

# NIZKOENERGIJSKI POSPEŠEVALNIK ZA ANALIZO MATERIALOV

M. Budnar, A. Cvelbar, P. Panjan, P. Pelicon, Ž. Šmit in B. Zorko,  
 Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 61111 Ljubljana

## Low-energy Accelerator for Material Analysis

### ABSTRACT

Accelerator for 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.

### POVZETEK

Pospeševalnik 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 vzbujena emisija rentgenskih žarkov (PIXE), metoda povratno sipanih projektilov (RBS), analiza elastično odrinjenih atomov tarče (ERDA) ter analiza produktov jedrskih reakcij (NRA), so uspešne pri določanju elementne sestave materialov in 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.

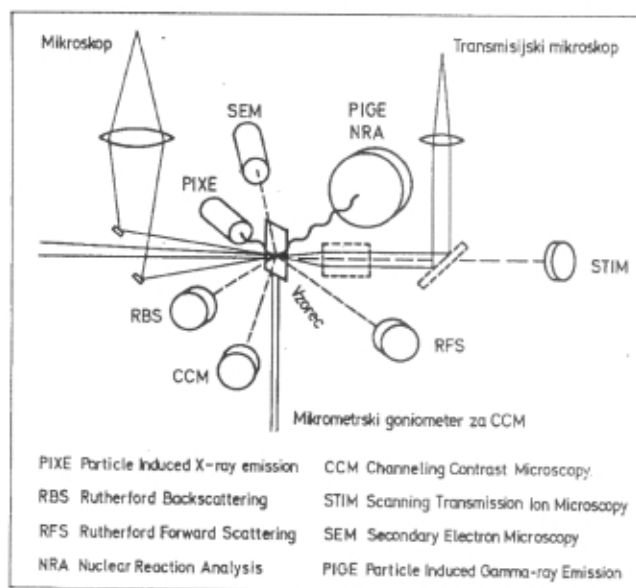
### 1 Uvod

Jedrske spektroskopske metode izhajajo iz sodelovanja pospešenih ionov s snovjo. Pri tem se vzbudijo različna sevanja, ki odražajo lastnosti snovi /1/. 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 imamo opravka z večplastnimi strukturami. Pogosto pa je potrebno poznati mikrostrukturo materiala, kjer uporaba ionskega mikrocurka omogoča preiskave na površinah, manjših od  $\mu\text{m}^2$ . Izkaže se, da so v omenjenih primerih jedrske spektroskopske metode zelo uspešne in da pogosto dopolnjujejo konvencionalne metode, kot so presevna elektronska mikroskopija (XTEM), Augerjeva elektronska spektroskopija (AES) in druge. Mnogi laboratoriji za analize in modifikacije materialov so zato opremljeni z nizkoenergijskimi pospeševalniki, ki so bili do nedavna le orodje za raziskave v jedrski in atomski fiziki /2/.

### 2 Jedrske spektroskopske metode

Nabiti delci pri prodiranju v vzorec sodelujejo s snovjo tako, da se sipajo na njenih atomih, jih odrivajo, predvsem pa izbijajo elektrone ali pa jih

dvigajo v vzbujena 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 s še 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 analizo majhnih količin snovi (celo do nekaj  $\mu\text{g}$ ). Z razvojem protonske mikroprobe, ki omogoča elementne analize na površinah manjših od  $1 \mu\text{m}^2$ , pa je ta metoda dobila dodatne prednosti. Varianta metode PIXE, kjer rentgenske žarke spektrometrimo s še posebej veliko ločljivostjo, omogoča, da določamo elementno sestavo kompleksnih vzorcev in celo kemijska stanja elementov, ki tak vzorec sestavljajo.



Slika 1. Pospešeni ioni iz nizkoenergijskega pospeševalnika omogočajo vrsto jedrskih spektroskopijskih preiskav materialov

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 zaznamo 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 določamo 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 do globine nekaj 10  $\mu\text{m}$ . To pomeni, da so omenjene metode zelo uporabne pri analizah površin.

Zanimiva izpeljanka 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 štejemo ione, ki so prešli vzorec, ter mikroskopija sekundarnih elektronov (SEM), kjer merimo tok izbitih elektronov. Pri naštetih treh metodah seveda potrebujemo ionski mikročurek.

Sestavo snovi in plasti lahko določamo tudi z jedrskimi reakcijami. Ugotavljamo 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.

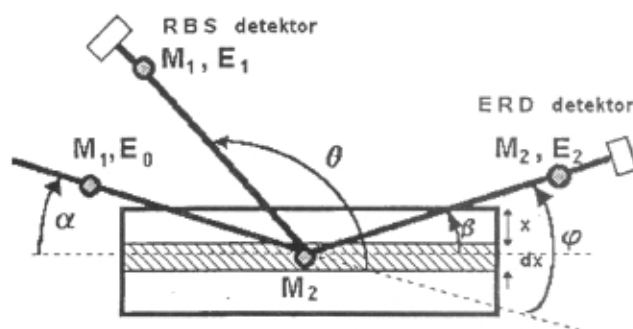
Za vse omenjene metode je skupno, da uporabljajo nizkoenergijski pospeševalnik. Prednost je še v tem, da s pospešenimi ioni lahko opravimo več vrst meritev istočasno, saj detektorje namestimo na različnih legah okrog merjenega vzorca. Navadno je vzorec v posebni vakuumski merilni komori, saj v pospeševalniku 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 /3/. Kot projektili smo uporabljali ione  $\text{He}^+$  z energijo 1,3 MeV in tokove nekaj nA iz Van de Graaffovega pospeševalnika. Projektili so se sipali na večplastnih vzorcih v vakuumski merilni komori (slika 2). Sipane projektili smo detektirali s polprevodniškim števcem pod kotom  $140^\circ$  glede na vpadno smer. Kinematski faktor za prožni trk med projektilom in jedrom tarče (enačba 1) omogoča, da ločimo prispevke, ki pripadajo posameznim elementom v vzorcu.

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

Slika 3 prikazuje spekter sipanih projektilov na Ni/Cr vzorcu, sestavljenem iz osmih izmeničnih plasti Ni in Cr, pri čemer je bila debelina vsake posamezne plasti 30 nm. Ilustrativna je globinska ločljivost metode, ki je okrog 10 nm. Ta je omogočala dobro reprodukcijo večplastne strukture in celo študij sprememb profila v odvisnosti od temperature.



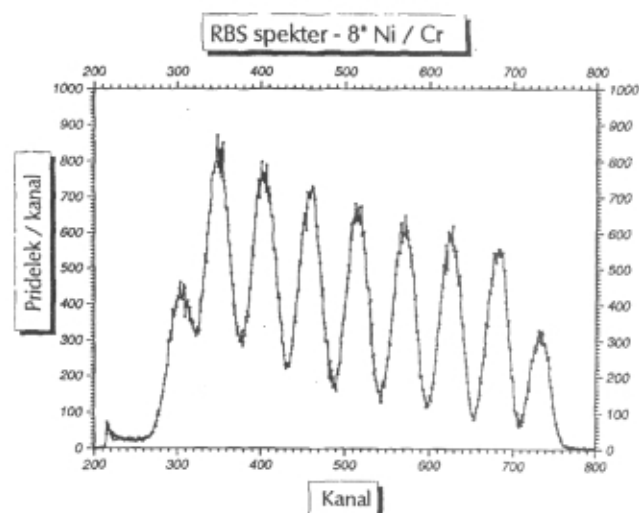
Slika 2. Geometrijska razporeditev pri meritvah z metodama RBS in ERDA

Izkazalo se je, da so rezultati z metodo RBS primerljivi s tistimi, ki jih daje AES. Kljub vsemu pa je za popolnejšo analizo priporočljiva uporaba obeh metod hkrati, ker daje komplementarne informacije.

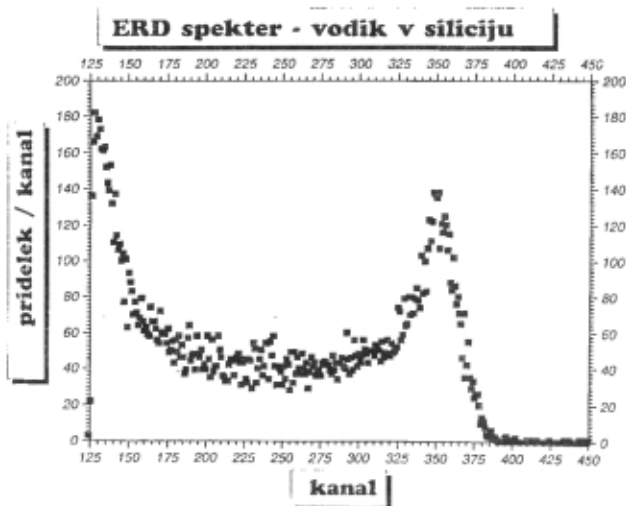
Lahkih elementov, kot je vodik, z metodo RBS ne moremo zaznati. Poleg analize z jedrskimi reakcijami, ki pa zahteva težke projekte, je možna tudi spektrometrija prožno odrinjenih ionov (ERDA). Pri tej smo zopet uporabljali  $\text{He}^+$  projektili, tokrat z energijo 1,5 MeV. V vakuumski merilni komori smo s polprevodniškim števcem zaznali 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.

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

Meritve vsebnosti vodika smo opravili na vzorcih z znano stehiometrijo. Izmerjene koncentracije v pla-



Slika 3. RBS spekter večplastne strukture Ni/Cr vzorca



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

stiki in kaptonu se z znanimi masnimi razmerji ujemajo na  $\pm 10\%$ . Tako umerjeno metodo smo uporabili za določitev koncentracije vodika v amorf-

nem Si, obdelanem z vodikovo plazmo. Na sliki 4 je prikazan spekter odrinjenih protonov iz Si vzorca. Vrh pripada vodik, ki je bil adsorbiran na površini Si in je ustrezal 1,6% vodikove povprečne masne koncentracije v 40 nm debeli plasti.

#### 4 Sklep

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

#### 5 Literatura

/1/ V. Valković and G. Moschini: Application of Charged-Particle Beams in Science and Technology, Rivista del Nuovo Cimento, Vol. 15, No. 3, 1-73 (1992)  
 /2/ V. Valković and W. Zyszkowski: Accelerators in Science and Industry - Focus on the Middle East&Europe, IAEA Bulletin, Vol. 36, No. 1, 24-29 (1994)  
 /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, 13/3, 7-11 (1993)

### Prva ponovitev "delavnice" Vakuumska tehnika za srednješolske predavatelje

Zamiselj, da naše društvo organizira poleg obstoječih tečajev iz vakuumske tehnike, še "delavnico" za srednješolske predavatelje, ki bi širili znanja s tega področja med mladimi v srednjih šolah, je bila prvič realizirana lani jeseni. Pripravili smo tudi knjigo "Vakuumska tehnika za srednješolske predavatelje", ki vsebuje snov teoretičnega dela "delavnice". Sluhatelji dobijo na "delavnici" še priložo Eksperimentalne vaje, kjer so podrobno opisane vaje, ki jih obdelamo na "delavnici".

Letos je Izobraževalni center Zavoda za šolstvo in šport Republike Slovenije aprila razpisal natečaj za izvajalce stalnega strokovnega izpopolnjevanja pedagoških delavcev. Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije je uspešno konkuriralo z "delavnico" Vakuumska tehnika za srednješolske predavatelje, ki je uvrščena v Katalogu stalnega strokovnega izpopolnjevanja pedagoških delavcev v Republiki Sloveniji za 1994/95 pod številko 241. Na osnovi udeležbe in pripravljenih seminarских nalog pridobe srednješolski predavatelji (eno) točko za dopolnilno izobraževanje.

Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije je v sodelovanju z Inštitutom za elektroniko in vakuumsko tehniko uspešno izvedlo prvo ponovitev lanske "delavnice" v času od 15. do 17. septembra letos. Udeležencev, srednješolskih predavateljev - profesor-

jev in inženirjev, je bilo 10 in vsi so bili zelo zadovoljni s potekom "delavnice", po njihovih izjavah sodeč, so bili prijetno presenečeni z vsebino in izvedbo. Anketa ob koncu je pokazala, da so bili sluhatelji zelo zadovoljni in da so ugotovili, da bodo mogli vključiti tako del osnov kot nekatere eksperimente v pouk. Kljub objavi v Katalogu, direktnemu pisnemu obveščanju preko 60 šol in ponovitvi lanske uspešne izvedbe, je bil osnovni vir informacije o "delavnici" ustni med kolegi.

"Delavnica" je bila od četrta do sobote, vključevala je poleg teoretičnih predavanj in eksperimentalnih vaj v laboratoriju še ogled nekaterih laboratorijev Inštituta za elektroniko in vakuumsko tehniko in Inštituta "Jožef Stefan". Udeleženci so izrazili željo, da bi povečali čas, predviden za eksperimentalne vaje in da bi jim društvo pomagalo pri nabavi opreme oz. omogočilo ogled z dijaki. Ponovitev "delavnice" nam je potrdilo, da smo pravilno zastavili popularizacijo našega interdisciplinarnega področja že v srednji šoli.

Vse aktivnosti so potekale organizirano in brez zastojev, za kar se iskreno zahvaljujem kolegom, ki so pri tem sodelovali.

**Vodja projekta:**  
**dr. Bojan Jenko**