

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ
имени Д.В. СКОБЕЛЬЦЫНА

На правах рукописи

ЧЕРНЫХ Павел Николаевич

**Развитие ионно-пучковых методов для исследования
нанокompозитных гидрогенизированных алмазоподобных
пленок и ультратонких многослойных структур**

01.04.20 - физика пучков заряженных частиц и ускорительная техника

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

МОСКВА
2009

Работа выполнена в отделе физики атомного ядра НИИ ядерной физики имени Д.В. Скобельцына Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Научный руководитель:

Чеченин Николай Гаврилович,
доктор физико-математических наук

Официальные оппоненты:

Романовский Евгений Александрович,
доктор физико-математических наук,
профессор

Ризаханов Ражудин Насрединович,
кандидат физико-математических наук

Ведущая организация:

ГОУВПО «МАТИ» - Российский
государственный технологический
университет имени К.Э. Циолковского

Защита состоится «16» октября 2009 года в 15 часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д501.001.77 при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 5 («19 корпус» НИИ ядерной физики имени Д.В. Скобельцына, МГУ имени М.В.Ломоносова (НИИЯФ МГУ)).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИИ ядерной физики имени Д.В. Скобельцына, МГУ имени М.В. Ломоносова (НИИЯФ МГУ).

Автореферат разослан « 1 » сентября 2009 г.

Учёный секретарь совета по защите
докторских и кандидатских диссертаций
Д501.001.77, доктор физико-математических наук,
профессор

С.И. Страхова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

Эффективность разработок перспективных наноструктурированных материалов, наряду с развитием методов их синтеза, в значительной мере определяется набором методов диагностики свойств наноструктур. Данная работа направлена на развитие ионно-пучковых методов исследования тонкопленочных и ультратонких многослойных наносистем. Работа включает: 1) развитие методики резерфордовского обратного рассеяния (РОР), методики ядерного обратного рассеяния (ЯОР) и спектрометрии ядер отдачи (СЯО); 2) создание комплекса КГ500-MEIS на базе ускорителя КГ500 и на его основе разработку метода спектрометрии рассеянных ионов средних энергий (СРИСЭ или MEIS-Medium Energy Ion Scattering); 3) применение этих методик для исследования ультратонких структур нанoeлектроники, спинтроники и алмазоподобных углеродных (DLC) нанокомпозитных покрытий.

Водородосодержащие аморфные углеродные нанокомпозиты с внедренными нанокристаллическими инородными зёрнами в настоящее время интенсивно исследуются, поскольку они позволяют в широких пределах варьировать их функциональные свойства: электрофизические параметры, антикоррозионную стойкость покрытий, их твердость, упругость, низкий коэффициент трения и т.д. Комбинация функциональных свойств как а-С:Н-матрицы, так и покрытия в целом, в значительной мере определяется соотношением алмазоподобной sp^3 - и графитоподобной sp^2 -связей. Имеются указания на то, что водород в такой системе выполняет важную роль, стимулируя формирование алмазоподобных sp^3 - связей. И наоборот, потеря покрытием водорода, например, в результате отжига, приводит к перестройке sp^3 -связей в sp^2 -связи. Вторая важная функция водорода – пассивация оборванных углеродных связей, концентрация которых на поверхности трущихся узлов достигает максимальных значений. Из этого следует, что количественное определение концентрации водорода и соотношение фракций свободного и связанного водорода в DLC пленке весьма критично для понимания его трибологического поведения и механических свойств (упругость, твердость и т.д.).

Проблема заключается в количественном определении концентрации водорода. Отсутствие соответствующих неразрушающих методов препятствует созданию достоверных моделей, опирающихся на надежные экспериментальные данные. Для определения концентрации водорода в DLC-покрытии чаще всего используются

методы рамановской, ИК- спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Однако эти методы не являются прямыми, требуют калибровки. Методы ионно-пучкового анализа (ИПА или Ion-Beam Analysis, IBA), развитые в НИИЯФ МГУ и получившие дальнейшее развитие в диссертации, в частности метод спектроскопии ядер отдачи (СЯО или elastic recoils detection, ERD), дают уникальную возможность прямого и неdestructивного измерения концентрации водорода. Совместное использование методик ИПА, РОР, ЯОР и СЯО, позволяет с высокой точностью определить концентрации тяжелых и легких элементов, включая водород, в исследуемом покрытии.

Разрабатываемая в НИИЯФ МГУ методика СРИСЭ базируется на использовании ускоренного до энергий 100 – 200 кэВ пучка протонов, специальной ультравысоковакуумной камеры, оснащенной уникальным торроидальным электростатическим анализатором, оригинальным двухкоординатным детектором с одновременной регистрацией спектра и углового распределения рассеянных частиц. Методика позволяет определять состав и качество эпитаксиальной структуры с разрешением по глубине в один монослой неразрушающим образом. Эти свойства делают методику СРИСЭ весьма полезной при исследовании и разработке физико-химических основ технологии осаждения ультратонких многослойных структур спинтроники и наноэлектроники. В диссертации приводятся первые экспериментальные результаты, которые иллюстрируют возможности исследования ультратонких многослойных систем с помощью созданного комплекса.

Цель работы

Ни один из методов исследования углеродных покрытий, за исключением ионно-пучковых методов, не предлагает способа количественного определения концентрации водорода в покрытии. Вместе с тем, влияние водорода на функциональные свойства алмазоподобного покрытия велико. В связи с этим, одной из основных задач данной работы являлось развитие методов ИПА для определения состава покрытия, включая водород. При этом в качестве DLC-покрытия используются как гидрогенизированная матрица аморфного углерода a-C:H, так и более сложные нанокompозитные покрытия, где в матрице создаются нанокластеры другой фазы, в нашем случае карбида титана, nc-TiC/a-C:H.

Ни один из традиционных методов не предлагает способа определения такого парциального параметра нанокompозитов как массовая плотность матрицы. Разработка метода ИПА для этой цели была другой задачей диссертационной работы.

Важной задачей диссертационной работы было разработка методов анализа приповерхностных слоев на базе методов ИПА, которые бы дополняли методы Оже-спектрометрии, эллипсометрии. Успешно используемые, в том числе и в данной работе такие методы как РОР, ЯОР, СЯО имеют сравнительно невысокое разрешение по глубине (~10 нм). В диссертации, наряду с этими традиционными методами, развивается метод спектрометрии рассеяния ионов средних энергий с регистрацией рассеянных ионов с помощью электростатического анализатора, позволяющий исследовать состав и структуру с монослойным разрешением в приповерхностных слоях толщиной до сотен нанометров.

Основные результаты, полученные в диссертации:

1. Разработано управление спектрометрической системой комплекса КГ500-MEIS, являющегося базой для методики спектрометрии рассеяния ионов средних энергий. Показано, что величина энергетического разрешения и разрешения по глубине более чем на порядок величины превосходят соответствующие характеристики традиционных ионно-пучковых методов. Получены первые экспериментальные результаты, иллюстрирующие возможности исследования ультратонких многослойных систем с помощью созданного комплекса. Продемонстрировано, что данный комплекс является важным инструментом в исследовании структуры и состава ультратонких многослойных систем, разрабатываемых в современной нанoeлектронике и спинтронике.
2. Развита методика ионно-пучкового анализа для определения элементного состава алмазоподобных нанокompозитных покрытий nc-TiC/a-C:H на основе гидрогенизированной аморфной углеродной матрицы a-C:H с инкорпорированными нанокристаллическими зернами карбида титана nc-TiC. Количественно определены концентрация и глубинный профиль распределения водорода в зависимости от условий осаждения покрытия. Впервые установлены корреляционные зависимости между концентрацией водорода и режимами синтеза покрытия.
3. Впервые было показано, что комплекс методов ИПА можно использовать для определения парциальной массовой плотности углеводородной матрицы нанокompозитного покрытия. Впервые измерена зависимость парциальной массовой плотности углеводородной матрицы от концентрации водорода. Эти данные важны как характеристики структуры покрытия и впервые использованы для независимой оценки соотношения sp^2 и sp^3 фракций на основе ионно-пучкового анализа.

4. Метод ИПА впервые был использован для исследования зависимости концентрации водорода от температуры отжига. Обнаружено, что водород входит в углеводородную матрицу в виде двух компонент, связанную и свободную. Впервые было определено количественное соотношение этих компонент. На основе полученных количественных данных была построена модель для оценки энергии углеводородных связей и энергии активации для миграции атомного водорода. Показано, что температурная зависимость концентрации свободного водорода коррелирует с температурной зависимостью коэффициента трения.

Практическая значимость.

Разработанные методики ионно-пучкового анализа структуры и состава нанокompозитных и ультратонких многослойных систем могут использоваться при разработке технологий защитных и функциональных покрытий, приборов микро- и нанoeлектроники, спинтроники и в других высокотехнологичных областях.

Личный вклад диссертанта состоит в модернизации традиционных методик ИПА для исследования структуры и состава образцов, в реализации методики спектрометрии рассеяния ионов средних энергий на экспериментальном комплексе КГ-МЕИС, в проведении экспериментальных исследований и анализа экспериментальных результатов по исследованию структуры и состава алмазоподобных покрытий и перспективных структур нанoeлектроники и спинтроники.

Апробация результатов работы

Материалы, вошедшие в диссертацию, опубликованы в работах [1–6] и докладывались на следующих конференциях:

1. XXXVI Международной конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами, Москва, 2006
2. XXXVII международной конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. Москва, 2007
3. Fundamental Problems of Nuclear Physics, Atomic Power Engineering and Nuclear Technologies, Saint-Petersburgh, Voronezh, June 25-29, 2007
4. Международное совещание «Микро и нанотехнологии с использованием пучков ионов, ускоренных до малых и средних энергий», Обнинск, 2007
5. Atomic Power Engineering and Nuclear Technologies, Saint-Petersburg, Voronezh, 2007
6. Научная сессия МИФИ- 21.01-25.01.2008

7. Международный форум по нанотехнологиям RUSNANO-2008

Структура и объём работы.

Диссертация состоит из Введения, 5 Глав, Заключения, двух Приложений и Списка литературы, 103 страницы текста, 52 рисунков, 93 наименований цитируемой литературы.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении обоснована актуальность выбранной темы, поставлены задачи исследования, дан анализ научной новизны полученных результатов и их практической ценности, а также приведены положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен анализ используемых методик исследования структуры DLC-покрытий. Каждый из разделов посвящен определенной экспериментальной методике. Разделы построены таким образом, что в начале рассматривается кратко теория методики, затем приведены несколько экспериментальных спектров, на примере которых показан алгоритм обработки экспериментальных данных, а так же ряд проблем, связанных с интерпретацией полученных данных. Так **Раздел 1.1** посвящен рассмотрению дифракционных методов. **В разделе 1.2** приводятся сведения о рамановской спектроскопии. **В разделе 1.3** приводятся сведения о ИК-спектроскопии. **В разделе 1.4** рассмотрена фотоэлектронная спектроскопия.

В разделе 1.5 рассмотрена спектроскопия ядерного магнитного резонанса. Методика ЯМР является самой прямой для измерения sp^3 фракции, в которой участвуют атомы C^{13} . Участие атомов ^{13}C в различных схемах гибридизации приводит к различному химическому сдвигу энергетических уровней, который наблюдается как смещение резонансной линии поглощения. Используя ЯМР на ядре ^{13}C можно измерить концентрацию sp^3 -фракции в DLC.

В разделе 1.6 рассмотрена спектроскопия электронных потерь энергии (EELS). Для исследования DLC-покрытий более востребованным является метод EELS при энергиях электронов 100-200 кэВ, характерных для просвечивающей электронной микроскопии, при которых главный пик в спектре потерь энергии порождается возбуждением плазменных колебаний. Подробное исследование спектра выявляет также характерные для данной структурной углеродной фазы особенности, соответствующие возбуждению и ионизации уровней атомного остова. Изучение этих

особенностей спектра составляет суть метода идентификации фазового и структурного состава DLC-покрытий, особенно полезного в тех случаях, когда требуется пространственное разрешение электронного микроскопа.

В **разделе 1.7** приводится описание традиционных методик ионно-пучкового анализа РОР и ЯОР. Кратко дано описание эксперимента и теория процессов.

В **разделе 1.8** рассмотрена методика СЯО для анализа наноструктур. Приведено описание эксперимента и примеры анализа экспериментальных спектров СЯО при исследовании содержания легких элементов в покрытии. Приведено описание двух принципиально разных геометрий исследования. Проведено их сравнение и возможности использования каждой из описанных геометрий в определенных случаях.

В **разделе 1.9** рассмотрена методика спектрометрии рассеяния ионов средних энергий для анализа наноструктур. В этом разделе приведено краткое описание методики и приведен ряд преимуществ данного метода по сравнению с традиционными методиками ионно-пучкового анализа.

В **Разделе 1.10** резюмируются преимущества и недостатки рассмотренных в обзоре методик исследования, производится постановка задачи диссертации.

Во второй главе рассматриваются структурные и функциональные свойства нанокompозитных (nc) алмазоподобных покрытий. **Раздел 2.1** посвящен рассмотрению структуры и свойств nc-DLC пленок в зависимости от методики осаждения. Раздел для удобства разделен на шесть подпунктов. В **Разделе 2.1.1** приведено рассмотрение основных типов углеродных структур.

В **Разделе 2.1.2** приведены примеры зависимости оптических свойств углеродных покрытий от методики осаждения. Оптические постоянные пленок, такие как коэффициент преломления и коэффициент экстинкции (ослабления) света, которые определяются с помощью оптических спектрофотометров либо эллисометрии, зависят от способа получения пленок.

В **Разделе 2.1.3** рассмотрены электрофизические свойства углеродных покрытий. Возможность управления типом и концентрацией носителей заряда является одним из основных факторов, определяющих возможность использования материала в качестве активных слоев в современной микроэлектронике. Благодаря возможности управления электропроводностью, аморфный углерод нашел широкое применение в качестве материала функциональных слоев в различных микроэлектронных приборах. Углеродные пленки относятся к группе материалов, управлять электрическими свойствами которых можно за счет как изменения их структуры, так и введения

примесей. При этом диапазон изменения удельного сопротивления только за счет структурных преобразований чрезвычайно широк ($1 - 10^{13}$ Ом-см).

В **Разделе 2.1.4** рассмотрены вопросы появления внутренних напряжений в пленках. Внутренние напряжения во многом определяют стабильность системы пленка - подложка и, следовательно, срок службы этой системы.

В **Разделе 2.1.5** рассмотрены вопросы адгезии пленки-подложки. Адгезия - это свойство тонкой пленки оставаться полностью прикрепленной к подложке при воздействии на нее напряжения сдвига или растяжения - характеризует прочность поверхности раздела пленка - подложка. Углеродные пленки имеют хорошую адгезию к металлам (Al, Ti, Mo) и полупроводникам (Si, Ge), с которыми они могут формировать стабильные карбиды. К материалам, не образующим с углеродом карбиды (например, GaAs), алмазоподобные пленки имеют плохую адгезию. Однако в этом случае ее можно повысить путем введения промежуточного подслоя, который имеет хорошую адгезию как к подложке, так и к пленке.

В **Разделе 2.1.6** рассмотрена зависимость трибологических свойств от методики осаждения покрытий. Твердость, коэффициент трения, износостойкость являются важнейшими характеристиками различных функциональных покрытий. В случае углеродных пленок, используемых в качестве защитных покрытий, твердость является одним из наиболее важных свойств. В общем случае большая твердость является следствием высокой энергии когезии, коротких межатомных связей и высокого содержания ковалентных связей. Кроме того, твердость материала может изменяться в зависимости от микроструктуры (наличия пор, примесей и др.). Микротвердость углеродных пленок в зависимости от условий получения может изменяться от 1 до 90 ГПа. При этом так же, как и в случае внутренних напряжений, основное влияние на твердость оказывает энергия осаждающихся частиц.

Раздел 2.2 посвящен рассмотрению двух методик осаждения, применяемых в диссертационной работе. Раздел включает два подраздела, посвященных методике магнетронного осаждения и методике импульсного лазерного осаждения. Во введении к разделу дано краткое описание и схемы наиболее распространенных методик осаждения покрытий.

Раздел 2.2.1 посвящен рассмотрению методики магнетронного осаждения. Приведены зависимости состава покрытий при изменении параметров осаждения, таких как: потока газа, угла наклона подложки и другие. Приведены фотографии поверхности, полученные с помощью атомно-силового микроскопа и сканирующего

электронного микроскопа. Дано описание процесса образования колонковой структуры в углеродных покрытиях.

В **Разделе 2.2.2** дано краткое описание методики импульсного лазерного осаждения.

В **Разделе 2.2.3** анализируются преимущества и недостатки каждой из рассмотренных выше методик осаждения.

В **Разделе 2.3** формулируются выводы к главе 2.

В **третьей главе** приводится описание созданного экспериментального комплекса КГ-МЕИС. Рассмотрены основные узлы и компоненты комплекса.

В **Разделе 3.1** рассмотрена общая схема комплекта и методика предварительного формирования пучка перед попаданием в экспериментальную камеру.

В **Разделе 3.2** рассмотрена задача мониторинга пучка, для набора одинаковой статистики анализирующих ионов во время экспериментов по исследованию конкретного образца. Предложена схема мониторинга пучка с использованием двух отклоняющих пластин. На входе в экспериментальную камеру пучок ионов проходит систему диафрагм, после которой попадает в систему мониторинга интенсивности и флюенса пучка представляющую две параллельные пластины, на которые с постоянной частотой подается высокое отклоняющее напряжение. Отклоненный пучок попадает в цилиндр Фарадея, к которому подсоединен интегратор тока, по данным которого и происходит мониторинг интенсивности и флюенса пучка ионов.

В **Разделе 3.3** рассмотрен принцип работы тороидального электростатического анализатора.

Раздел 3.4 посвящен рассмотрению используемого в экспериментальном комплексе специального позиционно-чувствительного детектора. На выходе электростатического анализатора расположена пара микроканальных пластин со специальной системой питания. По мере пролета обратнорассеянного иона вдоль канала пластины, формируется электронная лавина, которая попадает на позиционно-чувствительный детектор. Детектор представляет из себя специальный коллектор, который имеет вид «поля для нарда» с упорядоченными по дуге секторами. Такой детектор имеет вдвое лучшее разрешение по энергии и в пять раз большую скорость счета, по сравнению с одномерными аналогами. Заряд, созданный на позиционно-чувствительном детекторе падающей электронной лавиной, разделяется между четырьмя выходами детектора. По соотношению величин зарядов на каждом из

выходов можно определить точное место попадания иона, а, следовательно, его энергию и угол рассеяния.

Раздел 3.5 посвящен разработанному с нуля электронному спектрометрическому тракту. Впервые на таких комплексах было реализовано управление с помощью промышленного РХИ-компьютера. Это позволило добиться высокой точности при сборе сигналов и дальнейшей работы. В разделе приводится схема обработки сигнала позиционно-чувствительного детектора экспериментального комплекса MEIS-TUBA с помощью РХИ-компьютера.

В **Разделе 3.6** даны основные выводы к главе 3.

В **четвертой главе** приводится описание развитых методик ионно-пучкового анализа для исследования тонкопленочных структур. Осаждение покрытий $nc\text{-TiC/a-C:H}$, исследуемых в этой главе, производилось методом магнетронного распыления в замкнутом несбалансированном магнитном поле (CFUBMS) в Hauzer HTC-1000 системе. В данной системе для нанесения покрытий использовалось две мишени Cr и две мишени Ti, расположенных друг напротив друга в атмосфере смеси газов Ar и ацетилена (C_2H_2). Промежуточный слой Cr/Ti был нанесен для увеличения адгезии между покрытием и подложкой. Для упрощения состава, в качестве подложки использовался кремний. Поток аргон/ацитетилена и смещение, подаваемое на подложку, составляли $220/125\text{ см}^3/\text{мин}$ и 100 В , соответственно. Толщина покрытий была определена на сколе, с использованием электронного микроскопа высокого разрешения Philips FEG-XL30s. Состав покрытий анализировался ионно-пучковыми методами, такими как POP, ЯОР и ERD, с использованием ионов He^+ и H^+ с энергиями 2.3 МэВ и 1.5 МэВ (для ЯОР). При проведении экспериментов по десорбции водорода, изохронный отжиг образцов в течении 30 минут производился *insitu* в вакууме, в экспериментальной камере ионно-пучковых методик, с последующим ИПА, с последовательным повышением температуры до максимальной 450°C .

В **Разделе 4.1** приводится описание методики количественной оценки атомной и массовой плотности углеводородной матрицы, а так же анализ результатов, полученных при исследовании покрытий с использованием ионно-пучковых методик. Состав пленки анализировался методами POP, ЯОР и ядер отдачи используя пучки ионов He^+ и H^+ с энергиями 2.3 МэВ и 1.5 МэВ (ЯОР) (Рис.1). Энергетическая протяженность участка ΔE_i в спектре POP, обусловленная рассеянием, например, на атомах i -го элемента связана с толщиной t слоя, и может быть найдена из выражения.

$$\Delta E_i = [(dE/dx)_i] t, \quad (1)$$

Однако, данное выражение верно только для материалов, в которых парциальные атомные плотности N_j известны, что не выполняется при определении парциальных плотностей в изучаемом $C_xH_yTi_z$ покрытии. Если принять во внимание известную из РОР анализа концентрацию компонентов покрытия, то выражение для $[(dE/dx)_i]$ соответственно может быть записано следующим образом:

$$\Delta E_i = (N_0 t) \{ \sum_j (N_j / N_0) [\epsilon_j]_i \}, \quad (2)$$

где $[\epsilon_j]_i$ – тормозная способность j -того элемента при средней энергии анализирующих ионов до рассеяния $\langle E_{in} \rangle$ и после рассеяния на i -том элементе $\langle E_{out}^i \rangle$.

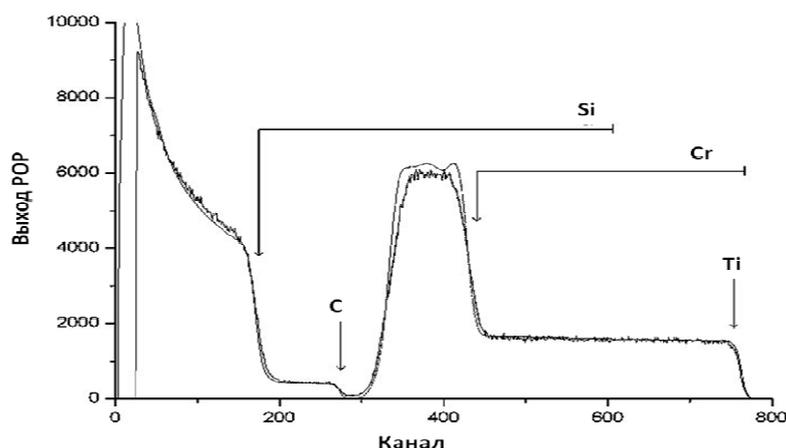


Рис.1. Типичный спектр резерфордского обратного рассеяния (РОР) ионов He^+ с энергией 2.3 МэВ для $nc-TiC/a-C:H$ покрытия осажденного на Cr/Si –подложку. Сигналы от компонентов пленки располагаются в областях как показано стрелками

Ширина участка в спектре РОР, обусловленная рассеянием, например, на атомах Ti - ΔE_{Ti} $C_xH_yTi_z$ -покрытия может быть соотнесена с толщиной слоя, независимо определяемой, например, с помощью сканирующей электронной микроскопии, t_{SEM} . Учитывая это, выражение (2) может быть записано как:

$$N_0 = \Delta E_{Ti} / \{ t_{SEM} (x[\varepsilon_C]l_{Ti} + y[\varepsilon_H]l_{Ti} + z[\varepsilon_{Ti}]l_{Ti}) \}. \quad (3)$$

Или, если принять во внимание определенную с помощью POP величину $(N_0 t)^{RBS}$, выражение для полной атомной плотности может быть записано в виде:

$$N_0 = (N_0 t)^{RBS} / t_{SEM}. \quad (4)$$

Исходя из предыдущего, полная плотность N_0 , и следовательно парциальные плотности $N_C = xN_0$, $N_H = yN_0$, $N_{Ti} = zN_0$, так что:

$$N_0 = N_C + N_H + N_{Ti} = xN_0 + yN_0 + zN_0, \quad (5)$$

где $x + y + z = 1$.

В **Разделе 4.2** описывается методика определения атомной и массовой плотности углеводородной матрицы. Из-за сильной связи, Ti и C формируют квазимолекулу размером от 2 до 5 нм. Тогда систему $C_x H_y Ti_z$ можно представить в виде кластеров квазимолекул $(TiC_\alpha)_z$ и молекул матрицы $C_{x-\alpha z} H_y$. В таком случае общая формула системы может быть записана как $(C_{H_y/(x-\alpha z)})_{x-\alpha z} (TiC_\alpha)_z$. Очевидно, что покрытие в данном случае содержит zN_0 TiC_α квазимолекул с молярной массой $M_{TiC} = 47.9 + \alpha 12.01$ и $(x-\alpha z)N_0$ квазимолекул $C_{H_y/(x-\alpha z)}$ с молярной массой $M_{CH} = 12 + 1(1-x-z)/(x-\alpha z)$ (аеи). Величина α в соединении TiC_α определяется условиями осаждения и обработкой, проводимой после осаждения, а так же, возможно, размером кластеров. Принимая во внимание наличие сильной связи ($\Delta H = -231.7$ кДж/моль) между Ti и C в кластере, предположим величину стехиометрии компонентов Ti и C за 1:1, то есть $\alpha = 1$ и $M_{TiC} \approx 59.9$ аеи, а $M_{CH} = 12 + (1-x-z)/(x-z)$ (аеи). В таком случае плотность атомов и массовая плотность в кластерах такая же, как и в кристаллическом TiC, т.е. $\rho_{TiC} = 4.92 \approx 4.9$ г/см³, в то же время плотность C-H-аморфной матрицы не известна заранее, однако её величина может быть оценена, основываясь на данных POP и электронной микроскопии.

Удельный вес TiC в покрытии:

$$m_{TiC} = N_{TiC} (\text{моль/см}^3) M_{TiC} (\text{аеи/моль}) m_0 (\text{г/аеи}) = z N_0 M_{TiC} m_0 (z), \quad (6)$$

где $m_0 \approx 1.66 \cdot 10^{-24}$ г/аеи – масса 1 аеи.

Удельный объем TiC (в 1 см³) составляет

$$V_{TiC} = m_{TiC} / \rho_{TiC} = zN_0M_{TiC}m_0 / \rho_{TiC} \text{ (см}^3\text{)}. \quad (7)$$

Оставшийся от 1 см³ объем:

$$V_{CH} = 1 - V_{TiC} = 1 - zN_0M_{TiC}m_0 / \rho_{TiC} \text{ (см}^3\text{)}, \quad (8)$$

занимает СН-матрица, удельная масса которой может быть оценена как

$$m_{CH} = N_{CH}(\text{моль/см}^3)M_{CH}(\text{аеи/моль})m_0(z/\text{аеи}) = (x-z)N_0M_{CH}m_0(z), \quad (9)$$

тогда плотность СН матрицы, с учетом модели, описанной выше, может быть оценена по формуле

$$\rho_{CH} = m_{CH}/V_{CH} = (x-z)N_0M_{CH}m_0 / (1 - zN_0M_{TiC}m_0 / \rho_{TiC}), \quad (10)$$

где атомная плотность определяется из (4). Результаты анализа плотности СН матрицы представлены на Рис.2 в виде зависимости от процентного содержания водорода. Можно видеть, что величина плотности лежит в пределах от 1,5 до 1,9 г/см³, и уменьшается при увеличении процентного содержания водорода в покрытии. Эти значения плотности значительно меньше плотности алмазного покрытия (3.5 г/см³), даже после учета того, что часть атомов углерода замещена атомами водорода. Замещение водородом углерода в sp³-связанном алмазоподобном углеводороде (DLHC) можно учесть, воспользовавшись упрощенной зависимостью в виде:

$$\rho_{D-H} = \rho_D \cdot \left(\frac{1}{1 + \frac{N_H}{(N_C - N_{Ti})}} + \frac{M_H}{M_C} \frac{N_H}{(N_C - N_{Ti})} \right). \quad (11)$$

где ρ_D и ρ_{D-H} – плотности алмаза и DLHC, соответственно. Зависимость ρ_{D-H} от содержания водорода показана на Рис.2 кривой 1.

Альтернативным образом, можно оценить плотность С-Н матрицы, полагая Н-замещение С-атомов в sp² – связанном графитоподобном углеводороде (GLHC). Плотности графитов имеют значительный разброс от 1.6 до 2.25 г/см³, обусловленный зависимостью микроструктуры от используемой технологии получения. Полагая наиболее плотную исходную упаковку графита ($\rho_G = 2.25$ г/см³), плотность GLHC, ρ_{G-H} , как функция соответствующего замещения в (11), изображена на Рис.2 кривой 2.

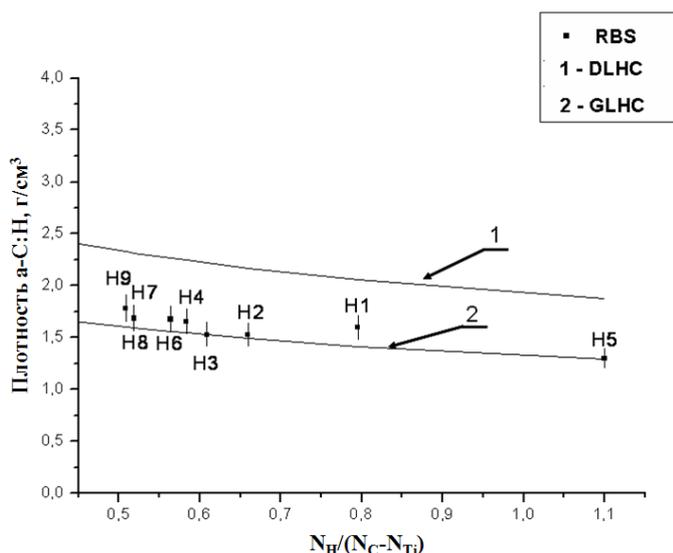


Рис.2. Зависимость ρ_{D-H} от содержания водорода при замещении водородом углерода для GLHC и DLHC –связей.

В **Разделе 4.3** производится анализ влияния концентрации водорода на соотношение алмазоподобной и графитоподобной фаз в исследуемых покрытиях. Сопоставление DLHC и GLHC зависимостей с экспериментальной плотностью позволяет оценить соотношение алмазоподобной sp^3 и графитоподобной sp^2 фракции. Полагая, что f_{sp^3} пропорциональна ρ_{D-H} , а $f_{sp^2} \sim \rho_{G-H}$, имеем

$$f_{sp^3} = (\rho_{\text{exp}} - \rho_{G-H}) / (\rho_{D-H} - \rho_{G-H}) \quad (12)$$

и $f_{sp^2} = 1 - f_{sp^3}$.

Из зависимости (Рис. 3), видно, что GLHC-связь явно доминирует. Однако имеется тенденция к росту DLHC-связи с уменьшением содержания водорода.

В данной работе мы продемонстрировали, что с помощью ионопучковых методов диагностики, таких как POP, ЯОР и СЯО, можно количественно исследовать состав нанокристаллических покрытия, включая диагностику трудно поддающегося для исследований содержания водорода. Однако наибольшую эффективность метод приобретает, если его дополнить другими методами, такими как сканирующая электронная микроскопия. Показано, что в этом случае можно определить такой важный параметр углеводородного нанокompозитного покрытия, как соотношение алмазоподобной и графитоподобной связей.

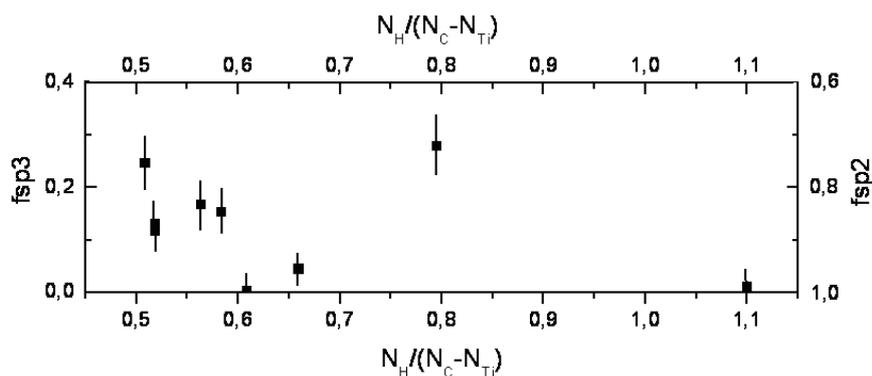


Рис. 3. Зависимость алмазоподобной f_{sp^3} и графитоподобной f_{sp^2} фракций в покрытиях от содержания водорода.

В **Разделе 4.4** производится исследование кинетики водорода методами ионно-пучкового анализа. Комбинация функциональных свойств, как а-С:Н-основы (матрицы), так и покрытия в целом, в значительной мере определяется соотношением алмазоподобной sp^3 и графитоподобной sp^2 -связей. Водород в такой системе выполняет важную роль, стимулируя формирование алмазоподобных sp^3 -связей. Низкое трение, которое демонстрируют DLC покрытия, является в значительной степени следствием того, что эти материалы химически инертны, и, следовательно, они проявляют очень небольшую адгезионную силу при скольжении по сравнению с другими покрытиями. Водородная пассивация оборванных углеродных связей на поверхности контакта - один из главных механизмов, обеспечивающих слабость взаимодействия между DLC покрытием и материалом-партнером в узле трения. Таким образом, трение DLC может быть понижено путем инкорпорирования свободного водорода в покрытие, поскольку известно, что только свободный водород, может быстро диффундировать к поверхности и пассивировать вновь сформированные в процессе скольжения оборванные углеродные связи. Из этого следует, что количественное определение концентрации водорода и соотношение фракций свободного и связанного водорода в DLC пленке весьма критично для понимания его трибологического поведения и механических свойств (упругость, твердость и т.д.).

Нами предлагается прямой и количественный метод исследования водорода в покрытии, базирующийся на методах ионно-пучкового анализа, развитых в НИИЯФ МГУ, и прежде всего, методе ядер отдачи, который дает уникальную возможность прямого неdestructивного измерения концентрации водорода. Метод позволяет определять концентрацию водорода в зависимости от температуры изохронного отжига образца. При этом имеется возможность разделить фракции свободного и связанного

водорода по термически активированной кинетике выделенного и остаточного водорода в образце.

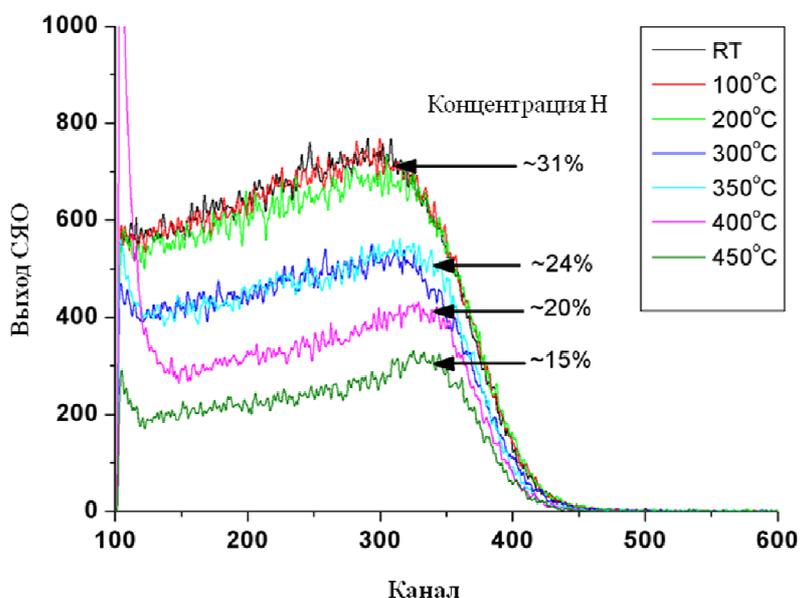


Рис. 4 Спектр СЯО нанокompозитного покрытия ps-TiC/a-C:H при различных температурах отжига покрытия.

Спектры СЯО покрытий ps-TiC/a-C:H после нанесения и отжига до различных температур, приведены на Рис. 4. При отжиге до температур меньших 200°C количество водорода в покрытии не изменяется и гомогенно по толщине покрытия. Незначительный выход водорода наблюдается при температурах отжига выше 200°C и продолжается до 300°C. При повышении температуры выше 350°C содержание водорода в покрытии резко падает. Так же происходит изменение распределения водорода по глубине покрытия, характеризуемое изменением в наклоне линейной части спектров.

Для оценки количества свободного водорода и энергии активации для выхода свободного и связанного водорода, вычисления были выполнены исходя из следующей модели. Было принято, что (1) свободный водород мигрирует с установленной энергией активации E_m , (2) в начальном состоянии все свободные связи заполняются водородом, и (3) водород, после разрыва связи не образует новых связей. При последовательном изохронном отжиге выход водорода осуществлялся в два этапа. Полная доля сохраненного, после отжига, водорода в покрытии α как функция времени t при заданной температуре отжига – есть сумма вкладов свободного и связанного водорода:

$$\alpha(t) = \alpha_F \exp\left(-S \int_0^t D(T(\tau)) d\tau\right) + (1 - \alpha_F) \int_E \exp\left(-\int_0^t \nu(E, T(\tau)) d\tau\right) f_0(E) dE \quad (13)$$

где $\alpha_F = C_{F0} / (C_{F0} + C_{B0})$ начальная доля свободного водорода в покрытии, S -, D -, ν -, f_0 . В данной модели мы пренебрегаем распределением водорода по глубине покрытия. Согласно данной модели мы можем производить оценку средней концентрации сохраненного водорода в покрытии.

Сопоставление результатов вычислений с экспериментальными данными по выходу водорода представлено на Рис. 5а. Для хорошего описания экспериментальных данных, мы должны в модели ввести некий интервал возможных изменений активационной энергии энергий для связанного водорода. Непрерывное распределение в этом интервале наиболее подходит для аморфной углеродной матрицы, где структура и электронные свойства соседей демонстрируют случайные изменения. На Рис. 5б показано асимметричное распределение $f_0(E)$ энергии связанного водорода. Видно, что оборванные связи имеют энергии в широком диапазоне 2.1-3.5 эВ, и могут быть приписаны смешанной гибридизации аморфного углерода. Эти значения согласуются с литературными данными, где диапазон энергий достигает величин 1.75-4 эВ. Принимая в качестве энергии активации свободного водорода значение 1 эВ мы получаем отличное описание для экспериментальных данных (Рис. 5а). Согласно (13) и Рис. 5а доля связанного водорода составляет $\alpha_F = 22.6\%$, что эквивалентно содержанию 7ат.%, как показано расчетной кривой для свободного водорода.

Чтобы оценить влияние свободного водорода на трибологические свойства покрытий, были проведены эксперименты для определения зависимости коэффициента трения от температуры отжига. После отжига при $T_{отж}=250$ °С, соответствующей полной десорбции свободного водорода, исследуемые покрытия демонстрируют существенное увеличение коэффициента трения с 0.075 до 0.116 (Рис 6). При дальнейшем повышении температуры наблюдается устойчивое увеличение коэффициента трения. Наличие этих двух стадий на кривой зависимости коэффициента трения, коррелирует с кинетикой десорбции водорода, что доказывает важную роль свободного водорода в снижении коэффициента трения в покрытии.

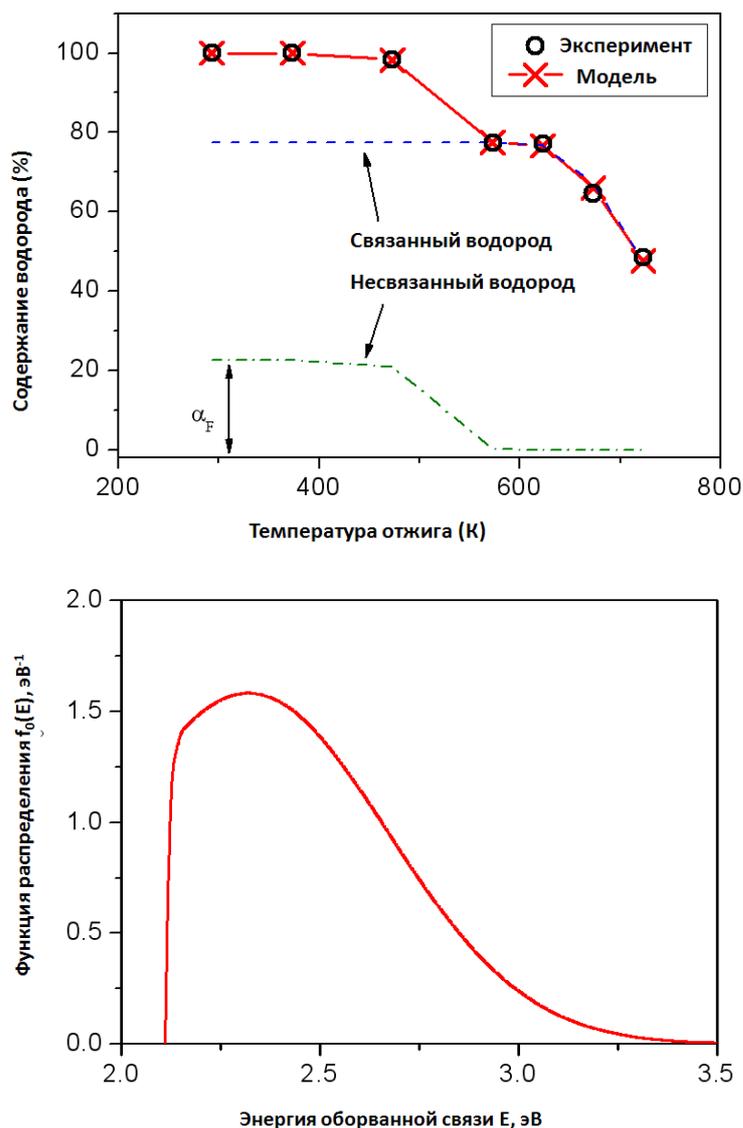


Рис. 5 (а) Моделированное и СЯО измеренное количество водорода в покрытии, как функция температуры отжига. Параметры, используемые при вычислениях: $SD_0 = 2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$,

$E_m = 1.0 \text{ eV}$, $\nu_0 = 1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$. (б) Функция распределения энергии при разрыве связей, нормированная на единицу

$$\int_E f_0(E) dE = 1.$$

В **Разделе 4.5** формулируются основные выводы к главе 4.

В **пятой главе** исследуются возможности ионно-пучковых методик в исследовании структуры и состава многослойных структур, представляющих интерес в развитии технологии полевых транзисторов, точнее подзатворных диэлектриков полевых транзисторов, как элементов нанoeлектроники. На ряде примеров сопоставлены возможности РОР и СРИСЭ для анализа структуры и состава тонких и ультратонких многослойных структур.

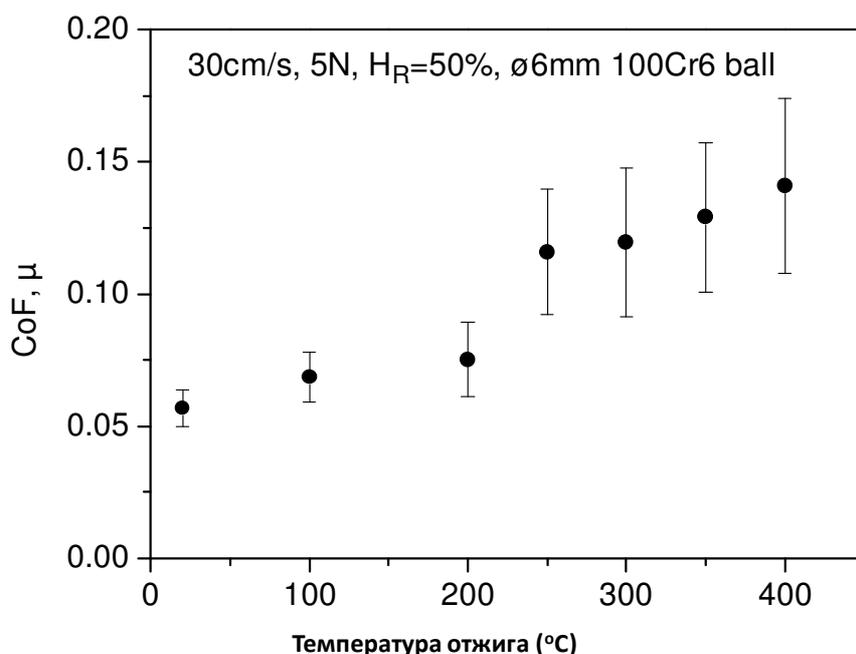


Рис 6. Зависимость коэффициента трения (CoF), демонстрируемого покрытием, от температуры отжига, с указанием параметров трибологического эксперимента: скорости движения, нагрузки, влажности, диаметра и марки шарика..

В **Разделе 5.1** приведены результаты исследования перспективных МДП-структур типа $Al(8\text{нм})/NiSi(45\text{нм})/RuO(3,5\text{нм})/HfO_2(3,8\text{нм})/Si$ и перспективных структур полевого транзистора с металлическим затвором типа $Ni/HfO_2/SiO_2/Si$. Моделирование экспериментальных спектров позволило более точно определить толщины исследуемого образца, а так же оценить величину энергетического разрешения экспериментального комплекса. Было определено, что величина разрешения по энергии не хуже 400эВ, а разрешение по глубине не хуже 2нм, что более чем на порядок лучше, чем при использовании традиционных ионно-пучковых методик.

Методом POP было проведено предварительное измерение образца $Ni/HfO_2/SiO_2/Si$. Анализ полученного спектра позволил определить толщины исследуемых слоев. Были проведены эксперименты по исследованию этого же образца с использованием методики СРИСЭ. Моделирование полученных экспериментальных спектров с помощью программы SIMNRA показал корреляцию со значениями, полученными с помощью методики POP. С помощью разработанной программы образец был сориентирован нормалью к поверхности вдоль направления пучка, реализуя режим каналирования ионов для монокристаллических слоев. Было обнаружено, что экспериментальные спектры для различных углов в режиме каналирования различаются только в слоях кремния, спектры же от нанесенных слоев

оксида и никеля совпадают, что свидетельствует об их аморфной структуре. Небольшая величина провала в выходе кремния объясняется многократным рассеянием и, соответственно, расколимированием пучка при прохождении этих двух аморфных слоев с достаточно большой эффективной толщиной.

В **Разделе 5.2** приведены результаты исследования перспективных структур магнитной памяти типа $Fe^{54}Fe^{57}(100)/MgO(100)$.

В последние несколько лет резко активизировались исследования, ставящие своей целью разработку научно-технических основ и экспериментальных прототипов элементов магнитной памяти, магнитных транзисторов, магнитных фильтров и других элементов микроэлектроники, функционирование которых основано на эффектах учета спинового состояния электронов, и составляет предмет сравнительно нового научного направления, называемого «спинтроника». Наибольший интерес представляет рост *полностью эпитаксиальных* структур ФМ-И-ФМ на основе MgO (на возможность эпитаксиального роста указывает то обстоятельство, что все три материала имеют очень близкие параметры (кубической) решетки). В данной работе описаны исследования структуры $Fe^{54}Fe^{57}(100)/MgO(100)$. Для формирования многослойных структур ФМ-ТИ-ФМ применялся метод импульсного лазерного осаждения (ИЛО), реализованный в сверхвысоковакуумной (остаточное давление $P \approx 10^{-6}$ Па) камере препарирования электронного спектрометра XSAM-800 (Kratos) с использованием YAG:Nd лазера. Цель работы состояла в исследовании качества эпитаксии на первоначальной стадии – при нанесении первого слоя Fe в проектируемой эпитаксиальной структуре типа $Fe(100)/MgO(100)/Fe^{54}Fe^{57}(100)/MgO(100)$. Методом РОР было проведено исследование состава и толщин слоев образца $Fe^{54}Fe^{57}(100)/MgO(100)$. Анализ качества эпитаксии исследуемых слоев проводился методом резерфордовского обратного рассеяния в сочетании с каналированием и методикой спектрометрии рассеяния ионов средних энергий. Установлено, что поверхностный слой железа является эпитаксиальным. Это имеет существенное значение для перспективы формирования на этой основе структур спинтроники с малым сечением рассеяния электронов с потерей поляризации их спинов.

В **Разделе 5.3** сформулированы основные выводы к главе 5.

В **Заключении** сформулированы основные выводы диссертации.

В **Приложении 1** приведен список условных сокращений, используемых в диссертации.

В **Приложении 2** приведены разработанные программы для управления экспериментальным комплексом КГ-MEIS.

Основные результаты, полученные в диссертации опубликованы в следующих работах:

1. **П. Н. Черных**, Г.А. Иферов, В.С. Куликаускас, В.С. Черныш, Н.Г. Чеченин, В.Я. Чуманов, Комплекс КГ-MEIS НИИЯФ МГУ для исследования поверхностных и нанослойных структур. Поверхность: Рентгеновские, Синхротронные и Нейтронные Исследования, № 9 (2008) сс. 109-112.
2. N G Chechenin, **P N Chernykh**, V S Kulikauskas, Y T Pei, D Vainshtein and J Th M De Hosson, On the composition analysis of nc-TiC/a-C: H nanocomposite coatings, J. Phys. D: Appl. Phys. 41 (2008) 085402, 7pp
3. Н.Г. Чеченин, **П.Н. Черных**, В.С. Куликаускас, Y. Pei, D. Vainstein, J. Th. M. de Hosson, Исследование структуры и состава нанокompозитных тонких пленок nc-TiC/a-C:H ионно-пучковыми методами. Поверхность: Рентгеновские, Синхротронные и Нейтронные Исследования, № 11 (2007) сс. 62–66
4. Н.Г.Чеченин, **П.Н.Черных**, В.С.Куликаускас, Y. Pei, D. Vainshtein, J.Th.M. De Hosson // Ионно-пучковый метод определения массовой плотности углеводородной матрицы в тонкопленочных нанокompозитах. Письма в ЖТФ 33 (2007) 47-55.
5. Y.T. Pei, N.G. Chechenin, **P.N. Chernykh**, A.A. Turkin, D. Vainshteina and J.Th.M.De Hosson // On the quantification of unbound hydrogen in diamond-like carbon-based thin films. Scripta Materialia 61 (2009) pp. 320–323.
6. А.В.Зенкевич, Ю.Ю.Лебединский, А.Ю.Гойхман, В.Н.Неволин, **П.Н.Черных**, В.С.Куликаускас, Р.Мантован, М.Фанчулли // Формирование и исследование сверхтонких изолирующих слоев SiO₂ и MgO на поверхности ферромагнитных переходов. Поверхность: Рентгеновские, Синхротронные и Нейтронные Исследования, № 3 (2009) сс. 5–10

ЧЕРНЫХ Павел Николаевич

**Развитие ионно-пучковых методов для исследования
нанокompозитных гидрогенизированных алмазоподобных
пленок и ультратонких многослойных структур**

АВТОРЕФЕРАТ

Работа поступила в ОНТИ 19.08.09

Тираж 100 экз. Заказ № 237

Отпечатано в типографии КДУ
Тел./факс: (495) 939-57-32. E-mail: press@kdu.ru