

05;11;12

© 1993 г.

## КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ГЛУБИННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА С ПОМОЩЬЮ ЯДЕРНОЙ РЕАКЦИИ НА ДЕЙТРОНАХ

*А.Н.Дюмин<sup>1</sup>, В.К.Еремин<sup>2</sup>, С.Г.Конников<sup>2</sup>, В.М.Лебедев<sup>1</sup>,  
Ю.Г.Лукьянов<sup>1</sup>, Н.Б.Строкан<sup>2</sup>*

Экспериментально исследованы и реализованы возможности использования ядерной реакции  $^{16}\text{O}(d, \alpha)^{14}\text{N}$  для количественного определения глубинных профилей распределения кислорода в структурах ВТСП в слоях до  $10^4$  Å при пространственном разрешении 150 Å.

### Введение

В настоящее время нанесение различных кислородсодержащих пленок, в том числе и ВТСП, на различные подложки является достаточно освоеной операцией. Однако их сверхпроводящие свойства нередко не реализуются из-за сильного взаимодействия пленки и подложки, поскольку последняя изменяет первоначальный элементный состав и кристаллическую структуру. Для ослабления влияния подложки на пленку и стабилизации свойств пленки используют кислородсодержащие подложки ( $\text{MgO}$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ), создают буферные слои между пленкой и подложкой, наносят защитные покрытия. Изготовление таких многослойных структур связано с термическими операциями, в результате которых может существенно измениться стехиометрия состава слоев, нанесенных первыми. Для сверхпроводящих пленок типа  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (123) наиболее подвижной компонентой является кислород. В связи с этим задача определения профиля распределения кислорода в таких толстых пленках и структурах (до  $10^4$  Å) является актуальной.

### Методика эксперимента

В настоящей работе для определения глубинного профиля распределения кислорода в пленках была применена ядерная реакция  $^{16}\text{O}(d, \alpha)^{14}\text{N}$  с  $Q_R = 3.111$  МэВ. Спектр продуктов реакции имеет одну моноэнергетическую линию. Возможность профилирования основана на следующих

<sup>1</sup> ПИЯФ им.Б.П.Константинова РАН.

<sup>2</sup> ФТИ им.А.Ф.Иоффе РАН.

соображениях. При взаимодействии дейтронов с ядрами кислорода на различных глубинах исследуемой пленки измеряемая энергия  $\alpha$ -частицы будет уменьшаться из-за ионизационных потерь при выходе из образца. Кроме того, из-за торможения вступающих в реакцию дейтронов будет изменяться энергетический баланс реакции. Поэтому экспериментально наблюдаемые спектры  $\alpha$ -частиц дают прямую информацию о количестве кислорода в слое, находящемся на соответствующей глубине.

Приближенное соотношение между энергией  $\alpha$ -частицы  $E_\alpha(x)$  и глубиной слоя  $x$  дается соотношением [1,2]

$$E_\alpha(x) = E_\alpha(0) - g \cdot x. \quad (1)$$

Значения коэффициентов в этой формуле полностью определяются тормозными потерями дейтронов и  $\alpha$ -частиц, табулированными в [3], кинематикой реакции, составом мишени и геометрией эксперимента. Пространственное разрешение метода по глубинной координате определяется энергетическим разрешением детектора, ионизационными потерями  $\alpha$ -частиц, их страгглингом, геометрией эксперимента и составляло в настоящей работе для пленок  $1.1 \cdot 10^{17}$  ат/см<sup>2</sup> ( $\sim 150 \text{ \AA}$ ).

Количество зарегистрированных  $\alpha$ -частиц  $Y$  с энергией  $E_\alpha(x)$  связано с дифференциальным сечением реакции  $\sigma(E_d)$ , потоком налетающих дейтронов  $I$  и числом атомов кислорода в слое  $N$  (ат/см<sup>2</sup>) соотношением [4]

$$Y = I \cdot \sigma N \cdot \Omega \cdot \eta, \quad (2)$$

где  $\Omega$  — угловой размер детектора,  $\eta$  — его эффективность, т.е. измерив  $Y$  в выбранной геометрии и зная  $I$ ,  $\sigma$ ,  $\Omega$  и  $\eta$ , можно однозначно определить искомую концентрацию  $N$  в ат/см<sup>2</sup>.

### Схема эксперимента

Работа проводилась на электростатическом ускорителе ПИЯФ РАН [5], имеющем следующие параметры: энергия дейтронов 0.3–1.6 МэВ при стабильности  $\Delta E/E \sim 10^{-4}$ , ток на мишени мог регулироваться от нА до десятков мкА. Исследуемый образец помещался в камеру, соединенную с ионопроводом ускорителя и облучался дейтронами с энергией 900 кэВ при токе до 100 нА и диаметре пучка 1.5 мм.

Выбор этой энергии обусловлен следующим. С одной стороны, при малых энергиях полностью отсутствует вклад от ядерных реакций на тяжелых элементах; с другой, при торможении дейтрона от 0.9 до 0.8 МэВ, отвечающем толщине пленки  $\sim 10^4 \text{ \AA}$ , сечение  $(d, \alpha)$ -реакции достаточно велико и изменяется приблизительно по линейному закону (см. ниже), что упрощает введение поправок при извлечении из экспериментальных данных информации о распределении кислорода.

Продукты взаимодействия дейтронов с мишенью регистрировались планарным Si детектором [6] с разрешением  $\Delta E \sim 8 \text{ кэВ}$  для  $E_\alpha = 2.5 \text{ МэВ}$ , расположенным под углом  $\theta = 135^\circ$  к оси пучка в ЛСК (лабораторная система координат); телесный угол детектирования  $\Omega$  составлял  $1.7 \cdot 10^{-3}$  ср. Схема эксперимента представлена на рис. 1. Спектрометрический тракт включал в себя зарядочувствительный преусилитель и усилитель;

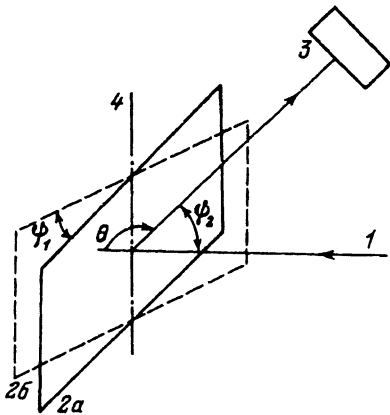


Рис. 1. Схема эксперимента.

1 — падающий пучок дейтронов, 2 — мишень (а — нормальное, б — скользящее падение пучка), 3 — детектор заряженных частиц (находится в плоскости 1-4), 4 — ось вращения мишени.

уровень шума, измеренный по линии генератора стабильной амплитуды, составлял  $\sim 4$  кэВ.

В эксперименте кроме продуктов ( $d, \alpha$ )-реакции присутствуют протоны от реакции  $^{16}\text{O}(d, p)^{17}\text{O}$  [7] (два пика с  $Q_0 = 1.92$  МэВ и  $Q_1 = 1.05$  МэВ), а также дейтроны от кулоновского рассеяния, причем количество последних на 4 порядка превосходит число  $\alpha$ -частиц. Так, при токе 50 нА загрузка детектора дейтронами достигала  $3 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ . Вследствие этого использовалось время формирования импульса 1 мкс при квазиганссовой форме сигнала; при этом уширения линии генератора не наблюдалось. Другим источником фона являлись протоны с максимальной энергией 2.4 МэВ от реакции  $^{16}\text{O}(d, p)^{17}\text{O}$  ( $Q_0 = 1.92$  МэВ). Поскольку то же значение для  $\alpha$ -частиц составляло 2.7 МэВ, то имело место наложение спектров. Во избежание этого ширина рабочей зоны детектора выбиралась путем подбора смещения меньше длины пробега протонов, но достаточной для полного поглощения  $\alpha$ -частиц; при этом пик протонов смещался в область низких энергий.

Образец мог поворачиваться вокруг оси, перпендикулярной к направлению пучка и лежащей в плоскости рассеяния, на угол  $\psi_1$ , что давало возможность повысить пространственное разрешение методики  $\Delta x$  за счет наклонной к поверхности образца траектории дейтронов и  $\alpha$ -частиц (рис. 1).

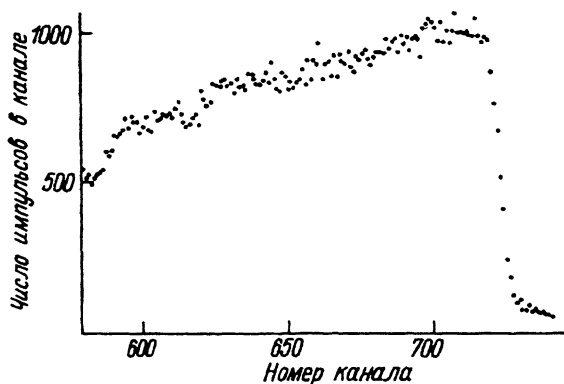
$$\Delta x = \frac{\Delta E \cdot \cos \psi_1 \cdot \cos \psi_2}{\left\{ \frac{dE}{dx} \right\}_\alpha} \quad (3)$$

Для пленок  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  при нормальном падении ( $\cos \psi_1 = 1$ ) дейтронов и разрешении детектора  $\Delta E = 8$  кэВ  $\Delta x$  оценивается в  $1.1 \cdot 10^{17}$  ат/см<sup>2</sup> ( $\sim 150$  Å), а при повороте образца на угол  $\psi_1 = 60^\circ$  — в два раза меньше.

### Измерение сечения реакции $^{16}\text{O}(d, \alpha)^{14}\text{N}$

Точность получаемых данных о содержании кислорода главным образом определяется точностью, с которой известно сечение реакции. В силу этого на данной установке были проведены измерения энергетической зависимости абсолютных значений дифференциального сечения реакции  $^{16}\text{O}(d, \alpha)^{14}\text{N}$  для угла  $\theta = 135^\circ$ . На рис. 2 приведен полученный спектр

Рис. 2. Спектр  $\alpha$ -частиц из реакции  $^{16}\text{O}(d, \alpha)^{14}\text{N}$  для образца окиси меди.  $E_d = 900$  кэВ,  $\theta = 135$ . Масштаб по оси абсцисс 3.7 кэВ/кан.



$\alpha$ -частиц для образца  $\text{CuO}$ , служившего эталоном. Из этих данных по формуле (1) была вычислена относительная энергетическая зависимость хода сечения. Абсолютные значения сечений были получены на основе результатов измерений на модельной структуре  $\text{SiO}_2$  [2] путем сравнения выхода  $\alpha$ -частиц из реакции  $(d, \alpha)$  и резерфордовского рассеяния дейтронов на кислороде. На рис. 3 приведена энергетическая зависимость дифференциального сечения указанной реакции, выведенная из совокупности вышеприведенных данных. Эта зависимость описывается прямой в интервале энергий дейтронов 815–900 кэВ

$$\sigma(E_d) = (0.0190 \pm 0.0007) \cdot E_d \text{ (кэВ)} - (11.9 \pm 0.6) [\text{мб/кэВ}] \quad (4)$$

с доверительной вероятностью 30% ( $\chi^2 = 23$  на 17 точек) [8]. Точность абсолютных значений оценивается  $\sim 5\%$ .

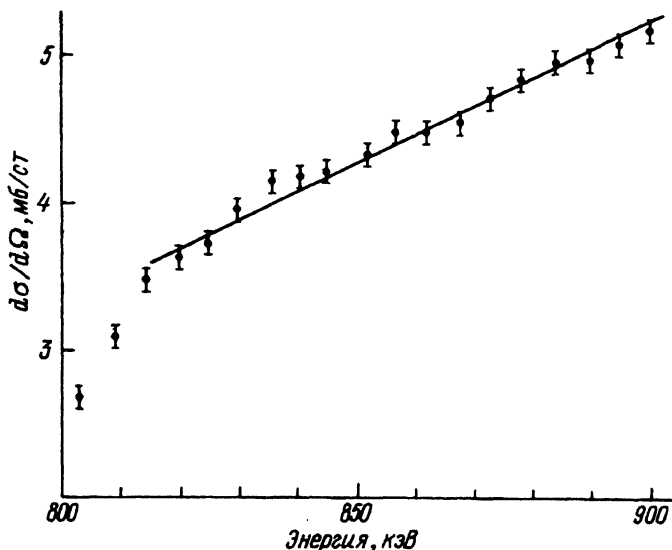


Рис. 3. Зависимость сечения реакции  $^{16}\text{O}(d, \alpha)^{14}\text{N}$  от энергии дейтронов  $\theta = 135$  в лск.

## Экспериментальные результаты и обсуждение

а) Тонкие пленки. На рис. 4 приведены спектры  $\alpha$ -частиц, полученные при облучении дейтронами с  $E_d = 0.9$  МэВ структур  $YBa_2Cu_3O_7$  (123) и  $Y_2BaCuO_5$  (211) с толщинами соответственно 1000 и 400 Å на подложке из окиси магния. При указанных толщинах исследовавшихся образцов сечение реакции  $^{16}O(d, \alpha)^{14}N$  практически не меняется, и сделан вывод о следующем. Постоянство в интенсивности в спектре на рис. 3,а свидетельствует о равномерном распределении кислорода в структуре. Напротив, данные рис. 3,б указывают на монотонный спад концентрации кислорода к поверхности пленки. Масштаб по глубине 60 Å/кан. Поскольку выход  $\alpha$ -частиц от кислорода из структур 123 и 211 близок, то точности настоящих измерений недостаточно для установления границы между фазами, поэтому указанные на рисунке границы пленок были определены независимым методом обратного резерфордовского рассеяния дейтронов по сдвигу края спектра от подложки [4].

б) Толстые пленки. При анализе спектров  $\alpha$ -частиц для толстых кислородсодержащих пленок необходимо учитывать изменение сечения рассеяния  $(d, \alpha)$ -реакции с энергией дейтронов. Спектр  $\alpha$ -частиц для толстой пленки 123 ( $\sim 10^4$  Å) показан на рис. 5. Из этих данных, используя соотношения (1) и (2) и линейную интерполяцию энергетической зависимости дифференциального сечения реакции, было получено глубинное распределение содержания кислорода в исследуемом образце (рис. 6). В то время как распределение кислорода в глубинных слоях оказалось равномерным и отвечающим содержанию 53.8 ат.% поверхностный слой  $\sim 2000$  Å ( $10^{18}$  ат./см<sup>2</sup>) обогащен кислородом до уровня  $(63 \pm 2)$  ат.%.

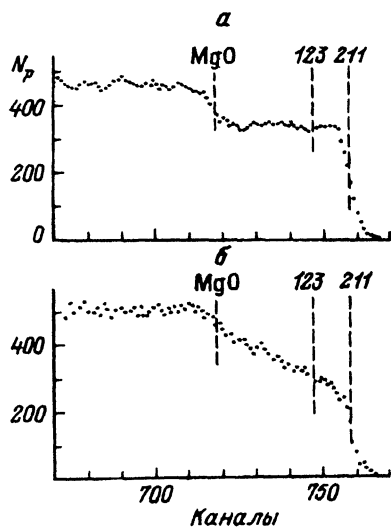


Рис. 4. Спектр  $\alpha$ -частиц из реакции  $^{16}O(d, \alpha)^{14}N$  для пленки  $YBa_2Cu_3O_7 + Y_2BaCuO_5$  на подложке  $MgO$ .

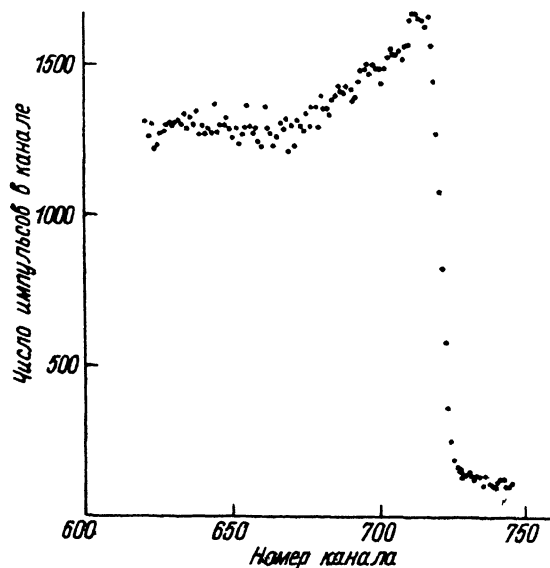


Рис. 5. Спектр  $\alpha$ -частиц из реакции  $^{16}O(d, \alpha)^{14}N$  для пленки  $YBa_2Cu_3O_7$  на подложке из окиси магния.  $E_d = 900$  кэВ,  $\theta = 135$  в эск. Масштаб по оси абсцисс 3.7 кэВ/кан.

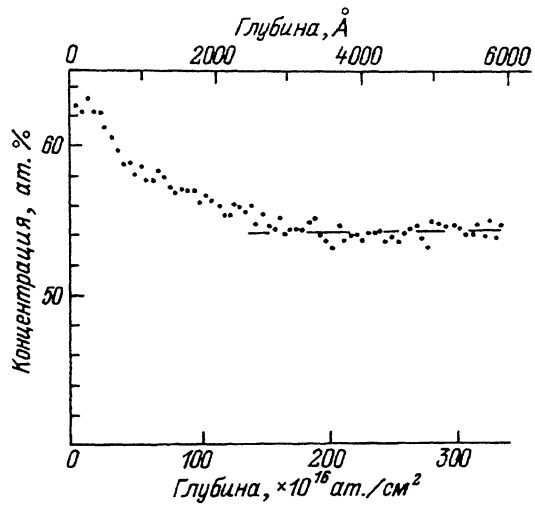


Рис. 6. Профиль концентрации кислорода по глубине для пленки  $YBa_2Cu_3O_7$ , полученный из рис. 5.

Масштаб глубин в Å получен для плотности пленки  $6.5 \text{ г/см}^3$ .

Как отмечалось ранее, одновременно с продуктами реакции в эксперименте регистрируются дейтроны кулоновского рассеяния от пленки. Анализ этого спектра дает элементный состав пленки  $Y_{1.12}Ba_{1.94}Cu_{2.94}O_7$ , который использовался при расчетах профиля распределения кислорода. В дополнение отметим, что указанная пленка независимо исследовалась на пучке  $\alpha$ -частиц методом каналирования для выяснения дефектности ее кристаллической структуры [9]. Была обнаружена поверхностная дефектность подрешетки бария в поверхностном слое  $\sim 1000 \text{ \AA}$ . Корреляция масштаба толщины дефектного слоя и области повышенной концентрации кислорода, полученной в настоящей работе, указывает на их взаимосвязь. Возможной причиной являются высокая химическая активность бария и его окисление.

В заключение отметим особенности развиваемой методики. В приповерхностных слоях при профилировании содержания кислорода достигается разрешающая способность  $\sim 150 \text{ \AA}$ , а при повороте мишени на  $60^\circ \simeq 75 \text{ \AA}$ . На больших глубинах разрешение по глубинной координате ухудшается за счет страгглинга частиц, на глубине  $10^4 \text{ \AA}$  пленки 123 ширина  $\alpha$ -линии будет 27 кэВ вместо 8 кэВ на поверхности [10].

При определении абсолютных значений концентрации основные погрешности связаны с точностью величин тормозных способностей ( $\sim 5\%$ ), определяющих в формуле (1) значения коэффициентов. Относительная точность определяется статистической ошибкой, в данной работе она составляет 2.5%. Глубина анализируемого слоя ограничивается одновременно идущей реакцией  $^{16}O(d,p)^{17}O$  с  $E_p = 1.6 \text{ МэВ}$ . Указанный пик, интенсивность которого в  $\sim 2$  раза больше пика  $(d,\alpha)$ -реакции, накладывается на область спектра  $\alpha$ -частиц, соответствующего глубоким слоям  $\sim 2 \cdot 10^4 \text{ \AA}$ .

В заключение авторы благодарят А.И.Егорова за приготовление стандартов при подготовке измерений, Давыдова В.Ю. за предоставление образцов.

## Список литературы

- [1] *Turos A., Wzielunski L., Barcz A.* // Nucl. Instr. Meth. 1973. Vol. 111. p. 605–610.
- [2] *Вербицкая Е.М., Дюмин А.Н., Еремин В.К.* и др. Препринт ЛИЯФ. № 1775. Л., 1991. 18 с.
- [3] *Ziegler J.E., Biersack J.P., Littmark U.* The Stopping and Range of Ions in Solids. Pergamon Press, 1985. 300 p.
- [4] *Андрюенко В.Б., Дюмин А.Н., Лебедев В.М.* Препринт ЛИЯФ. № 1442. Л., 1989. 26 с.х
- [5] *Андрюенко В.Б., Дюмин А.Н., Кузьмин В.М., Лебедев В.М.* Препринт ЛИЯФ. № 872. Л., 1983. 16 с.
- [6] *Вербицкая Е.М., Еремин В.К., Маляренко А.М.* и др. // ПТЭ. 1991. № 3. С. 56–61.
- [7] *Дюмин А.Н., Кондуров И.А., Коротких Е.М.* и др. // Препринт ЛИЯФ. № 1533. Л., 1980. 16 с.
- [8] *Худсон Д.* Статистика для физиков. М.: Мир, 1967. 242 с.
- [9] *Вербицкая Е.М., Еремин В.К., Кобзев А.П.* и др. // ЖТФ. 1993. Т. 63. Вып. 5. С 000.
- [10] *Mayer J.M., Rimini E.* Ion Beam Handbook for Material Analysis. New York: Academic Press, 1977. 488 p.

Санкт-Петербургский институт  
ядерной физики им.Б.П.Константинова

Поступило в Редакцию  
14 августа 1992 г.