

Б-94

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА



2550/2-77

4/7-77

P14 - 10446

Ю.Бух, Н.И.Балалыкин, Д.А.Мурадян, А.В.Скрыпник

ОПРЕДЕЛЕНИЕ  
ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПЛЕНОК  $NbTi$   
МЕТОДОМ УПРУГОГО РАССЕЯНИЯ  $^3He$

**1977**

P14 - 10446

Ю.Бух, Н.И.Балалыкин, Д.А.Мурадян, А.В.Скрыпник

ОПРЕДЕЛЕНИЕ  
ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПЛЕНOK  $NbTi$   
МЕТОДОМ УПРУГОГО РАССЕЯНИЯ  $^3He$

*Направлено в журнал "Физика низких температур"*

Объединенный институт  
высоких исследований  
БИБЛИОТЕКА

Бух Ю. и др.

P14 - 10446

Определение химического состава пленок NbTi методом упругого рассеяния  $^3\text{He}$

Определен химический состав сверхпроводящих пленок NbTi методом упругого рассеяния частиц  $^3\text{He}$ . Показано, что анализ состава пленок на основе полученных значений параметров энергетических потерь [s] можно проводить до толщины пленок 10000 Å. Точность определения химического состава при этом не хуже 0,1 ат.% и может быть существенно увеличена.

Работа выполнена в Отделе новых методов ускорения ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1977

Buch J. et al.

P14 - 10446

Determination of the Chemical Composition of Thin NbTi Films by Elastic Scattering of  $^3\text{He}$

The chemical composition of the superconducting NbTi films has been determined by elastic scattering of  $^3\text{He}$ . It is shown that the chemical analysis of thin films based on the obtained energy loss parameters [s], can be performed for the films of thickness up to 10.000 Å.

The accuracy of determination of the chemical composition in this case is not worse than 0.1 atom.% and can be essentially increased.

The investigation has been performed at the Department of New Acceleration Methods, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1977

В последнее время в физике твердого тела, поверхностей и тонких пленок начинают широко применяться ядерно-физические методы анализа <sup>1,2/</sup>.

В ОНМУ совместно с ЛНФ была разработана установка и освоена методика для определения химического состава тонких пленок с использованием упругого рассеяния  $^3\text{He}$  <sup>3/</sup>.

Освоение этой методики вызвано необходимостью получения сверхпроводящих пленок NbTi с высокими электрическими параметрами и однородностью физико-химических и механических свойств на большой площади в связи с разработкой ускоряющих элементов - резонаторов кольцетрона /  $f_0 = 500 \text{ МГц}$  / <sup>4/</sup>.

В данной работе приводится анализ химического состава сверхпроводящих пленок NbTi. Пленки NbTi различного состава, а также чистые пленки Nb и Ti были приготовлены на подложках из монокристаллического кремния методом электронно-плазменного /ЭП/ испарения в вакууме. Установка и конструкция ЭП испарителей описаны в работах <sup>5,6/</sup>. Применение криосорбционного и магниторазрядного насосов позволяло вести процесс конденсации пленок в безмасляном /сухом/ вакууме при  $P \leq 8 \cdot 10^{-8} \text{ Тор}$ .

Исследуемые образцы устанавливались в камере рассеяния в многопозиционном держателе и подвергались бомбардировке коллимированным пучком ионов  $^3\text{He}$  с энергией  $E_0 = 3,0 \text{ МэВ}$ . Анализируемая площадь образца равнялась  $1,5 \text{ мм}^2$ . Спектры рассеянных частиц регистрировались поверхностно-барьерным кремниевым детектором, расположенным под углом  $135^\circ$ . Энергетическое разрешение спектрометрического канала составляло

20 кэВ. Спектры регистрировались многоканальным анализатором импульсов типа DIDAC на 1000 каналах.

Анализ энергетических спектров от исследуемых пленок позволяет определять атомные массы различных элементов, присутствующих в пленках или на их поверхностях, а также их распределение по толщине пленок.

На рис. 1 и 2 представлены энергетические спектры пленок Ti и Nb различной толщины, конденсированных на кремниевые подложки.

Зеркальная поверхность подложек, получаемая в результате тщательной механической обработки и химической полировки в парах HCl при температуре 950 °C, позволяла определять толщину пленок с точностью  $\pm 30 \text{ \AA}$  методом многократной интерференции монохроматического света на микроскопе VARIAN.

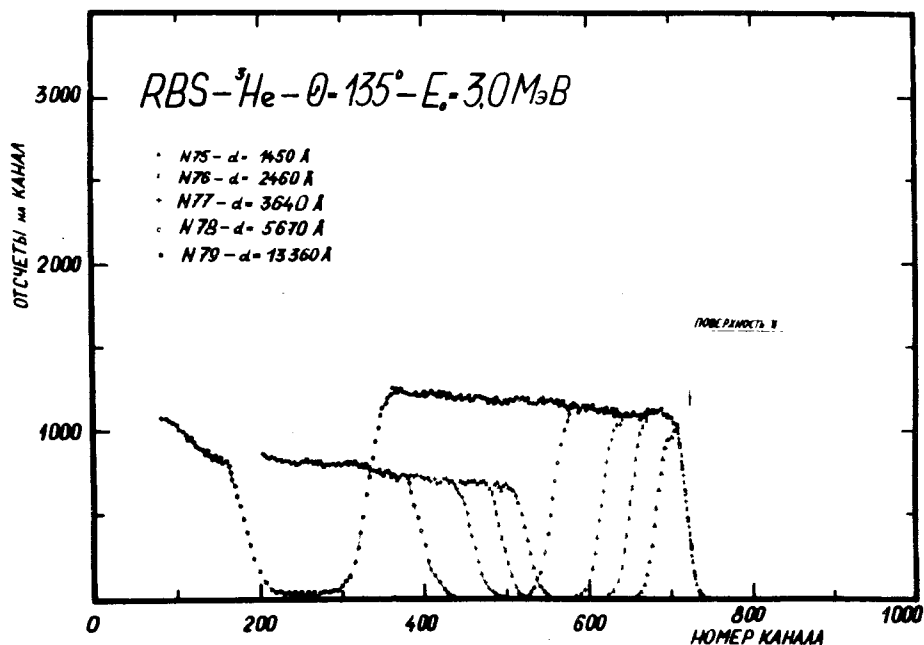


Рис. 1. Энергетические спектры частиц  $^3\text{He}$ , упруго рассеянных от пленок титана различной толщины. Материал подложки - кремний.

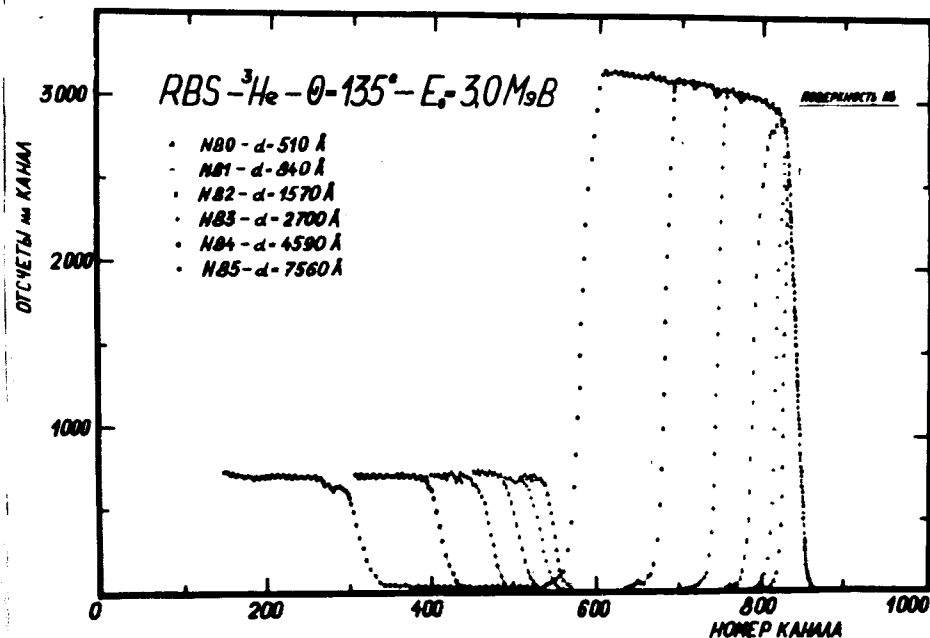


Рис. 2. Энергетические спектры частиц  $^3\text{He}$ , упруго рассеянных от пленок ниобия различной толщины. Материал подложки - кремний.

Энергия  $E_1$  рассеивающихся от поверхностей пленок частиц  $^3\text{He}$  определяется по формуле [7,8]

$$E_1 = E_0 K = E_0 \left\{ \frac{m_1 \cos \Theta + (m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \Theta)^{1/2}}{m_1 + m_2} \right\}^2, \quad /1/$$

где  $E_0$  - энергия частиц пучка в МэВ;  $K_{sc}$  - кинематический фактор рассеяния;  $m_1, m_2$  - атомные массы частиц пучка и мишени;  $\Theta = 135^\circ$  - угол рассеяния в лабораторной системе координат.

Вследствие энергетических потерь пучка при его прохождении через пленку спектры имеют разную ширину. Между толщиной пленок  $d$  и шириной спектров  $\Delta E$  /определяется на половине высоты спектров/ существует до определенной толщины пленок - зависимость [9]

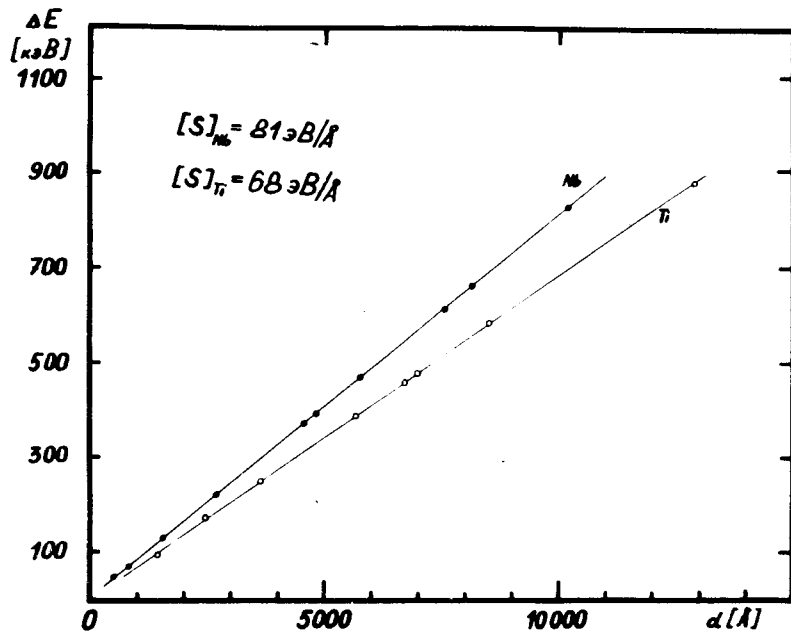


Рис. 3. Зависимость энергетической ширины спектров  $\Delta E$  титана и ниобия от толщины пленок.

$$\Delta E = [S] \cdot d, \quad /2/$$

где  $[S]$  - параметр энергетических потерь в эВ/Å. На рис. 3 представлены зависимости  $\Delta E$  от толщины пленок Ti и Nb. По углу наклона прямых вычислены значения  $[S]_{Ti} = 68 \text{ эВ/Å}$  и  $[S]_{Nb} = 81 \text{ эВ/Å}$ .

Параметр энергетических потерь  $[S]$  зависит от  $K_{sc}$  и линейных потерь энергии  $dE/dx$  /тормозная способность/10/:

$$[S] = K_{sc} \frac{dE}{dx} \Big|_{E_0} + \frac{1}{\cos\theta} \frac{dE}{dx} \Big|_K. \quad /3/$$

Величина  $dE/dx$  в более общем виде выражается через массовую тормозную способность

$$\epsilon = \frac{1}{N} \frac{dE}{dx}, \quad /4/$$

где  $N$  - количество атомов вещества в единице объема /см<sup>-3</sup>/.

Как видно из рис. 3, величины  $\Delta E$  для Ti и Nb с высокой точностью ложатся на прямые. Это означает постоянство параметров энергетических потерь  $[S]_{Ti}$  и  $[S]_{Nb}$  в данном интервале толщин пленок /для титана до  $d = 13360 \text{ Å}$ , для ниобия до  $d = 10200 \text{ Å}$ /. Таким образом, использование полученных значений  $[S]_{Ti}$  и  $[S]_{Nb}$  для анализа состава пленок NbTi до толщин порядка 1 мкм при фиксированном угле рассеяния не требует знания зависимости тормозного сечения от энергии.

При анализе пленок NbTi толщиной до  $4000 \text{ Å}$ , а также пленок более толстых /до  $7000 \text{ Å}$ /, но с малым содержанием ниобия /образцы №87 и 88/ получают энергетические спектры с отдельными пиками /см. рис. 4/.

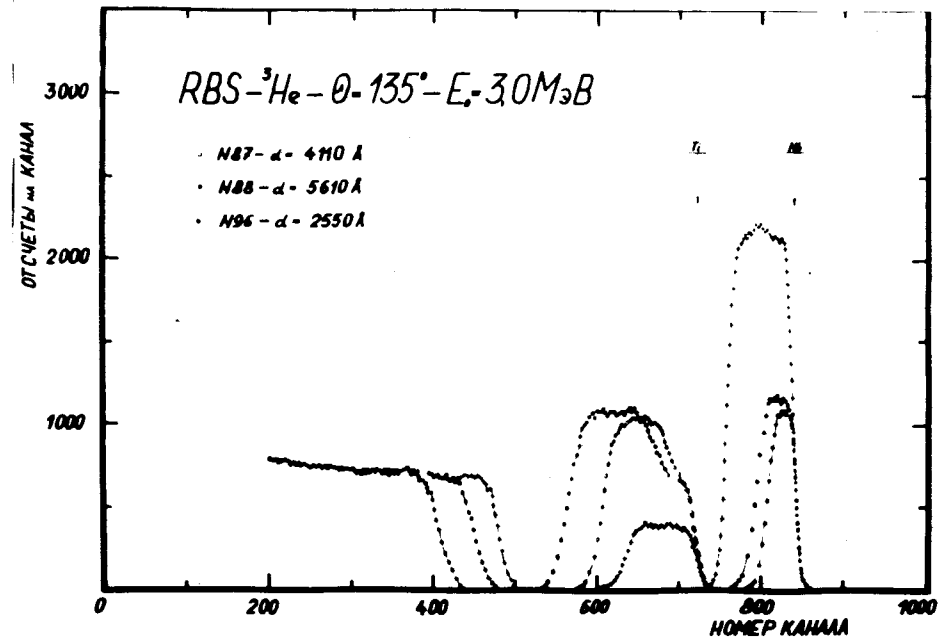


Рис. 4. Энергетические спектры частиц  $^3\text{He}$ , упруго рассеянных от ниобий-титановых пленок.

площадь которых  $A$  /в отсчетах/ соответствует по-  
верхностной концентрации  $N_s$  /см<sup>-2</sup> / и равна<sup>/2/</sup>:

$$A = Q \cdot \Omega \cdot \sigma \cdot N_s = Q \cdot \Omega \cdot \sigma \cdot N \cdot d, \quad /5/$$

где  $Q$  - число падающих на пленку частиц <sup>3</sup>He, определенное по измерению тока пучка /для всех проведенных экспериментов это значение оставалось постоянным и было равно  $Q = 9,89 \cdot 10^{14}$  частиц <sup>3</sup>He;/  $\Omega$  - телесный угол активной поверхности детектора;  $\sigma$  - дифференциальное сечение упругого рассеяния, определенное по формуле Резерфорда<sup>/11/</sup>:

$$\sigma = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{2 E_0 \cdot \sin \Theta} \right)^2 \frac{\{ \cos \Theta + [1 - (\frac{m_1}{m_2} \sin \Theta)^2]^{1/2} \}^2}{[1 - (\frac{m_1}{m_2} \sin \Theta)^2]^{1/2}}, \quad /6/$$

где  $Z_1, Z_2$  - атомные номера частиц пучка и элементов анализируемых пленок,  $e$  - заряд электрона.

Значения  $K_{sc}$  и  $\sigma$  для нашего случая, используемые при анализе энергетических спектров, представлены в табл. 1.

Соотношение атомных концентраций вычисляется по следующему выражению:

$$\frac{N_{Ti}}{N_{Nb}} = \frac{A_{Ti}}{A_{Nb}} \cdot \frac{\sigma_{Nb}}{\sigma_{Ti}}, \quad /7/$$

а содержание элементов в атомных процентах получаем из соотношения

$$N_{Ti} + N_{Nb} = 100\%. \quad /8/$$

Спектры от более толстых пленок NbTi /  $d = 4000 \text{ \AA} \div 10000 \text{ \AA}$  / вследствие энергетических потерь получают более сложной формы, происходит их расширение и наложение /см. рис. 5/. Точность анализа в этом случае зависит от точности разложения спектров по отдельным элементам. Результаты расчетов для всех исследованных пленок NbTi приведены в табл. 2.

Для образца №95 площади, соответствующие чистым элементам Nb и Ti, заштрихованы /рис. 5/.

Таблица 1

Значения кинематического фактора рассеяния  $K_{sc}$  и дифференциального сечения упругого рассеяния  $\sigma$  для некоторых элементов периодической таблицы.

Элемент	Z <sub>2</sub> -ат. номер	m <sub>2</sub> -ат. масса	$\sigma$	$K_{sc}$
Li	3	6,93	4,691E-26	2,019E-01
Be	4	9,01	9,561E-26	3,039E-01
B	5	10,81	1,579E-25	3,756E-01
C	6	12,01	2,329E-25	4,163E-01
N	7	14,00	3,253E-25	4,738E-01
O	8	15,99	4,319E-25	5,213E-01
F	9	18,99	5,553E-25	5,791E-01
Ne	10	20,18	6,885E-25	5,984E-01
Na	11	22,98	8,394E-25	6,375E-01
Mg	12	24,31	1,001E-24	6,536E-01
Al	13	26,98	1,180E-24	6,820E-01
Si	14	28,08	1,371E-24	6,924E-01
P	15	30,97	1,578E-24	7,167E-01
S	16	32,06	1,798E-24	7,249E-01
Cl	17	35,45	2,034E-24	7,477E-01
Ar	18	39,95	2,286E-24	7,727E-01
K	19	39,10	2,546E-24	7,684E-01
Ca	20	40,08	2,822E-24	7,734E-01
Sc	21	44,95	3,117E-24	7,953E-01
Ti	22	47,90	3,424E-24	8,066E-01
V	23	50,94	3,744E-24	8,170E-01
Cr	24	51,99	4,078E-24	8,204E-01
Mn	25	54,94	4,427E-24	8,292E-01
Fe	26	55,84	4,789E-24	8,317E-01
Co	27	58,93	5,167E-24	8,398E-01
Ni	28	58,71	5,557E-24	8,392E-01
Cu	29	63,54	5,964E-24	8,505E-01
Zn	30	65,37	6,384E-24	8,544E-01
Ga	31	69,72	6,819E-24	8,628E-01
Ge	32	72,59	7,267E-24	8,679E-01
As	33	74,92	7,730E-24	8,717E-01
Se	34	78,96	8,208E-24	8,779E-01
Br	35	79,91	8,698E-24	8,792E-01
Kr	36	83,80	9,204E-24	8,845E-01
Rb	37	85,47	9,723E-24	8,866E-01
Sr	38	87,62	1,025E-23	8,892E-01
Y	39	88,90	1,080E-23	8,907E-01
Zr	40	91,22	1,136E-23	8,934E-01
Nb	41	92,90	1,194E-23	8,952E-01

Продолжение таблицы 1

Элемент	Z <sub>2</sub> - ат. номер	m <sub>2</sub> - ат. масса	σ	K <sub>sc</sub>
Mo	42	95,94	1,253E-23	8,983E-01
Tc	43	98,00	1,313E-23	9,004E-01
Ru	44	101,07	1,375E-23	9,032E-01
Rh	45	102,90	1,439E-23	9,049E-01
Pd	46	106,40	1,503E-23	9,079E-01
Ag	47	107,87	1,570E-23	9,091E-01
Cd	48	112,40	1,637E-23	9,126E-01
In	49	114,82	1,706E-23	9,143E-01
Sn	50	118,69	1,777E-23	9,170E-01
Sb	51	121,75	1,849E-23	9,190E-01
Te	52	127,60	1,922E-23	9,226E-01
I	53	126,90	1,997E-23	9,221E-01
Xe	54	131,30	2,073E-23	9,247E-01
Cs	55	132,90	2,150E-23	9,255E-01
Ba	56	137,34	2,229E-23	9,278E-01
La	57	138,91	2,310E-23	9,286E-01
Hf	72	178,49	3,687E-23	9,440E-01
Ta	73	180,94	3,790E-23	9,447E-01
W	74	183,85	3,894E-23	9,456E-01
Re	75	186,20	4,000E-23	9,462E-01
Os	76	190,20	4,108E-23	9,473E-01
Ir	77	192,20	4,217E-23	9,479E-01
Pt	78	195,09	4,327E-23	9,486E-01
Au	79	196,96	4,439E-23	9,491E-01
Hg	80	200,59	4,552E-23	9,500E-01
Tl	81	204,37	4,666E-23	9,509E-01
Pb	82	207,19	4,782E-23	9,516E-01
Bi	83	208,98	4,900E-23	9,520E-01
Po	84	210,00	5,019E-23	9,522E-01
At	85	210,00	5,139E-23	9,522E-01
Rn	86	222,00	5,261E-23	9,547E-01
Fr	87	223,00	5,384E-23	9,549E-01
Ra	88	226,00	5,508E-23	9,555E-01
Ac	89	227,00	5,634E-23	9,557E-01
Th	90	232,03	5,762E-23	9,566E-01
Pa	91	231,00	5,890E-23	9,564E-01
U	92	238,03	6,021E-23	9,577E-01

Определение состава пленок можно осуществить и измерением высот плато спектров для соответствующих элементов H<sub>Ti</sub> и H<sub>Nb</sub> /в отсчетах на канал/, т.к. в общем случае при увеличении толщины пленки на величину dx количество актов рассеяния вычисляется из /11/, /12/.

$$H = Q \cdot \Omega \cdot \sigma \cdot N \cdot dx = Q \cdot \Omega \cdot \sigma \cdot N \cdot \frac{\delta E}{[S]} \quad /9/$$

и

$$\delta E = [S] \cdot dx, \quad /10/$$

где δE - энергетическая ширина канала /в нашем случае она равна 2,13 кэВ/.

Так как анализ производится при неизменной геометрии /Ω и Θ - постоянны/ и одинаковом числе частиц <sup>3</sup>He /Θ - постоянно/, получаем:

$$H_{Ti} \approx N_{Ti} \cdot \sigma_{Ti} [S]_{Ti}, \quad /11/$$

$$H_{Nb} \approx N_{Nb} \cdot \sigma_{Nb} [S]_{Nb}$$

и

$$\frac{N_{Ti}}{N_{Nb}} = \frac{H_{Ti}}{H_{Nb}} \cdot \frac{\sigma_{Nb}}{\sigma_{Ti}} \frac{[S]_{Ti}}{[S]_{Nb}}. \quad /12/$$

Таблица 2

Химический состав ниобий-титановых пленок

Образец	№87	№88	№92	№93	№95	№96
Химический состав в ат. %	90,5	90,02	41,4	46,87	39,49	38,1
N <sub>Ti</sub> : N <sub>Nb</sub>	9,5	9,98	58,6	53,13	60,51	61,9

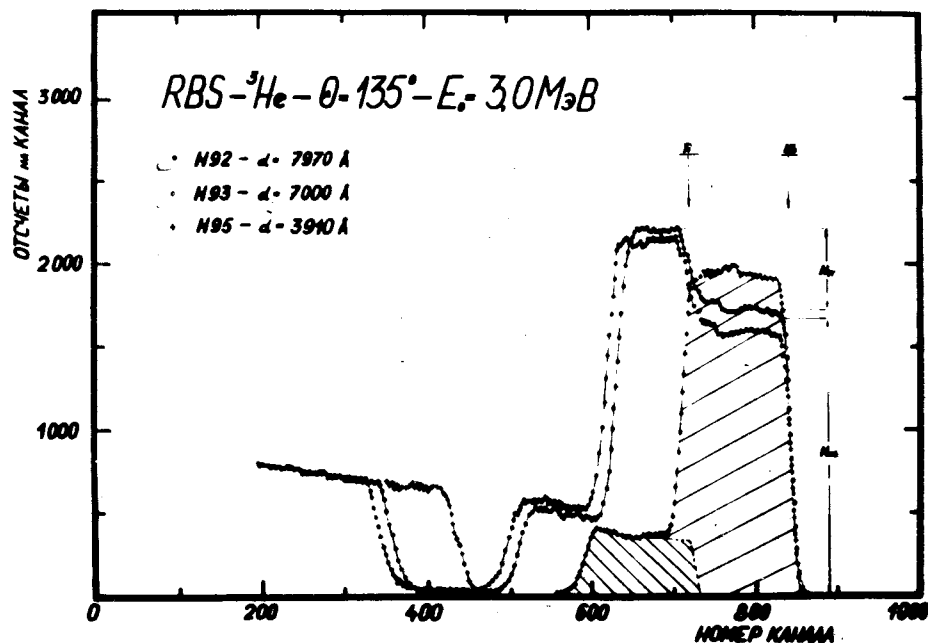


Рис. 5. Энергетические спектры частиц  $^3\text{He}$ , упруго рассеянных от ниобий-титановых пленок.

Значения  $[S]_{\text{Ti}}$  и  $[S]_{\text{Nb}}$  определены в этой работе. Значения  $N_{\text{Ti}}$  и  $N_{\text{Nb}}$  найдены из соответствующих спектров /для образца №93 показаны на рис. 5/.

Сравнение результатов по определению состава методом разложения спектров и с использованием параметров энергетических потерь  $[S]$  по формуле /12/ дало расхождение не более 0,1 ат.%.  
 Результаты такого же порядка получаются при определении состава пленок по характеристическому рентгеновскому излучению /данные получены на электронном микронзонде JXA-5A Fy JEOL/.

Повышения точности определения состава пленок до значений более 0,1 ат.% можно добиться увеличением статистики - увеличением времени облучения пленок.

## Выводы

1. Освоена методика анализа состава пленок NbTi толщиной до 10000 Å с помощью упругого рассеяния  $^3\text{He}$  на большие углы.

2. Измерены энергетические спектры пленок титана и ниобия различной толщины.

3. Получены значения параметров энергетических потерь  $[S]_{\text{Ti}} = 68 \text{ эВ/Å}$  и  $[S]_{\text{Nb}} = 81 \text{ эВ/Å}$  для энергии частиц  $^3\text{He}$  3,0 МэВ, которые можно использовать для быстрого химического анализа пленок с точностью до 0,1 ат.%.  
 4. Точность определения химического состава пленок NbTi может быть еще значительно увеличена.

## Литература

1. Chu W. et al. *Thin Sol. Films*, 1973, 17, 1.
2. Mayer J., Turost A. *Thin Sol. Films*, 1973, 19, 1.
3. Бух Ю. и др. ОИЯИ, Р14-10021, Дубна, 1976.
4. Агеев А. и др. ОИЯИ, 9-9363, Дубна, 1975.
5. Балалыкин Н., Муратов Ю., Рубин Н. ОИЯИ, Р8-6855, Дубна, 1972.
6. Балалыкин Н. и др. ОИЯИ, Р8-6863, Дубна, 1972.
7. Ziegler J. *Thin Sol. Films*, 1973, 19, 289.
8. Habanec J. et al. *Y. Radioanal. Chem.*, 1973, 13, 213.
9. Linker G., Meyer O., Gettings M. *Thin Sol. Films*, 1973, 19, 177.
10. Meyer O., Linker G., Kraeft B., *Thin Sol. Films*, 1973, 19, 217.
11. Ziegler J., Lever R. *Thin Sol. Films*, 1973, 19, 291.
12. Feng J. et al. *Thin Sol. Films*, 1973, 19, 195.
13. Gyulai J. et al. *J. Appl. Phys.*, 1971, 42, 451.

Рукопись поступила в издательский отдел  
15 февраля 1977 года.