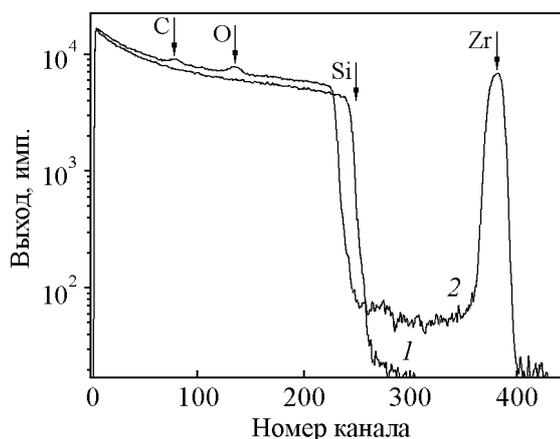


Рис. 1. Экспериментальные спектры РОР ионов He^+ с $E_0=1,4$ МэВ от поверхности исходного (111)Si и Zr покрытия на Si подложке. 1 — спектр от исходного кремния, 2 — спектр с сигналом от циркония.

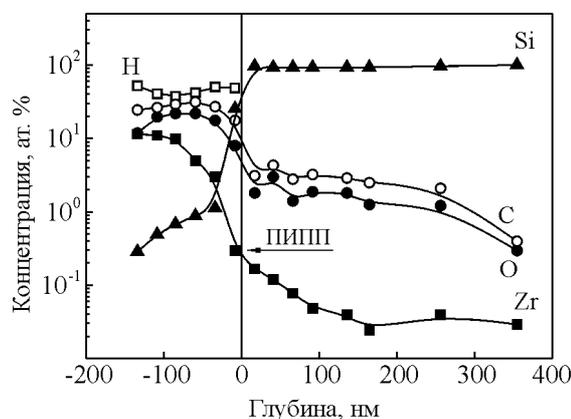


Рис. 2. Профили распределения компонентов по глубине в системе покрытие–подложка Zr-Si.

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 с помощью ионно-ассистируемых 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, осажженных на Si подложку. Наблюдаемый на кривых разгрузки изгиб (“колени”) является характерным для подобных экспериментов

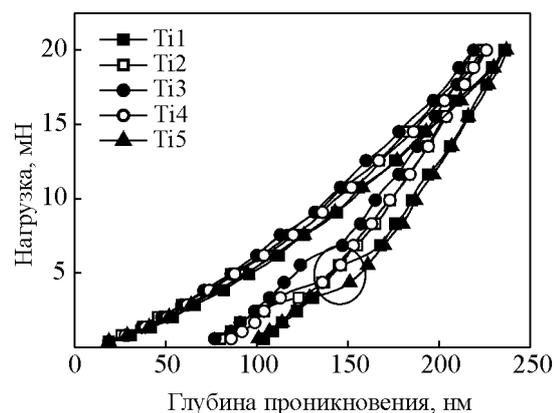


Рис.3. Кривые нагружения–разгрузки для образцов Si с Ti покрытием, полученным методом ионно-ассистируемого осаждения.

[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-ассистируемого 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

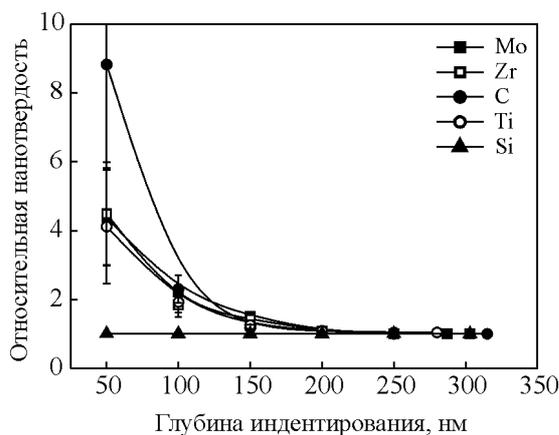


Рис. 4. Зависимости нанотвердости Ti, C, Zr и Mo покрытий, нанесенных ионно-ассистированным осаждением на Si, от глубины индентирования.

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-ассистированным 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 РФ №2324, 1С1 ВУ, С23 С4/12, С4/18, С14/16. Офис. бюл. Гос. пат. ведом. РФ №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 Al₂O₃. 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.