

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ОДНОРОДНОСТИ, ЭЛЕМЕНТНОГО И ИЗОТОПНОГО СОСТАВА АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ CVD, КОМПЛЕКСОМ ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

**В. В. Левенец, А. А. Щур, В. Е. Стрельницкий, С. Ф. Дудник**

*Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий ННЦ ХФТИ (Харьков),  
Украина*

Поступила в редакцию 19. 09. 2014

Разработана методика неразрушающего анализа поверхностных слоев в бинарных образцах в виде пленок из искусственных алмазов, осажденных на подложку из кремния методом CVD, на основе регистрации рентгеновского и  $\gamma$ -излучения возбуждаемого ускоренными протонами. Определены толщины и профили концентрации углерода в пленках из искусственных алмазов. Исследованы элементный состав алмазных пленок, распределение фтора по глубине в приповерхностных слоях. Изучены и выявлены различия в изотопном составе базового компонента покрытия — углерода в исследованных образцах. Сделаны выводы о возможности применения подобных аналитических методов для изучения физических процессов, связанных с изготовлением искусственных алмазов методом CVD и определение факторов, влияющих на характеристики подобных изделий.

**Ключевые слова:** пленки из искусственных алмазов, метод CVD, определения профилей концентрации, ХРВ, МВЯР, ядерные резонансы, рентгеновское излучение,  $\gamma$ -излучения, протоны, ускоритель.

## ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОСТОРОВОЇ ОДНОРІДНОСТІ, ЕЛЕМЕНТНОГО ТА ІЗОТОПНОГО СКЛАДУ ДІАМАНТОВИХ ПЛІВОК, ВИГОТОВЛЕНИХ МЕТОДОМ CVD, КОМПЛЕКСОМ ЯДЕРНО-ФІЗИЧНИХ МЕТОДІВ АНАЛІЗУ

**В. В. Левенець, А. О. Щур, В. Є. Стрельницький, С. Ф. Дудник**

Розроблено методику неруйнівного аналізу поверхневих шарів у бінарних зразках у вигляді плівок зі штучних діамантів осаджених на підложку з кремнію методом CVD, на основі реєстрації рентгенівського та  $\gamma$ -випромінювання збуджуваного прискореними протонами. Визначено товщини та профілі концентрації вуглецю у плівках зі штучних діамантів. Досліджено елементний склад діамантових плівок, розподіл фтору по глибині у приповерхневих шарах. Вивчено і виявлено відмінності в ізотопному складі базового компоненту покриття — вуглецю у досліджених зразках. Зроблено висновки щодо можливості застосування подібних аналитичних методів для вивчення фізичних процесів, пов'язаних із виготовленням штучних діамантів методом CVD та визначення чинників, які впливають на характеристики подібних виробів.

**Ключові слова:** плівки зі штучних діамантів, метод CVD, визначення профілів концентрації, ХРВ, МВЯР, ядерні резонанси, рентгенівське випромінювання,  $\gamma$ -випромінювання, протоны, прискорювач.

## THE STUDYING OF THE DEPTH HOMOGENEITY, ELEMENTAL AND ISOTOPIC CONTENT OF DIAMOND FILMS, OBTAINED BY CVD METHODS, USING PIXE AND PIGE

**V. V. Levenets, A. O. Shchur, V. E. Strel'nitskij, S. F. Dudnik**

The methods was developed of non-destructive analysis of near surface layers of binary samples of diamonds films obtained by CVD deposition on Si-backing, using PIXE and PIGE. The thicknesses and depth profiles of carbon were determined in synthetic diamonds films. The elemental content of films was studied and depth profiles of fluorine near surface were obtained. The differences were founded for isotopic contents of carbon in studying samples. The conclusions were made about possibilities of application of the such analytical methods to study physical processes, which take a

place at the manufacturing of synthetic diamonds by CVD and determination of parameters, which influence on features of such production.

**Keywords:** synthetic diamonds films, CVD-technique, depth profiles determination, PIXE, PIGE, nuclear resonance, X-rays,  $\gamma$ -rays, protons, accelerator.

## ВВЕДЕНИЕ

Алмазы и алмазные покрытия, полученные искусственным путем востребованы во многих сферах промышленности и науки. Кроме традиционного использования в качестве ювелирных изделий подобные материалы используются там, где необходимы высокая прочность, эффективный теплообмен, долговременная износостойкость, широкий частотный диапазон пропускаемого излучения в оптическом диапазоне, высокие электроизоляционные свойства, возможность изменения удельного сопротивления внедрением легирующих добавок, высокая химическая стойкость, отсутствие разрушительного влияния на биологическую среду и т. п. Совокупность перечисленных свойств характеризует, с одной стороны, существующую востребованность изделий из искусственных алмазов и широкие перспективы их распространения и применения в новейших технологиях, а с другой стороны, указывает на необходимость контроля элементного состава подобных материалов, поскольку перечисленные свойства в значительной степени зависят от чистоты вещества и равномерности распределения принудительно внедряемых примесей. Лабораторный синтез промышленных алмазов осуществляется уже несколько десятилетий, однако, возрастающие требования к свойствам этих материалов побуждают к дальнейшим поискам в области технологий. Значительное распространение получили методы, использующие осаждение из газовой фазы методом CVD на подложки из разнообразных материалов. Для выбора оптимальных режимов процесса осаждения необходимо установить каким образом изменяется элементный и изотопный состав осаждаемой пленки в зависимости от температуры подложки, давления газовой смеси в реакторе, состава этой смеси, включая базовые компоненты и примеси. Для получения подобной информации может быть

использован комплекс ядерно-физических методов элементного и изотопного анализа, использующих пучки ускоренных ионов.

В представленной работе приведены результаты исследования образцов алмазной пленки осажденной на кремниевую подложку методом CVD. Целью работы было определение профиля углерода по глубине, толщины осажденного слоя, содержания элементов, присутствовавших в исходных материалах в виде примесей и азота, присутствовавшего в газовой смеси при осаждении, исследование возможных изменений изотопного состава углерода в пленках на основе регистрации рентгеновского и  $\gamma$ -излучения, возбуждаемого ускоренными протонами.

## МЕТОДОЛОГИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ АНАЛИЗА

Измерения выполнены на электростатическом ускорителе аналитического ядерно-физического комплекса «Сокол» [1].

**Приготовление образцов.** Исследовавшиеся алмазные пленки, были получены методом активированного газофазного осаждения на подложки из монокристаллического кремния толщиной 340 мкм. Два образца, № 1 и № 2 — представляли собой легированные азотом нанокристаллические алмазные пленки, толщина которых, исходя из режима и продолжительности осаждения ожидалась на уровне  $\sim 2,7$  и  $\sim 2$  мкм, при содержании азота в газовой фазе 6 % и 13 % соответственно. Образец № 3 имел осажденный слой из нелегированной микрокристаллической алмазной пленки с ожидаемой толщиной  $\sim 220$  мкм. Все исследуемые объекты были выполнены в виде прямоугольных пластин размером  $6,5 \times 7$  мм.

**Условия проведения анализа.** Для решения поставленных задач был использован комплекс ядерно-физических методов анализа — ХРИ (PIXE) и анализ на резонансных ядерных реакциях (RNRA),

использующих для идентификации состава вещества характеристическое рентгеновское излучение (х. р. и.), возбуждаемое протонами, и  $\gamma$ -излучение ядер из реакций инициированных ионами. Последний метод позволяет также идентифицировать изотопный состав вещества. Исследуемые образцы облучались пучком протонов, ориентированных по нормали к поверхности, в вакуумированной камере при давлении  $10^{-5}$  Па. Х. р. и. регистрировалось Si-pin-детектором, расположенным вне камеры под углом  $135^\circ$  к направлению пучка протонов. Разрешение детектора составляло 160 эВ для энергии квантов 5,9 кэВ. Вывод рентгеновского излучения из камеры осуществлялся через окошко из бериллиевой фольги толщиной 25 мкм, что обеспечило возможность регистрировать х. р. и., начиная с К-серии Na в сторону увеличения порядкового номера элемента. Для регистрации  $\gamma$ -излучения использовали NaI(Tl)-детектор, расположенный под углом  $90^\circ$  к направлению пучка и Ge(Li) детектор, установленный под углом  $0^\circ$  к пучку на расстоянии 3 см от мишени. Близкая геометрия была выбрана для повышения эффективности регистрации квантов за счет увеличения телесного угла детектора. Использование двух детекторов с соответствующей настройкой спектрометрических трактов обеспечило эффективную регистрацию  $\gamma$ -квантов в диапазоне энергий от 0,1 МэВ до 16 МэВ.

Для определения толщин алмазных пленок и их однородности по глубине были изучены зависимости сечений реакций радиационного захвата протонов ядрами атомов обоих стабильных изотопов углерода —  $^{12}\text{C}(p, \gamma)^{13}\text{N}$  и  $^{13}\text{C}(p, \gamma)^{14}\text{N}$ . Имеющие определяющее значение для решаемой задачи характеристики реакций приведены в табл. 1.

Резонансы при энергиях 457 и 551 кэВ, обычно используют для восстановления профиля концентрации углерода как для образцов с естественным изотопным составом, так и в случаях, моноизотопных по углероду образцов,  $\gamma$ -излучение, сопутствующее обоим резонансам достаточно интенсивно, для осуществления анализа, но значительная ширина резонанса приводит к невысокому разрешению по глубине при определении профилей: 0,4 и 0,3 мкм на поверхности образца для углеродной матрицы. Резонанс при энергии 1748 кэВ позволяет осуществлять сканирование образца по глубине с высоким разрешением — 20 А на поверхности, но определение профиля углерода на глубины порядка 2—4 мкм требует более высокой энергии протонов, чем доступно на АЯФК «Сокол».

Учитывая, необходимость определения профиля концентрации для пленок толщиной до нескольких мкм, для исследования характеристик пленок и их изотопного состава использованы первые два резонанса из табл. 1.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Для каждого из исследованных образцов проведена серия измерений при которой энергия протонов, начиная с энергии  $E_0 = 420$  кэВ, (при этой энергии вклад от резонанса при энергии 457 кэВ в выход  $\gamma$ -квантов с учетом ширины резонанса заведомо отсутствует), увеличивалась на величину, соответствующую изменению глубины анализируемого слоя на 0,4 мкм, до тех пор, пока в регистрируемом спектре не исчезали линии с энергиями 2,365 и 8,061 МэВ. Физически это означает, что при такой начальной энергии протоны теряют энергию в веществе мишени, достигая энергии резонанса, уже в той

Таблица 1

**Данные о сечении ядерных реакций для определения профиля концентрации и изотопного состава углерода**

Изотоп	Энергия рез., кэВ	Сечение рез., барн.	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

области образца, где углерод уже отсутствует, т. е. в материале подложки. Таким образом, в серии измерений одновременно исследуется однородность по глубине и определяется толщина осажденного слоя.

Спектры  $\gamma$ -излучения регистрировались Ge(Li) и NaI(Tl)-детекторами. Был избран режим измерений, который, при исключении риска термической и радиационной деградации образца, обеспечивал достаточную статистическую надежность полученных данных. Ток пучка при измерениях составлял 600 нА, заряд протонов, высадившихся на мишени за время измерения спектра — 300 мкКл. Типичные спектры  $\gamma$ -излучения приведены на рис 1.

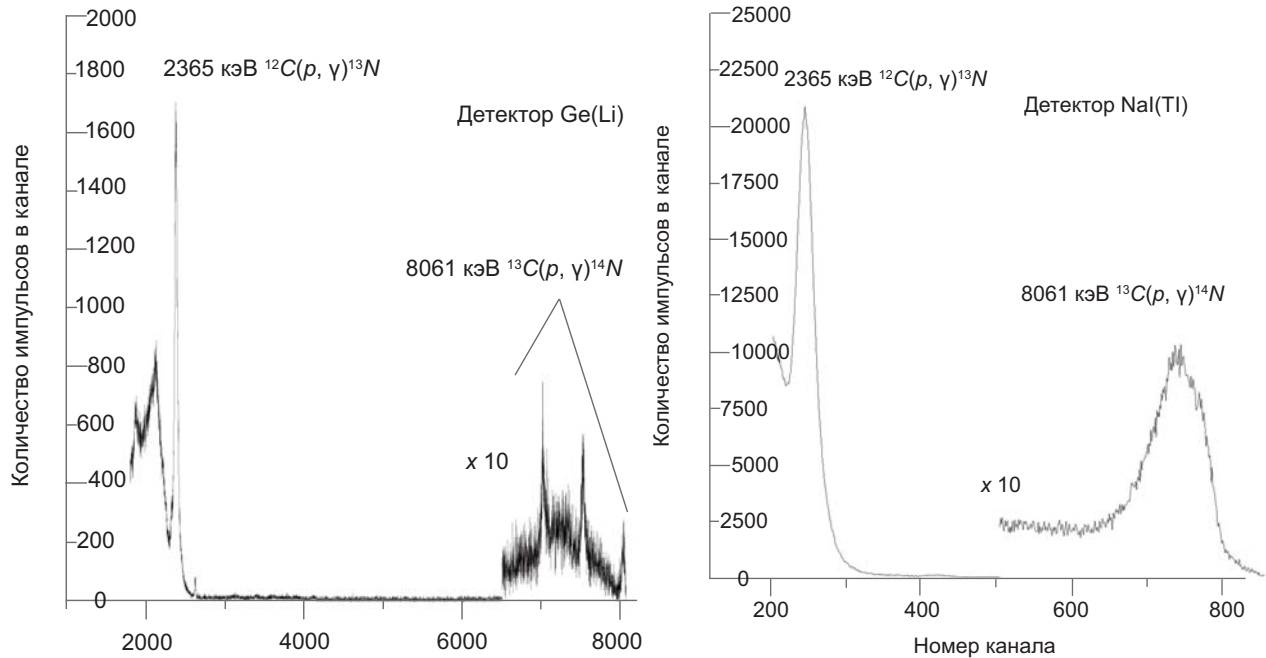


Рис 1. Спектры  $\gamma$ -излучения обр. № 2, зарегистрированные Ge(Li) и NaI(Tl) детекторами

Для ядерной реакции с резонансом в сечении при энергии протонов  $E_R$  количество  $\gamma$ -квантов  $N$  и  $C$  — концентрация атомов определяемого элемента в слое, на глубине  $x_0$ , связаны формулой:

$$N(E) = C \cdot n_\gamma \cdot \frac{\varepsilon \cdot \Omega}{4\pi} Q \frac{\sigma(E_R)}{dE/dx(E_R)}, \quad (1)$$

где  $n_\gamma$  — количество квантов с энергией  $E_\gamma$ , испускающихся в единичном акте ядерной реакции;  $\varepsilon$  — эффективность регистрации детектора по отношению к  $\gamma$ -квантам энергии  $E_\gamma$ ;  $\Omega$  — телесный угол детектора;  $\sigma(E_R)$  — сечение реакции для протонов с энергией

$E_R$ ;  $dE/dx$  — тормозные потери энергии протонов в в веществе мишени. Поскольку, вклад нерезонансной части сечения в выход  $\gamma$ -излучения для обеих реакций был незначительным, глубина —  $x_0$  и толщина слоя —  $t$ , для которого определяется концентрация из формулы (1) описываются выражениями:

$$x_0 = \frac{(E - E_R)}{-\frac{dE}{dx}(E)},$$

$$t = \frac{\Gamma}{-dE/dx}, \quad (2)$$

где  $E_0$  — начальная энергия пучка протонов падающих на мишень;  $\Gamma$  — ширина резонанса

определяется энергетической структурой ядра и схемой распада возбужденного состояния.

На основании проделанных измерений получено распределение углерода в исследованных образцах, в зависимости от глубины рис. 2.

По оси ординат — отложена интенсивность  $\gamma$ -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 [2]. Толщина пленок, определенная экспериментальным путем,

как следует из данных на рис. 2, оказалась больше ожидаемой — 4 мкм и 3,6 мкм для образца № 1 и № 2 соответственно. Участок нарастания интенсивности излучения с глубиной в левой части обусловлен большой величиной энергетической ширины резонанса (табл. 1), а спадания в правой — еще и энергетическим страгглингом пучка при прохождении слоя алмаза более 3 мкм.

Для обоих образцов существует область плато, где распределение углерода практически постоянно в пределах погрешности измерений. Для образца № 3 профиль концентрации определен вплоть до глубины 11 мкм и имеет постоянную величину на всей глубине анализа. Концентрация углерода во всех трех образцах практически одинакова.

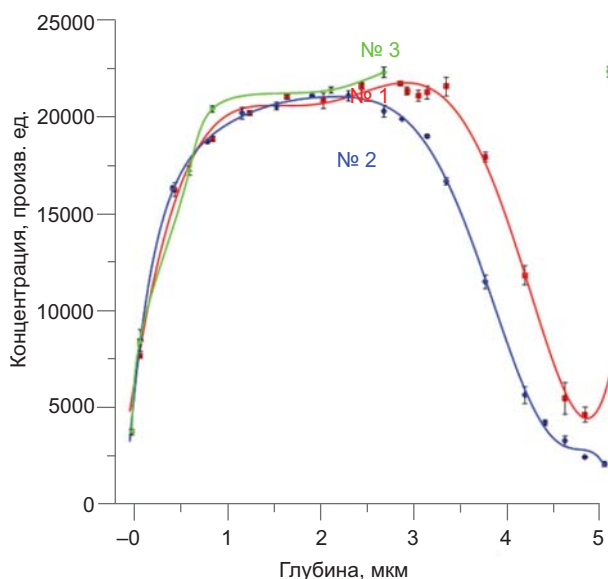


Рис. 2. Профили углерода в алмазных покрытиях, осажденных на кремниевую подложку. Символы — экспериментальные значения, пунктирная линия — подгонка набора данных полиномом 9-степени для № 1, № 2, сплайнами — № 3

Для количественного определения содержания азота в материале пленок была выполнена серия измерений для образцов № 1 и № 2 в диапазоне энергии протонов от 895—954 кэВ, что соответствует глубине слоя 1 мкм в алмазной матрице 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 покрытиях ниже предела обнаружения, который для данной комбинации анализируемая примесь-мишень составляет 0,02 % масс.

В исследованных образцах обнаружен также фтор. Поскольку этот элемент химически активен и его присутствие особо критично у поверхности, было изучено его распределение на глубину до 1 мкм в образцах № 1 и № 2. Для анализа использован резонанс в сечении реакции  $^{19}\text{F}(p, \alpha\gamma)^{16}\text{O}$  при энергии протонов 872 кэВ. Регистрировались  $\gamma$ -кванты с энергией 6130 кэВ. Энергия изменялась таким образом, что глубина анализируемого слоя изменялась с переменным шагом от 100 до 400 А. Профили концентрации фтора приведены на рис. 3

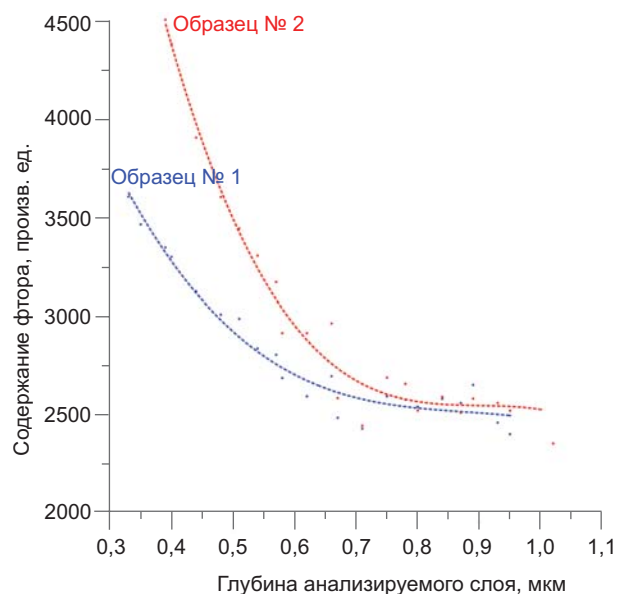


Рис. 3. Профили фтора в алмазных покрытиях, осажденных на кремниевую подложку. Символы — экспериментальные значения, пунктирная линия — подгонка набора данных полиномом 3-степени

Как видно из рисунка, содержание фтора в исследованных образцах выше у поверхности и монотонно снижается с глубиной, причем у поверхности существует заметное превышение в содержании ~30 % для образца № 2 на глубине 0,5 мкм.

Начиная с глубин 0,7 мкм содержание фтора выходит на плато и становится практически одинаковым для обоих образцов.

Возможное объяснение этому нужно искать в составе газовой смеси при осаждении либо процедурах обработки поверхности, таких как травление плавиковой кислотой.

Для исследования постоянства изотопного состава исследуемых покрытий вычислены отношения интенсивности  $\gamma$ -квантов с энергиями 8061 кэВ и 2365 кэВ из реакций на ядрах изотопов  $^{12}\text{C}$  и  $^{13}\text{C}$  при энергиях протонов в диапазоне 620—670 кэВ. Такой диапазон энергий выбран по двум причинам. Во-первых, энергия протонов для этого диапазона существенно выше энергии обоих резонансов 457 и 550 кэВ (табл. 1), что позволяет не принимать во внимание ширину резонанса. Во-вторых, для каждого изотопа этот диапазон энергий соответствует участку плато в распределении (рис. 2). Таким образом, отношение интенсивностей зарегистрированного излучения зависит лишь от их содержания в исследуемом объекте и не зависит от изменений энергии протонов в этом энергетическом диапазоне.

В таблице 2. приведено усредненное для всех измеренных спектров в указанном диапазоне энергий протонов отношение интенсивностей для  $\gamma$ -квантов с энергиями 8061 кэВ и 2365 кэВ, для каждого из трех образцов.

используемых при осаждении, а также исследовать влияние параметров осаждения на возможность обогащения покрытий по одному из изотопов.

Поскольку исследуемые объекты представляли двухслойную структуру, и интерес представлял достаточно тонкий поверхностный слой образца.

Анализ элементного состава методом ХРИ выполнен при низких энергиях протонов, для исключения неинформативного вклада х. р. и. от подложки. Энергия протонов при измерении спектров составляла 500 кэВ, ток 400 нА, заряд на мишени — 100 мкКл.

Для расширения возможностей анализа в сторону элементов с низкими атомными номерами, перед Si-pin детектором был установлен коллиматор  $\varnothing 1,5$  мм, и не был установлен поглотитель.

Такой подход обеспечивал возможность определения по *K*- *L*- или *M*-серии практически всех элементов, представлявших аналитический интерес с точки зрения характеристик полученных покрытий. Во всех образцах покрытий обнаружен кремний содержание которого, определенное методом внешнего стандарта варьировалось от сотых долей до единиц процентов. табл. 3.

Таблица 2

**Отношение интенсивности излучения  $\gamma$ -квантов из реакций на ядрах изотопов  $^{12}\text{C}$  и  $^{13}\text{C}$**

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 %.

Для объяснения природы различий и способов воздействия на относительное содержание изотопов необходимо исследование изотопного состава исходных материалов,

Присутствие кремния и разброс в величинах его содержания, по-видимому связан с использованием его в качестве материала подложки. Обращает внимание корреляция между толщинами покрытий и содержанием кремния: с возрастанием толщины пленки содержание кремния уменьшается. В образце с наибольшей толщиной алмазной пленки содержание кремния на два порядка ниже, чем в образце с наименьшей толщиной.

**Массовое содержание кремния определено в алмазных покрытиях**

Образец	C % mass
№ 1	0,33 ± 0,01
№ 2	2,28 ± 0,02
№ 3	0,026 ± 0,001

**ВЫВОДЫ**

Из приведенных данных следует, что применение ядерно-физических методов анализа, использующих пучки ускоренных протонов для исследований алмазных покрытий позволяет получить информацию как об однородности распределения основных и примесных элементов по глубине, так и об элементном составе образцов без их разрушения.

Разработанная методология, позволяет также наблюдать различие в изотопном составе базового компонента исследуемых пленок — углерода. Поскольку ядра атомов изотопов имеют различные свойства относительно воздействий, приводящих к протеканию ядерных реакций, подобная информация может быть полезной при разработке и совершенствовании технологии осаждения и должно учитываться при определении целевого назначения конечных изделий. Использование резонансов в сечении ядерных реакций, позволяет определить толщину пленки и однородность распределения в ней углерода с разрешением 0,4 мкм на глубину до нескольких микрон. Совместное использование методов комплекса ядерно-физических методов позволяет определять в широком диапазоне концентраций содержание в исследованных объектах большинства элементов периодической таблицы.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Бондаренко В. Н. Аналитический ядерно-физический комплекс НИЦ ХФТИ «Сokol» (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, 6—8 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.

**LITERATURA**

1. Bondarenko V. N. Analiticheskiy yaderno-fizicheskiy kompleks NNC HFTI «Sokol» (opyt ekspluatacii i modernizaciya) / V. N. Bondarenko, L. S. Glazunov, A. V. Goncharov, A. V. Zac, V. V. Kuz'menko, V. V. Levenec, A. P. Omel'nik, V. M. Pistryak, V. I. Suhostavec, A. A. Schur. // Doklad na XVI Mezhdunarodnoj konferencii po elektrostatičeskim uskoriteljam i puchkovym tehnologiyam, 6—8 iyunya 2006 g. Obninsk, Rossiya.
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.