

Определение профиля диффузии кислорода в поликристаллических слоях селенида свинца методами ядерного микроанализа

© А.Е. Гамарц[¶], В.М. Лебедев*, В.А. Мошников, Д.Б. Чеснокова

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“,
197376 Санкт-Петербург, Россия

* Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Российской академии наук,
188300 Гатчина, Россия

(Получена 16 марта 2004 г. Принята к печати 24 марта 2004 г.)

Методами резерфордовского обратного рассеяния и ядерных реакций исследованы концентрационные профили элементов в окисленных образцах селенида свинца PbSe. Предложена интерпретация экспериментальных результатов в рамках теории диффузии по межзерненным границам.

Поликристаллические слои халькогенидов свинца широко используются в качестве приемников излучения при создании ИК-абсорбционных газоанализаторов. Применение приборов этого типа наиболее перспективно для решения задач, связанных с измерением концентрации газов на различных промышленных объектах. Это связано с возможностью получения на основе указанных фотоприемников малогабаритных, дешевых, с низким энергопотреблением ИК-абсорбционных газоанализаторов, работающих в диапазоне 2–5 мкм, где лежат линии резонансного поглощения основных газов топливно-энергетического комплекса — углеводородов и оксидов углерода.

В процессе создания фоторезисторов на основе PbSe поликристаллические слои подвергаются сенсibiliзирующему отжигу. В результате этого на границе зерен образуются потенциальные барьеры, эффективно разделяющие носители заряда и позволяющие таким элементам работать при комнатной температуре.

В поликристаллических слоях PbSe толщиной 0,5–1 мкм анализ закономерностей процессов окисления является весьма трудной задачей, так как кислород может диффундировать по границам зерен, внутрь зерна, а также участвовать в химических реакциях с образованием различных соединений. Соотношение между перечисленными составляющими зависит от температуры, поскольку эти процессы имеют различную энергию активации (при увеличении температуры будет увеличиваться диффузия в объем зерна). Кроме того, диффузионный фронт может оказаться неоднородным по глубине.

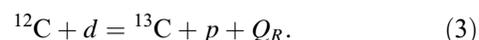
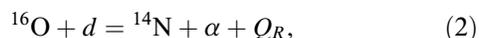
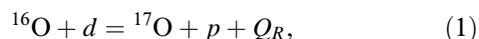
Таким образом, актуальность задачи состоит в применении методики, позволяющей определять концентрацию кислорода в матрице, содержащей элементы с большим атомным номером (свинец). Для изучения взаимодействия пленки с атмосферой и подложкой, содержащей кислород, необходимо иметь данные о распределении этих элементов по глубине субмикронной пленки с шагом в десятки нанометров.

Исследуемый образец был сформирован на стеклянной подложке путем вакуумного термического напыления из шихты PbSe. Толщина пленки составляла

~ 0,5 мкм. Для проведения процесса диффузии кислорода в объем слоя образец был подвергнут отжигу на воздухе при температуре 673° К.

Состав и концентрационные профили кислорода в пленке были исследованы с помощью неразрушающих ядерно-физических методов элементарного анализа: спектрометрии резерфордовского обратного рассеяния (РОР) и ядерных реакций с дейтронами (ЯР) [1,2]. Объединение в одном эксперименте методом РОР и ЯР позволяет с высокой точностью определить отношение концентраций тяжелых и легких элементов в окисленных образцах селенида свинца.

Для определения кислорода и углерода применимы ядерные реакции с дейтронами:



Эти ядерные реакции экзотермические (энергия реакции $Q_R > 0$), поэтому образующиеся в реакциях протоны и α -частицы имеют большие энергии, чем рассеянные от образца дейтроны. Так как ядерные реакции дейтронов с тяжелыми атомами, содержащимися в пленке и подложке, при малых энергиях запрещены кулоновским барьером, пики вторичных частиц от ядерных реакций на легких элементах наблюдаются практически на нулевом фоне; это позволяет с высокой чувствительностью и точностью определять концентрации этих элементов.

Возможность построения глубинных концентрационных профилей элементов в пленке с помощью методов РОР и ЯР основана на свойстве вещества тормозить ионы. Рассеянные дейтроны и ионы от ядерных реакций, образовавшиеся внутри исследуемой пленки на разных глубинах, из-за торможения в образце имеют на выходе из него различные энергии. Теряют энергию в образце и налетающие дейтроны. Следовательно, чем на большей глубине произошло взаимодействие (рассеяние или ядерная реакция), тем с меньшей энергией частица вылетает из мишени. Вылетающие с поверхности образца частицы имеют максимальную энергию, определяемую кинематикой процесса. Для пленок толщиной до 1 мкм

[¶] E-mail: gamarts@mail.ru

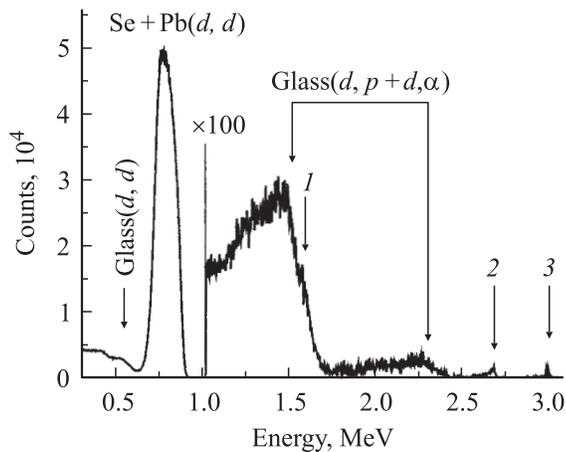


Рис. 1. Энергетический спектр частиц, образовавшихся при облучении пленки халькогенита свинца на стеклянной подложке дейтронами с энергией $E_d = 0.9$ МэВ. Обозначены пики, связанные с реакциями: 1 — $^{16}\text{O}_f(d, p)^{17}\text{O}$, 2 — $^{16}\text{O}_f(d, p)^{14}\text{N}$, 3 — $^{12}\text{C}_f(d, p)^{13}\text{C}$.

энергия регистрируемой детектором частицы $E(x)$ и глубина x , на которой она образовалась, связаны выражением [1,2]

$$E(x) = E(0) - g \cdot x, \quad (4)$$

где g — отнесенные к единичной длине суммарные энергетические потери налетающей и вылетающей частиц, $E(0)$ — энергия частиц, вылетающих с поверхности образца. Значения коэффициентов в этой формуле определяются взаимодействием при рассеянии или ядерной реакции, элементарным составом образца, геометрией эксперимента и тормозной способностью вещества мишени для дейтронов, протонов и α -частиц [1,2].

Таким образом, энергия регистрируемой частицы дает информацию о глубине слоя, в котором произошли рассеяние или ядерная реакция, а их количество — о содержании соответствующего элемента в этом слое.

Работа по определению структуры пленки $\text{PbSe} + \text{O}$ выполнена на аналитическом комплексе для исследования материалов методами ядерного микроанализа на базе электростатического ускорителя ПИЯФ РАН [3]. Исследуемый образец в вакуумной камере установкой облучался дейтронами с энергией $E_d = 0.9$ МэВ при токе дейтронов на образце до 100 нА и диаметре пучка 0.3 см. Вторичные частицы регистрировались планарным Si-детектором с энергетическим разрешением $\Delta E = 10$ кэВ для $E_\alpha = 2.7$ МэВ, установленным под углом $\varphi = 135^\circ$ к направлению пучка.

На рис. 1 представлен полученный в эксперименте энергетический спектр частиц. До энергии 0.9 МэВ наблюдаются сильный пик рассеянных на атомах свинца и селена дейтронов и сплошной спектр, принадлежащий частицам, рассеянным на стеклянной подложке. Более подробно часть спектра, относящаяся непосредственно к пленке PbSe , представлена на рис. 2, а. Стрелками указаны высокоэнергетичные края спектра, соответствующие

дейтронам, рассеянным от поверхностных атомов селена и свинца.

Часть спектра при энергиях выше 0.9 МэВ относится к продуктам ядерных реакций дейтронов с кислородом и углеродом. Широкие пики при энергиях от 1 до ~ 2.4 МэВ принадлежат протонам и α -частицам от ядерных реакций дейтронов с содержащимся в стеклянной подложке кислородом. На фоне этих широких пиков выделить протоны от реакции на содержащемся в пленке кислороде (пик при энергии ~ 1.6 МэВ указан стрелкой) не удастся. Поэтому для определения кислорода использована ядерная реакция (2) с образованием α -частиц.

Пик α -частиц с максимальной энергией 2.7 МэВ относится к кислороду, содержащемуся в пленке PbSe . Более подробно эта часть спектра представлена на рис. 2, b. С учетом того что сечение ядерной реакции $^{16}\text{O}(d, \alpha)^{14}\text{N}$ в используемой области энергий дейтронов практически не меняется [2], крутой высокоэнергетичный край и пологий низкоэнергетический хвост свидетельствуют об уменьшении концентрации кислорода в пленке при переходе от ее поверхности в глубину. Этот

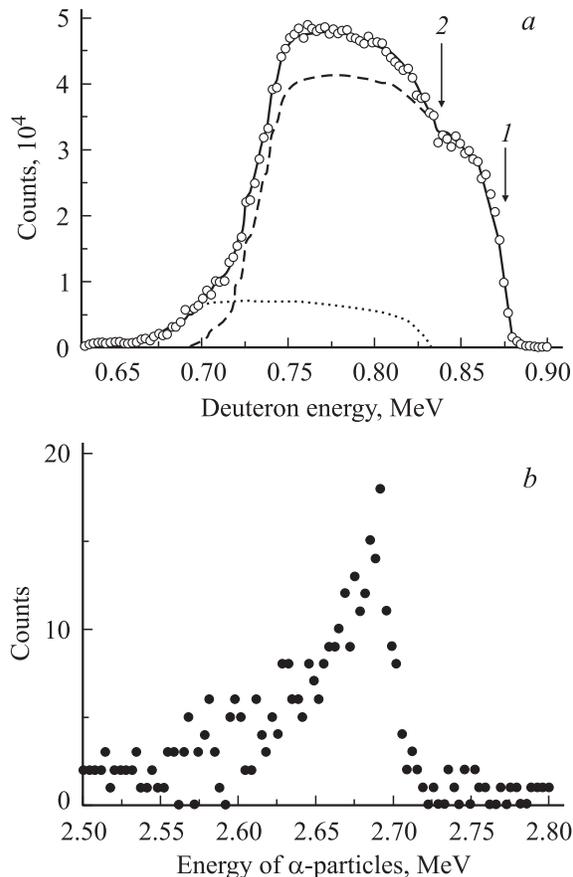


Рис. 2. а — фрагмент экспериментального спектра, относящегося к рассеянию дейтронов на пленке PbSe (кружки, 1 — Pb , 2 — Se) и рассчитанные модельные спектры: рассеяние на свинце (пунктирная линия), на селене (штриховая линия) и их сумма (сплошная линия). б — спектр α -частиц, продуктов реакции $^{16}\text{O}(d, \alpha)^{14}\text{N}$ на кислороде, содержащемся в пленке $\text{PbSe} + \text{O}$.

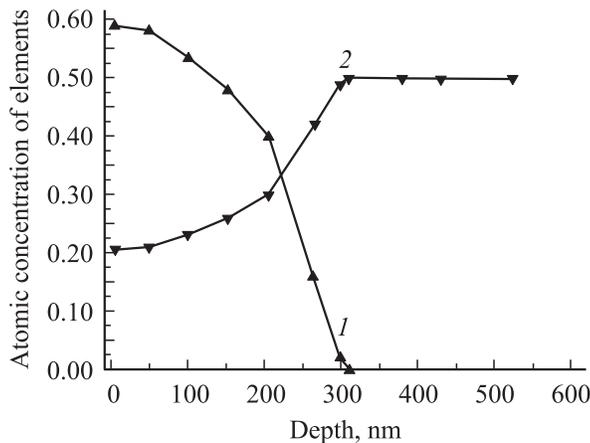


Рис. 3. Концентрационные профили кислорода (1), свинца и селена (2) в пленке халькогенита свинца.

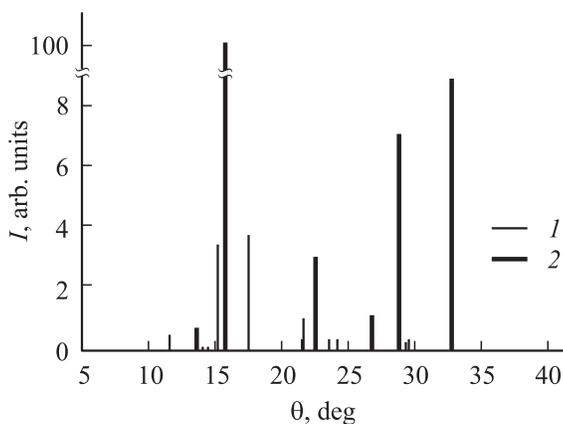


Рис. 4. Результаты рентгенофазового анализа окисленной пленки PbSe: 1 — PbSeO₃, 2 — PbSe.

пик не соединяется с широким пиком в низкоэнергетической области. Следовательно, окислена не вся пленка халькогенита свинца, а только ее приповерхностная часть.

О значительной концентрации кислорода в поверхностном слое исследуемой пленки свидетельствуют также отсутствие ясно видимых плоских ступенек свинца и селена и плавный переход от свинца к селену в спектре рассеянных дейтронов на рис. 2, а.

Протоны с энергией $E_p \approx 3.0$ МэВ (рис. 1) образовались в ядерной реакции дейтронов с имеющимся в пленке углеродом. Присутствие углерода в пленке может быть связано с загрязнением образца продуктами разложения масла в процессе эксперимента.

Концентрационные профили элементов в пленке были рассчитаны с помощью программы DVBS (Дубна), предназначенной для анализа спектров упруго рассеянных ионов [4]. Образец разбивается на тонкие слои толщиной ~ 50 нм, в каждом задаются концентрации элементов, затем создается модельный спектр, сравниваемый с экспериментальными данными. При подгонке спектров

в слоях изменялось только общее содержание селена и свинца по отношению к концентрации кислорода, полученной из данных по ядерной реакции (рис. 2, б), причем атомные концентрации свинца и селена принимались одинаковыми по всей глубине пленки. Сечение рассеяния дейтронов с энергией $E_d = 0.9$ МэВ на свинце и селене составляет $\sigma_S = 14.7 \cdot 10^{-24}$ см² и $\sigma_S = 2.53 \cdot 10^{-24}$ см² соответственно, сечение ядерной реакции $^{16}\text{O}(d, \alpha)^{14}\text{N}$ с кислородом $\sigma_R = 5.0 \cdot 10^{-27}$ см² [2].

На рис. 2, а представлены рассчитанные таким образом модельные спектры: вклады от рассеяния на свинце (пунктирная линия) и селене (штриховая линия), а также их сумма (сплошная линия). Получается довольно хорошее согласие модельного спектра с экспериментальными данными (точки). Говорить о присутствии кислорода в более глубоких слоях пленки PbSe из полученных данных пока затруднительно из-за значительной концентрации кислорода в подложке и недостаточной толщины самой пленки.

На рис. 3 представлены концентрационные профили элементов в пленке. Пленка халькогенидов свинца толщиной ~ 0.52 мкм окислена до глубины ~ 0.25 мкм, причем наибольшая степень окисления наблюдается на поверхности, где получается элементный состав, соответствующий формуле PbSeO₃. Эти данные согласуются с результатами рентгенофазового анализа (рис. 4) [5].

Полученному диффузионному профилю кислорода (рис. 3) может быть дана следующая интерпретация. Плавное уменьшение концентрации кислорода в глубь пленки может быть объяснено преобладанием диффузии по межзеренным границам в соответствии с моделью Харрисона [6]. При этом сплошной оксид присутствует только в приповерхностном слое, а по мере удаления от поверхности сосредоточивается на границах зерен. Максимальная глубина проникновения атомов кислорода может быть найдена экстраполяцией концентрационного профиля и в приведенном примере составляет ~ 300 нм.

Таким образом, примененные ядерно-физические методы обеспечивают возможность проведения исследований особенностей диффузионных процессов при различных временах и температурах отжига и получения соотношения коэффициентов диффузии по межзеренным границам и объему пленки.

Авторы выражают благодарность Н.В. Голубченко за помощь в подготовке образцов, В.А. Смолину и Ю.Г. Лукьянову за помощь при исследовании образцов на ускорителе.

Работа поддержана грантом РФФИ № 04-02-17134-а.

Список литературы

[1] G. Gavrilov, A. Krivchitch, V. Lebedev. Nucl. Instrum. Meth., A **515**, 108 (2003).
 [2] А.Н. Дюмин, В.К. Еремин, С.Г. Конников, В.М. Лебедев, Ю.Г. Лукьянов. ЖТФ, **63** (9), 166 (1993).

- [3] В.М. Лебедев, Ю.Г. Лукьянов, В.А. Смолин. В сб.: *Тр. XIII Межд. конф. по электростатическим ускорителям*, Обнинск, Россия, 25–28 мая, 1999 (Обнинск, 2001) с.60.
- [4] D.M. Shirokov, V. Bonas. *Nucl. Instrum. Meth.*, В **84**, 497 (1993).
- [5] Н.В. Голубченко, В.А. Мошников, А.Н. Риппинен, Д.Б. Чеснокова. В сб.: *Высокие технологии России*, Москва, май 2003 г. (М., 2003) с. 115.
- [6] L.G. Harrison. *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1191 (1961).

Редактор Л.В. Беляков

Definition of concentration depth profiles in lead selenide polycrystalline layers by methods of the nuclear microanalysis

A.E. Gamarts, V.M. Lebedev, V.A. Moshnikov, D.B. Chesnokova*

St. Petersburg Electrotechnical University „LETI“
197376 St. Petersburg, Russia

* St. Petersburg Nuclear Physics Institute,
Russian Academy of Sciences,
188300 Gatchina, Russia

Abstract Using Rutherford backward scattering spectrometry and nuclear reaction analysis, the concentration depth profiles of elements in the lead selenide PbSe film have been investigated. Interpretation of experimental results is given within the framework of a diffusion theory that considers migration along grain boundaries.