

05:12

©1993 г.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА, ТОЛЩИНЫ И ОЦЕНКА НЕОДНОРОДНОСТИ СОСТАВА ПО ТОЛЩИНЕ СУБМИКРОННЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ $Y_1Ba_2Cu_3O_y$ МЕТОДОМ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО МИКРОАНАЛИЗА

*В.В.Третьяков, С.Г.Конников, О.В.Корнякова*

Наибольший интерес в области ВТСП материалов вызывает соединение  $Y_1Ba_2Cu_3O_y$ . Этот материал обладает сильно выраженной гетерогенностью, для пленок на его основе характерной является неоднородность состава как по площади, так и по толщине. Неоднородность по толщине ВТСП пленок — это результат нестационарного во времени процесса формирования пленки, взаимодействия с подложкой либо послеростовой обработки. Изучение этих неоднородностей позволяет понять процессы формирования структуры, оптимизировать технологические режимы.

Среди большого числа аналитических методов, используемых для определения элементарного и фазового состава, активно применяется рентгеноспектральный микроанализ (РСМА). Однако аналитические возможности метода применительно к исследованию ВТСП материалов до настоящего времени не изучены. Работа посвящена описанию разработанной нами методики расчета состава, толщины и оценке неоднородности состава по толщине в субмикронных пленках  $Y_1Ba_2Cu_3O_y$ . Как известно, метод основан на измерении интенсивности характеристического рентгеновского излучения ( $k$ -отношения), возбуждаемого сфокусированным электронным пучком с энергией  $E_0$ , относительно эталона и расчета состава на основе учета механизмов рассеяния электронов, генерации и поглощения рентгеновского излучения. Сравнительно недавно этот расчет стал производиться с учетом функции распределения генерации рентгеновского излучения по глубине (ФРГИ), что значительно расширило диапазон рабочих ускоряющих напряжений  $E_0$ , возросла правильность анализа. Проведение серии измерений при разных ускоряющих напряжениях позволяет получать данные при разной глубине возбуждения [<sup>1,2</sup>]. Зная изменение глубины выхода рентгеновского излучения и вклад определенного слоя образца, можно дать оценку однородности распределения состава по глубине. Воспроизводимость и достоверность анализа соединений с большим числом компонент требуют минимизации числа используемых ускоряющих напряжений. Анализ ФРГИ показал, что для

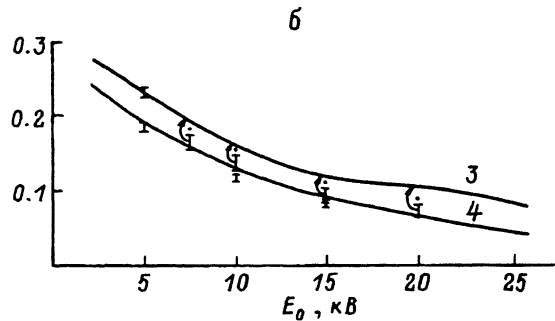
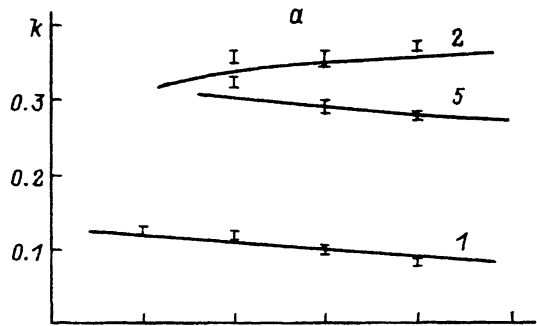


Рис. 1. Зависимость  $k$ -отношений от ускоряющего напряжения  $E_0$  для кристаллов  $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.8}$  для линий  $Y L_\alpha$  (1),  $Ba L_\alpha$  (2),  $Cu L_\alpha$  (3),  $O K_\alpha$  (4),  $Cu K_\alpha$ . Угол выхода  $40^\circ$ , сплошная линия — расчет по методу [3].

определения однородности состава достаточно произвести несколько измерений при известной продольной локальности. По совпадению расчетных и измеренных  $k$ -отношений образца с расчетным составом можно косвенно судить о правильности поведения ФРГИ для низких ускоряющих напряжений. Таким образом, необходимо исследовать правильность анализа в зависимости от  $E_0$  и определить реальную с учетом поглощения продольную локальность анализа.

Для проведения измерений использовался рентгеновский микроанализатор Camebax-microbeam с энергодисперсионным анализатором Edax-9900. Кислород измерялся с помощью  $W/Si$  многослойного кристалла с межплоскостным расстоянием  $60 \text{ \AA}$ .

Правильность анализа оценивалась путем сравнения расчетных  $k$ -отношений по методике [3], соответствующих составу  $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.8}$  и экспериментально измеренных на специально отобранных кристаллах  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  с  $T_c = 85 - 90 \text{ K}$  (определялась методом ЭПР). Полученные результаты измерений представлены на рис. 1, а, б. Видно что зависимость  $k$ -отношений представляет слабую функцию от  $E_0$ , следовательно, необходима высокая точность измерений. В результате измерений установлено, что случайная ошибка может быть доведена до 2-3 отн.%, однако систематическая находится в пределах 10 отн.%. Влияние ускоряющего напряжения на статистическую и систематическую ошибки измерений, а также на расхождение в расчете состава будет исследовано дополнительно. Продольная локальность анализа определялась по кривым доли выходящего рентгеновского излучения от глубины с учетом поглощения и ФРГИ, определенной в [3]. На рис. 2, а-в приведены кривые для ускоряющих напряжений 5, 10, 15 кВ. Совместное рассмотрение рис. 1 и 2 дают следующую таблицу.

Ускоряющее напряжение, кВ	Локальность по всем элементам, мк	Ошибка введения поправки не превышает 10%				
		Y $L_{\alpha}$	Ba $L_{\alpha}$	Cu $L_{\alpha}$	Cu $K_{\alpha}$	O $K_{\alpha}$
5	0.12	да	нет	да	нет	да
10	0.4	да	да	нет	нет	да
15	0.9	да	да	нет	да	да

Из таблицы видно, что 15 кВ — минимальное ускоряющее напряжение, при котором поправки для всех четырех элементов рассчитываются с точностью лучшей, чем 10%. Локальность анализа при напряжениях 5 (а), 10 (б), 15 кВ (в) перекрывает весь диапазон получаемых толщин ВТСП пленок, и для толщин 0.2–1.0 мк имеется возможность оценки неоднородности по составу и толщине пленки. Проблема расчета состава при 10 и 5 кВ (для Cu  $L_{\alpha}$ ) может быть отчасти решена путем использования для расчета соединения  $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.8}$ . В таком случае можем

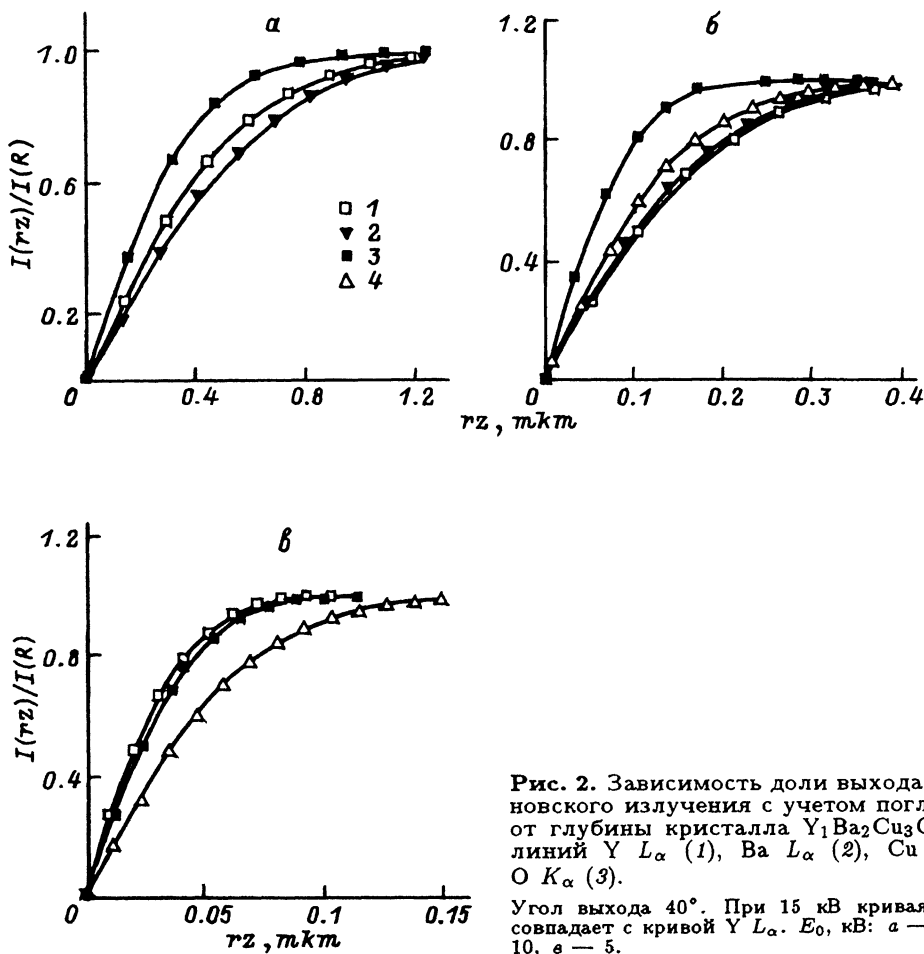


Рис. 2. Зависимость доли выхода рентгеновского излучения с учетом поглощения от глубины кристалла  $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.8}$  для линий Y  $L_{\alpha}$  (1), Ba  $L_{\alpha}$  (2), Cu  $L_{\alpha}$  (4), O  $K_{\alpha}$  (3).

Угол выхода  $40^\circ$ . При 15 кВ кривая Cu  $K_{\alpha}$  совпадает с кривой Y  $L_{\alpha}$ .  $E_0$ , кВ: а — 15, б — 10, в — 5.

использовать компенсацию ошибок введения поправок, выражение для расчета поправки можно представить в следующем виде:

$$k_{ybaco} = \frac{C'_{ybaco} \int_0^{\infty} F_{cu}^{ybaco}(rz) \exp(-\chi_{ybaco} \cdot rz) drz}{C'_{ybco} \int_0^{\infty} F_{cu}^{ybco}(rz) \exp(-\chi_{ybco} \cdot rz) drz} = \frac{C_{ybaco}}{C_{ybco}} \times$$

$$\times \frac{\int_0^{\infty} F_{cu}^{ybaco}(rz) \exp(-\chi_{ybaco} \cdot rz) drz \int_0^{\infty} F_{cu}^{cu}(rz) \exp(-\chi_{cu} \cdot rz) drz}{\int_0^{\infty} F_{cu}^{cu}(rz) \exp(-\chi_{cu} \cdot rz) drz \cdot \int_0^{\infty} F_{cu}^{ybco}(rz) \exp(-\chi_{ybco} \cdot rz) drz} =$$

$$= \frac{C_{ybaco}}{C_{ybco}} \cdot f(ybaco) \cdot f(ybco).$$

где  $F_{cu}^{ybaco}(rz)$  — ФРГИ для исследуемого соединения для элемента Cu,  $rz$  — массовая толщина,  $C_{ybaco}$  — его весовая концентрация,  $F_{cu}^{ybco}(rz)$  — ФРГИ для  $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.8}$  соединения,  $C_{ybco}$  — его весовая концентрация,  $F_{cu}^{cu}(rz)$  — ФРГИ для чистого элемента,  $\exp(-\chi_{ybaco} \cdot rz)$  — учет поглощения генерируемого излучения.

Зависимость  $f(ybaco)$  и  $f(ybco)$  от состава и поглощения в общем случае различная, поэтому полной компенсации ошибок введения поправок не происходит, но наши оценки показывают, что ошибка не должна превышать 10 отн.%. Для однородных пленок с толщиной больше 0.4 мк возможна проверка расчета состава при ускоряющем напряжении 15 кВ по линии Cu  $K_{\alpha}$ . Продольная локальность при этом напряжении больше толщины пленки, в этом случае возможно использовать разработанную нами методику одновременного определения состава и толщины [4]. Для проверки данной методики применительно к материалам ВТСП было проведено сопоставление с результатами РОР, оно показало совпадение результатов в пределах 15%. Рассчитываемый при разных ускоряющих напряжениях состав и толщина совпадают друг с другом с точностью до 10%. Многие однородные пленки, с  $T_c = 88-90$  К, имеют рассчитываемый состав, близкий к  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , встречаются также составы с отклонением от стехиометрии. В том случае, когда поверхность ВТСП пленки обладает развитым рельефом, сходимость результатов может увеличиваться до 5-10%. Таким образом, серия измерений при более низких напряжениях путем сравнения с кристаллами  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  позволит оценить однородность распределения состава по глубине. В качестве примера реализации разработанной методики по оценке однородности состава можно привести следующие измерения. Исходная пленка, полученная методом магнетронного напыления в режиме *in situ* на подложке  $SrTiO_3$  с ориентацией 110, с послеростовой обработкой в атмосфере  $O_2$  ( $T_{обр} = 450^\circ C$ ,  $t_{выд} = 1$  ч) была разделена на 4 части, три из которых были подвергнуты при температуре  $550^\circ C$  в течение часа при различном давлении кислорода дополнительной обработке: пленка 2 (0.1 Тор), пленка 1 (1 Тор), пленка 4 (100 Тор), исходная пленка — пленка 3. РСМА измерения были проведены при 5, 10, 15 кВ. На рис. 3 представлены величины  $k$ -отношений от пленки, приведенные к  $k$ -отношениям ВТСП

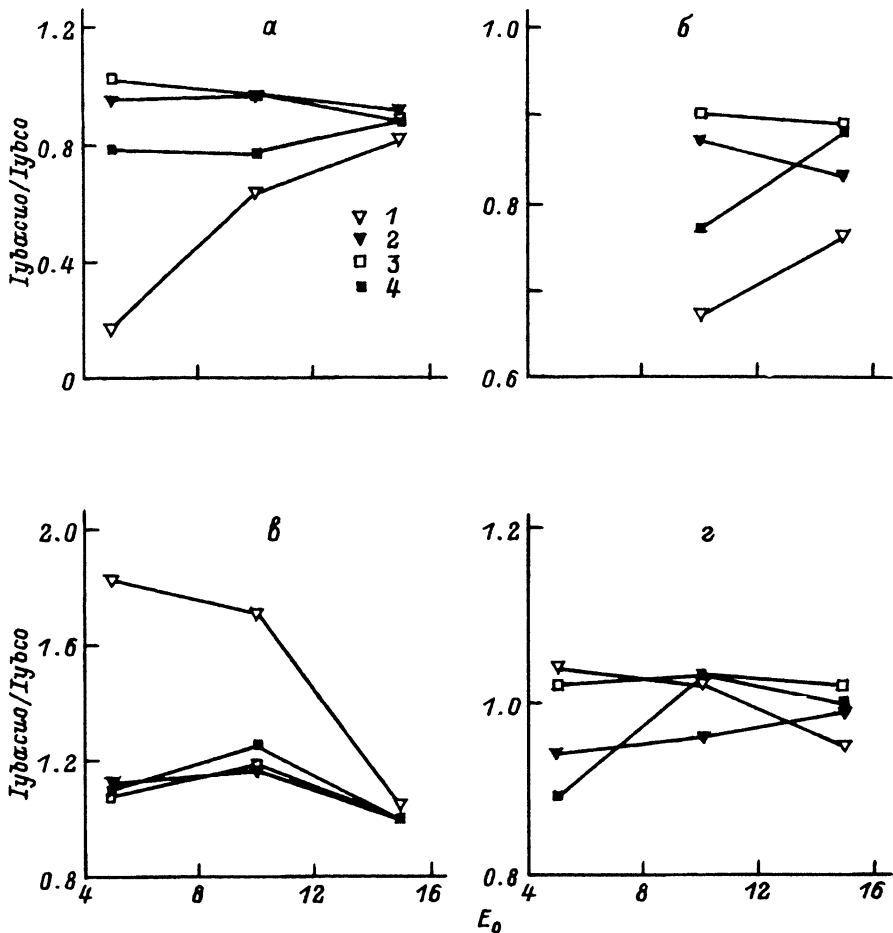


Рис. 3. Зависимости  $k$ -отношений с пленки к  $k$ -отношениям кристалла  $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.8}$  для линий  $Y L_{\alpha}$  (а),  $Ba L_{\alpha}$  (б),  $Cu L_{\alpha}$  (в),  $O K_{\alpha}$  (г).

Угол выхода  $40^\circ$ . 1-4 — образцы 1-4 соответственно.

кристаллов. Из данных при 15 кВ ясно, что толщина пленки меньше продольной локальности, по методике [4] находим толщину и состав исходной пленки, он равен  $YBa_{2.0}Cu_{3.3}O_7$  при толщине 0.45–0.5 мк (для плотности принималось значение  $6 \text{ г/см}^3$ ). Однако по данным при 5 кВ (без учета Ba, чья линия не возбуждается при этой энергии) состав соответствует  $YBa_2Cu_3O_7$ , а данные при 10 кВ — составу с повышенным Cu. Можно заключить, что при послеростовой обработке исходной пленки на ее поверхности образовался слой состава  $YBa_2Cu_3O_7$  около 0.1 мк толщиной при общем повышенном содержании Cu в пленке. Пленка 2 имеет меньшее содержание по O и Y. В пленке 4 поверхностная концентрация Y еще меньше, а концентрация Cu возросла. В пленке 1 в поверхностном слое Y почти нет, сильно уменьшен Ba. Можно заключить, что при обработке происходит термическая диссоциация. На поверхности образуется ряд сложных окислов, Y в виде оксида собирается в микровключения, сложные окислы продолжают диссоциировать до выделения окислов на осно-

ве  $\text{CuO}$ . Усредненный рассчитанный состав в поверхностном слое пленки 1 соответствует  $\text{Y}_{0.1}\text{Ba}_1\text{Cu}_{2.9}\text{O}_{3.6}$  при толщине до 0.1 мк, а пленки 4 —  $\text{Y}_1\text{Ba}_3\text{Cu}_4\text{O}_7$ . Изменение состава в пленке 4 подтверждает появление катодolumинесценции, в пленке 1 катодolumинесценция меняет цвет.

### Заклучение

Проведена экспериментальная проверка рабочего диапазона используемых ускоряющих напряжений при расчете состава  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  соединений. Разработана локальная методика оценки неоднородности состава по глубине субмикронных пленок.

Данная работа выполнена в рамках пректа № 803 (Диагностика ВТСП материалов).

### Список литературы

- [1] Дорозов А.Н., Рояк А.Я., Мазалов Л.Н. и др. // Изв. СО АН СССР. Сер. Хим. 1980. Т. 2. № 1. С. 135–137.
- [2] Гимельфарб Ф.А. Рентгеноспектральный микроанализ слоистых материалов. М.: Металлургия, 1986.
- [3] Pouchou J.L., Pichoir F. // Rech. Aerosp. 1984. Vol. 3. P. 13–39.
- [4] Казаков С.В., Комников С.Г., Третьяков В.В. // Изв. АН СССР. 1991. Т. 55. № 8.

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе  
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию  
13 апреля 1993 г.