



ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

98-110

P14-98-110

А.П.Кобзев, О.А.Никонов, Б.Г.Песков*, В.А.Ульянов*,
А.Ф.Щебетов*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАССЕЙНИЯ
ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ
ДЛЯ АНАЛИЗА МНОГОСЛОЙНЫХ СТРУКТУР

Направлено в журнал «Ядерная физика»

*188350, Гатчина, Петербургский институт ядерной физики

1998

Введение

В последнее время прогресс в использовании пучков неполяризованных и поляризованных нейтронов напрямую связан с успехами нейтронной оптики. Например, зеркальные нейтронотводы представляют возможность транспортировать пучки нейтронов на десятки метров от реактора с минимальными потерями, это, в свою очередь, позволяет располагать экспериментальные установки, использующие эти пучки, практически в безфоновых условиях [1]. Нейтронно-оптические устройства позволяют также получать неполяризованные и поляризованные нейтронные пучки с заданной монохроматичностью и энергией [2].

В течение ряда лет в ПИЯФ успешно разрабатывается технология производства многослойных нейтронных поляризующих суперзеркал с чередующимися магнитными и немагнитными слоями различного состава (обычно это слои Fe-Co и Ti-Zr), напыляемыми на стеклянные подложки [3].

Одними из основных проблем в процессе изготовления зеркальных структур являются: нарушение соотношения между Fe и Co, а также Ti и Zr в слоях, шероховатости и взаимодиффузия Fe, Co и Ti, Zr в межслоевых границах, а также различного рода примеси (O, Ar, C, N и др.).

Ядерно-физические методики RBS (резерфордовское обратное рассеяние) и NRA (методика ядерных реакций) на базе ускорителей типа Ван-де-Граафа широко используются для исследования глубинных профилей элементов [4] благодаря их замечательным качествам: неразрушающему характеру, высокой точности определения концентрации в сочетании с достаточной во многих случаях чувствительностью к различным элементам, а также высоким пространственным разрешением, доходящим до нанометров.

Правда, при использовании пучков макроскопического поперечного сечения столь высокое разрешение реализуется только в одном измерении - по глубине. В конкретном случае оно определяется величиной потерь энергии в материале образца, разрешением детектора, моноэнергетичностью анализирующего пучка. Имеются и другие факторы, влияющие на разрешение методик, они будут обсуждаться ниже.

Здесь же следует обратить внимание на то, что обработка экспериментальных спектров рассеянных ионов базируется на предположении, что параллельный пучок пересекает однородные по составу слои с идеальными границами. В образцах с плавно изменяющимся элементным составом такие границы являются условными, а в слоистых структурах их можно совместить с вполне реальными.

Технологической задачей при изготовлении многослойных структур является создание границ между слоями, близких к идеальным [5]. В реальных слоистых структурах имеются отклонения от идеальной плоскости, которые на границе с вакуумом характеризуются как шероховатости, а между слоями с различным элементным составом - как слои смешанного состава.

Многослойные структуры различного назначения являются наиболее близким к идеальному объектом исследования с помощью методик, базирующихся на рассеянии заряженных частиц.

Мы изучали периодическую структуру FeCo/TiZr (88Å/75Å) - нейтронный полярирующий монохроматор (НПМ), состоящую из 15 пар слоев на поглощающем

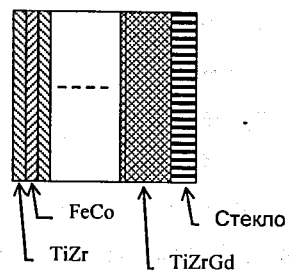


Рис.1. Образец НПМ в разрезе. Толщины слоёв: TiZr, FeCo ~ 5÷10 нм, TiZrGd ~ 500 нм, стекло ~ 1 мм

нейтроны подслое TiZrGd толщиной около 500 нм (рис.1). Периодические слои и поглощающий подслой наносились на стеклянную подложку магнетронным распылением в вакууме. Причем, как показано в работе [6], только стекло, расплавленное в оловянной ванне, имеет шероховатость поверхности порядка 4Å, в то время как полированное стекло - в несколько раз больше.

Достигнутое в настоящее время разрешение по глубине в методиках, использующих рассеяние ионов ⁴He⁺, позволяет получить информацию о составе и структуре слоев [7] толщиной в несколько нанометров.

Обсуждение возможностей исследования периодической структуры FeCo/TiZr с помощью неразрушающих методик RBS и NRA является предметом настоящей работы. Аналогичные исследования уже проводились в других лабораториях [8,9] и показали перспективность этого направления.

Экспериментальная техника

Нейтронный полярирующий монохроматор FeCo/TiZr с TiZrGd-подслоем представляет собой довольно сложное, прецизионное устройство и для получения детальной информации об его составе и структуре необходимо выполнить цикл измерений на пучках протонов и ионов ⁴He⁺ с использованием методик RBS и NRA. Названные методики реализованы в одной и той же камере рассеяния на канале электростатического генератора ЭГ-5 Лаборатории нейтронной физики имени И.М.Франка.

Конструкция камеры позволяет последовательно проводить измерения спектров на 4-х образцах, а также изменять угол наклона мишени относительно пучка в пределах φ = 0° - 90° без нарушения вакуума. При исследовании спектров обратного рассеяния детектор находился под углом Θ = 170°. Телесный угол детектора составлял 0,00138 стерадана, разрешение детектора вместе со спектротрическим трактом не превышало 10 кэВ (см. рис.2), что близко к

теоретическому пределу, обусловленному дискретным характером потерь энергии в детекторе. Дальнейшее существенное улучшение энергетического разрешения возможно только с помощью принципиально отличающихся методов регистрации [10].

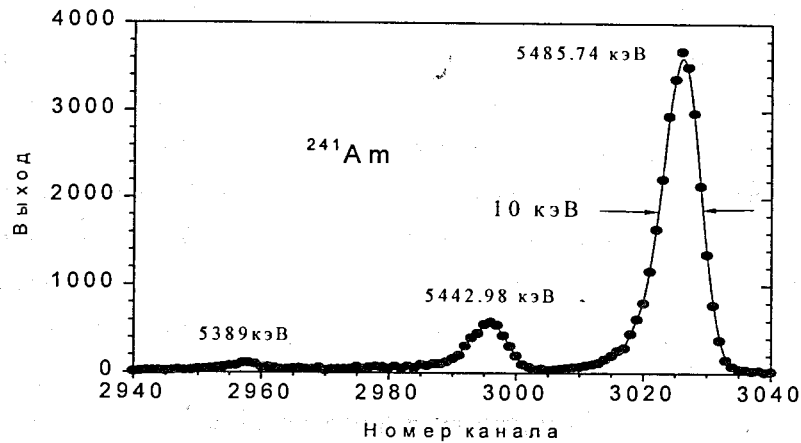


Рис.2. Экспериментальный спектр α -частиц от тонкого источника ^{241}Am

Вакуум в камере в процессе набора спектров поддерживался на уровне 10^{-4} Па с помощью магнито-разрядного насоса. Тем не менее, после длительных экспозиций, на поверхности образцов появлялся слой углерода. Диаметр падающего на мишень пучка был около 1 мм. Измерения проводились на пучке ионов $^4\text{He}^+$ с энергией 3,0 - 3,2 МэВ.

Задерживающий электрод для подавления вторичной эмиссии не использовался, чтобы не ухудшать вакуумные условия вблизи облучаемой поверхности. Эксперименты с различными углами наклона мишени относительно пучка показали, что вторичную электронную эмиссию подавить с помощью задерживающего потенциала до необходимой величины не удается. Кроме того, достаточно очевидно, что нет необходимости определять точно

число падающих на мишень частиц за время экспозиции в том случае, когда все элементы в составе образца или подложки дают существенный вклад в экспериментальный спектр рассеянных частиц. Флюенс может быть определен в процессе моделирования спектров.

Программа DVBS [11], с помощью которой проводилась обработка спектров, после некоторой модернизации позволяла условно разбивать образец на 100 слоев, в каждом из которых могло быть до 10 элементов. В программе имеется также возможность изменять изотопный состав элементов, учитывать разрешение спектрометрического тракта, вводить страгглинг, вычисляемый по формуле Бора, а также корректировать его величину.

Экспериментальные результаты

Прежде чем приступить к обсуждению результатов, полученных на периодической структуре FeCo/TiZr, рассмотрим простейший случай - однослойное никелевое (с добавками углерода) зеркало толщиной 47,3 нм. Такое зеркало, нанесенное на специально отобранную стеклянную подложку, обладает минимальной шероховатостью поверхности. На рис.3 показан спектр ионов гелия, рассеянных на угол 170° , когда пучок с начальной энергией 3,051 МэВ падал на поверхность зеркала под углом 40° .

На спектре наблюдаются два пика, обусловленные резонансным рассеянием ионов $^4\text{He}^+$ на атомах O и резерфордским рассеянием на Ni. Резонанс в рассеянии на кислороде дает возможность определить энергию взаимодействия с точностью 1 кэВ, а с помощью обоих пиков - вычислить постоянные a и b в линейной зависимости канал - энергия: $b = 3,457 \pm 0,001$ кэВ; $a = -273,4 \pm 0,1$ кэВ. Приведенные здесь погрешности получены по заметному смещению расчетного и экспериментального спектров и примерно соответствуют величине нелинейности амплитудно-цифрового преобразователя.

Столь прецизионная спектрометрия обеспечивается не только техническими возможностями, но и высокой точностью зависимости кинематического фактора от массы рассеивающего ядра:

$$K_{M_2} = \left[\frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \Theta)^{1/2} + M_1 \cos \Theta}{M_2 + M_1} \right]^2,$$

где M_1 и M_2 - массы налетающей частицы и рассеивающего ядра соответственно, Θ - угол рассеяния.

При фиксированном угле рассеяния кинематический фактор не зависит от каких-либо внешних условий и определяется только лишь массами взаимодействующих частиц, которые известны с точностью лучше 0,1%.

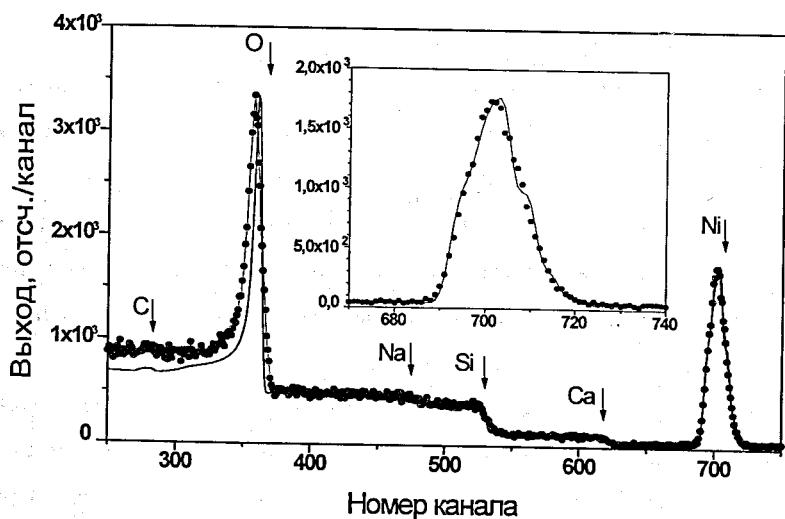


Рис.3. Спектр ионов $^4\text{He}^+$, рассеянных на слое Ni, нанесенном на стекло (точки - эксперимент, линия - симуляция). На вставке более детально показаны экспериментальный и расчетный спектры ионов, рассеянных на 5 изотопах Ni

Нелинейность, связанная с процессом регистрации частиц в детекторе, в данном случае не учитывалась, но ее легко учесть путем введения большего числа калибровочных точек.

На вставке к рис.3 выделен парциальный спектра ионов, рассеянных на никеле. Особенность состоит в том, что его левая граница, которая обычно размывается из-за страгглинга, оказалась более резкой, чем правая. Наиболее естественное объяснение было получено в результате моделирования - в составе никеля имеется несколько изотопов.

На вставке сплошной линией показана симуляция, выполненная для пяти изотопов никеля с распространенностью, близкой к естественной (^{58}Ni - 50%, ^{60}Ni - 33%, ^{61}Ni - 4%, ^{62}Ni - 10%, ^{64}Ni - 3%). Симуляция выполнялась с учетом разрешения детектора, равным 10 кэВ, при этом критерий качества подгонки $\chi^2=4,7$. Для модели с одним изотопом минимальное значение $\chi^2=9,6$ было получено при разрешении детектора 35 кэВ, что не находит приемлемого объяснения.

Разрешение 10 кэВ, по-видимому, близко к реализуемому в эксперименте, поскольку оценка энергетического разброса, обусловленного конечными размерами пучка и детектора, составляет около 2 кэВ, что примерно равно энергетической толщине источника ^{241}Am , с которым был получен спектр на рис.2. Из этого эксперимента следует важный вывод: методика RBS оказывается чувствительной к изотопному составу средних по массам элементов, но для реализации этой возможности необходима почти идеальная поверхность. Шероховатости, как известно, размывают кинематическую границу спектра.

С другой стороны, прецизионная спектрометрия рассеянных на поверхности ионов $^4\text{He}^+$ позволяет характеризовать и качество поверхности. Уже предпринимаются попытки оценивать шероховатость поверхности количественно [12].

Для измерения глубинного профиля кислорода измерялись спектры для нескольких энергий вблизи резонанса 3,045 МэВ в реакции $^{16}\text{O}(^4\text{He},^4\text{He})^{16}\text{O}$ с шагом 5 кэВ для угла $\varphi=30^\circ$. В слое никеля обнаружено $8,4 \times 10^{15}$ ат/см² кислорода, находящихся на глубине не более 13 нм от поверхности.

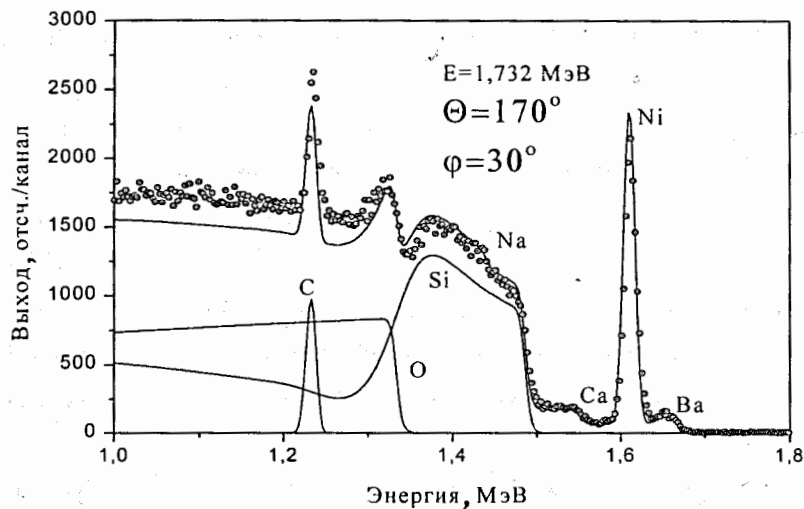


Рис.4 Экспериментальные (точки) и расчетные (линии) энергетические спектры протонов, рассеянных на образце никель-стекло. На рисунке также показаны парциальные спектры некоторых элементов (C,O,Si), для других (Na,Ca,Ni,Ba) показаны кинематические границы

Содержание углерода в слое никеля определялось на пучке протонов с энергией 1,731 МэВ с помощью другого известного резонанса в реакции $^{12}\text{C}(p,p)^{12}\text{C}$ [13]. Соответствующий спектр рассеянных протонов показан на рис.4. Как видно, расчетный и экспериментальный парциальные спектры протонов, рассеянных на углероде, по площади совпадают достаточно точно, что соответствует $5,52 \times 10^{16}$ ат/см² углерода.

Потери энергии протонов слишком малы, чтобы получить глубинный профиль концентрации углерода в слое никеля столь малой толщины. Поэтому в окончательную модель образца была введена средняя концентрация углерода в слое никеля - 12,7%, при которой получено удовлетворительное описание как спектра рассеянных протонов, так и всех спектров рассеянных ионов гелия.

Далее перейдем к обсуждению результатов, полученных на периодической структуре FeCo/TiZr с помощью тех же методик. Как было сказано выше, образец представлял собой периодическую структуру FeCo/TiZr с периодом равным 16,3 нм (период был определен методом нейтронной рефлектометрии в ПИЯФ), напыленную на TiZrGd-подслой толщиной порядка 500 нм, который, в свою очередь, напылен на стеклянную подложку (см. рис. 1).

Размывание кинематической границы спектра ионов гелия, рассеянных на НПМ, связанное с шероховатостью поверхности, также наблюдалось. Из геометрических соображений понятно, что этот эффект сильнее проявляется при скользком падении исходного и скользком вылете рассеянного пучка ионов относительно поверхности мишени. Но именно скользкая геометрия позволяет реализовать повышенное разрешение по глубине для слоистых систем, хотя и до известных пределов. При диаметре пучка около 1 мм под скользящими углами возрастает разброс кинематических факторов. Расчеты показывают, что в реализованной геометрии разброс не превышает 2 кэВ.

В качестве иллюстрации вышесказанного на рис.5 показан спектр ионов гелия с начальной энергией 3,058 МэВ, рассеянных на периодическом образце, для угла падения пучка 10° . Видно, что даже первые слои не разрешаются полностью, но наблюдается модуляция парциальных спектров соответствующих элементов, по крайней мере, для первых 10 слоев. Наилучшее описание высокоэнергетической части спектра (рассеяние на атомах Zr) получено для разрешения детектора 20 кэВ при этом коэффициент коррекции страггинга пришлось увеличить до 1,4. Это указывает на наличие

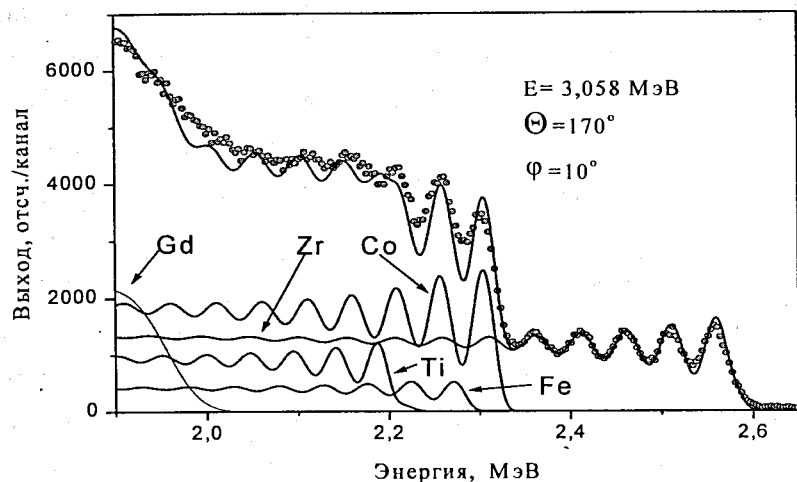


Рис.5. Энергетический спектр ионов гелия, рассеянных на периодическом зеркальном образце в скользящей геометрии. Точки-эксперимент, линиями показан результат симуляции и парциальные спектры элементов

шероховатостей на поверхности образца, а на границах слоев - их частичного перемешивания. Можно оценить величину шероховатостей около 1 нм. Сканирование по энергии вблизи резонанса показало, что кислорода больше всего (16,3%) содержится во втором слое, в то время как в первом - только 5,7%. Из спектра на рис.5 получены концентрации элементов и толщина слоев, которая оказалась постоянной с точностью около 1% и равной для TiZr-слоев 9,1 нм, а для FeCo-слоев - 6,2 нм, кроме второго слоя, толщина которого, очевидно, больше - 7,4 нм. Как видно, разрешение довольно резко ухудшается с глубиной из-за страгглинга, и следующие десять пар слоев прямым измерением разрешить не удалось. Они были введены в модель в точности совпадающими по составу и толщине с предыдущими.

Наличие такой структуры НПМ получило подтверждение при измерении спектра для той же энергии, но угла падения пучка - 38° (рис.6). На этом спектре

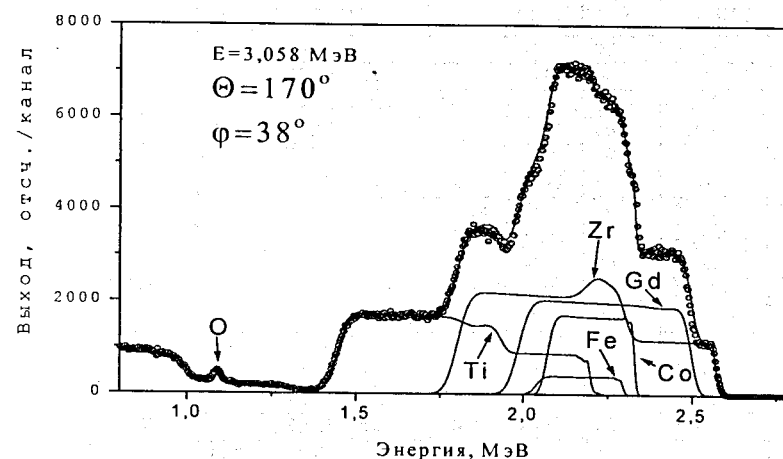


Рис.6. Энергетический спектр ионов гелия, рассеянных на периодической структуре FeCo/TiZr, с поглощающим подслоем TiZrGd в геометрии, обеспечивающей анализ полной толщины зеркала. Точки-эксперимент, линиями показан результат симуляции и парциальные спектры элементов

виден весь пакет из 15 пар слоев, причем, хотя отдельные слои и не разрешаются, расчетный спектр удовлетворительно описывает как величину выхода, так и положение низкоэнергетических границ парциальных спектров, а также положение высокоэнергетической границы парциального спектра Gd, находящегося в подслое.

Из этого же спектра на рис.6 были получены толщина подслоя, которая оказалась равной 491 нм, а также концентрации Ti, Zr и Gd в нем. Полная информация о структуре НПМ приведена в нижеследующей таблице. В таблице толщина слоев приведена в ангстремах для того, чтобы показать порядок

Таблица

Номер слоя	Глубина А	Концентрация элементов в слое, атомные проценты								
		Gd	Zr	Co	Fe	Ti	Ca	Si	Na	O
1	93.9	.00	27.36	.00	.00	66.98	.00	.00	.00	5.66
2	167.6	.00	.00	67.49	16.25	.00	.00	.00	.00	16.26
3	259.2	.00	28.64	.00	.00	68.57	.00	.00	.00	2.79
4	321.3	.00	.00	79.38	19.80	.00	.00	.00	.00	.82
5	410.5	.00	28.99	.00	.00	71.01	.00	.00	.00	.00
6	471.2	.00	.00	80.00	20.00	.00	.00	.00	.00	.00
7	562.3	.00	28.99	.00	.00	71.01	.00	.00	.00	.00
8	623.0	.00	.00	80.00	20.00	.00	.00	.00	.00	.00
27	2082.4	.00	28.99	.00	.00	71.01	.00	.00	.00	.00
28	2144.3	.00	.00	80.00	20.00	.00	.00	.00	.00	.00
29	2235.3	.00	28.99	.00	.00	71.01	.00	.00	.00	.00
30	2297.2	.00	.00	80.00	20.00	.00	.00	.00	.00	.00
31	2571.6	9.28	28.88	.00	.00	61.84	.00	.00	.00	.00
32	2846.0	9.27	28.60	.00	.00	62.13	.00	.00	.00	.00
33	2981.8	9.28	30.68	.00	.00	60.04	.00	.00	.00	.00
34	3118.3	9.28	32.69	.00	.00	58.03	.00	.00	.00	.00
35	3283.2	9.28	32.52	.00	.00	58.20	.00	.00	.00	.00
36	3447.2	9.28	30.40	.00	.00	60.32	.00	.00	.00	.00
37	3638.0	9.28	28.07	.00	.00	62.65	.00	.00	.00	.00
38	3760.4	9.27	25.76	.00	.00	64.97	.00	.00	.00	.00
39	5237.3	9.27	25.32	.00	.00	65.41	.00	.00	.00	.00
40	7206.4	9.27	25.32	.00	.00	65.41	.00	.00	.00	.00
41	30846.8	.00	.00	.00	.00	.00	4.38	29.57	9.73	56.32

величины измеренных толщин и их периодичность. В действительности из эксперимента получается толщина слоя в ат/см². В частности, для многослойного монохроматора получились следующие величины: $4,8 \times 10^{16}$ ат/см² для TiZr и $5,4 \times 10^{16}$ ат/см² для FeCo и $248,6 \times 10^{16}$ ат/см² для подслоя TiZrGd. Перевод этих значений в линейные размеры вносит дополнительную погрешность определения плотности двух- или трехкомпонентного нестехиометрического вещества.

Из таблицы видно также, что элементный состав подслоя в этом образце оказался изменяющимся по глубине, причем, изменялись концентрации Zr и Ti, а концентрация Gd оставалась неизменной. Это наглядно демонстрирует

парциальные спектры на рис.6. Резонанс, связанный с рассеянием на кислороде, показывает его суммарное содержание в первых слоях.

Практически полного совпадения экспериментального и расчетного спектров удалось добиться при разрешении детектора 10 кэВ и коэффициенте увеличения страгглинга 1,2, что свидетельствует о том, что в этой геометрии шероховатости в пределах размера пучка не влияют на спектр, а страгглинг близок к вычисляемому по формуле Бора. Из обработки этого спектра, кроме того, получен состав стекла. В него входят следующие элементы: Si, Ca, Na, O.

Необходимо отметить, что все экспериментальные спектры удовлетворительно описывались одной и той же моделью, в которой для каждого из элементов введена естественная распространенность изотопов.

Заключение

Исследование многослойных наноструктур на примере зеркальных поляризирующих нейтронных монохроматоров на основе FeCo/TiZr позволило продемонстрировать широкие возможности неразрушающей методики RBS и ее модификации - NRA. При современном состоянии спектрометрии заряженных частиц средних энергий эти методики позволяют осуществлять контроль состава и структуры объектов, состоящих из десятков атомных слоев. Причем элементный анализ весьма совершенных образцов достигает чувствительности, достаточной для разделения изотопов элементов средней массы. Контроль качества поверхности и межслойных границ пока не разработан достаточно, чтобы получать количественные характеристики, но оценки можно сделать.

Полученная информация оказывается необходимой для совершенствования технологии изготовления НПМ.

Авторы считают своим приятным долгом поблагодарить Д.А.Корнеева за инициативу в объединении усилий двух групп для проведения этих исследований, а также В.М.Пусенкова и Н.К.Плешанова за обсуждение полученных результатов.

Литература

1. C.F.Majkrzak, V.Nunez, J.R.D.Coley, J.F.Ankner, G.C.Greene, SPIE Proc.1738 «Neutron Optical Devices and Applications» (1992) 90.
2. A.M.Saxena, B.P.Schoenborn, Acta Cryst A33 (1977) 805.
3. A.Schebetov, N.Pleshonov, V.Syromyatnikov, V.Pusenkov, B.Peskov, G.Shmelev, Z.Soroko, V.Ul'yanov, J.Phys.Soc.Jpn. 65 (1996) Suppl. A 195.
4. Chu W.-K., Mayer J. W., Nicolet M. A., Backscattering Spectrometry. N. Y.: Academic Press. 1978.
5. N.K.Pleshonov, V.M.Pusenkov, A.F.Schebetov, B.G.Peskov, G.E.Shmelev, E.V.Siber, Z.N.Soroko, Physica B 198 (1994) p.27.
6. P.Boni, D. Clemens, H.Grimmer, and H. Van Swygenhoven. ICANS-XIII 13th Meeting of the International Collaboration on Advanced Neutron Sources, October 11-14, 1995, PSI-Proc. 95-02.
7. A.P.Kobzev, D.A.Korneev, O.A.Nikonov, V.A.Ul'yanov, B.G.Peskov N.K.Pleshonov, V.M.Pusenkov, E.V.Siber, Z.N.Soroko, V.G.Syromyatnikov, A.F.Schebetov, JINR FLNF Annual Report (1995) 66.
8. Th.Krist, M. Briere, L. Cser. Thin Solid Films, 228 (1993) 141-144.
9. N.P. Barradas, J.C. Soares, M.F. da Silva, F. Paszti and E. Szilagy. Nucl. Instr. Meth. B 94 (1994) 266.
10. H.D.Carstanjen. Materials Science Forum Vols. 248-249 (1997) pp.459-466.
11. Shirokov D. M., Bohac V. Nucl. Instr. and Meth. B84, 497 (1993).
12. Th. Hahn, H.Metzner, M.Gossila and J.Conrad. Materials Science Forum Vols. 248-249 (1997) pp.409-412
13. С.М.Дуванов, А.П.Кобзев, Сообщение ОИЯИ P15-96-69, Дубна, 1996.

**Рукопись поступила в издательский отдел
24 апреля 1998 года.**