

12.1

Определение стехиометрии покрытий AlN радиоактивацией сгустками коллективно ускоренных дейтронов

© В.А. Рыжков, М.В. Журавлев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия
E-mail: gyzhkov@tpu.ru

Поступило в Редакцию 30 января 2023 г.

В окончательной редакции 15 мая 2023 г.

Принято к публикации 16 мая 2023 г.

Показано использование сгустков дейтронов (числом до 10^{13} за выстрел), коллективно ускоренных в диоде Люса до средней энергии 1200 ± 200 keV, для радиоактивационного определения стехиометрии покрытий AlN с известной толщиной. В каждом выстреле энергия дейтронов определялась измерением скорости дрейфа виртуального катода, коллективно ускоряющего сгустки дейтронов, а стехиометрия покрытия определялась с точностью не хуже $\pm 5\%$ по соотношению активностей радионуклидов $^{28}\text{Al}/^{15}\text{O}$, индуцированных в ядерных реакциях $^{27}\text{Al}(d, p)^{28}\text{Al}$ и $^{14}\text{N}(d, n)^{15}\text{O}$ соответственно.

Ключевые слова: коллективное ускорение ионов, виртуальный катод, радиоактивационный анализ, стехиометрия, покрытие.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.13.55736.19515

Определение стехиометрии покрытий из бинарных соединений легких элементов, таких, например, как AlN, BN и V_4C , при известной массовой толщине или, наоборот, их массовой толщины при известной стехиометрии является важной задачей материаловедения [1–7]. Для решения этой задачи можно использовать пучки дейтронов или протонов, ускоренных на циклотроне [8], однако подобные ускорители являются сложными, энергозатратными и требующими больших помещений, что делает их малодоступными для проведения даже малосерийного анализа. Намного более компактные, энергосберегающие, дешевые и доступные мощные импульсные ионные ускорители на основе формирующих линий с напряжением на диоде 200–400 kV, ускоряющие интенсивные короткоимпульсные (30–100 ns) пучки ионов до энергии 200–400 keV, широко применяются для модификации свойств поверхности [9], нанесения покрытий из абляционной плазмы [10], но не могут быть использованы для анализа даже самых легких элементов не только в силу невысокой энергии, но и ввиду большой неопределенности энергетического спектра ускоренных протонов или дейтронов. С другой стороны, переключение полярности электродов диода позволяет при напряжении на диоде 200–300 kV ускорять электронные сгустки, которые в геометрии диода Плютто–Люса [11,12] формируют виртуальные катоды, эффективно ускоряющие сгустки ионов до одинаковой удельной энергии в отдельных выстрелах, но распределенной по нормальному закону в интервале от 450 до 700 keV/a.m.u. [13] в серии выстрелов.

Использование покрытий из дейтерированного полиэтилена для анода диода Люса позволяет ускорять сгустки дейтронов наносекундной длительности числом до $2 \cdot 10^{13}$ за выстрел до энергии в интервале

1000–1400 keV [14], что может быть достаточным для проведения радиоактивационного анализа целого ряда легких элементов по ядерным реакциям типа (d, n) и (d, p) . Выход таких реакций из толстых мишеней при энергии дейтронов около 1200 keV достигает значений $4.4 \cdot 10^{-6}$ для реакции $^{12}\text{C}(d, n)^{13}\text{N}$, снижаясь из-за кулоновского барьера для более тяжелых элементов. Так, для реакций $^{14}\text{N}(d, n)^{15}\text{O}$ и $^{27}\text{Al}(d, p)^{28}\text{Al}$ выходы составляют $1.3 \cdot 10^{-7}$ и $0.85 \cdot 10^{-8}$ [14,15] соответственно. Последняя пара реакций является перспективной для анализа ввиду примерно одинаковых и довольно небольших периодов полураспада радионуклидов ^{15}O ($T_{1/2} = 122.24$ s) и ^{28}Al (134 s), что значительно снижает вклад в погрешность анализа систематических ошибок при определении временных параметров и обеспечивает возможность повторения облучения одного и того же образца уже через 20 min.

Сгусток 10^{13} дейтронов с энергией 1200 keV производит в толстом стехиометрическом покрытии AlN около $6.5 \cdot 10^5$ ядер ^{15}O и $4.25 \cdot 10^4$ ядер ^{28}Al . За время измерения ~ 2 min около половины этих ядер при распаде испускают γ -кванты с энергией 511 и 1779 keV, регистрация которых Ge-детектором с эффективностью около 8 и 3% соответственно позволит зарегистрировать число отсчетов в пиках полного поглощения $0.52 \cdot 10^5$ (поскольку испускается два γ -кванта с энергией 511 keV) и 625. Статистическое отклонение для 625 отсчетов равно $\pm 4\%$, что задает погрешность определения отношения числа ядер ^{28}Al и ^{15}O , наведенных в толстом покрытии AlN, и, как следствие, погрешность определения массовой толщины покрытий или их стехиометрии при известной массовой толщине. При магнетронном осаждении тонких покрытий AlN отношение атомов N/Al может меняться от 1.7 до 0.4, т.е. от +70 до –60%

в зависимости от мощности плазмы (см. рис. 3 в [4]), поэтому разработка доступных методов определения стехиометрии с погрешностью на уровне до $\pm 5\text{--}10\%$ является актуальной.

В настоящей работе на примере анализа покрытий AlN, осажденных на подложки из высокочистого кремния, с массовыми толщинами, измеренными с использованием пучков протонов циклотрона У-120 [8], исследуется возможность определения стехиометрии покрытий с известными массовыми толщинами по отношению активностей радионуклидов $^{28}\text{Al}/^{15}\text{O}$, наведенных в покрытиях AlN сгустками дейтронов числом до 10^{13} за выстрел, коллективно ускоренными до энергии 1200 ± 200 keV в диоде Люса на основе ускорителя ТЕМП-4М.

Экспериментальная установка для коллективного ускорения ионов в диоде Люса на основе ускорителя ТЕМП-4М подробно описана в [13,14]. В отличие от работы [13] в качестве рабочей камеры использована труба дрейфа из нержавеющей стали диаметром 4.4 см и длиной 22 см (от анода), что позволило проводить без потерь сгустки коллективно ускоренных ионов на мишени, установленные на расстоянии 22 см от анода, и, кроме того, значительно ускорило откачку камеры до давления 10^{-5} Торр. Энергию дейтронов E_d [keV] определяли по времени дрейфа Δt [ns] виртуального катода между датчиками, расстояние между которыми составляет 8 см, по следующей формуле:

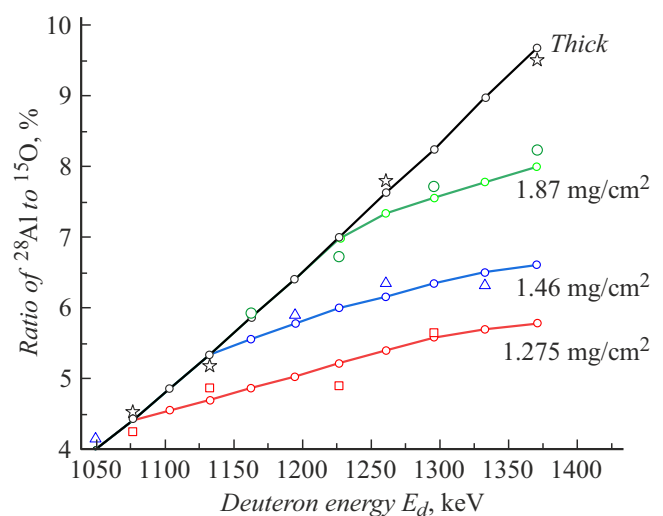
$$E_d = 1050 / (8 / \Delta t)^2 \approx 16.406 \Delta t^2, \quad (1)$$

где при энергии дейтронов 1050 keV их скорость равна 1 см/ns.

Определение времени дрейфа на расстояния в 8 см с точностью до 0.1 ns выражается в точности определения энергии дейтронов ± 25 и ± 35 keV для $E_d = 1050$ и 1365 keV соответственно. Мишени в виде пластин с одинаковыми размерами $4 \times 1 \times 0.1$ см из алумонитридной керамики AlN и кремния с осажденными на них слоями AlN с известными линейными и массовыми толщинами устанавливали на расстоянии 22 см от анода по центру фланца ионопровода диаметром 4.4 см. После каждого выстрела камеру вскрывали и образец через 1 min после облучения перемещали на детектор из высокочистого Ge (Canberra) с относительной эффективностью 50%, окруженный свинцовой защитой толщиной 5 см. Измерение наведенной активности радионуклидов ^{15}O и ^{28}Al производили в течение 2 min в пиках полного поглощения 511 и 1779 keV соответственно. При этом набираемая в пиках 511 и 1779 keV статистика была не менее $4 \cdot 10^4$ и 10^3 отсчетов соответственно, что обеспечивало статистическую погрешность анализа не хуже $\pm 3\%$. Измерение активности в пике 511 keV повторяли несколько раз для контроля возможной активности радионуклида ^{13}N ($T_{1/2} = 9.965$ min), который мог быть образован из возможных загрязнений покрытий углеродом по ядерной реакции $^{12}\text{C}(d, n)^{13}\text{N}$.

Кроме пластин алумонитридной керамики исследованы три покрытия AlN на Si из числа образцов-свидетелей, для которых с погрешностью $\pm 0.1 \mu\text{m}$ оптическим микроинтерферометром МИИ-4 (АО „ЛОМО“, Санкт-Петербург) определили линейные толщины: 4.6, 5.7 и 4.2 μm для образцов AlN-1, AlN-2 и AlN-3 соответственно. Ранее на рабочих образцах этих покрытий радиоактивационным методом с использованием пучка протонов, ускоренных на циклотроне У-120 ТПУ, определили их массовые толщины как 1.46, 1.87 и 1.275 mg/cm^2 [8], которые были в согласии с массовыми толщинами этих покрытий, определенными взвешиванием образцов с точностью ± 0.1 mg до и после осаждения покрытий на пластины кремния (с площадью 4 cm^2), что для образцов AlN-1, AlN-2 и AlN-3 дало привес около 5.9, 7.5 и 5.1 mg и позволило оценить массовые толщины покрытий AlN как 1.475, 1.875 и 1.275 mg/cm^2 соответственно. Расхождение величин массовых толщин покрытий, полученных этими двумя методами, в пределах погрешности взвешивания косвенно указывает на малый вклад адсорбированных покрытиями примесей углерода и кислорода. Образцы покрытий AlN на Si и пластину AlN облучили отдельными выстрелами по четыре раза. Теоретическое отношение выходов $^{28}\text{Al}/^{15}\text{O}$ для стехиометрических покрытий AlN разной толщины было построено на основе данных по этому отношению для толстой мишени AlN, приведенных в [14], и данных по пробегаем дейтронов в азоте и алюминии согласно [16].

На рисунке представлено сравнение экспериментальных результатов, приведенных в таблице, и теоретических отношений выходов $^{28}\text{Al}/^{15}\text{O}$ для стехиометрических покрытий AlN с массовыми толщинами 1.87 (AlN-2), 1.46 (AlN-1) и 1.275 mg/cm^2 (AlN-3), а также



Теоретические (линии с маленькими кружками, отмечающими градацию по E_d) и экспериментальные (символы) отношения выходов $^{28}\text{Al}/^{15}\text{O}$ для пластины AlN (звездочки) и покрытий AlN на Si с массовой толщиной 1.275 (квадраты), 1.46 (треугольники) и 1.87 mg/cm^2 (кружки).

Параметры выстрелов

Номер выстрела	Образец											
	Толстый AlN			AlN-1			AlN-2			AlN-3		
	E_d , keV	Y_{Al}/Y_{O_2} , %	S , %	E_d , keV	Y_{Al}/Y_{O_2} , %	S , %	E_d , keV	Y_{Al}/Y_{O_2} , %	S , %	E_d , keV	Y_{Al}/Y_{O_2} , %	S , %
1	1133	5.18	-3	1050	4.15	3.75	1371	8.24	3	1296	5.65	1.25
2	1077	4.53	2.72	1333	6.32	-2.92	1227	6.73	-3.58	1133	4.87	3.62
3	1371	9.51	-1.76	1261	6.35	3.08	1296	7.72	2.12	1077	4.25	-3.63
4	1261	7.8	2.23	1195	5.9	2.08	1163	5.93	1.02	1227	4.9	-6.13
Среднее	1210	6.77	0.05	1210	5.68	1.5	1264	7.16	0.64	1183	4.92	-1.22
±S.D.	131	2.34	2.85	120	1.04	3.02	90	1.03	2.93	97	0.57	4.45

для толстого образца AlN в виде пластины. В таблице приведены энергии дейтронов E_d и отношения выходов ядер $^{28}Al/^{15}O$ в образцах AlN, измеренные для каждого из четырех выстрелов для всех исследованных образцов. Величина S в таблице показывает относительное расхождение экспериментальных отношений $^{28}Al/^{15}O$ с расчетными значениями этих выходов для образцов такой толщины, выраженное в процентах к расчетным значениям. Из рисунка видно, что благодаря случайному разбросу энергии дейтронов в разных выстрелах уже три-четыре выстрела позволяют судить о значении стехиометрии или массовой толщины исследуемого тонкого покрытия по ответвлению от „стволовой“ зависимости для толстой мишени.

В данном случае расхождения, усредненные по четырем выстрелам для каждого образца, при известных массовых толщинах трактовались как отклонения от стехиометрии в образцах в случаях, когда среднеквадратичные отклонения (S.D.) этих усредненных расхождений много меньше их самих. Как видно из таблицы, погрешность анализа для всех трех покрытий ($\pm 3-5\%$) и толстого AlN была в 2-3 раза выше возможных отклонений от стехиометрии (от +2 до -1%), поэтому был сделан вывод о стехиометричности состава исследованных покрытий в пределах погрешности.

Таким образом, в работе показана возможность использования сгустков дейтронов, коллективно ускоренных виртуальным катодом в диоде Люса до энергии 1200 ± 200 keV, для определения стехиометрии покрытий AlN при известной их массовой толщине. Для стехиометрических покрытий AlN этим методом может быть определена их массовая толщина. Этот метод может быть применен для определения стехиометрии покрытий бинарных соединений других легких элементов, например BN и B_4C , по отношению активности радионуклидов ^{15}O и ^{11}C , ^{13}N и ^{11}C соответственно, образуемых в ядерных реакциях на дейтронах $^{14}N(d, n)^{15}O$, $^{10}B(d, n)^{11}C$ и $^{12}C(d, n)^{13}N$.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Госкорпорации „Росатом“ в рамках научного проекта № 20-21-00025\20.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] K. Ueno, E. Kishikawa, S. Inoue, J. Ohta, H. Fujioka, M. Oshima, H. Fukuyama, Phys. Status Solidi (RRL), **8** (3), 256 (2013). DOI: 10.1002/pssr.201308275
- [2] J. Borges, N.P. Barradas, E. Alves, M.F. Beaufort, D. Eyidi, F. Vaz, L. Marques, J. Phys. D: Appl. Phys., **46** (1), 015305 (2012). DOI: 10.1088/0022-3727/46/1/015305
- [3] L. Behera, N. Pandey, M. Gupta, AIP Conf. Proc., **2265**, 030310 (2020). DOI: 10.1063/5.0017482
- [4] S. Cho, M. Lee, S. Lee, J. Chang, New Phys.: Sae Mulli, **67** (8), 929 (2017). DOI: 10.3938/NPSM.67.929
- [5] H. Moreno Fernández, D. Rogler, G. Sauthier, M. Thomasset, R. Dietsch, V. Carlino, E. Pellegrin, Sci. Rep., **8**, 1293 (2018). DOI: 10.1038/s41598-018-19273-6
- [6] M. Störmer, F. Siewert, H. Sinn, J. Synch. Rad., **23** (1), 50 (2016). DOI: 10.1107/S1600577515020901
- [7] A.S. Kamenetskikh, N.V. Gavrilov, O.V. Koryakova, S.O. Cholakh, J. Phys.: Conf. Ser., **857**, 012017 (2017). DOI: 10.1088/1742-6596/857/1/012017
- [8] В.А. Рыжков, В.А. Тарбоков, Е.А. Смолянский, Г.Е. Ремнев, Письма в ЖТФ, **47** (10), 26 (2021). DOI: 10.21883/PJTF.2021.10.50969.18722 [V.A. Ryzhkov, V.A. Tarbokov, E.A. Smolyanskii, G.E. Remnev, Tech. Phys. Lett., **47**, 524 (2021). DOI: 10.1134/S106378502105028X].
- [9] T.J. Renk, P.P. Provencio, S.V. Prasad, A.S. Shlapakovski, A.V. Petrov, K. Yatsui, W. Jiang, H. Suematsu, Proc. IEEE, **92** (7), 1057 (2004). DOI: 10.1109/JPROC.2004.829024
- [10] J. Zhang, H. Zhong, J. Shen, X. Yu, S. Yan, X. Le, Surf. Coat. Technol., **388**, 125599 (2020). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.125599
- [11] J.S. Luce, H. Sahlin, N.R. Crites, IEEE Trans. Nucl. Sci., **NS-20** (3), 336 (1973).

- [12] А.А. Плютто, К.В. Суладзе, С.М. Темчин, Е.Д. Короп, *Атомная энергия*, **27** (5), 418 (1969). [A.A. Plyutto, K.V. Suladze, S.M. Temchin, E.D. Korop, *Sov. Atom. Energy*, **27** (5), 1197 (1969). DOI: 10.1007/BF01164972].
- [13] V.A. Ryzhkov, I.N. Pyatkov, G.E. Remnev, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A*, **1042**, 167436 (2022). DOI: 10.1016/j.nima.2022.167436
- [14] В.А. Рыжков, И.Н. Пятков, Э.В. Киблер, М.В. Журавлев, Г.Е. Ремнев, *Изв. вузов. Физика*, **64** (1), 130 (2021). DOI: 10.17223/00213411/64/1/130 [V.A. Ryzhkov, I.N. Pyatkov, E.V. Kibler, M.V. Zhuravlev, G.E. Remnev, *Russ. Phys. J.*, **64** (1), 151 (2021). DOI: 10.1007/s11182-021-02311-8].
- [15] F.C. Young, in *Proc. of the Workshop on measurement of electrical quantities in pulse power systems* (National Bureau of Standards, Boulder, Colorado, 1981), NBS Special Publication 628, p. 107. <https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/Legacy/SP/nbsspecialpublication628.pdf>
- [16] J.F. Ziegler, M.D. Ziegler, J.P. Biersack, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **268** (11-12), 1818 (2010). DOI: 10.1016/j.nimb.2010.02.091