

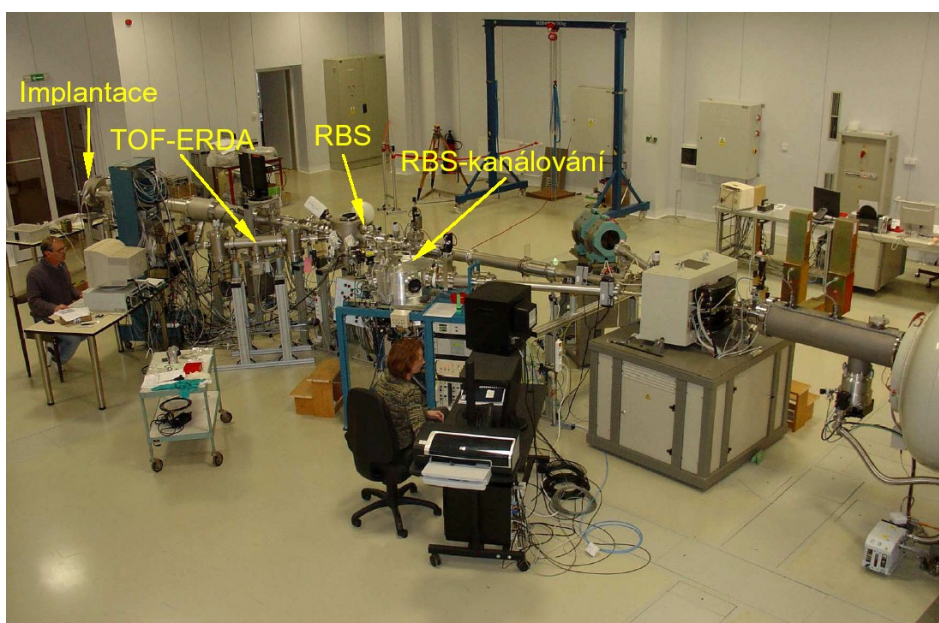
Využití iontových svazků pro analýzu materiálů

Bočan Jiří, Macková Anna, Malinský Petr

Ústav jaderné fyziky AV ČR, 250 68 Řež u Prahy

V roce 2005 při příležitosti konání semináře IAA 05 byl spolu s plánovanými navazujícími analytickými metodami představen nový urychlovač Tandetron 4130 MC od holandské firmy HVEE, jediný svého druhu v ČR, který je od konce téhož roku v provozu v Laboratoři jaderných analytických metod¹. Během roku 2006 proběhla fyzická konstrukce a zprovoznění dvou iontových tras a čtyř experimentálních zařízení pro jaderné analytické metody; jmenovitě systémy pro RBS a TOF-ERDA, iontovou implantaci a RBS-kanálování (viz Obr. 1). V tomto příspěvku budou představeny první tři uvedené metody. Metodě RBS-kanálování a její aplikaci na našem pracovišti jsou věnovány publikace^{2,3}.

Metody RBS a TOF-ERDA jsou využívány k mnohaprvkovým analýzám povrchových vrstev rozličných materiálů, konkrétně k určování jejich prvkového složení a hloubkového rozložení prvků v povrchové vrstvě materiálu. RBS-kanálování lze použít pro analýzy krystalických materiálů a struktur připravených např. metodou epitaxního růstu, Czochralského metodou atd. Tato metoda poskytuje vedle prvkového složení a hloubkového profilování prvků i informace o kvalitě povrchové vrstvy a případně hustotě defektů v povrchové vrstvě. Další analytickou možností je stanovení polohy příměsových atomů v krystalické mřížce. Konečně iontová implantace slouží k výrobě a cílené modifikaci těchto speciálních vrstevnatých materiálů.



Obr. 1 Experimentální zařízení pro jaderné analytické metody na urychlovači Tandetron

Tandetron

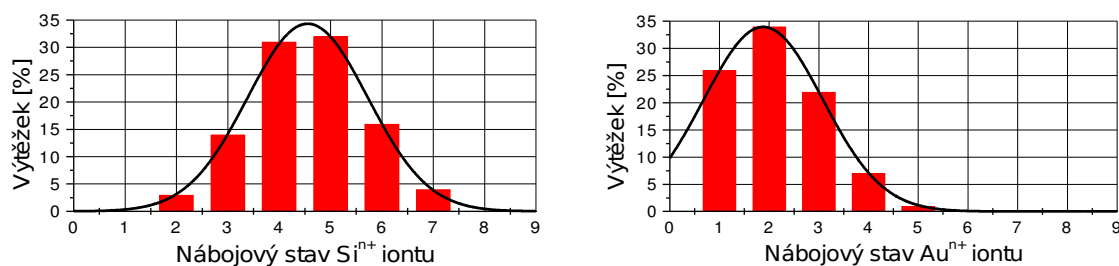
Koncept dnešních Tandetronů, neboli elektrostatických urychlovačů tandemového typu, pochází z 50. let 20. století⁴. Principiálně jde o dvojnásobné urychlení iontů pomocí jediného urychlovacího napětí, čímž se dosáhne vedle nižší spotřeby energie vyšších energií iontů v porovnání s typově staršími urychlovači van de Graaffova či Cockroftova-Waltonova typu, jež využívají pouze urychlení jednonásobné.

Na počátku urychlovacího procesu se obvykle jedenkrát záporně nabitě ionty urychlují rozdílem potenciálů mezi vstupní uzemněnou a kladně nabitou elektrodou, tzv. vysokonapěťovým terminálem. Avšak při průchodu terminálem záporně urychlené ionty procházejí komůrkou (gas stripper) naplněnou řídkým plynem (dusík), v němž ztrácejí několik elektronů a stávají se tak ionty n -krát kladně nabitými. Tyto jsou poté odpuzovány od kladného terminálu k výstupní uzemněné elektrodě, a získávají navíc energii, která je rovna součinu velikosti urychlovacího napětí U , a velikosti jejich kladného náboje n . Při zanedbání energetických ztrát iontů ve stripperu tedy celková energie iontů E , které vystupují z urychlovače, je $E = (1+n)eU$, kde e značí elementární náboj.

Pro výrobu iontů se v Tandetronu využívají dva iontové zdroje – duoplazmatronový Von Ardenneova typu⁵, který zajišťuje svazky H^- a He^- , a odprašovací (sputter) Middletonův⁶ s anulárním ionizérem, který vytváří svazky iontů těžších než He, tj. od Li^- po Au^- či Pb^- . Minimální terminálové napětí na Tandetronu je 200 kV a maximální napětí je 3 MV. Z praktických provozních důvodů se však využívá maximálně 2,75 MV, což znamená, že v závislosti na nábojovém stavu kladného iontu a požadovaném proudu svazku lze dosáhnout energií iontů od 400 keV až po

přibližně 25 MeV. Rozhodující roli hrají parametry stripperu – nejnižší energie u lehkých iontů a vyšší energie u těžších iontů jsou dosažitelné za cenu malé intenzity svazku (viz Obr. 2). Nespornou výhodou Tandetronu je, že jeho součástí není žádná pohyblivá část (jako nabíjecí pás u van de Graaffova urychlovače), což spolu s vylepšeným vysokonapěťovým zdrojem vede k minimální nestabilitě terminálového napětí, která dosahuje maximálně 300 V se zvlněním do 200 V při 3 MV terminálového napětí.

Velikost proudů svazku závisí na typu iontu, konkrétně na počátečním materiálu, z něhož se svazek vytváří. V případě duoplazmatronu jde vždy o plyn, v případě odprašovacího zdroje o pevný, ve většině případů práškový materiál (např. Al_2O_3 slouží jako zdroj Al a O iontů). Maximální dosahované proudy jsou až 20 μA (normováno na jednotkový kladný náboj iontu). Pro analytické metody postačují malé proudy řádu desítek až stovek nanoampérů, pro implantace jsou naopak nutné proudy co nejvyšší kvůli časové optimalizaci provozu urychlovače, tj. jednotky až desítky mikroampérů.



Obr. 2 Výtěžky různých nábojových stavů Si a Au iontů při standardních provozních podmínkách stripperu

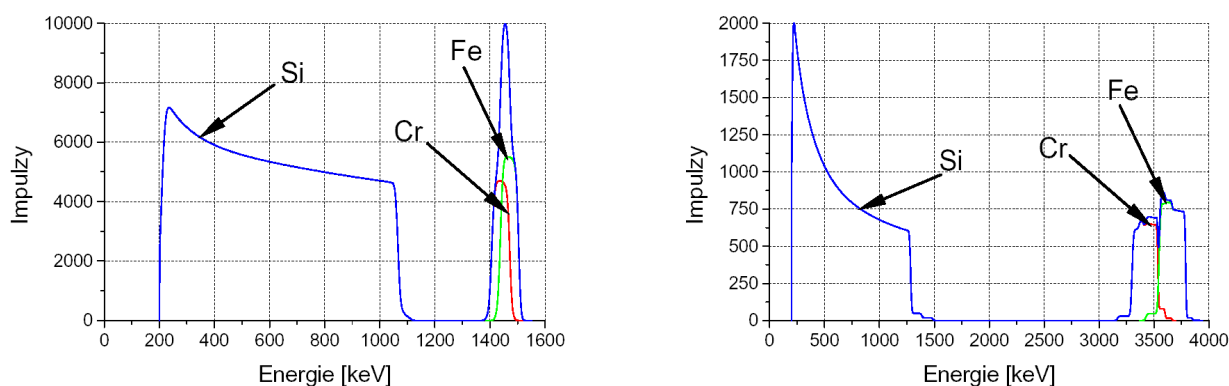
RBS

Metoda RBS⁷, čili detekce zpětně rozptýlených iontů, slouží k analýze atomů prvků, které jsou těžší, než-li projektilové ionty. Projektily o dané energii jsou rozptylovány na jádrech atomů materiálu vzorku, jež se nacházejí v různých hloubkách od povrchu, pod různými rozptylovými úhly ϑ . Energetické spektrum projektilů s výhodou detekovaných v zadním poloprostoru vzhledem k terčíku a ke směru svazku ($\vartheta \in \langle 165^\circ; 180^\circ \rangle$) obsahuje informace o poměrném zastoupení jednotlivých prvků ve vzorku i o jejich hloubkovém rozložení.

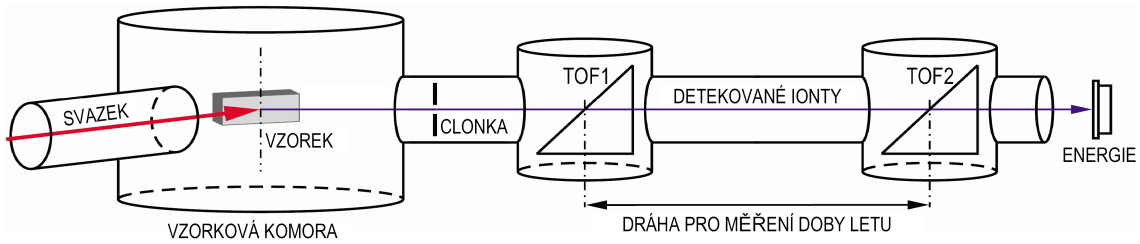
Rozlišení jednotlivých prvků je funkcí poměru hmotností projektilového iontu a daného materiálového atomu. Z toho důvodu při měření na van de Graaffově urychlovači nemohly být účinně rozlišeny těžší prvky s blízkými hmotnostmi; jedinými projektily k dispozici byly ionty H^+ nebo He^+ . Tandetron přináší možnost měření na svazcích těžších iontů – např. ionty C^{n+} , Si^{n+} nebo Cu^{n+} , které řeší tento problém (viz Obr. 3). Minimální analyzovatelné množství prvku v materiálu je řádově 10^{13} at./ cm^2 (odpovídá ~ 1 ppm)⁸, dosažitelná hloubka je v závislosti na typu a energii projektilu až několik desítek mikrometrů s hloubkovým rozlišením lepším jak 10 nm.

TOF-ERDA

Pod označením TOF-ERDA^{9a,9b} se rozumí klasická metoda ERDA¹⁰, tj. detekce dopředně odražených jader, navíc s měřením doby letu (TOF) iontů přes danou dráhu (viz Obr. 4). Metoda ERDA je určena pro mnohaprvkovou analýzu vzorků, v nichž analyzované prvky jsou lehčí než projektily. Energetický detektor se umísťuje do předního poloprostoru vzhledem k terčíku a ke svazku. Situace se však oproti RBS komplikuje tím, že atomy rozdílných prvků pocházející z různých hloubek mohou dát tentýž signál v energetickém detektoru. Navíc jsou obvykle detekovány i dopředně rozptýlené projektily. Doplnková informace doby letu spolu s příslušnou energií iontu změřenou energetickým detektorem slouží poté k jednoznačné identifikaci zaregistrovaného iontu a k usnadnění zpracování spekter vybraním pouze těch prvků, které mají být analyzovány.



Obr. 3 Příklady RBS spekter vrstvy Cr a Fe (Cr:Fe = 1:1) o tloušťce 5×10^{17} at./cm² na Si substrátu ($\vartheta=170^\circ$).
Vlevo: Svazek 2,0 MeV ⁴He. Vpravo: Svazek 9,0 MeV ¹²C.

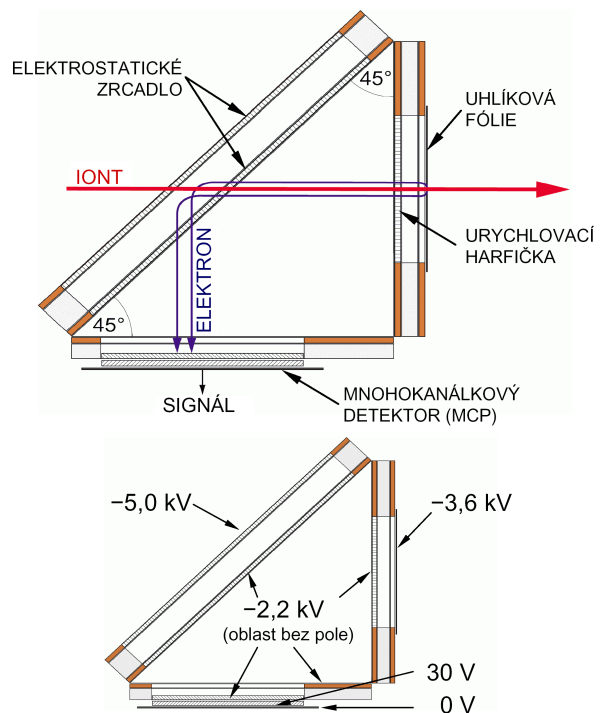
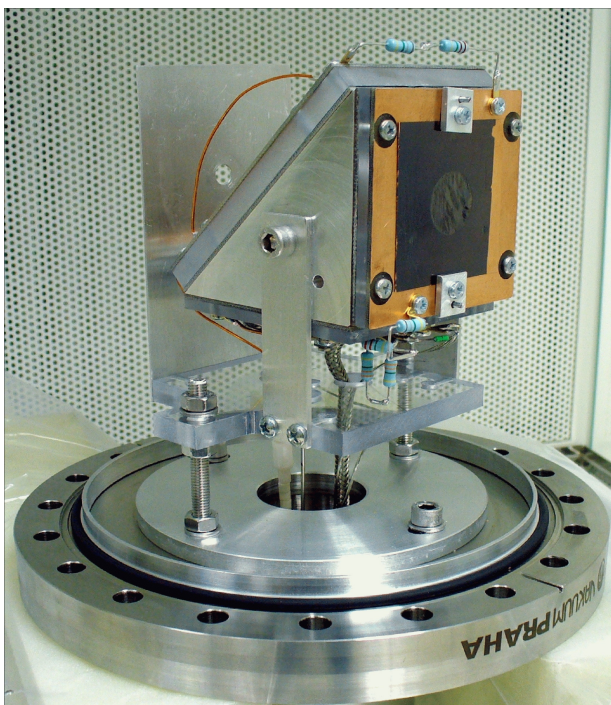


Obr. 4 Schéma TOF-teleskopu pro metodu TOF-ERDA

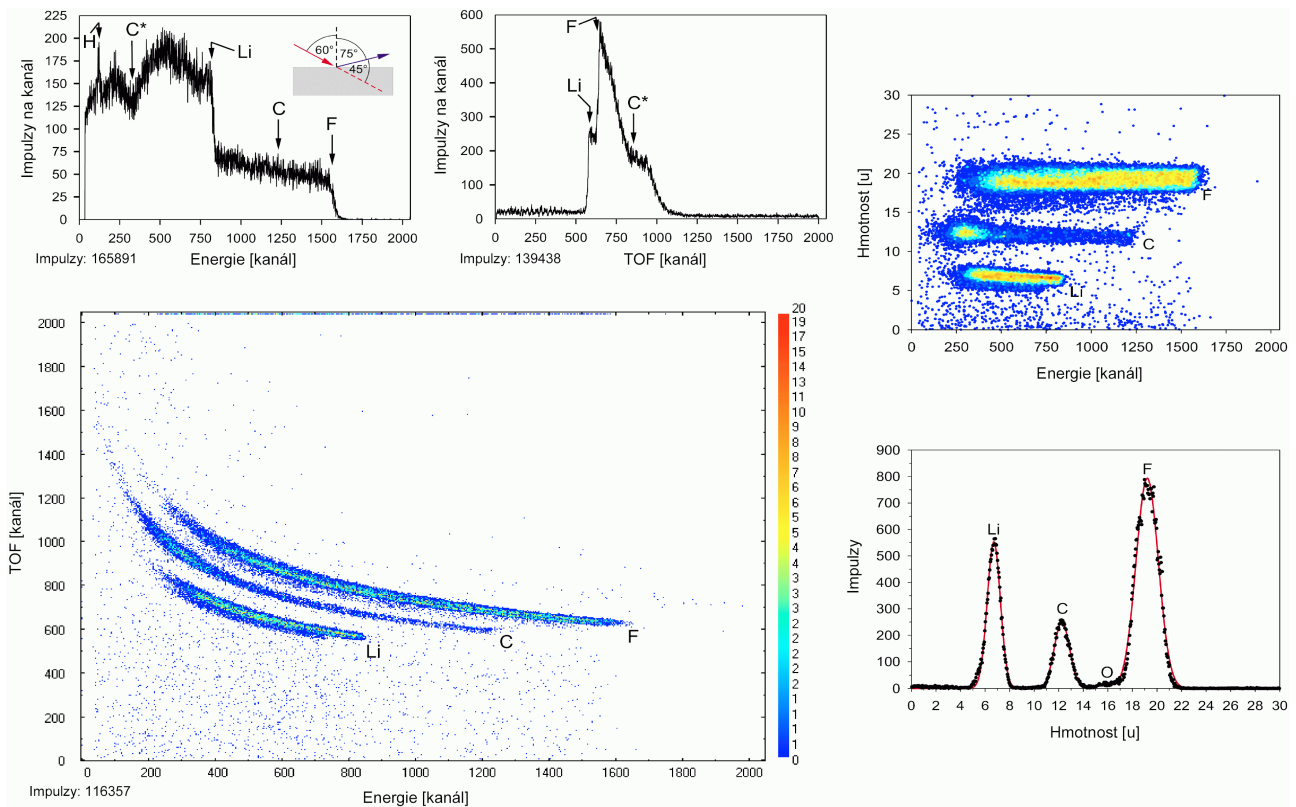
V Laboratoři jaderných analytických metod v současnosti probíhá vývoj a výroba zařízení pro metodu TOF-ERDA¹¹. První fáze byla ukončena počátkem roku 2007, a spočívala ve vývoji a fyzické konstrukci prvního časového detektoru (viz Obr. 5), který je součástí tzv. TOF-teleskopu (viz Obr. 4), a který spouští časové měření. Signál ukončující měření času byl doposud vytvářen v předzesilovači energetického detektoru. Během konstrukce a zprovoznění tohoto jedinečného časového detektoru došlo k osvojení výroby a nakládání s jednotlivými, velmi citlivými součástmi, a nakonec také k osvojení jeho provozování. Ukázka prvních analyticky hodnotných spekter z popisované předběžné verze teleskopu je na Obr. 6.

První verze teleskopu měla pro danou testovací kombinaci projektilu (Cu^{6+}) a atomů vzorku (Li, C, F) hmotnostní rozlišení lepší jak dvě atomové hmotnostní jednotky. Pro ²⁴¹Am α -částice bylo změřeno energetické rozlišení teleskopu okolo 30 keV FWHM a časové rozlišení přibližně 1,6 ns FWHM. Energetické rozlišení pro těžší ionty než α -částice je inherentně horší, protože nemalá část kinetické energie iontů se ztrácí při srážkách iontů s mřížkou materiálu detektoru (Si), navíc se uplatňuje defekt výšky signálu (pulse-height defect), který je důsledkem částečné rekombinace vysoce zhuštěných iont-elektronových párů v místě doběhu iontu v látce a tedy neúplného sběru vytvořených nosičů náboje. Malé časové rozlišení je výsledkem tvorby časového signálu – časový detektor sám má rozlišení okolo 0,5 ns, avšak časové rozlišení energetického detektoru je pouze kolem 10 ns.

Do září 2007 bude instalován i druhý časový detektor téhož typu, a zprovozněn kompletně vybavený TOF-teleskop, což povede k výraznému zlepšení hmotnostního i časového rozlišení. Lze očekávat snížení hmotnostního rozlišení pod jednu hmotnostní jednotku, časového rozlišení na přibližně 0,5 ns nebo lepší.



Obr. 5 Časový detektor. Vlevo: Prototyp časového detektoru, pohled na přední stěnu s uhlíkovou fólií. Vpravo nahoře: Principiální schéma časového detektoru. Vpravo dole: Rozdělení elektrostatických potenciálů tvořících elektronovou optiku.



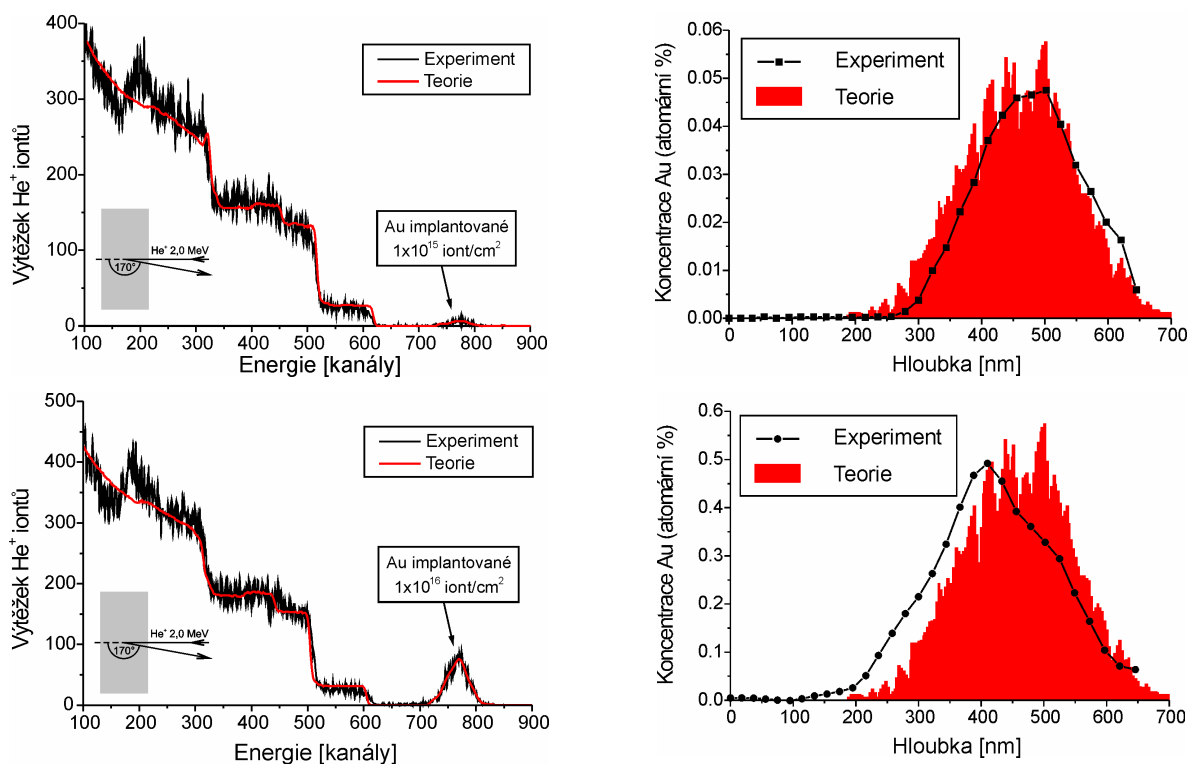
Obr. 6 Příklad TOF-ERDA spekter 200 nm tlusté vrstvy LiF napařené na substrátu ze sklo-uhlíku (glassy carbon) naměřených se svazkem 15,4 MeV Cu^{6+} iontů. Vlevo nahoře: Jednoduché energetické a časové spektrum (C^* značí čistý substrátový uhlík). Vlevo dole: TOF-E spektrum koincidenčních událostí zaznamenaných v obou horních spektrech. Vpravo nahoře: Hmotnostně-energetické spektrum přepočítané z TOF-E spektra. Vpravo dole: Hmotnostní spektrum prvků ve vzorku.

Analytické možnosti metod ERDA resp. TOF-ERDA jsou z jejich principu (detekce jader těžších než He) o málo horší, než-li v případě metody RBS, i přesto však metoda ERDA poskytuje nenahraditelné informace o lehkých prvcích v materiálech. Hloubkové a koncentrační profilování je možné až do jednotek mikrometrů, hloubkové rozlišení je několik desítek nanometrů. Minimální prakticky analyzovatelné množství prvku v materiálu je řádově 10^{14} at./ cm^2 (odpovídá ~ 10 ppm)⁸.

Implantace

Implantace kovových iontů do dielektrik se ukazuje být velice pokrokovou metodou, jak z obyčejného objemového materiálu, jakým je např. sklo, keramika nebo polymer, vytvořit materiál s novými netušenými vlastnostmi. Charakter a rozsah těchto vlastností závisí na hloubce, v níž jsou ionty naimplantované, na implantační dávce, na hloubkovém profilu naimplantovaných iontů, a na vytvoření případných nanočástic, domén či nanovrstev, které vznikají agregací iontů, jejichž průběh je podmíněn parametry implantace (teplota, energie a náboj implantovaných iontů). Tak například ionty Co nebo Fe implantované do polymerů či skel vytvářejí kovové nanočástice, jejichž feroelektrické vlastnosti se výrazně liší od vlastností objemového kovového materiálu^{12,13}; jejich využití se předpokládá ve spintronice. Skla implantovaná Er mají použití v laserové a sdělovací technice. Implantace Cu, Ag či Au iontů do skel nebo polymerů má za následek různý stupeň optické nelinearity materiálu^{14,15}.

Laboratoř jaderných analytických metod se nyní zabývá výzkumem a cíleným pozměňováním vlastností skel a vybraných polymerů za účelem dosažení nových mechanických, optických i elektrických vlastností. Jako příklad je uvedena analýza vzorků naimplantovaných na Tandetronu. Konkrétně jde o implantace 1,7 MeV Au iontů do skel o různých implantačních dávkách od 1×10^{14} at./ cm^2 do 1×10^{16} at./ cm^2 (viz Obr. 7).



Obr. 7 RBS analýza skel implantovaných 1,7 MeV Au ionty ($\vartheta = 170^\circ$). Nahoře: RBS spektrum a hloubkový profil Au skla implantovaného dávkou 1×10^{15} at./cm². Dole: RBS spektrum a hloubkový profil Au skla implantovaného dávkou 1×10^{16} at./cm².

1. Macková A., Hnatowicz V., in *Souhrny přednášek semináře Radioanalytické metody IAA 05* (Vobecký M., Ed.), VŠCHT, Praha, 2006.
2. Macková A., *TANDETRON Accelerator: Material Analysis and Medicine*, 4th International School and Workshop on Nuclear Physics Methods and Accelerators in Biology and Medicine, Praha, 2006.
3. Skupina jaderných analytických metod, *Informační bulletin*, ÚJF AV ČR, Řež, 2006, <http://neutron.ujf.cas.cz/vdg/brozura.pdf>.
4. Bromley D.A., *Nucl. Instr. Methods*, **122** (1974) 1–34.
5. Alton G.D., *Nucl. Instr. Methods, Section B*, **73** (1993) 221–288
6. Middleton A.R., *Nucl. Instr. Methods*, **214** (1983) 139–150.
7. Rubin S. a kol., *Anal. Chem.*, **29** (1957) 736.
8. Tesmer J.R. a kol., *Handbook of modern ion beam materials analysis*, Material Research Society, Pittsburg, Pennsylvania, 1995.
- 9a. Groleau R. a kol., *Nucl. Instr. Methods*, **218** (1983) 11–15.
- 9b. Thomas J.P. a kol., *Nucl. Instr. Methods*, **218** (1983) 125–128.
10. L'Ecuyer J. a kol., *J. Appl. Phys.*, **47** (1976) 381–382.
11. Bočan J., *The Development of Time-of-Flight Telescope for Elastic Recoil Detection Analysis*, diplomová práce, FJFI ČVUT, Praha, 2007.
12. Khaibullin R.I. a kol., in *Nanostructured Magnetic Materials and Their Applications* (Aktas B., Tagirov L., Mikailov F., Eds), NATO Science Series: II. Mathematics, Physics and Chemistry – Vol. 143, Kluwer Academic Publishers, 2004, pp. 33–54.
13. Okay C. a kol., *Phys. Stat. Sol. (a)*, **203** (2006) 1525–1532.
14. Stepanov A.L. a kol., *Nucl. Instr. Methods, Section B*, **191** (2002) 473–477.
15. Akamatsu K. a kol., *J. Phys. Chem., Section B*, **104** (2000) 10168–10173.

Práce vznikla za podpory projektů LC06041 (MŠMT) a KJB100480601 (GA AV ČR)

Utilization of ion beams for material analysis

Bočan Jiří, Macková Anna, Malinský Petr

Nuclear Physics Institute, Academy of Sciences of the Czech Republic, 250 68 Řež near Prague

In 2005, a new accelerator Tandetron 4130 MC produced by HVEE, The Netherlands, unique in the Czech Republic, was installed in the Laboratory of Nuclear Analytical Methods at the Nuclear Physics Institute. During the whole year 2006, construction and development of two beamlines and four experimental setups for the nuclear analytical methods proceeded. These methods namely are RBS (Rutherford Back-Scattering), TOF-ERDA (Elastic recoil detection analysis with time-of-flight measurement), ion implantation and RBS-channeling. The first three methods are presented in detail in this article.