

УДК 548:537.611.46

ВЛИЯНИЕ ШЕРОХОВАТОСТИ ПОДЛОЖКИ НА ТОЧНОСТЬ ИЗМЕРЕНИЯ МЕТОДОМ ВТОРИЧНОЙ ИОННОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСИ ПО ГЛУБИНЕ

© 2021 г. А. С. Гынгазов^а, А. П. Суржиков^б, С. А. Гынгазов^{б, *}

^аАкционерное общество “Научно-исследовательский, проектно-конструкторский и технологический кабельный институт (НИКИ)”, Томск, 634003 Россия

^бНациональный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, 634050 Россия

*e-mail: ghyngazov@tpu.ru

Поступила в редакцию 07.02.2021 г.

После доработки 25.05.2021 г.

Принята к публикации 30.05.2021 г.

Знание о распределении концентрации примеси в приповерхностных слоях твердых тел имеет большое значение для технологий модификации материалов методами поверхностной обработки. Для этих целей перспективно использовать метод вторичной ионной масс-спектрометрии. В силу того, что глубины анализируемых этим методом приповерхностных слоев не превышают нескольких микрон, актуальной становится задача снижения влияния микронеровностей анализируемой поверхности на результаты измерения распределения концентрации примеси по глубине. На примере системы “циркониевая керамика—тонкая пленка алюминия” решаются методические вопросы минимизации влияния микрорельефа поверхности керамики на измерение распределения ионов примеси алюминия по глубине образцов после термического отжига. Показано, что точность измерений возрастает на порядок и более, если в дополнение к основному измерению образца после термического отжига проводить измерение базового образца, идентичного контрольному образцу, до проведения термического отжига. Искомое распределение ионов примеси по глубине образца определяется вычитанием из распределения примеси в контрольном образце распределения, полученного для базового образца.

Ключевые слова: вторичная ионная масс-спектрометрия, циркониевая керамика, тонкие металлические пленки, термический отжиг, диффузия.

DOI: 10.31857/S1028096021110091

ВВЕДЕНИЕ

Состояние поверхности твердых тел во многом определяет их прочностные и функциональные свойства. Большое развитие получили работы по направленной модификации материалов с использованием диффузионного легирования [1], облучения ускоренными ионами [2, 3] и электронами [4, 5]. При отработке данных технологий большое значение приобретают методы исследования поверхности твердых тел. Среди наиболее распространенных методов следует отметить инфракрасную фурье-спектроскопию [6], растровую электронную микроскопию [7], рентгеноструктурный анализ [8], атомно-силовую микроскопию [9], спектроскопию комбинационного рассеяния [10]. Для решения задач материаловедения важно иметь информацию о распределении примесных элементов в приповерхностном тонком слое изделия. Для этих целей могут быть

применены методы электронной оже-спектроскопии [11] и вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) [12]. По сравнению с электронной оже-спектроскопией метод ВИМС более предпочтителен для исследования глубинных профилей диффузанта в силу большей скорости травления материала по глубине. Как правило, для обеспечения высокой скорости поверхностного травления используют ионы аргона. В основе метода ВИМС лежит масс-спектрометрическая регистрация выбиваемых с поверхности вторичных ионов. Перспективность использования метода ВИМС была показана при определении концентрационных профилей примесей по глубине щелочно-галоидных кристаллов [13] и оксидной керамики [14]. Этот метод обладает высокой чувствительностью и может быть использован для исследования диффузии примесей в данных материалах. Диффузионные параметры получают аппроксимацией экспериментального concentra-

ционного профиля уравнением Фика [15] с граничными условиями, соответствующими условиям эксперимента. В этой связи особое внимание следует уделять точности определения искомого концентрационного профиля примеси. Кроме проблем обработки сигнала [16] возникают трудности, обусловленные самим процессом ионного травления и проявлением размерных факторов. При ионном травлении диэлектрика происходит накопление заряда на его поверхности, что резко снижает эффективность травления. В современных масс-спектрометрах накапливаемый на поверхности подложки положительный заряд снимают дополнительной электронной обработкой. Размерные эффекты проявляются в том, что глубина травления исследуемой поверхности, которая обычно составляет 1–5 мкм, сравнима с ее шероховатостью. Даже на идеально полированных поверхностях присутствуют нарушения в виде микроострий и царапин. Поскольку травящий ионный пучок направлен под углом к поверхности, эти дефекты затеняют часть исследуемой области, что приводит к искажению определяемого в эксперименте концентрационного профиля элементов. Это особенно должно проявляться при измерениях концентрационных профилей примесей, попавших в объем материалов в результате диффузии ионов из нанесенных на их поверхность пленочных покрытий. Во время измерений ионный пучок первоначально стравливает пленку, и только после этого идет травление основной матрицы и определяется концентрация диффузанта по глубине. Наличие затененных участков приводит к тому, что во время травления основной матрицы одновременно регистрируется сигнал от диффузанта и сигнал, обусловленный вкладом остатков пленочного покрытия в затененных местах. В силу малой глубины проникновения диффузанта ошибка в определении истинного концентрационного профиля примеси может быть катастрофически большой, что может свести на нет преимущества метода ВИМС. К сожалению, даже современные приборы ВИМС не предусматривают возможность устранения или компенсации размерных эффектов. Можно предложить два способа их устранения. Первый заключается в улучшении качества полировки, что крайне трудно реализовать на практике. К тому же нанесенные на идеально гладкую поверхность тонкопленочные покрытия, как правило, обладают определенным микрорельефом, зависящим от материала подложки и условий нанесения (температура подложки, скорость осаждения). В качестве альтернативы мог бы быть использован предлагаемый авторами второй способ, основанный на учете исходной шероховатости подложки при обработке экспериментальных данных, полученных методом ВИМС.

В настоящей работе на примере керамики на основе диоксида циркония с тонкопленочным алюминиевым покрытием рассматривается но-

вый для метода ВИМС подход, основанный на компенсации вклада микронеровностей в измерение концентрационного профиля, сформированного в керамике во время диффузионного отжига.

МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для компенсации вклада шероховатости предложено проводить измерения двух идентичных керамических образцов, на поверхность которых нанесена тонкая пленка примеси. Важно отметить, что необходимым требованием является равномерная шероховатость поверхности подложки и высокая равномерность нанесенного тонкопленочного покрытия по толщине. Один из образцов без каких-либо дополнительных воздействий на него используют как базовый для измерений ВИМС. Это измерение имеет целью определение вклада шероховатости в получаемое методом ВИМС распределение диффузанта по глубине. Второй образец подвергают термическому отжигу и используют для контрольного измерения ВИМС с целью получения информации о распределении диффузанта по глубине. Исходя из факта, что во время термического отжига толщина пленочного покрытия практически не изменяется, можно считать, что вклад шероховатости в результаты измерений концентрационных профилей ионов алюминия будет одинаковым для обоих испытываемых образцов. Отличия концентрационного профиля отожженного образца от концентрационного профиля образца, не подверженного термическому отжигу, будут обусловлены вкладом распыленных из объема керамики ионов примеси, продиффундировавших вглубь керамики во время отжига. В данных условиях эксперимента искомый концентрационный профиль диффузанта можно получить вычитанием профиля неотожженного образца из профиля отожженного образца.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве исходного сырья для изготовления образцов циркониевой керамики использовали ультрадисперсные порошки состава $97\text{ZrO}_2-3\text{Y}_2\text{O}_3$, полученные плазмохимическим методом [17]. Порошковые компакты в виде таблеток получали методом одноосного прессования с помощью пресса ПГр-10. Спекание прессовок проводили в атмосферных условиях в объеме печи сопротивления типа СНОЛ. Температура спекания и время спекания были 1400°C и 3 ч соответственно. Готовые образцы циркониевой керамики имели диаметр 9 мм и толщину 2.7 мм. Их пикнометрическая плотность и пористость были 5.7 г/см^3 и 6.5% соответственно. Перед нанесением тонкой металлической пленки измеряли шероховатость поверхности образцов с помощью Профилометра 296. Стандартное отклонение составляло менее

10% от среднего значения средней шероховатости, шероховатость всех испытуемых образцов – 0.4 мкм.

Тонкую пленку алюминия на поверхность двух керамических образцов наносили одновременно методом термического испарения навески алюминия, помещенной в вольфрамовый тигель. Толщину нанесенной пленки оценивали, исходя из массы навески M_n , расстояния от испарителя до держателя R и плотности вещества наносимой металлической пленки ρ с использованием выражения:

$$L = \frac{M_n}{4\pi R^2 \rho}. \quad (1)$$

Толщина нанесенной на керамические образцы пленки алюминия была 130 нм. Диффузионный отжиг керамического образца с нанесенной пленкой алюминия проводили в объеме дилатометра DIL-402С при остаточном давлении 2×10^{-5} мм рт. ст. в течение 1 ч. Указанные условия предотвращали окисление пленки алюминия во время отжига.

После этого последовательно образцы керамики, не подвергнутой и подвергнутой диффузионному отжигу, исследовали методом ВИМС. Для измерений использовали масс-спектрометр РНІ 6300 (США). При обработке экспериментальных данных предполагали, что интенсивность тока вторичных ионов пропорциональна их концентрации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные распределения ионов алюминия по глубине травления для неотожженного и отожженного образца представлены на рис. 1 (кривые 1 и 2 соответственно). Графики построены путем обработки временных спектров травления с учетом скорости травления образцов по глубине. Скорость травления определяли, измеряя с помощью профилометра глубину кратера травления. Кривая 3 получена вычитанием из кривой 2 кривой 1. Она представляет собой распределение продиффундировавших по глубине циркониевой керамики ионов алюминия. Благодаря указанному способу обработки влияние на измерение ионов алюминия из затененных неровностями областей сводится к минимуму.

Кривую 3 на рис. 1 использовали для определения коэффициента диффузии D ионов алюминия в исследуемом образце циркониевой керамики. Для этого участок кривой 3 правее точки максимума аппроксимировали решением уравнения Фика (2), описывающим распределение ионов алюминия в объеме подложки на глубине x в случае, когда диффузия осуществляется из неограниченного источника в полубесконечный кристалл в течение времени t при заданной температуре и исходной концентрации ионов алюминия в тонкой пленке C_0 [15]:

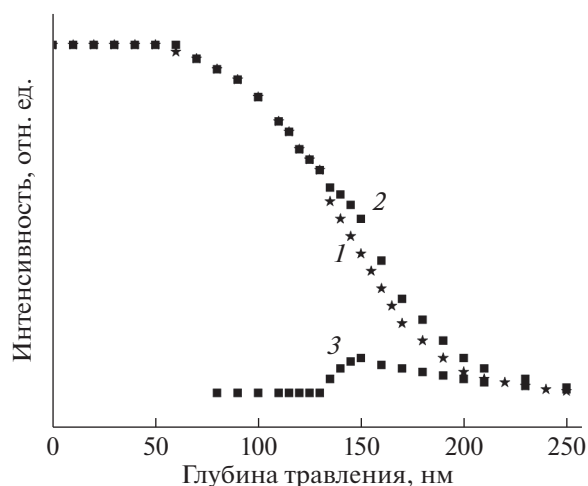


Рис. 1. Экспериментальные распределения ионов алюминия по глубине травления неотожженного (1) и отожженного (2) образцов и по глубине диффузии в циркониевой керамике (3).

$$C(x, t) = C_0 \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]. \quad (2)$$

Получен коэффициент диффузии ионов алюминия $D = 3.0 \times 10^{-10}$ см²/с. Определение коэффициента диффузии алюминия путем аппроксимации экспериментальной кривой 2 (рис. 1) дало значение $D = 2.0 \times 10^{-9}$ см²/с. То есть неучет шероховатости поверхности приводит к завышению коэффициента диффузии на порядок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследований решены вопросы методического плана, позволяющие компенсировать влияние микрорельефа подложки при построении концентрационных профилей диффузанта в керамике методом ВИМС. Установлено, что точность определения концентрационных профилей методом ВИМС сильно зависит от шероховатости керамической подложки. Для компенсации вклада микрорельефа в измерения достаточно проводить два измерения идентичных по свойствам и состоянию микрорельефа подложек с нанесенной на их поверхность тонкой пленкой диффузанта. Одна из подложек не подвергается дополнительной обработке (базовое измерение), а другая предварительно подвергается диффузионному отжигу (контрольное измерение). Искомый концентрационный профиль диффузанта по глубине керамики определять вычитанием из контрольного измерения базового. Указанные действия дают возможность увеличить точность измерения диффузионных коэффициентов на порядок и более.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания “Наука” (проект № FSWW-2020-0008).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Peng C., Gao X., Wu L. et al. // Appl. Phys. Lett. 2019. V. 114(1). P. 011905. <https://doi.org/10.1063/1.5054954>
2. Zhong H., Zhang J., Shen J., Liang G., Zhang S., Xu M., Yu X., Yan S., Remnev G.E., Le X. // Vacuum. 2020. V. 179. 109541. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109541>
3. Konusov F., Pavlov S., Lauk A., Tarbikov V., Karpov S., Karpov V., Gadirov R., Kashkarov E., Remnev G. // Surf. Coat. Technol. 2020. V. 389. 125564. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125564>
4. Gromov V.E., Gorbunov S.V., Ivanov Y.F., Vorobiev S.V., Kononov S.V. // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2011. V. 5. № 5. P. 974. <https://doi.org/10.1134/S1027451011100107>
5. Zhang C., Lv P., Xia H., Yang Z., Kononov S., Chen X., Guan Q. // Vacuum. 2019. V. 167. P. 263. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.06.022>
6. Strazdaite S., Navakauskas E., Kirschner J., Sneideris T., Niaura G. // Langmuir. 2020. V. 36. № 17. P. 4766. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b03826>
7. Choudhary O.P., Priyanka // Int. J. Curr. Microbiol. Appl. Sci. 2017. V. 6. № 5. P. 1877. <https://doi.org/10.20546/ijcmas.2017.605.207>
8. Grozdanov A., Paunovic P., Nikodinovska V.V., Dimitrov A.T. // Mater. Sci. Eng. 2019. V. 3. № 4. P. 141. <https://doi.org/10.15406/mseij.2019.03.00105>
9. Palve A.M., Garje S.S. // Semicond. Sci. Technol. 2021. V. 36. № 2. P. 025007. <https://doi.org/10.1088/1361-6641/abcfda>
10. Kurouski D., Dazzi A., Zenobi R., Centrone A. // Chem. Soc. Rev. 2020. V. 49. № 11. P. 3315. <https://doi.org/10.1039/c8cs00916c>
11. Gunawardane R.P., Arumainayagam C.R. // Handbook of Applied Solid State Spectroscopy. / Ed. Vij D. Boston: Springer, 2006. https://doi.org/10.1007/0-387-37590-2_10
12. Kambalathmana H., Flatae A.M., Hunold L., Sledz F., Müller J., Hepp M., Schmuki P., Killian M.S., Lagomarsino S., Gelli N., Sciortino S., Giuntini L., Wörner E., Wild C., Butz B., Agio M. // Carbon. 2021. V. 174. P. 295. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.12.031>
13. Gyngazov S.A., Surzhikov A.P., Frangul'yan T.S., Chernyavskii A.V. // Russ. Phys. J. 2002. V. 45. № 8. P. 753. <https://doi.org/10.1023/A:1021956128414>
14. Ghyngazov S.A., Chernyavskii A.V., Petrova A.B. // Russ. Phys. J. 2017. V. 60. № 5. P. 812. <https://doi.org/10.1007/s11182-017-1143-2>
15. Бенъе Ф. // Физика электролитов. Ред. Хладик Дж. М.: Мир, 1978. С. 218.
16. Кудрявцев Ю.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 1. С. 106. <https://doi.org/10.31857/S1028096020010094>
17. Ларин В.К., Кондаков В.М., Малый Е.Н. Матюха В.А., Дедов Н.В. и др. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2003. № 5. С. 59.

Influence of Substrate Roughness on the Accuracy of Measurement of Impurity Depth Distribution by Secondary Ion Mass Spectrometry

A. S. Gyngazov¹, A. P. Surzhikov², and S. A. Ghyngazov^{2, *}

¹ Joint Stock Company Research, Design and Technological Cable Institute (NIKI), Tomsk, 634003 Russia

² National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia

*e-mail: ghyngazov@tpu.ru

Knowledge of the distribution of impurity concentration in the near-surface layers of solids is of great importance for technologies for modifying materials by methods of surface treatment. For these purposes, it is promising to use secondary ion mass spectrometry. Due to the fact that the depths of the near-surface layers analyzed by this method do not exceed several microns, the task of reducing the influence of the microroughness of the analyzed surface on the results of measuring the distribution of the impurity concentration over depth becomes urgent. On the example of the system “zirconium ceramics—thin aluminum film”, methodological issues of minimizing the effect of the ceramic surface microrelief on the measurement of the distribution of aluminum impurity ions over the depth of the samples after thermal annealing are solved. It is shown that the measurement accuracy increases by an order of magnitude or more if, in addition to the main measurement of the sample after thermal annealing, the measurement of the base sample, which is identical to the control sample, is carried out before thermal annealing. The desired distribution of impurity ions over the depth of the sample is determined by subtracting the distribution obtained for the base sample from the distribution of the impurity in the control sample.

Keywords: secondary ion mass spectrometry, zirconium ceramics, thin metal films, thermal annealing, diffusion.