

ОСОБЕННОСТИ И ВОЗМОЖНОСТИ ИОННО-ПУЧКОВОГО АНАЛИЗА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ МАТЕРИАЛОВ

ION BEAM ANALYSIS POSSIBILITIES AND PECULIARITIES AT THE MATERIAL DIAGNOSTICS IN CONDENSED STATE

Е.В.Егоров^{1,2,3}, В.К.Егоров¹, (ORCID: 0000-0001-6697-560X), Е.Л.Корневский⁴,
egorov@iptm.ru

E.V.Egorov, V.K.Egorov, E.L.Korenevski,

¹Институт проблем технологии микроэлектроники Российской академии наук,
г.Черноголовка

²Институт радиотехники и электроники, г.Москва

³Финансовый университет при правительстве РФ, г.Москва

⁴Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», г.Москва

В работе кратко охарактеризованы методы ионно-пучковой диагностики материалов и сформулированы наиболее эффективные направления их применения. Проиллюстрированы экспериментальные возможности методов, в том числе и для элементного анализа жидких материальных сред. Обозначены границы применимости ионно-пучковых аналитических процедур.

Ключевые слова: ионно-пучковая диагностика, анализ жидких материальных сред

A short description of the material ion beam analytical diagnostics and points more effective directions of its application is given. Methods experimental possibilities are described in details. It is shown that the methods are valid for liquid medium element diagnostics. The applicability boundaries of ion beam analytical procedures are shown.

Keywords: ion beam analytical diagnostics, liquid medium element diagnostics.

Методы ионно-пучковой диагностики материалов основаны на использовании особенностей взаимодействия ионных потоков высоких энергий с электронными и ядерными подсистемами составляющих их атомов. Упругое взаимодействие с ядрами атомов позволило разработать экспериментальные диагностические методы спектроскопии ядер отдачи (СЯО) [1,2] и резерфордовского обратного рассеяния (РОР) [3,4]. Спектрометрия неупругого рассеяния ионов ядрами послужило основой для создания диагностического метода ядерных реакций (МЯР) [5,6]. Взаимодействие ионных потоков с электронной подсистемой материальных сред, имеющее неупругий характер, является базой для развития метода протон-индуцированной рентгеновской эмиссии (ПИРЭ) [7,8] и метода оптической ионно-люминисценции (ОИЛ) [9,10]. Для тестирования монокристаллов и эпитаксиальных структур удалось разработать метод каналирования ионов, применимый в рамках всех перечисленных выше диагностических методов. Все ионно-пучковые методы не деструктивны [11,12]. Поскольку ионные пучки высоких энергий активно поглощаются и рассеиваются в воздухе, для реализации методов ионно-пучковой диагностики материалов необходимо использование вакуумных камер с остаточным давлением не хуже 10^{-5} торр (10^{-3} Па) [13]. На рисунке 1 в качестве примера представлена схема универсальной вакуумной камеры ионно-пучкового комплекса Сокол-3, предназначенной для диагностики материалов с помощью ионных пучков He^+ и H^+ с энергией 0.5-2.0 мегаэлектронвольта. Камера снабжена цифровым гониометром, обеспечивающим угловое и линейное сканирование, двух детекторной

системой регистрации рассеянных ионов и продуктов ядерных реакций, регистратором выхода рентгеновского характеристического излучения и устройством записи спектров гамма излучения. В качестве генератора ионных пучков на установке Сокол-3 используется ускоритель Ван де Грааффа ЭСУ-2 [14].

Наиболее универсальным методом ионно-пучковой диагностики материалов является резерфордовское обратное рассеяние ионов. Его основное предназначение – определение элементного концентрационного профиля по толщине изучаемого объекта со стандартным разрешением по глубине 10 нм. Метод всеэлементен за исключением прямой диагностики наличия атомов водорода и гелия. РОР спектрометрия характеризуется невысокой чувствительностью с пределами обнаружения примесей на уровне 0.1% ат. Однако этот недостаток легко компенсируется параллельным применением метода ПИРЭ, демонстрирующим пределы обнаружения на уровне 10^{-6} % ат. [7]. Важнейшей характеристикой РОР спектрометрии материалов является факт абсолютности получаемых аналитических данных. Это единственный инструментальный, за исключением взвешивания, метод тестирования элементного состава веществ не требующий использования эталонов и стандартов. Фактором количественной нормировки полученных экспериментальных данных является фиксация полного количества ионов, рассеянных за измерительный сеанс, число которых регистрируется интегратором тока, подключенного к изолированному от корпуса камеры образцедержателю. Аналогичной характеристикой обладает и метод спектрометрии ядер отдачи (СЯО), однако в рамках его применения оказывается в некоторых случаях целесообразным применение эталонов, протестированных взвешиванием.

Использование РОР спектрометрии представляется особенно удобным, когда атомные номера атомов, составляющих поверхностные слои изучаемого объекта, оказываются существенно большими по сравнению с атомными номерами атомов, составляющих подложку, т.е. удобно работать с «тяжелыми» атомами в поверхностных покрытиях при «легких» подложках. Пример таких измерений приведен на рисунке 2а. На нем представлен спектр РОР ионов He^+ , зарегистрированной для мишени $\text{SrTiO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ с толщиной пленки STO 23 нм и кремний-оксидного слоя толщиной 250 нм. Теоретическая аппроксимация спектра, выполненная с использованием программы RUMPP, являющейся модифицированной формой программы RUMP [15], не представляла сложностей. Совсем другая ситуация имеет место при необходимости количественного тестирования образцов с подложкой или матрицей, формируемой «тяжелыми» элементами, т.е. имеющими большой атомный вес и, соответственно, большое сечение рассеяния ионов ядрами этих элементов. Пример таких измерений показан на рисунке 2б. Если для количественного анализа мишени, спектр РОР которой представлен на рисунке 2а, было вполне достаточно провести интерпретационную аппроксимацию одного представленного спектра, то для получения аналогичных данных пришлось задействовать данные, полученные с использованием результатов рассеяния как ионов He^+ , так и ионов водорода. Следует заметить, что работы с подобными объектами весьма затруднены, но в следствии их высокой актуальности активно выполняются [16].

Интересными и много обещающими возможностями ионно-пучковая диагностика характеризуется в области элементного анализа жидких сред на основе РОР тестирования их сухих остатков на полированных Ве подложках. Выбор подложечного материала для выполнения подобных измерений диктуется максимальным снижением атомного номера материала подложки. На рисунке 3 представлен пример подобных измерений, выполненных для пленки тяжелой нефти, нанесенной на Ве подложку. Спектр РОР дает представление о макро составе нефти в соответствие с формулой $\text{H}_{0.1}\text{C}_{0.87}\text{S}_{0.028}\text{N}_{0.002}$ (Данные по водороду удалось зарегистрировать методом СЯО). Результаты, одновременно полученные методом ПИРЭ, позволили охарактеризовать содержание ряда примесных элементов по их соотношению к присутствию в образце нефти атомов серы. Результаты выполненной аппроксимации представлены в таблице 1. Интересным в

полученных данных является то, что фракция тяжелой нефти содержит атомы ванадия и лантана, причем содержание V вполне допускает его промышленное выделение путем экстракции. ПИРЭ аналитическое дополнение диагностики сухих остатков жидкостей к их РОР тестированию, вследствие своей крайне высокой эффективности, может оказаться полезным для анализа пищевых продуктов, объектов экологии и медицины. Хотя при этом необходимо иметь ввиду низкую распространенность ионно-аналитических комплексов в России и относительно высокую стоимость подобных измерений.

Таблица 1.

Относительное содержание атомов примесей во фракции тяжелой нефти относительно содержания в ней атомов серы.

S	Na	Cl	Ca	V	Fe	Ni	La
1	0.005	0.005	0.005	0.015	0.001	0.005	0.0005

Важной особенностью применения ионно-пучковых методов исследования материалов является возможность их использования для изучения кинетических изменений, возникающих в результате каких-то внешних воздействий, например, их термической обработки. На рисунке 4 представлены данные, полученные для биметаллических пленок на ситалле, демонстрирующие изменения спектров РОР ионов He^+ для этих образцов, возникшие в результате различающейся процедуры их термообработки. Спектры РОР, показанные на рисунках 4а и 4б отражают явление взаимной диффузии атомов Cu и Au в биметаллических поликристаллических планарных пленочных микроструктурах Au/Cu/ситалл в условиях относительно низкотемпературного продолжительного воздействия (рис. 4а) и кратковременного нагрева до относительно высокой температуры (рис. 4б). На рисунке приведены экспериментальные и теоретические спектры РОР, зарегистрированные до и после температурного воздействия. В первом случае изучалась пленочная структура с исходной толщиной пленок Au – 44 нм, Cu – 190 нм, во-втором – Au – 85 нм, Cu – 803 нм.

Изменение очертания спектров, представленных на рисунке 4а, показывает, что термообработка привела к взаимному монотонному проникновению атомов Cu в пленку золота и атомов Au в пленку меди. При этом в пленке золота сформировалось интерметаллическое соединение $AuCu_3$ в то время как в пленке меди возник градиентный профиль распределения атомов Au по глубине. Полученные данные могут быть интерпретированы как проявление объемной диффузии атомов, причем диффузионная активность атомов меди в золоте оказывается существенно более высокой в сравнении с диффузионной активностью атомов Au в меди. Кратковременный нагрев до относительно высокой температуры, результаты которого показаны на рисунке 4б, позволяет зарегистрировать качественно иной тип изменения спектров РОР ионов гелия. В этом случае наблюдается уширение обоих границ пика рассеяния ионов на ядрах атомов золота и переднего фронта области рассеяния ионов на ядрах меди. Кроме того, на спектре появился небольшой пик рассеяния, связанный с появлением атомов меди на внешней поверхности биметаллической структуры. Аппроксимация спектра, зарегистрированного после термообработки, показала, что на поверхности пленки золота сформировался поверхностный слой интерметаллида $CuAu$ толщиной 11 нанометров. При этом атомы меди в объеме пленки золота отсутствовали. Аппроксимация спектра в области внутреннего интерфейса пленки Au и внешнего интерфейса пленки Cu показала, что наблюдаемое уширение связано с образованием интерметаллической прослойки $AuCu_3$ толщиной около 20 нм. Полученные результаты показывают, что, в отличие от данных, приведенных на рисунке 4а, при кратковременном нагреве до относительно высоких температур в данной биметаллической структуре наблюдается зернограничная диффузия, причем, как и в первом случае, скорость зернограничной диффузии атомов Cu в золоте выше чем атомов Au в меди. Следует признать, что этот результат является вполне ожидаемым, поскольку размеры атомов Cu меньше, чем размеры атомов золота.

Представленные на рисунке 4 экспериментальные данные отражают крайние случаи, когда в специально подобранных условиях наблюдается существенно преобладание одного диффузионного механизма над другим. Однако они показывают, что подобные условия могут быть найдены для любых биметаллических структур, а на основе РОР измерений в этих условиях могут быть определены зернограничные и объемные диффузионные параметры.

Полезной особенностью методов ионно-пучковой диагностики материалов является возможность неdestructивного количественного анализа содержания атомов водорода [1,2]. Он способен растворяться в элементах и соединениях в макроколичествах, формировать гидридные соединения, например SrH_2 , ZrH_2 [17,18] и менять свойства и особенности материалов. При этом важно отметить, что ионно-пучковая диагностика является единственным, за исключением взвешивания, инструментальным методом анализа содержания атомов водорода в материалах.

На рисунке 5 показаны экспериментальные спектры ядер отдачи, полученные для пленок $\text{Ba}_{0,8}\text{Si}_{0,2}\text{TiO}_3$, нанесенных на монокристаллические подложки MgO и Si . Измерения выполнялись с использованием вакуумной камеры, показанной на рисунке 1, но в существенно измененной геометрии. Для эффективных измерений в спектрометрии ядер отдачи их необходимо выполнять в условиях, когда угол падения первичного ионного потока составляет с изучаемой поверхностью величину порядка $10\text{--}15^\circ$. В условиях регистрации спектров ядер отдачи, показанных на рисунке 5, это угол составлял 15° . В геометрии измерений, показанных на врезке, перед детектором установлена майларовая фольга (А) толщиной 7 мкм. Ее задача состоит в том, чтобы полностью поглотить поток ионов гелия, рассеянных исследуемыми образцами. В то же время толщина фольги оказывается недостаточной, чтобы поглотить поток ионов водорода, выбитых из мишеней в результате столкновения и ионами гелия, поскольку сечение торможения для них почти на порядок меньше, чем для гелиевых ионов. Но в результате торможения в объеме фольги выбитые ионы водорода, с одной стороны, теряют энергию, а с другой – существенно возрастает энергетический разброс, а, следовательно, и разрешение по глубине. Экспериментально полученные спектры представляют собой широкий колокол и плато в области малых каналов. Колокол отражает наличие атомов водорода на поверхности диагностируемых объектов, плато несет информацию о наличии этих атомов в объеме. Количественная оценка содержания атомов водорода может быть выполнена прямой аппроксимацией спектров, но она осложняется тем, что состав и толщина поверхностного адгезионного слоя аппроксимируется неоднозначно. Поэтому проще применить стандарты, насыщенные водородом и предварительно аттестированные методом взвешивания. В нашем случае в качестве стандарта был использован образец $\text{TiH}_{0,98}$. сравнительный анализ показал, что в пленке BSTO , нанесенной на подложку MgO , объемное содержание водорода составило 4% ат., в то время как для пленки, нанесенной на Si подложку содержание водорода оказалось в 4 раза меньше.

Интересной особенностью ионно-пучкового анализа материалов является возможность наблюдать каналирование ионов в материале, если он обладает совершенной монокристаллическостью или представляет собой совершенную эпитаксиальную структуру. Если такие объекты ориентировать в пространстве таким образом, что одна из их кристаллографических осей окажется параллельной направлению распространения исходного ионного пучка, будет наблюдаться разное уменьшение рассеяния ионов на ядрах атомов, составляющих эти объекты. Пример такого осевого каналирования представлен на рисунке 6. На этом рисунке показаны спектры РОР ионов He^+ , рассеяние на ядрах атомов Ba , Si , Ti , O , Mg в пленочной структуре, осажденной на монокристаллической подложке MgO , ориентированной кристаллографической осью $[100]$, вдоль направления распространения ионного пучка He^+ с энергией 0.93 МэВ, и с отклонением от направления этой оси на 0.15° . В случае отклонения этой оси от

направления распространения ионного пучка наблюдаемый спектр POP соответствовал по интенсивности рассеяния случайной ориентации объекта относительно направления распространения исходного ионного пучка, или, что тоже, интенсивности спектра, полученного для BSTO пленки, осажденной на поликристаллическую подложку. Крайне важным в представленных на рисунке спектров POP является то, что наблюдаемое уменьшение интенсивности рассеяния ионов гелия на ядрах атомов, принадлежащих пленке, и ядрах атомов, составляющих материал подложки, при каналировании ионов происходит синфазно. То есть при осевом ориентировании монокристаллической подложки снижение интенсивности рассеивания наблюдается и в BSTO пленке, причем пропорционально с уменьшением рассеяния на ядрах атомов подложки. Этот результат является прямым доказательством ориентационного или эпитаксиального соответствия структур пленки и подложки, несмотря на наличие некоторого различия в величинах параметров размеров их элементарных ячеек. Именно наличие или отсутствие явления каналирования ионов позволяет однозначно утверждать наличие или отсутствие эпитаксиальности в экспериментально получаемых планарных микро и наноструктурах.

В представленной работе дана краткая характеристика некоторых особенностей и возможностей ионно-пучковой диагностики конденсированных сред и охарактеризованы некоторые уникальные возможности, недоступные другим инструментальным методам диагностики материалов. Работа выполнена в соответствии с Государственным заданием №075-00706-22-00, а также с необходимостью развития национального научного потенциала России.

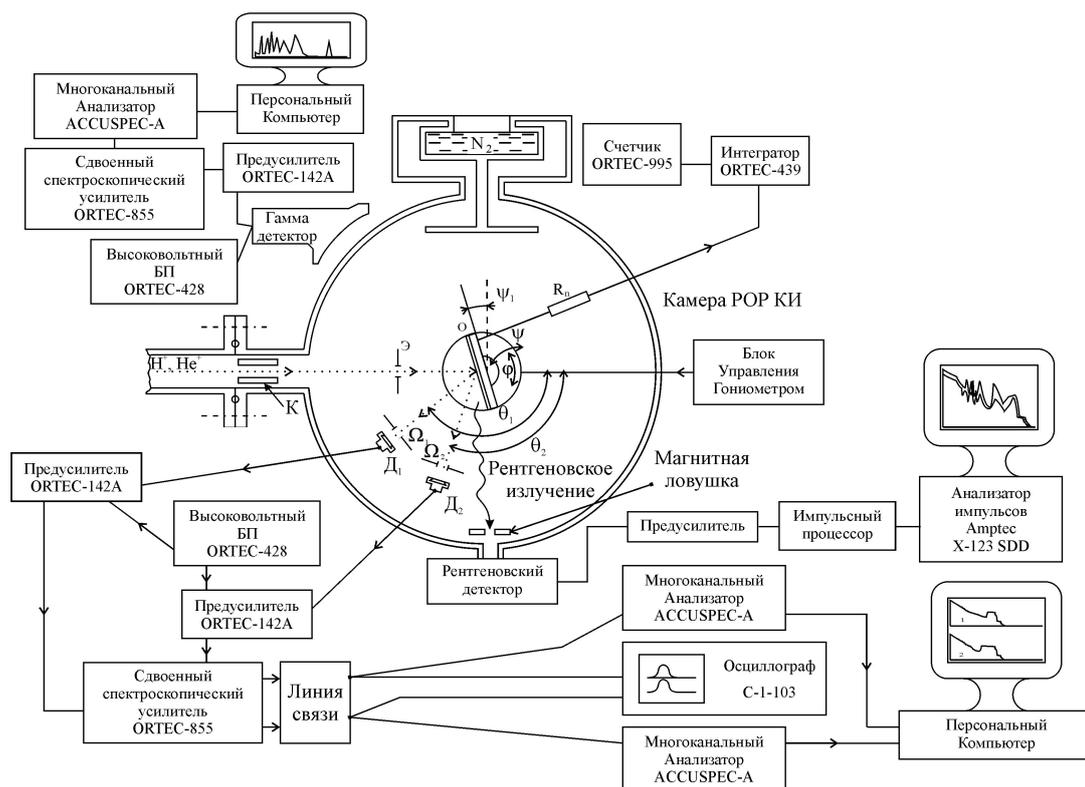


Рис.1. Схематическое представление размещения спектрометрического оборудования и систем управления в вакуумной камере, предназначенной для ионно-пучковой диагностики материалов.

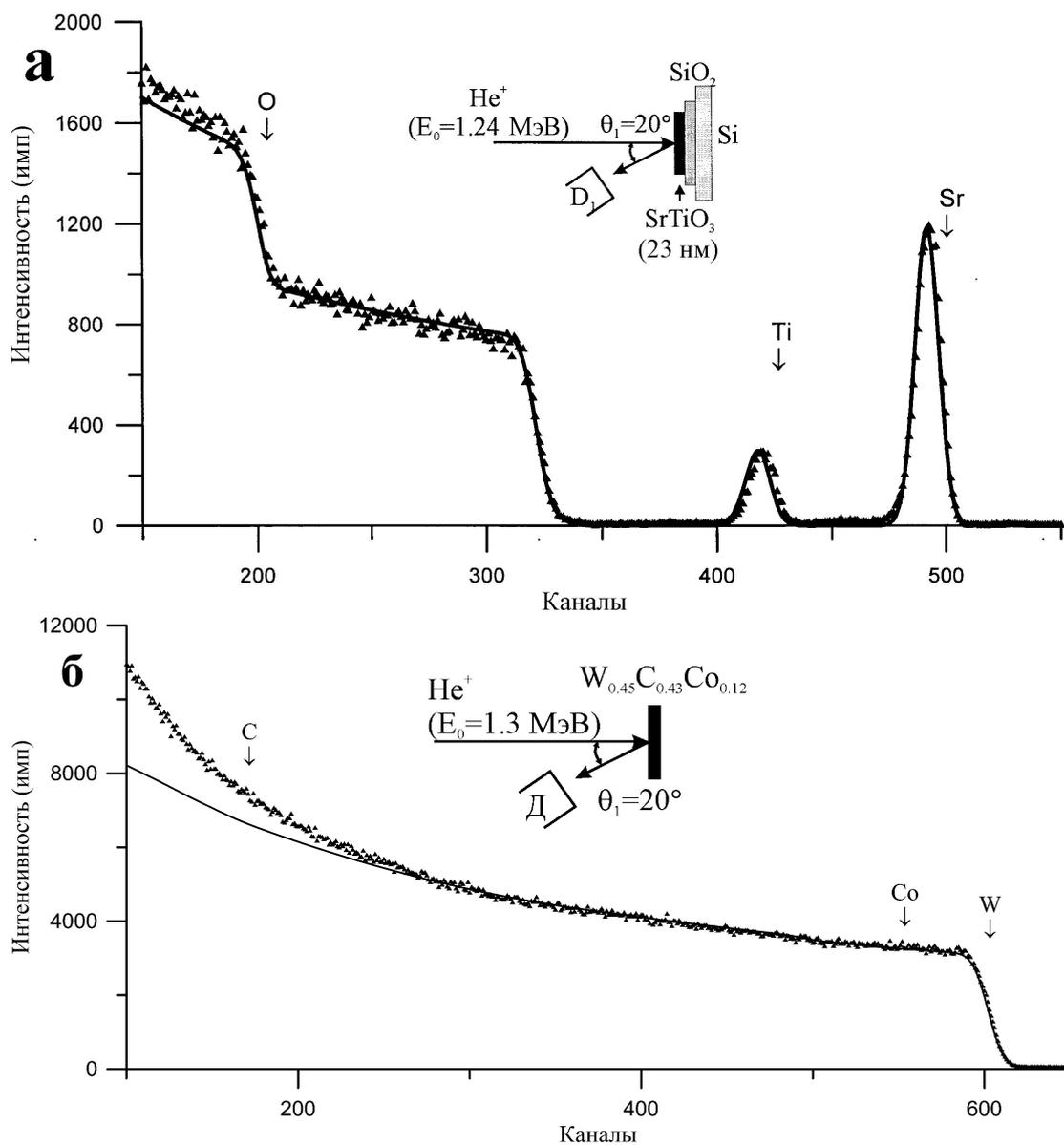


Рис.2. Экспериментальные и теоретические спектры ROP ионов He⁺, зарегистрированные для пленки SrTiO₃ на «легкой» подложке (а) и мишени W_{0.45}C_{0.43}Co_{0.12}, представляющей собой матрицу с высоким содержанием элемента с большим атомным номером (б). Энергетическая цена канала 1.9 кэВ/канал.

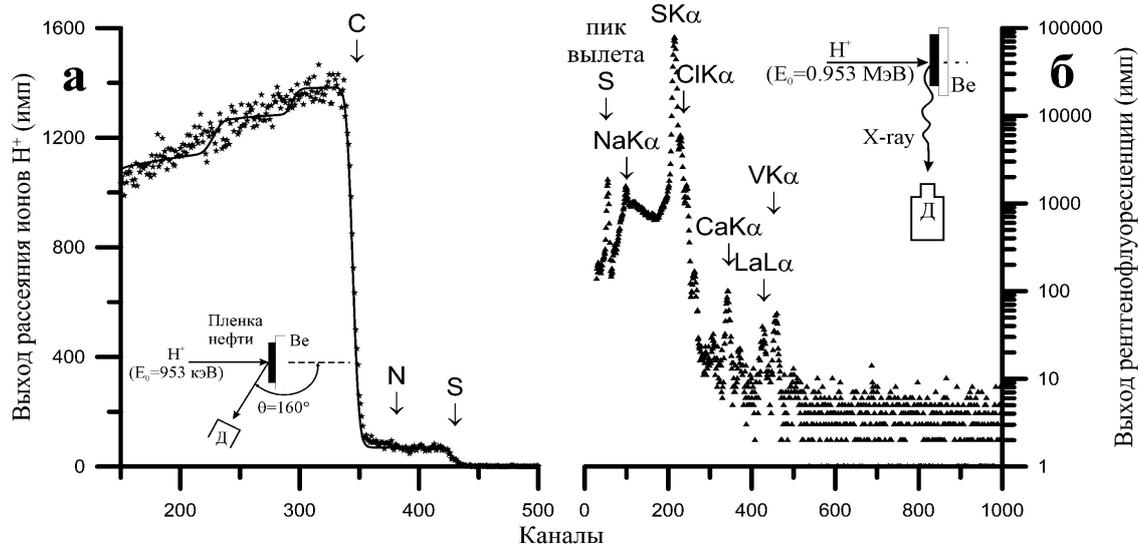


Рис.3. Экспериментальный и теоретический спектры ROP потока ионов H^+ ($E_0=0.953$ МэВ), полученный для пленки тяжелой нефти на Be подложке (а) и одновременно зарегистрированный экспериментальный спектр ПИРЭ (б). Цена канала в спектрах ROP 1.9 кэВ/канал, в спектре ПИРЭ – 10 эВ/канал.

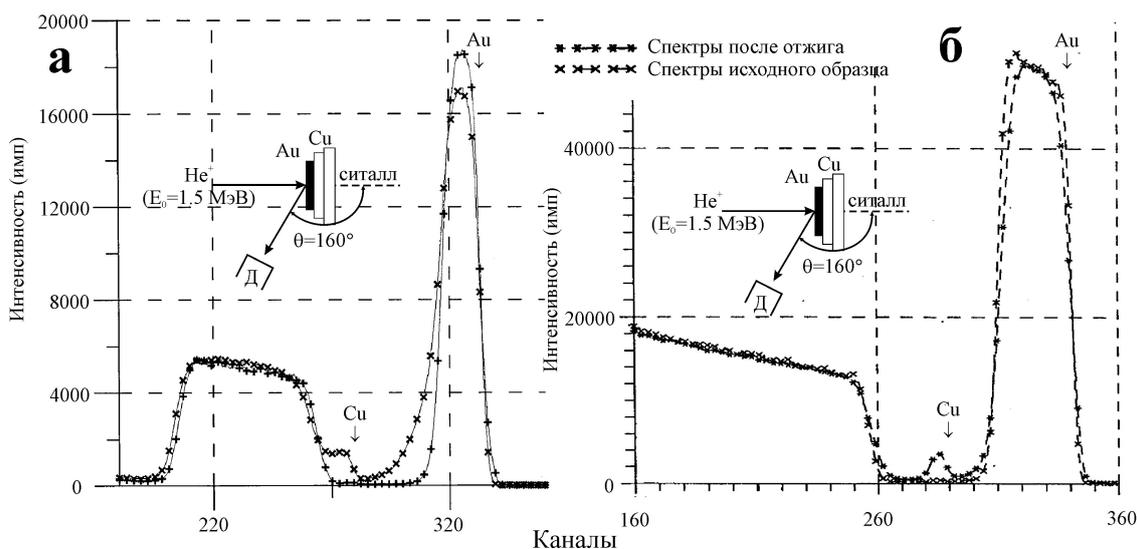


Рис.4. Экспериментальные и теоретические спектры ROP потоков ионов He^+ , полученные для биметаллических покрытий на подложке ситалла до и после их термообработки в течение относительно длительного периода (40 мин) при относительно невысокой температуре 220°C (а) и в течение короткого периода (5 мин) при температуре 250°C (б). Энергетическая цена канала 1.9 кэВ/канал. В спектрах показан каждый третий канал.

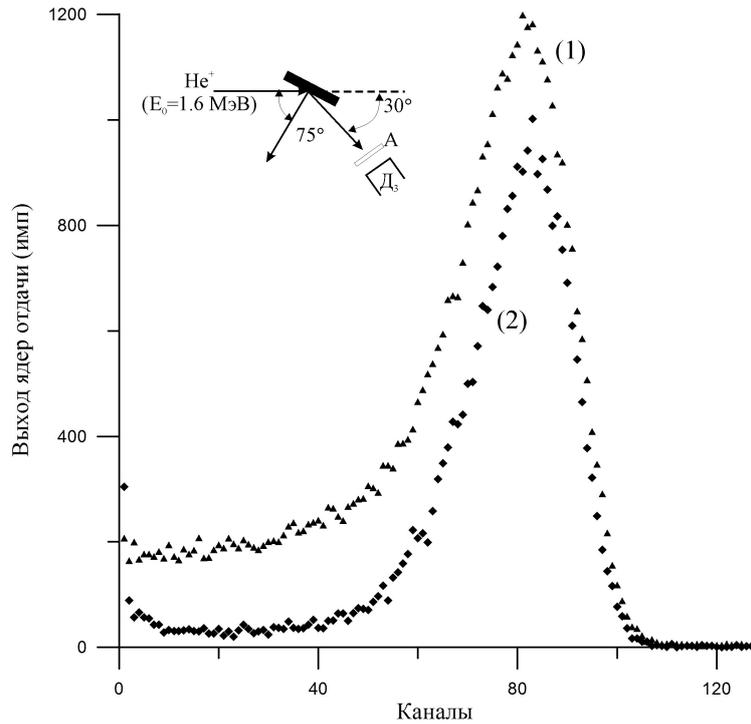


Рис.5. Спектры ядер отдачи, полученные для угла рассеяния 30° (угол наклона образца 15°) для мишеней BSTO/MgO (1) и BSTO/Si (2). А – майларовый поглотитель. Энергетическая цена канала 3.8 кэВ/канал.

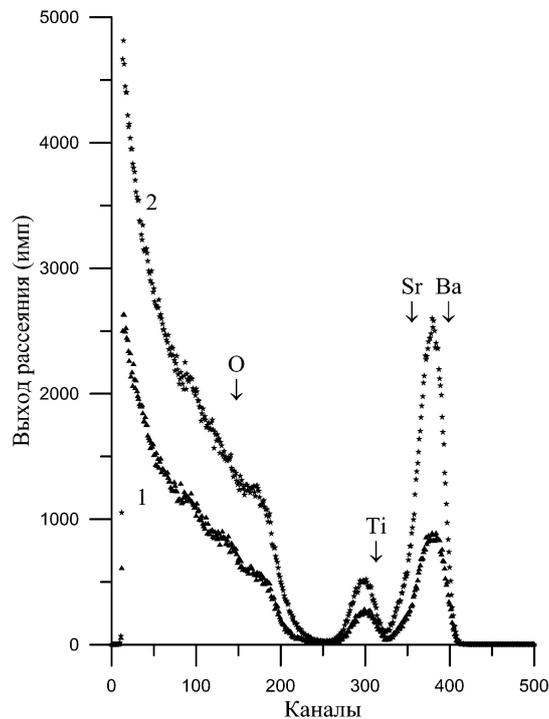


Рис.6. Спектры ROP He^+ ($E_0=0.93$ МэВ), полученные в условиях каналирования потока ионов вдоль направления $[100]$ (1) и в случае рассеяния в случайном положении эпитаксиальной мишени (2) $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{MgO}$. Стрелками указаны энергии, соответствующие рассеянию на атомах Ba, Sr, Ti, O, находящихся на поверхности мишени. Энергетическая цена канала 1.9 кэВ/канал.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Hofstas, Forward recoil spectrometry // Plenum, 1996, 278 pages.
2. И.П. Чернов, В.Н. Шадрин, Анализ содержания водорода и гелия методом ядер отдачи // Энергоатомиздат, 1988, 139 стр.
3. M. Nastasi, J.W. Mayer, Y. Wang, Ion beam analysis, fundamentals and application // CRC Press, 2015, 434 pages.
4. Ф.Ф. Комаров, М.А. Кумахов, И.С. Ташлыков, Неразрушающий анализ поверхностей твердых тел ионными пучками // Изд. Университетское, 1987, 256 стр.
5. H.R. Verma, Atomic and nuclear analytical methods – XRF, Mossbauer, XRS, NAA and ion beam spectroscopic techniques // Springer, 2007, 375 pages.
6. Г. Чопнин, Я. Ридберг, Ядерная химия: основы теории и применения // Энергоатомиздат, 1984, 304 стр.
7. S.A.E. Johanson, J.L. Campbell, K.G. Molquist, Particle induced X-ray emission spectrometry (PIXE) // Wiley, 1995, 451 pages.
8. В.М. Коляда, А.Н. Зайченко, Р.В. Дмитренко, Рентгеноспектральный анализ с ионным возбуждением // Атомиздат, 1978, 247 стр.
9. J.R. Huddle, P.G. Grant, A.R. Ludington, R.L. Foster, Ion beam induced luminescence // NIM, v261, 2007, pp. 475-476.
10. С.С. Пон, С.Ф. Белкых, В.Ж. Дробнич, В.К. Ферлегер, Ионно-фотонная эмиссия металлов // ФАН, 1989, 199 стр.
11. L.C. Feldman, J.W. Mayer, S.T. Picraux, Material analysis by ion channeling // Academic Press, 1982, 300 p.
12. Э.Т. Шипатов, Каналирование ионов // Изд. Ростовского Университета, 1986, 140 стр.
13. High energy ion beam analysis of solids. Ed. by G. Gotz and K. Gartner // Acad. Verlag, 1988, 342 pages.
14. Л.П. Батвинов, А.Д. Вергунов, Л.С. Шлазунов, А.Ц. Зац и др. Малогабаритный электростатический ускоритель на 2 МэВ горизонтального типа // ИРТЭФ, вып. 1(22), 1985, стр. 27-44.
15. L.R. Doolittle, Algorithm for the rapid simulation of Rutherford backscattering spectra // NIM, v9, 1985, pp. 344-351.
16. В.К. Егоров, Е.В. Егоров, Б.А. Калинин, Д.А. Сафонов, Неразрушающая элементная диагностика поверхности оболочек тепловыделяющих элементов ионно-пучковыми и рентгеновскими аналитическими методами // ПТЭ, №1, 2021, стр. 72-80.
17. Ю.В. Левинский, Диаграммы состояния металлов с газами // Металлургия, 1975, 285 стр.
18. Диаграммы состояния двойных металлических систем, справочник. Под ред. Н.П. Лякишева // Машиностроение, т.1, т.2, т.3, 1995.