

Nizkoenergijski pospeševalnik pri analizah materialov

Low-energy Accelerator for Material Analysis

Budnar M.¹, A. Cvelbar, P. Panjan, P. Pelicon, Ž. Šmit, B. Zorko,
Instit ut Jožef Stefan, Ljubljana

Pospeševalnik za pospeševanje ionov do nekaj MeV je prikladno orodje pri modifikacijah in analizah materialov. V prispevku so opisane nekatere jedrske spektroskopske metode, ki temeljijo na uporabi takega nizkoenergijskega pospeševalnika. Metode kot so protonsko vzbuena emisija rentgenskih žarkov (PIXE), metoda povratno sipanih projektilov (RBS), analiza elastično odrinjenih tarčnih atomov (ERDA) ter analiza produktov jedrskih reakcij (NRA), so uspešne pri določanju elementne sestave materialov in pri določanju globinskih porazdelitev elementov. Zaradi majhnega dosega ionov v snovi so še posebej primerne pri analizah površin. So neporušne in večelementne ter omogočajo določevanje praktično vseh elementov periodnega sistema, mnogih z občutljivostjo pod ppm.

Ključne besede: nizkoenergijski pospeševalnik, jedrske spektroskopske metode, analiza materialov

Accelerator for accelerating ions up to few MeV is a convenient tool for modification and analysis of materials. In the contribution some methods based on such low-energy accelerator are described. The methods as Proton Induced X-ray Emission (PIXE), Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS), Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA) and Nuclear Reaction Analysis (NRA) are successful in elemental composition determination or for depth profiling. Due to small depth range of ions in matter the methods are especially useful for analysis of surfaces. The techniques are nondestructive and multielemental and enable determination of nearly all elements of the periodic system, some of them with sensitivities below ppm.

Key words: low-energy accelerator, nuclear spectroscopic methods, material analysis

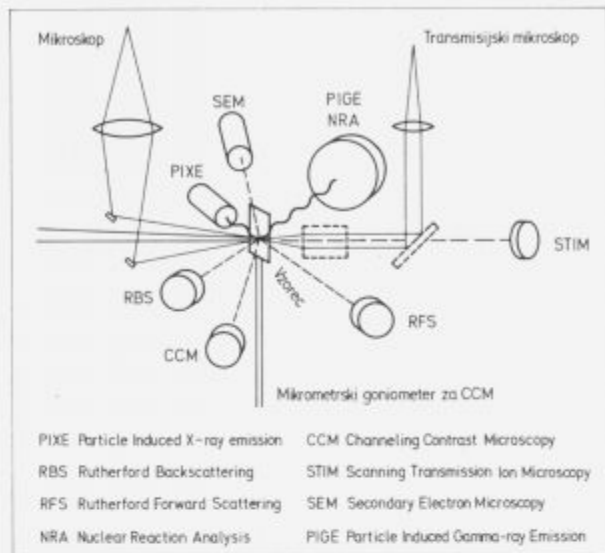
1. Uvod

Jedrske spektroskopske metode izhajajo iz sodelovanja pospešenih ionov s snovjo. Pri tem se vzbudijo različna sevanja, ki odražajo lastnosti snovi¹. To je še posebej pomembno pri analizah različnih materialov, kjer podatki o vsebnosti posameznih sestavin, nekaterih tudi s koncentracijami pod ppm, igrajo bistveno vlogo. V drugih primerih so odločilne globinske porazdelitve elementov, še posebej kadar naletimo na večplastne strukture. Pogosto pa je potrebno poznati mikrostrukturo materiala, kjer uporaba ionskega mikrocurka omogoča preiskave na dimenzijah manjših od μm . Izkaže se, da so v omenjenih primerih jedrske spektroskopske metode zelo uspešne in da pogosto dopolnjujejo konvencionalne pristope kot so presečna elektronska mikroskopija (XTEM), Augerjeva elektronska spektroskopija (AES) in druge. Mnogi laboratoriji za analize in modifikacije materialov so zato danes opremljeni z nizkoenergijskimi pospeševalniki, ki so bili do sedaj le orodje za raziskave v jedrski in atomski fiziki².

2. Jedrske spektroskopske metode

Nabitni delci pri prodiranju v vzorec sodelujejo s snovjo tako, da se sipajo na atomih snovi, jih odrivajo, predvsem pa izbijajo elektrone ali pa jih dvigajo v vzbuena stanja. Posledica so razna sevanja od svetlobe do rentgenskih žarkov. Izsevane žarkovje uporabimo za raziskave sestave in oblike snovi, ki jo želimo analizirati (**slika 1**). Pri metodi protonskega vzbujanja rentgenskih žarkov (PIXE) merimo rentgenske žarke, karakteristične za atome, ki sestavljajo snov. Analiza omogoča, da merimo koncentracije elementov z občutljivostjo pod 1 ppm. Seveda lahko določamo koncentracije še s precej večjo občutljivostjo, če vzorec pred meritvijo prekoncentriramo. Metoda PIXE omogoča hkratno meritev vrste kemijskih elementov od ogljika do urana. Pri meritvi se vzorec ne poškoduje, poleg tega pa jo lahko opravimo že v nekaj minutah. Prednost metode PIXE je tudi v tem, da omogoča analize majhnih količin snovi (celo do nekaj μg). Z razvojem protonske mikroprobe, ki omogoča elementne analize na dimenzijah manjših od $1\ \mu\text{m}^2$, pa je ta metoda dobila dodatne prednosti. Varianta metode PIXE, kjer rentgenske žarke spektrometriramo še s posebej veliko ločljivostjo, omogoča, da določamo elementno sestavo kompleksnih

¹ dr. Miloš BUDNAR, dipl. inž. fiz.,
Instit ut Jožef Stefan
Jamova 39, 61111 Ljubljana



Slika 1: Pospešeni ioni iz nizkoenergijskega pospeševalnika omogočajo vrsto jedrskih spektroskopij za preiskave materialov
 Figure 1: Accelerated ions from low-energy accelerator enable several nuclear spectroscopies for material studies

vzorcev in celo kemijska stanja elementov, ki tak vzorec sestavljajo.

Pogosto nas ne zanima samo elementna sestava, temveč tudi globinska porazdelitev elementov. Določamo jo z opazovanjem spektrov, ki pripadajo prožno sipanim projektilom na atomih vzorca. Če prožno sipanje merimo v smeri nazaj glede na vpadno smer, govorimo o metodi povratnega sipanja projektilov (RBS). Možna je tudi meritev v smeri naprej, ki tvori metodo naprej sipanih projektilov (RFS). Če detektiramo tudi iz vzorca odrinjene ione, imamo opravka s spektrometrijo prožno odrinjenih ionov (ERDA). Vse te metode so sicer manj občutljive kot PIXE (do 100 ppm), a kljub temu omogočajo, da z njimi določimo globinsko porazdelitev praktično vseh elementov periodnega sistema, vključno z vodikom. Bolj kot občutljivost je tu odločilen podatek, da globinske porazdelitve določamo z ločljivostjo okrog 10 nm v globino do nekaj 10 μm. To pomeni, da so omenjene metode zelo uporabne pri analizah površin.

Zanimiva modifikacija metode RBS temelji na usmerjanju projektilov v kanale med kristalnimi ravninami, to je kanalska kontrastna mikroskopija (CCM). Z njo je mogoče raziskovati nepravilnosti v kristalni strukturi materialov. Za elektronsko industrijo pa sta uporabni tudi mikroskopija transmitiranih ionov (STIM), pri kateri merimo ione, ki so prešli vzorec ter mikroskopija sekundarnih elektronov (SEM), kjer merimo izbite elektrone. Pri naštetih treh metodah seveda potrebujemo ionski mikročurek.

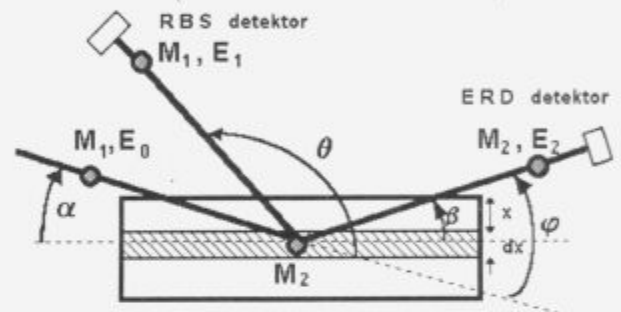
Sestavo snovi in plasti lahko določamo tudi z jedrskimi reakcijami. Merimo njihove razpadne produkte (NRA) ali pa izsevane žarke gama (PIGE). Ti dve metodi sta še posebej selektivni za določene lahke elemente, ki jih zato lahko merimo z veliko občutljivostjo.

Vsem omenjenim metodam je skupno, da slonijo na uporabi nizkoenergijskega pospeševalnika. Prednost je tudi v tem, da s pospešenimi ioni lahko opravimo več vrst meritev istočasno, saj detektorje namestimo na različnih legah okrog merjenega vzorca. Običajno je vzorec v posebni vakuumski merilni komori, saj v pospeševalniku projektili lahko potujejo le v vakuumu. Z določenimi prilagoditvami je možno curek projektilov speljati tudi iz pospeševalnika. Z njim analiziramo večje predmete, ki jih ne želimo poškodovati.

3. Poskusne meritve

Metodo RBS smo preizkusili na večplastnih vzorcih, ki se uporabljajo kot standardi pri študijah trdih prevlek¹. Kot projektele smo uporabljali He⁺ ione z energijo 1.3 MeV in tokovi nekaj nA iz Van de Graaffovega pospeševalnika. Projektili so se sipali na večplastnih vzorcih v vakuumski merilni komori (slika 2). Sipane projektele smo detektirali s polvodniškim števcem pod kotom 140° glede na vpadno smer. Kinematski faktor za prožni trk med projektilom in tarčnim jedrom (enačba 1) omogoča, da ločimo prispevke, ki pripadajo posameznim elementom v vzorcu.

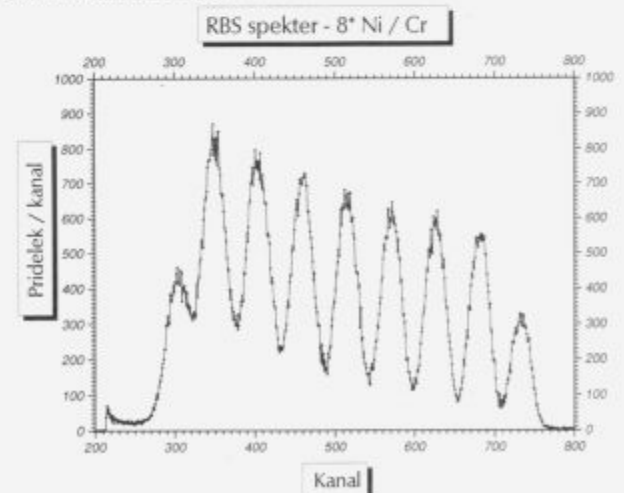
$$K_{RBS} = \left(\frac{\sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right)^2 \quad (1)$$



Slika 2: Geometrijska razporeditev pri meritvah z metodama RBS in ERDA
 Figure 2: Geometrical set-up at RBS and ERDA methods

Slika 3 prikazuje spekter sipanih projektilov na Ni/Cr vzorcu, sestavljenem iz osmih izmeničnih plasti Ni in Cr z debelinama po 30 nm. Ilustrativna je globinska ločljivost metode, ki je znašala okrog 10 nm. Ta je omogočala dobro reprodukcijo večplastne strukture in celo študij sprememb profilov s temperaturo. Izkazalo se je, da so rezultati z metodo RBS primerljivi s tistimi, ki jih nudi AES. Kljub vsemu pa je za popolnejšo analizo priporočljiva analiza z obema metodama hkrati, ker nudi komplementarne informacije.

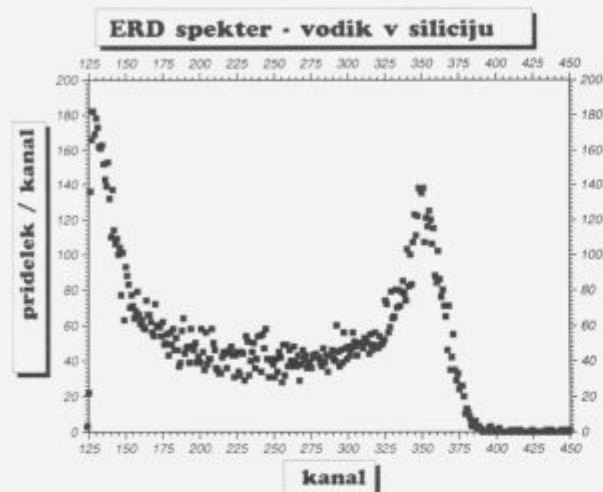
Lahkih elementov, kot je vodik, z metodo RBS ne moremo detektirati. Poleg analize s pomočjo jedrskih reakcij, ki pa zahteva težke projektele, je možna tudi spektrometrija prožno odrinjenih ionov (ERDA). Pri tej smo zopet uporabljali He⁺ projektele, tokrat z energijo 1.5 MeV. V vakuumski merilni komori



Slika 3: RBS spekter večplastne strukture Ni/Cr vzorca
 Figure 3: RBS spectrum of multi-layer Ni/Cr sample

smo s polvodniškim števcem detektirali iz vzorca odrinjene protone (slika 2). Kinematika prožnega trka (enačba 2) omogoča, da ločimo odrinjene protone od sipanih He projektilov. Pri meritvah smo delali v odbojni geometriji pri vpadnem kotu $\alpha=10^\circ$ in odbojnem kotu $\beta=10^\circ$ ($\varphi=20^\circ$) glede na površino tarče.

$$K_{ERDA} = \frac{4M_1M_2 \cos^2 \varphi}{(M_1 + M_2)^2} \quad (2)$$



Slika 4: Spekter odrinjenih protonov izmerjen z metodo ERDA na amorfne Si, obdelanem v vodikovi plazmi

Figure 4: Recoiled proton spectrum measured by ERDA method on amorphous Si treated in hydrogen plasma

Meritve vsebnosti vodika smo opravili na vzorcih z znano stehiometrijo. Izmerjene koncentracije v plastiki in kaptonu se z znanimi utežnimi razmerji ujemajo na $\pm 10\%$. Tako umerjeno metodo smo uporabili za določitev koncentracije vodika v amorfne Si, obdelanem z vodikovo plazmo. Na sliki 4 je prikazan spekter odrinjenih protonov iz Si vzorca. Vrh pripada vodikovi, ki je bil adsorbiran na Si površini in ustreza $35(1 \pm 0.1)\%$ vodikovi povprečni atomski koncentraciji v 30 nm debeli plasti. Pod površino se vodikova povprečna atomska koncentracija ustali pri $12(1 \pm 0.1)\%$.

4. Zaključek

Pri izbranih primerih smo nakazali nekatere možnosti, ki jih nudijo jedrske spektroskopske metode pri analizi materialov. Metode, ki temeljijo na prožnih trkih projektilov in tarčnih jeter so uporabne predvsem za določanje globinske porazdelitve elementov. Tiste, pri katerih se vzbudijo različna sevanja, pa služijo za določanje elementne sestave vzorcev. Z uporabo ionskega mikrocurka je možno tudi mikroskopiranje vzorca.

5. Literatura

- ¹ V. Valkovič and G. Moschini: Application of Charged-Particle Beams in Science and Technology, *Rivista del Nuovo Cimento*, 15, 1992, 3, 1-73
- ² V. Valkovič and W. Zyszkowski: Accelerators in Science and Industry - Focus on the Middle East & Europe, *IAEA Bulletin*, 36, 1994, 1, 24-29
- ³ P. Panjan, Ž. Šmit, A. Cvelbar, A. Batagelj, M. Budnar, P. Pelicon, B. Navinšek, G. Dražič, M. Remškar, A. Zalar in B. Praček, Spektroskopija tankih plasti z Rutherfordovim povratnim sipanjem (RBS), *Vakuumist*, 13, 1993, 3, 7-11