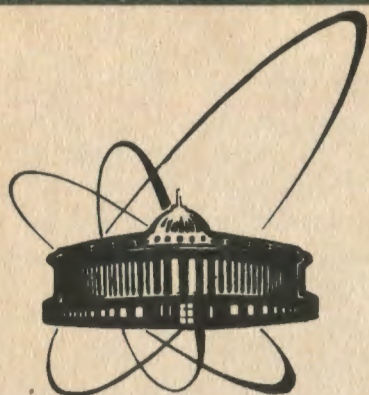


91-94



**сообщения
объединенного
института
ядерных
исследований
дубна**

P14-91-94

**А.П.Кобзев, Д.Махайдик, Р.Шандрик, Д.М.Широков,
В.М.Заводчиков*, В.В.Сохорева*, А.А.Ятис***

**ИССЛЕДОВАНИЕ γ -Ва-Cu-O ПЛЕНОК
МЕТОДОМ ОБРАТНОГО РАССЕЯНИЯ
ИОНОВ ГЕЛИЯ**

***Научно-исследовательский институт ядерной физики
при Томском политехническом институте**

1991

ВВЕДЕНИЕ

Задача отработки технологии производства высокотемпературных сверхпроводящих пленок требует контроля целого ряда параметров на различных этапах технологической цепочки. Методика обратного рассеяния (ОР) ионов, прежде всего в силу своего неразрушающего характера, занимает особое положение среди других методов контроля. Детальное обсуждение различных возможностей данной методики применительно к исследованиям высокотемпературных сверхпроводящих пленок и является предметом настоящей работы.

Для сверхпроводников состава $Y-Ba-Cu-O$ из спектров ОР ионов гелия можно извлечь информацию о содержании металлов, определить толщину сверхпроводящего слоя, оценить однородность пленки и степень диффузии ее компонент в подложку. Эти характеристики могут быть получены при сравнительно низкой энергии ускоренных ионов гелия. В работе^{1/} показан спектр обратного рассеяния протонов с энергией 2,6 МэВ, который позволяет извлечь информацию о содержании кислорода, однако при этом высокой точности достичь не удастся из-за неблагоприятного соотношения эффект — фон.

Дополнительные возможности методики ОР возникают при использовании резонанса в упругом рассеянии ионов гелия на кислороде при энергии 3,045 МэВ. Ширина резонанса составляет 10 кэВ, а сечение в резонансе в 17 раз превышает резерфордское^{2/}.

Исследования, выполненные в последнее время^{3-7/}, показывают возможность повышения точности определения содержания кислорода, а кроме того, возможность измерения глубинного профиля концентрации кислорода путем изменения энергии бомбардирующих ионов гелия несколько выше резонансной. При этом другие перечисленные выше возможности методики ОР сохраняются.

В данной работе приведены результаты исследования пленок состава $Y-Ba-Cu-O$ различной толщины, нанесенных на подложки, обычно используемые для получения слоев с высокими критическими температурами, а также подложки, на которых высокие критические температуры не достигались. Электрические характеристики пленок не исследовались, поскольку в работе решались преимущественно аналитические задачи. Поэтому, в частности, более подробно обсуждается выбор эталонного образца для определения концентрации кислорода.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБРАБОТКА СПЕКТРОВ

Исследования выполнены на пучке ионов гелия-4, ускоренных электростатическим генератором ЭГ-5 ОИЯИ. Пучок формировался с помощью магнитных линз и коллиматора диаметром 1,5 мм и направлялся на мишень, закрепленную в четырехпозиционном держателе. Число падающих на мишень частиц определялось по перенесенному пучком заряду с помощью интегратора тока ¹⁸. Вторичные электроны задерживались напряжением -300 В, подававшимся на электрод, окружающий мишень.

Энергетическая калибровка ускорителя была выполнена по резонансу в упругом рассеянии ионов гелия-4 на кислороде. На кислородсодержащей мишени были измерены спектры при нескольких энергиях, превышающих резонансную. На рис.1 показаны две зависимости от текущего значения энергии положения резонанса и положения высокоэнергетического края спектра (соответствующего рассеянию на поверхности образца) рассеяния ионов гелия на кислороде. Точка пересечения этих прямых дает значение текущей энергии, при которой резонанс находится точно на поверхности, т.е. падающая энергия равна 3,045 МэВ. Такой спо-

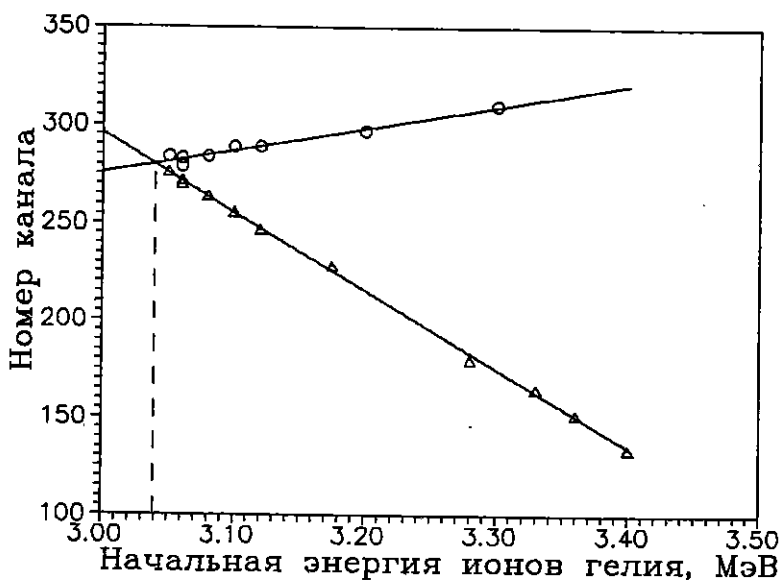


Рис.1. Энергетическая калибровка ускорителя по резонансу 3,045 МэВ. Кружками обозначен край спектра упругого рассеяния на кислороде, треугольниками — положение максимума резонансного пика.

соб позволяет быстро выполнить энергетическую калибровку с ошибкой, значительно меньшей ширины резонанса.

Энергетический спектр частиц, рассеянных под углом 171° , регистрировался с помощью поверхностно-барьерного детектора (рис.2). Угол между направлением пучка и мишенью подбирался исходя из условий эксперимента и мог изменяться в широких пределах. Разрешение спектрометрического тракта составляло 20 кэВ для α -частиц от ^{238}Pu с энергией 5,499 МэВ. Спектры ОР, информация о живом времени, токе пучка, набранной дозе и вспомогательных параметрах эксперимента контролировалась с помощью измерительного модуля, выполненного в стандарте КАМАК на базе персонального компьютера "Правец-16".

Спектры резерфордовского ОР обрабатывались с помощью программы RBSM¹⁹, которая позволяет моделировать спектр с учетом разрешения детектора и страгглинга в мишени, содержащей различные элементы. В случае же резонансного обратного рассеяния обработка сводилась к вычитанию фона и определению площади пика, причем проблема повышения точности определения кислорода связана в основном с единообразным выделением пика от фона для эталонного и исследуемого образцов.

Набор одного спектра с достаточной статистикой осуществляется в течение одного часа, и доза облучения мишени при этом составляла около 10^{14} частиц.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ЭТАЛОНОВ

Отношение атомных концентраций Y, Ba и Cu в исследуемом образце извлекается в результате моделирования спектров резерфордовского ОР, для которых хорошо известны сечения упругого рассеяния. В случае же резонансного рассеяния тоже может быть получено аналитическое

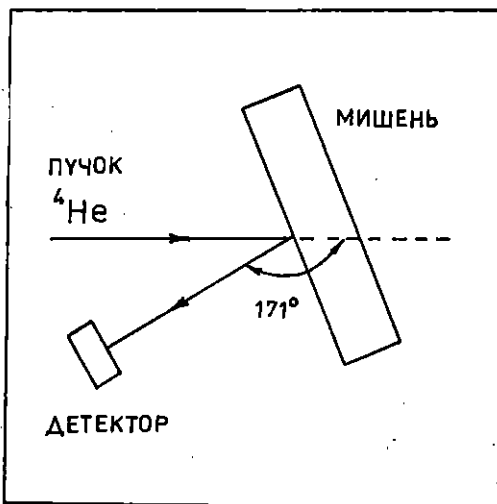


Рис.2. Схема экспериментов.

описание формы резонансной линии¹⁶, однако для более точного определения концентрации кислорода, тем не менее, требуется сравнение с кислородсодержащим эталоном.

В качестве эталонов обычно используют различные оксиды, но возможность применения каждого оксида в этом качестве необходимо дополнительно проверять. Как показано в работе¹⁶, например, в пленке ZrO_2 стехиометрическое отношение заметно нарушалось из-за ее гигроскопичности. Многие оксиды обладают высоким омическим сопротивлением, что препятствует собиранию заряда, переносимого на мишень и, кроме того, приводит к накоплению его на поверхности образца, вызывая искажение спектра ОР.

Из всех исследованных эталонов, по-видимому, наиболее подходящим является кремниевый образец, содержащий на поверхности слой SiO_2 толщиной $3,6 \times 10^{18}$ ат./см². Наличие полупроводниковой подложки у этого эталона существенно улучшает условия растекания заряда. Толщина пленки SiO_2 мала, так что ионы гелия теряют всего 116 кэВ, вместе с тем эти потери достаточно велики, по сравнению с шириной резонансного пика, как это видно на спектре ОР на рис.3.

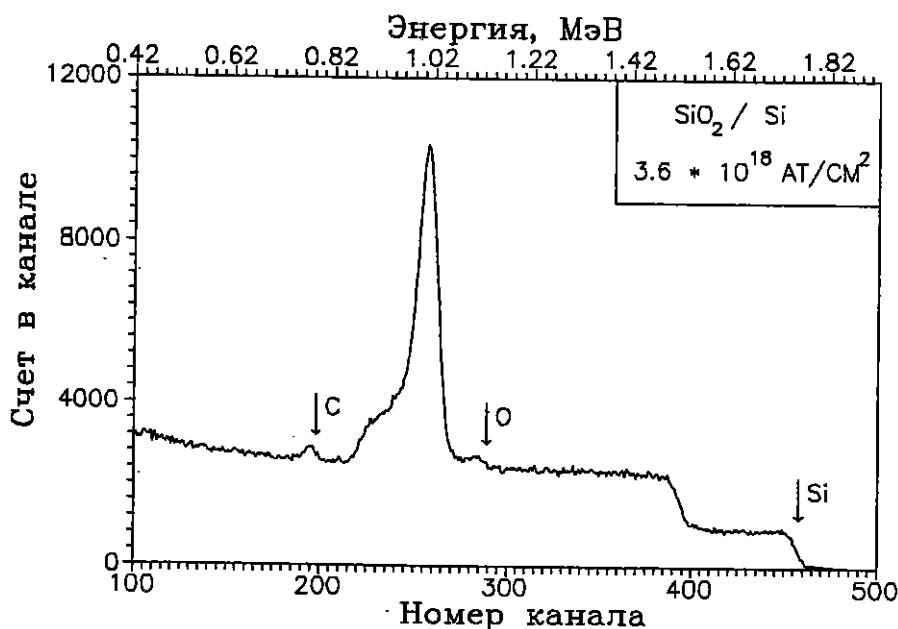


Рис.3. Энергетический спектр рассеянных ионов гелия для эталона SiO_2/Si при начальной энергии ионов гелия 3,205 МэВ. Стрелками показаны кинематические границы элементов.

Отделение пика от фона может быть выполнено с высокой точностью, а кроме того, спектр показывает высокую однородность пленки SiO_2 по всей ее толщине. Моделирование резерфордовской части спектра подтвердило стехиометрическое отношение с точностью выше 1%. Измеренные при трех близких энергиях ионов гелия спектры показали отклонение от стехиометрического отношения около 1% одного знака, что, по-видимому, следует отнести на счет точности моделирования спектров.

Были выполнены измерения содержания кислорода в образцах MgO , SrTiO_3 и SiO_2 , причем на последнем была напылена пленка Y-Ba-Cu-O . Сравнение с эталоном SiO_2/Si показало отличие от стехиометрических отношений для MgO и SiO_2 -4,1%, а для SrTiO_3 +3,7%. Эти отклонения близки к ошибкам выделения пиков, и, таким образом, можно утверждать, что результаты, полученные на всех эталонных образцах, согласуются с указанной точностью.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК Y-Ba-Cu-O

Наиболее детально исследовался образец с пленкой Y-Ba-Cu-O , нанесенный на подложку из Al_2O_3 (сапфир). На рис.4 показан один из спектров, полученных на этом образце. Хорошо видно, что пленка оказалась

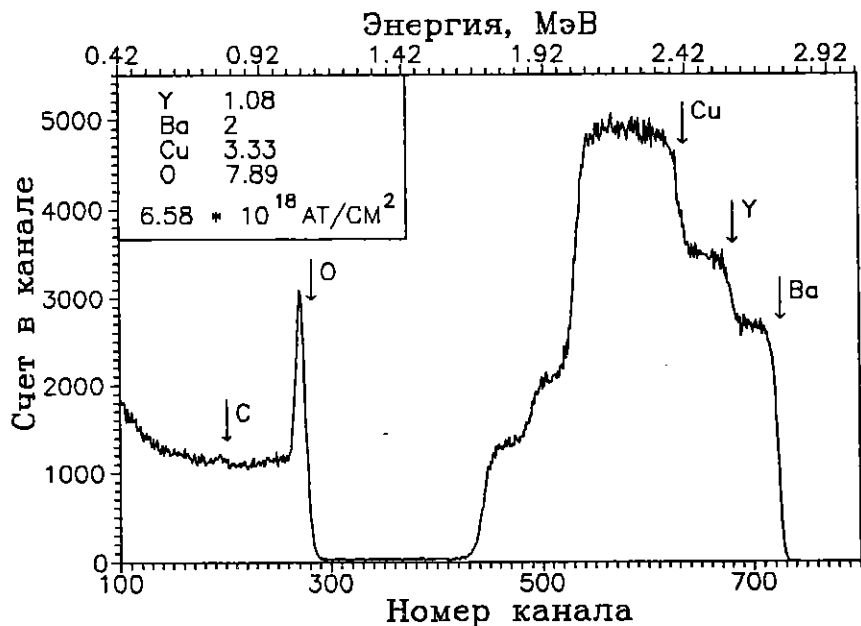


Рис.4. Энергетический спектр для пленки Y-Ba-Cu-O на подложке из Al_2O_3 при начальной энергии ионов гелия 3,065 МэВ. Стрелками показаны кинематические границы элементов.

довольно однородной и не взаимодействовала с подложкой. Толщина пленки, полученная в результате моделирования спектра, равна $6,58 \times 10^{18}$ ат./см² с точностью 1,5%. Здесь и ниже, а также на рисунках толщина многоэлементных пленок будет выражаться в единицах ат./см² в соответствии с результатами опытов по обратному рассеянию ионов. Для данной пленки состав, полученный в результате обработки спектра с использованием в качестве кислородсодержащего эталона образца SiO₂/Si, оказался следующим: Y:Ba:Cu:O = 1,08:2:3,33:7,89. Атомное отношение здесь и ниже представляется нормированным на барий, который определяется данной методикой с наилучшей точностью.

Для проверки воспроизводимости результатов на этом образце были измерены последовательно шесть спектров при почти неизменных условиях эксперимента (несколько изменялась энергия из-за нагара углерода под пучком, примерно на 3 кэВ за экспозицию). Значение концентрации кислорода повторялось со среднеквадратичным разбросом 3%, для металлов разброс составлял 1,5%.

Известно, что пленки с высокими критическими параметрами могут быть приготовлены на подложках из сапфира и титаната стронция. С точки зрения выяснения возможностей методики ОР ионов гелия пленка на подложке из титаната стронция также исследовалась. На рис.5 показан

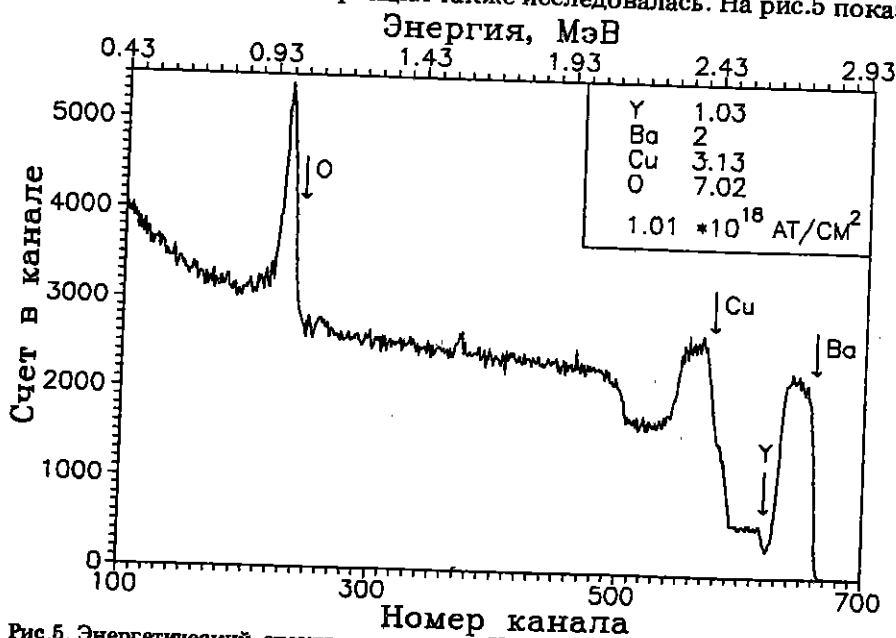


Рис.5. Энергетический спектр для пленки Y-Ba-Cu-O на подложке из TiSrO₃ при начальной энергии ионов гелия 3,105 МэВ. Стрелками показаны кинематические границы элементов.

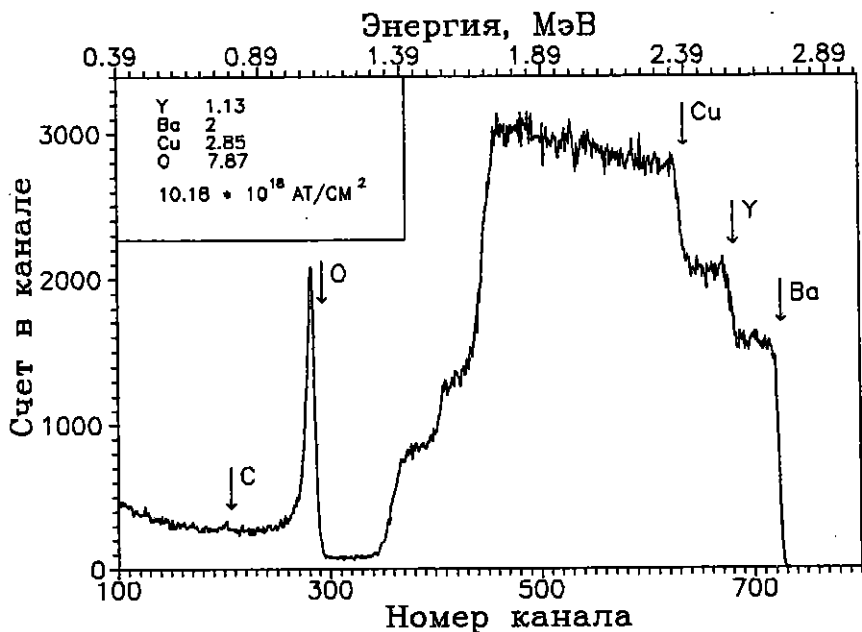


Рис.6. Энергетический спектр для пленки Y-Ba-Cu-O толщиной $10,18 \times 10^{18}$ ат./см² на подложке из монокристаллического графита. Начальная энергия ионов гелия 3,055 МэВ. Стрелками показаны кинематические границы элементов.

спектр ОР ионов гелия с энергией 3,105 МэВ. При толщине пленки $1,01 \times 10^{18}$ ат./см² парциальные спектры Y, Ba и Cu полностью разделились. Однако спектр Cu наложился на спектр Sr, а резонанс на кислороде — на суммарный спектр Ti и Sr. Это, конечно, снижает точность определения кислорода и меди. Вместе с тем при малой потере энергии в пленке представляется возможным использовать в качестве кислород-содержащего эталона подложку SrTiO₃.

Наличие тяжелых элементов в подложках, как было показано выше, снижает точность определения кислорода. Поэтому были исследованы образцы с подложкой из монокристаллического графита, который может оказаться подходящим материалом для приготовления образцов-свидетелей в процессе напыления сверхпроводящих пленок. На рис.6 показан спектр, полученный на таком образце при энергии ионов гелия 3,055 МэВ. Видно, что даже при сравнительно большой толщине пленки $10,18 \times 10^{18}$ ат./см² фон под кислородным пиком отсутствует. Четыре измерения для различных энергий налетающих ионов гелия дали постоянное значение площади пика со среднеквадратичным разбросом 3,5%.

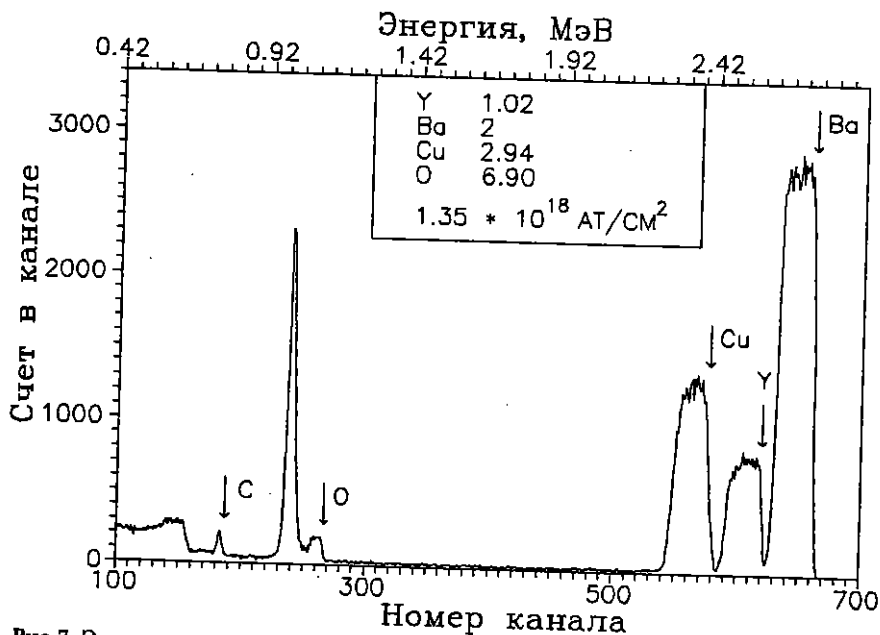


Рис.7. Энергетический спектр для пленки Y-Ba-Cu-O толщиной $1,35 \times 10^{18}$ ат./см² на подложке из монокристаллического графита. Начальная энергия ионов гелия 3,105 МэВ. Стрелками показаны кинематические границы элементов.

При малой толщине исследуемой пленки может быть реализована почти бесфоновая ситуация для всех элементов, как видно на рис.7. Расчет показал, что толщина пленки в этом случае равна $1,35 \times 10^{18}$ ат./см². Возможно исследование и более тонких пленок, причем разрешение по глубине может быть увеличено при изменении угла наклона мишени к пучку.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЛУБИННЫХ ПРОФИЛЕЙ ЭЛЕМЕНТОВ

Используя резонанс в упругом рассеянии ионов гелия на кислороде при энергии 3,045 МэВ, можно получить глубинный профиль при повышении энергии до тех пор, пока резонанс не достигнет другой границы пленки. В действительности увеличивать энергию выше 3,4 МэВ, по-видимому, не имеет смысла, поскольку на выходе из образца рассеянные в резонансе ионы будут иметь энергию менее 0,5 МэВ, а резонансный пик

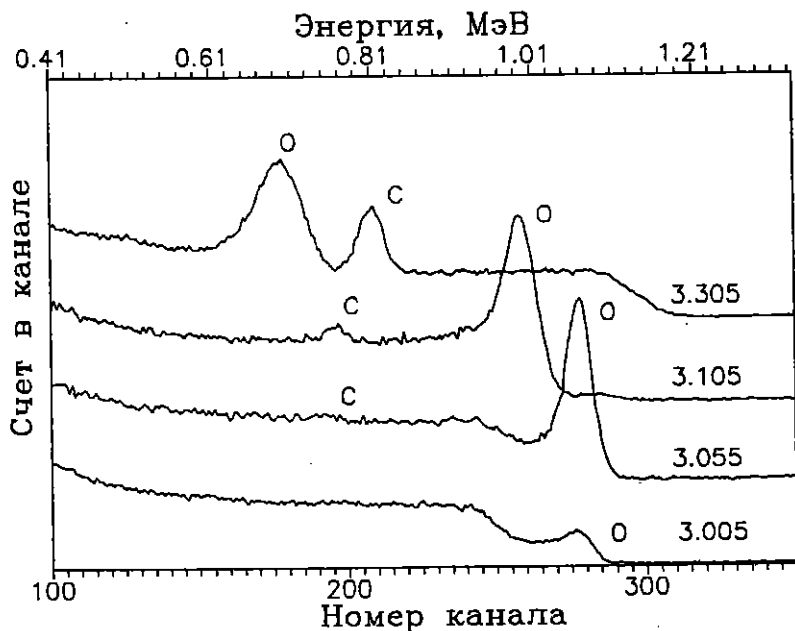


Рис.8. Зависимость формы спектра вблизи резонанса от энергии налетающих частиц для пленки Y-Ba-Cu-O на подложке из Al_2O_3]

существенно расширится из-за страгглинга. Характер изменения спектра вблизи резонанса с увеличением начальной энергии показан на рис.8. Виден быстрый рост выхода рассеяния в резонансе, его расширение, смещение по энергии, а также нарастание слоя углерода на поверхности образца в процессе измерения глубинного профиля кислорода. При начальной энергии около 3,2 МэВ пики от кислорода и углерода перекрываются, что затрудняет измерение профиля.

Зависимость выхода в резонансе от начальной энергии ионов гелия показана на рис.9 для образца на подложке из сапфира (некоторые спектры для этого образца показаны на рис.4 и 8). Выход в резонансе резко изменяется на границах пленки, а между ними остается постоянным с точностью до экспериментальных ошибок. Разброс точек на горизонтальном участке связан с неточностью отделения пика от фона, и среднеквадратичное отклонение составляет 6%.

На том же рис.9 показана зависимость выхода в резонансе от энергии ионов гелия для образца SiO_2/Si , который использовался в качестве эталона кислорода. Здесь на горизонтальном участке измерено 4 точки, но разброс их значительно меньше, чем для образца Y-Ba-Cu-O/ Al_2O_3 . Повторные измерения (4 раза) при одной и той же энергии ускоренных ионов гелия показали разброс в пределах 1%.

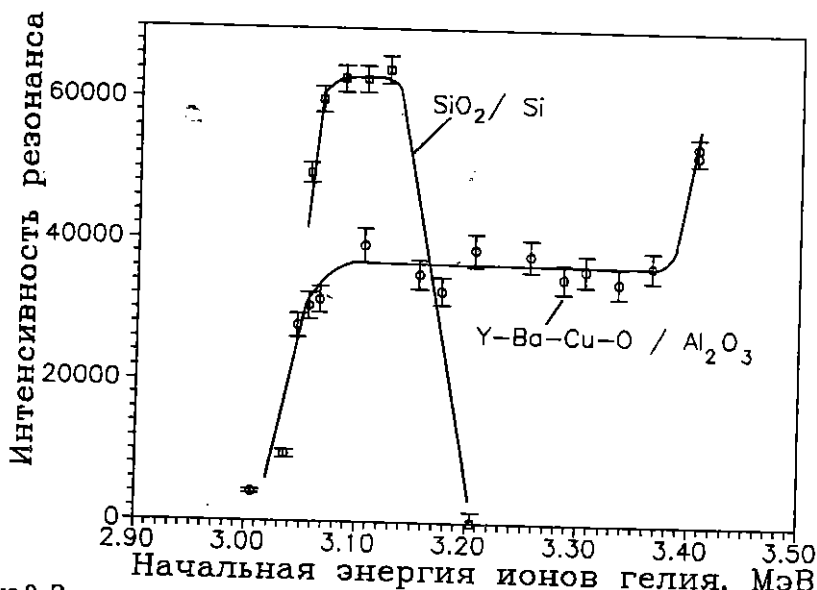


Рис.9. Зависимость интенсивности в резонансе от энергии налетающих ионов гелия.

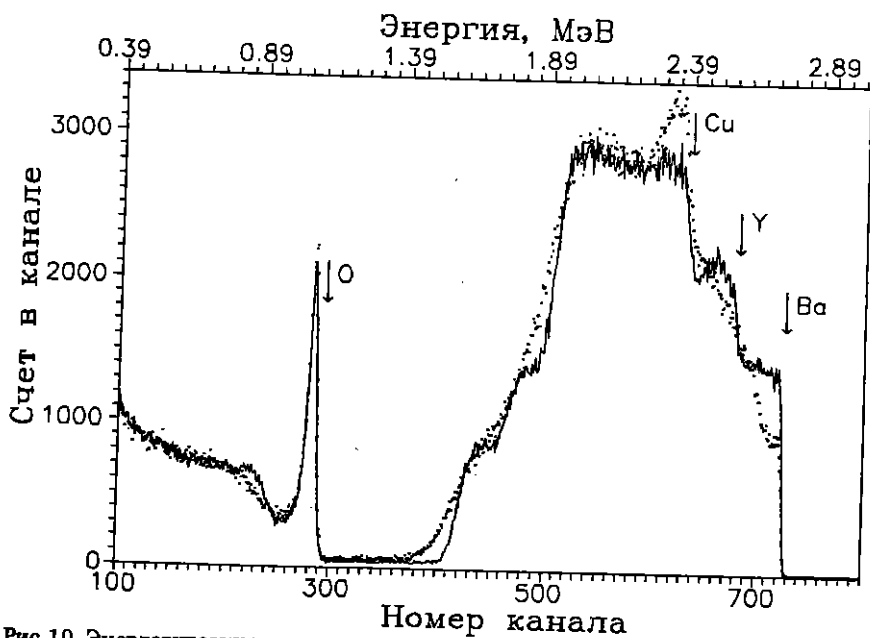


Рис.10. Энергетические спектры для отожженного (точки) и неотожженного (линия) образцов Y-Ba-Cu-O на подложке из сапфира. Начальная энергия ионов гелия 3,055 МэВ. Стрелками показаны кинематические границы элементов.

Глубинные профили для металлов в пленке Y-Ba-Cu-O могут быть получены из спектров ОР только для толщин, меньших $1,35 \times 10^{18}$ ат./см², как показано на рис.7. Профили извлекаются в результате моделирования спектра ОР по программе RBSM. Для пленок большей толщины однозначного решения задачи извлечения профиля металлов получить невозможно. Однако, вводя некоторые априорные предположения о профилях, можно подтвердить их расчетом. Спектр ОР, кроме того, дает качественное представление об однородности сравнительно толстых пленок. Для примера на рис.10 показаны два спектра, полученные на двух образцах, напыленных одновременно, один из которых затем подвергнулся отжигу. Видно, что в результате отжига произошло существенное перераспределение элементов в пленке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные эксперименты показали возможности исследования пленок состава Y-Ba-Cu-O, нанесенных на подложки из различных материалов, методом ОР ионов гелия. Из анализа спектров ОР получен состав всех элементов, толщины пленок, профили кислорода на глубину на 10^{19} ат./см², профили металлов до глубины около $1,4 \times 10^{18}$ ат./см², а также представление о взаимодействии пленок с подложками. Проведено сравнение нескольких эталонов кислорода и показано, что лучшим из них является оксид кремния толщиной около 4×10^{18} ат./см² на подложке из кремния. Для повышения точности определения кислорода предлагается использовать образцы-свидетели с подложкой из легких элементов.

Авторы выражают благодарность О.Л.Хасанову за изготовление образцов и В.И.Лущикову за постоянный интерес к работе.

Работа выполнена при частичной поддержке со стороны проекта № 421 Государственной программы "Высокотемпературная сверхпроводимость".

ЛИТЕРАТУРА

1. Ilkhamov R.A. et al. — JINR Preprint, E14-88-568, Dubna, 1987.
2. Cameron J.R. — Phys. Rev., 1953, 90, p.839.
3. Mazey G. et al. — Acta Physica Hungarica, 1985, 58(1-2), p.39.
4. Blanpain B. et al. — Nucl. Inst. & Meth., 1988, B34, p.459.
5. Patnaik B.K. et al. — Nucl. Inst. & Meth., 1988, B35, p.159.

6. Berning P., Benenson R.E. — Nucl. Inst. & Meth., 1989, В36, p.335.
7. Prasad K.G. et al. — Nucl. Inst. & Meth., 1989, В36, p.485.
8. Беньковски А. — Сообщение ОИЯИ, Р13-88-751, Дубна, 1988.
9. Ильхамов Р.А., Махайдик Д. — Сообщение ОИЯИ, Р10-87-249, 1987.

Рукопись поступила в издательский отдел
15 февраля 1991 года.