

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПУЧКОВ ПРОТОНОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ОДНОРОДНОСТИ, ЭЛЕМЕНТНОГО И ИЗОТОПНОГО СОСТАВА АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ CVD

В.В. Левенец, А.О. Щур, В.Е. Стрельницкий, С.А. Дудник  
 ННЦ ХФТИ, Академическая 1, Харьков, 61108, Украина, 380573356829  
[levenets@kipt.kharkov.ua](mailto:levenets@kipt.kharkov.ua), [shchur@kipt.kharkov.ua](mailto:shchur@kipt.kharkov.ua)

Ядерно-физические методы анализа на пучках протонов - ХРИ и МИЯР – использованы для исследования характеристик алмазных пленок, осажденных методом CVD на кремниевую подложку. Реакции радиационного захвата протонов на изотопах  $^{12}\text{C}$  и  $^{13}\text{C}$  с резонансами в сечении при энергиях 457 и 550 кэВ были использованы для определения толщины, однородности и изотопного состава вещества пленок. Характеристическое рентгеновское излучение атомов и мгновенное  $\gamma$ -излучение из ядерных реакций, возбуждаемое ускоренными протонами, использовано для определения примесного состава исследуемых пленок. Показано, что разработанная технология позволяет получать алмазный слой толщиной до нескольких мкм с высокой однородностью по глубине. Исползованные методики анализа, основывающиеся на использовании пучков протонов от электростатических ускорителей с перестраиваемой энергией и вариацией тока пучка, позволяют осуществлять локальный, экспрессный, неразрушающий анализ элементного, а в ряде случаев и изотопного состава поверхности, а также слоев толщиной от десятых долей до нескольких микронов.

## Введение

Измерения выполнялись на электростатическом ускорителе, входящем в аналитический ядерно-физический комплекс (АЯФК) «Сокол» [1] Для исследований были подготовлены образцы, в виде алмазных пленок осажденных на кремниевую подложку методом CVD. Задачей исследования было определение толщин пленок, профиля распределения углерода по глубине, оценка содержания элементов, содержащихся в исходных материалах в виде примесей и азота, содержавшегося в значительных количествах в газовой фазе при осаждении, исследование однородности изотопного состава углерода в пленках.

## Приготовление образцов

Объектами исследования были алмазные пленки, полученные методом активированного газозафазного осаждения. В качестве подложек использовался монокристаллический кремний толщиной 340 мкм. Два образца, №1 и №2 - представляли собой легированные азотом нанокристаллические алмазные пленки толщиной ~2,7 и ~2 мкм (согласно изготовлению), полученные при содержании азота в газовой фазе 6 % и 13 % соответственно. Третий образец, №3 – нелегированная микрокристаллическая алмазная пленка толщиной ~220 мкм. Все исследуемые объекты были изготовлены в виде прямоугольных пластин размерами 6,5x7 мм.

## Эксперимент

Для решения поставленных задач был использован комплекс методов ХРИ и МИЯР. Исследуемые образцы помещались в камеру при давлении  $10^{-5}$  Па и облучались пучком протонов, ориентированном по нормали к поверхности. Х.р.и. регистрировалось Si-pin –детектором с термпарным охлаждением. Разрешение детектора составляло 160 эВ для энергии квантов 5.9 кэВ. Детектор располагался вне камеры под углом  $135^\circ$  к направлению пучка протонов ( $45^\circ$  по

отношению к нормали к поверхности мишени). Вывод рентгеновского излучения из камеры осуществлялся через окошко из бериллиевой фольги толщиной 25 мкм. Толщина бериллия во входном окне детектора составляет 12,5 мкм. Т.о. конструкция детектора и камеры позволяет регистрировать х.р.и., начиная с Na в сторону увеличения порядкового номера элемента. Для регистрации  $\gamma$ -излучения использовали сцинтилляционный NaI(Tl) –детектор, установленный под углом  $90^\circ$  к направлению пучка и Ge(Li) детектор с разрешением 2.5 кэВ для энергии 1332 кэВ, установленный под углом  $0^\circ$  к пучку на расстоянии 3 см от мишени. Близкая геометрия позволила увеличить эффективность регистрации квантов за счет увеличения телесного угла детектора. Спектрометрические тракты детекторов был откалиброваны таким образом, чтобы регистрировать  $\gamma$ -кванты в диапазоне энергий от 100 кэВ до 16 МэВ.

Для определения толщин алмазных пленок и их однородности по глубине рассмотрена возможность использования ядерных реакций  $^{12}\text{C}(p, \gamma)^{13}\text{N}$  и  $^{13}\text{C}(p, \gamma)^{14}\text{N}$ . Характеристики реакций приведены в табл 1.

Таблица 1. Параметры ядерных реакций для определения пространственного распределения и изотопного состава углерода.

Изотоп	Энергия рез., кэВ	Сечение рез. мбарн	Ширина рез., кэВ	Энергия $\gamma$ -квантов, МэВ
$^{12}\text{C}$	457	0.127	35	2.365
$^{13}\text{C}$	551	1.44	25	8.061
$^{13}\text{C}$	1748	340	0,07	3,501

Как видно из приведенных данных резонансы при энергиях 457 и 551 кэВ, достаточно интенсивны, но имеют значительные ширины, соответствующие разрешению по глубине на поверхности 0.4 и 0.3 мкм. Резонанс при энергии 1748 кэВ имеет разрешение по глубине – 20 А на поверхности, но определение профиля углерода на глубины до 1 мкм и больше лимитируется дос-

тупной на АЯФК энергией протонов. Поэтому для исследования толщины и однородности алмазных пленок и их изотопного состава использованы первые два резонанса из табл. 1.

### Результаты и обсуждение

Для всех исследованных образцов проведены серии измерений выходов  $\gamma$ -квантов с энергиями 2.35 и 8.061 МэВ. Спектры  $\gamma$ -излучения регистрировались Ge(Li) и NaI(Tl) – детекторами.

Ток пучка при измерениях составлял 600 мкА, спектры измерялись до накопления заряда протонов на мишени 300 мкКл. На рис 1. приведены спектры  $\gamma$ -излучения образца №2.

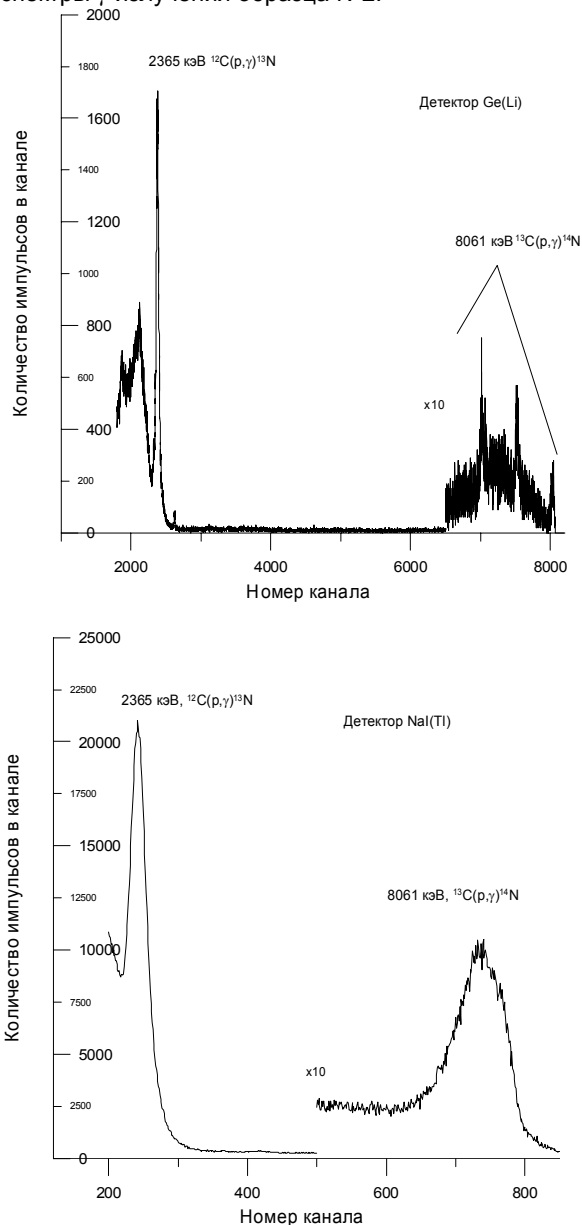


Рис 1. Спектры  $\gamma$ -излучения обр.№2. зарегистрированные Ge(Li) и NaI(Tl) детекторами

Энергию протонов изменяли от энергии ниже резонансной – 420 кэВ до исчезновения аналитического пика углерода с энергией 2365 кэВ в

спектрах  $\gamma$ -излучения. На основании проделанных измерений построено распределение углерода как функции глубины. – рис.2. По оси ординат – интенсивность гамма-излучения 2365 кэВ из реакции  $^{12}\text{C}(p, \gamma)^{13}\text{N}$ , по оси абсцисс глубина анализируемого слоя. Для преобразования энергетической шкалы в шкалу глубин использована программа SRIM 2006 [2].

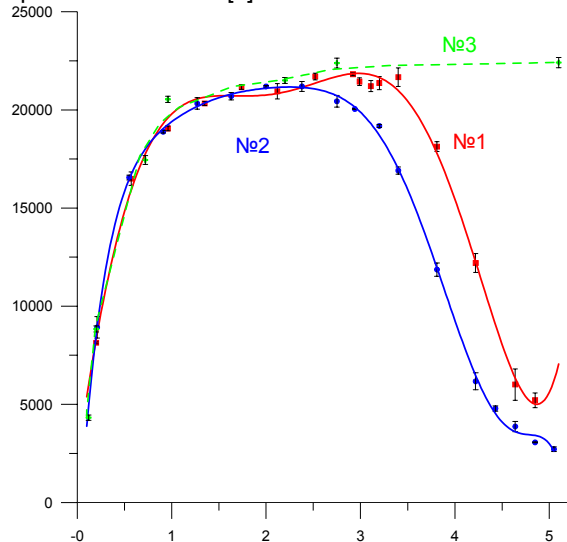


Рис. 2. Распределение углерода по глубине в алмазных покрытиях. Символы – экспериментальные значения, пунктирные линии – подгонка набора данных полиномами.

Каждый шаг по энергии протонов соответствовал изменению глубины на 0.4 мкм. Как видно из приведенных данных толщина пленок оказалась больше расчетной - 4 мкм и 3.6 мкм для образцов №1 и №2, соответственно. Нарастание интенсивности излучения с увеличением глубины до 1 мкм обусловлено большой величиной энергетической ширины примененного резонанса (табл.1), а спадание на большой глубине – еще и энергетическим страгглингом пучка при прохождении слоя алмаза более 3 мкм. В обоих случаях распределение углерода на плато практически постоянно в пределах погрешности измерений. Для образца №3 исследование распределения углерода выполнено на глубину до 11 мкм и найдено постоянным по всей глубине анализа. Концентрация углерода во всех трех образцах практически одинакова.

В образцах в концентрациях превышающих пределы обнаружения не обнаружено примесей других легких элементов. Для оценки содержания азота в исследуемом материале была выполнена серия измерений для образцов №1 и №2 с изменением энергии протонов от 895 до 954 кэВ, что соответствует глубине анализа в алмазной матрице 1 мкм для резонанса 897 кэВ из ядерной реакции  $^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ . Энергия протонов пошагово изменялась с таким расчетом, чтобы глубина анализируемого слоя изменялась на 300 А – величине равной разрешению метода по глубине на поверхности образца. В результате исследований установлено, что содержание азота в пленках находится ниже предела обнаружения, который

для данной комбинации анализируемая примесь-мишень составляет 0.02 мас. %.

Для исследования изотопного состава алмазных пленок были проделаны измерения спектров  $\gamma$ -квантов при ряде значений энергий в диапазоне от 620 до 670 кэВ. Такой выбор энергий обусловлен двумя обстоятельствами. Во-первых, энергия протонов существенно выше энергии обоих резонансов 457 и 550 кэВ (табл.1), что обеспечивает полный вклад в выход  $\gamma$ -излучения для каждого из изотопов. Во-вторых, для каждого изотопа этот диапазон энергий соответствует участку плато в распределении (рис.2). В таблице 2. приведено отношение интенсивностей для  $\gamma$ -квантов с энергиями 8061 кэВ и 2365 кэВ, усредненное для нескольких значений энергий для каждого из трех образцов.

Таблица 2. Отношение интенсивностей  $\gamma$ -излучения

Образец	Отношение интенсивности $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$
№1	0.184±0.010
№2	0.199±0.014
№3	0.241±0.010

Как видно из таблицы, содержание изотопов углерода во всех образцах различно. Но если для образцов №1 и №2 это различие достигает 8 %, что перекрывается погрешностью определения, то отличие в содержании изотопов для образца №3 более существенно и превышает 20 %.

Учитывая слоистую структуру исследуемых объектов измерения методом ХРИ выполнялись при низких значениях энергий протонов, для того чтобы исключить неинформативный вклад х.р.и. от подложки. Энергия протонов при измерении составляла 500 кэВ, ток 400 нА. Перед Si-pin детектором не был установлен поглотитель. Такой подход обеспечивал возможность определения по К- L- или M-серии практически всех элементов, представлявших аналитический интерес с точки зрения характеристик полученных покрытий. Во

всех исследованных образцах обнаружен кремний содержание которого, определенное методом внешнего стандарта варьировалось от сотых долей до единиц процентов. табл.3.

Таблица 3. Массовое содержание кремния определено в алмазных покрытиях

Образец	C, мас. %
№1	0.33±0.01
№2	2.28±0.02
№3	0.026±0.001

### Заключение

Как видно из проведенных исследований, разработанная методология анализа, опирающаяся на применение ядерно-физических методов, использующих пучки ускоренных протонов, позволяет, наряду с определением элементного состава исследуемых объектов, также фиксировать различие в изотопном составе основного компонента пленок – углерода. Использование резонансов в сечении ядерных реакций, позволяет также получать информацию о толщинах пленок и однородности их по глубине с разрешением 0.4 мкм на глубины до нескольких микрон. При совместном использовании методов ХРИ и МИЯР можно определить в исследуемых объектах большинство элементов от Li до U.

### Список литературы

1. Бондаренко В.Н. Аналитический ядерно-физический комплекс ННЦ ХФТИ «Сокол» (опыт эксплуатации и модернизация) / В.Н. Бондаренко, Л.С. Глазунов, А.В. Гончаров, А.В. Зац, В.В. Кузьменко, В.В. Левенец, А.П. Омельник, В.М. Пистряк, В.И. Сухоставец, А.А. Щур. // Доклад на XVI Международной конференции по электростатическим ускорителям и пучковым технологиям, 06–08 июня 2006 г. Обнинск, Россия.
2. Ziegler J. F., Biersack J. P. and Ziegler M. D. // SRIM - The Stopping and Range of Ions in Matter, New York: Pergamon Press. 2008. - 452 p.

## THE USING OF PROTONS BEAM FOR THE STUDYING OF THE HOMOGENEITY, ELEMENTAL AND ISOTOPIC CONTENT OF DIAMOND FILMS FORMED BY CVD METHOD

V.V. Levenets, A.O. Shchur, V.E. Strelnitskiy, S.A. Dydnik  
NSC KIPT, Akademichna, 1,61108, Kharkiv, Ukraine [levenets@kipt.kharkov.ua](mailto:levenets@kipt.kharkov.ua),

The nuclear-physical methods of analysis using the proton beams - PIXE and PIGE –were applied to the studying the features of the diamond films formed by the CVD method on the silicon backing. The reactions of radioactive capture of proton on isotopes  $^{12}\text{C}$  and  $^{13}\text{C}$  with resonances in cross-sections at 457 and 550 keV were used for determination of the thickness, homogeneity and isotopic content of the diamond films. The proton induced characteristic X-ray of atoms and momentum  $\gamma$ -ray from nuclear reactions were applied to study the impurities content of matter of films. It was shown that the developed technique provides to obtain the diamond layers by thickness up to some microns with high homogeneity on the depth. The ratio of isotopic content  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$  was calculated using the measured intensity of  $\gamma$ -ray with energy 2365 keV from reaction  $^{12}\text{C}(p, \gamma)^{13}\text{N}$  and 8061 keV from  $^{13}\text{C}(p, \gamma)^{14}\text{N}$ . It was shown that the carbon isotopic content was changed from sample to sample. The applied methods of analysis, based on the using of the protons beams from electrostatic accelerators with variation of energy and current of beam, allow to make the non-destructive, local, express analysis of elemental, and in some favourable cases – isotopic content of the surface, and so of layers of thicknesses from tenth up some micron.