

RBS a ERDA

(spektroskopie rozptýlených a vyražených iontů)

Vratislav Peřina

Ústav jaderné fyziky AV ČR v.v.i

Před 100 lety byl poprvé při bombardování vzorku alfa částicemi pozorován jejich zpětný rozptyl studentem Ernesta Rutherforda Ernestem Marsdenem pod vedením Hanse Geigera na Manchesterské Univerzitě. To vedlo k úplné revizi pochopení struktury atomu 2 roky poté díky teoretické práci E. Rutherforda a tím ke zrození Spektroskopie Rutherfordova zpětného odrazu (RBS). Její rozvoj čekal na vhodné detekční možnosti dané hlavně rozvojem elektroniky a metoda RBS je od 60. let využívána k povrchovým analýzám materiálů a neustále rozvíjena a aplikována na řadu vědních oborů od fyziky, materiálový výzkum po biologii a ochranu a výzkum památek.

Jaderných analytických metod využívajících primárního iontového svazku o dané energii a definované geometrii je celá řada, liší se tím, co se využívá jako odezva terčiku (vzorku).

Pro určení prvkového složení vrstev v mikronových hloubkách pod povrchem (hloubkových profilů jednotlivých prvků) využíváme ionty o energii jednotek MeV a metody Rutherfordova (a ne-Rutherfordova) zpětného odrazu (RBS) a metody dopředu vyražených iontů (lehčích než projektil) ERDA - Elastic Recoil Detection Analysis.

Tyto metody jsou unikátním nástrojem pro určování prvkového složení podpovrchových vrstev v mikronové oblasti. Metody jsou kvantitativní bez nutnosti používání referenčních vzorků, do velké míry nedestruktivní s dobrým hloubkovým rozlišením (od několika nm u povrchu), a s velkým atomovým rozlišením (vše toto vyjmenované závisí na kombinaci prvků ve vrstvách a jejich tloušťek). Odražené a vyražené částice jsou detekovány silikonovým (křemíkovým) povrchově bariérovým detektorem s typickým energetickým rozlišením 10 – 15 keV a výsledná odezva na dopad částice je puls jehož výška je úměrná její energii. Pulsy jsou dále analogově a digitálně zpracovány a zaznamenány jako jednotlivé události v příslušném kanálu (jeho pořadové číslo odpovídá výšce pulsu tedy energii zaznamenané odražené částice) multikanálového analyzátoru. Pro poměrně složité zpracování a analýzu naměřených spekter existuje řada počítačových programů. Ty berou v úvahu řadu fyzikálních procesů pro simulování spekter pro předpokládané složení vzorku a jejich srovnání fitováním při změně parametrů vzorku až k dosažení nejlepší shody.

Princip RBS se dá jednoduše popsat jako a) ztráta energie iontu závislá na vzdálenosti k místu srážky, ta je daná interakcí s elektronovým obalem míjených atomů (viz 3)), b) ztráta části energie při srážce, ta je funkcí poměru hmot a c) další ztráta energie při cestě zpět k povrchu.

Metodu RBS popisují čtyři základní fyzikální jevy:

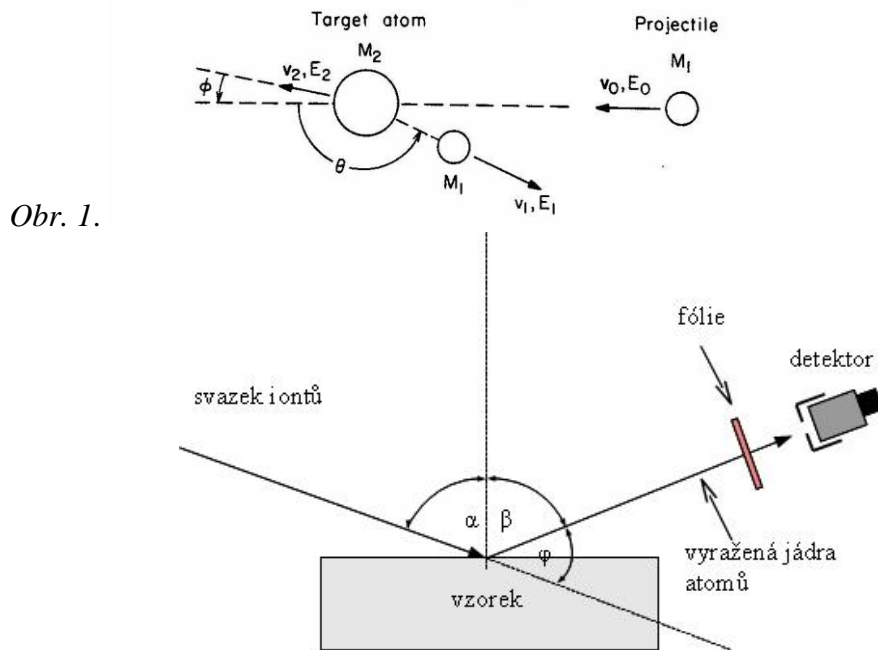
1) kinematický faktor popisuje přenos energie elastické dvojné srážky, závisí na hmotnosti a úhlu, a je založen na základních fyzikálních zákonech zachování energie a impulsu; tento proces umožňuje **hmotnostní rozlišení**,

2) diferenciální účinný průřez vyjadřuje pravděpodobnost elastické dvojné srážky; jde o proces, který umožňuje **kvantitativní určení atomového složení**,

3) brzdné působení při průchodu iontu hmotou vzorku, energetické ztráty jsou dány interakcemi mezi iontem, elektrony a jádry atomů vzorku. Závisí tedy na složení vzorku, platí (~) aditivní pravidla; proces umožňující **hloubkové rozlišení**,

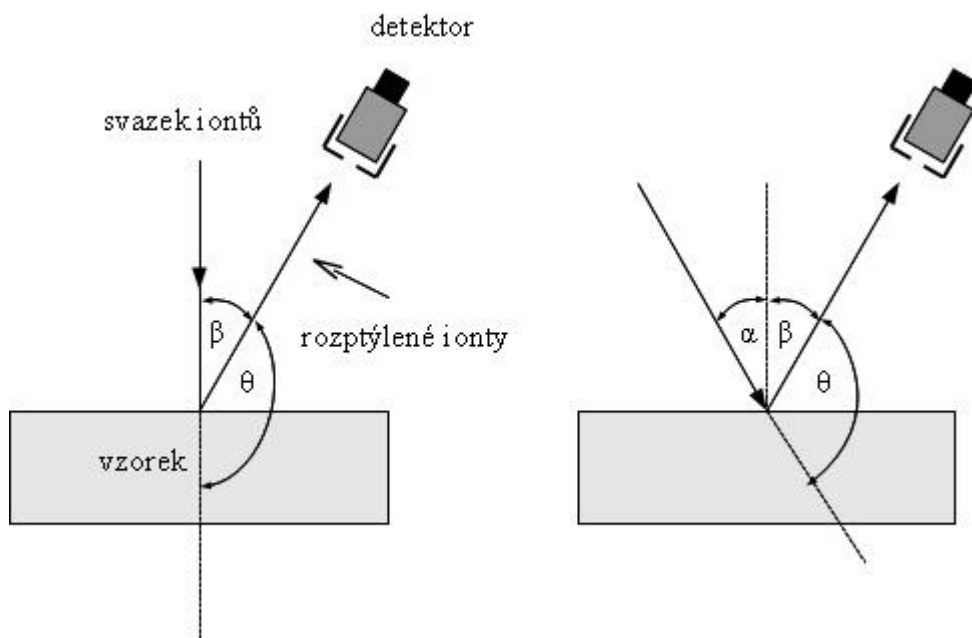
4) statistické fluktuační průchodu iontů hmotou vzorku - energy straggling - statistický charakter/fluktuační brzdění ztrát, roste s rostoucí vzdáleností od povrchu; toto limituje hloubkové a hmotnostní rozlišení úměrně vzdálenosti od povrchu.

Na obr. 1. je obecné schéma pružné srážky jako východisko pro úvahy zákonů zachování energie a hybnosti (viz. 1a)



Obr. 1.

a)



b)

c)

Na obr.2 je schematicky znázorněno geometrické uspořádání metod: a) ERDA, b) RBS s kolmým dopadem projektilů, c) RBS se šikmým dopadem projektilů. V příslušných vzorcích v_0 a E_0 znamená rychlost a energii dopadajícího projektilu o hmotě M_1 , v_1 a E_1 po odrazu pod úhlem ϕ , M_2 je hmota odrážejícího atomu ve vzorku.

Pro kinematický faktor $K = E_1/E_0$ platí vztah (1) odvozený z uvedených zákonů o zachování energie a dvou složek impulsu, je tedy pouze funkcí M_1/M_2 a úhlu ϕ . Projektil o hmotě stejné nebo větší než atom vzorku nemůže být zpětně odražen.

$$\begin{aligned}\frac{1}{2}M_1v_0^2 &= \frac{1}{2}M_1v_1^2 + \frac{1}{2}M_2v_2^2, \\ M_1v_0 &= M_1v_1 \cos \theta + M_2v_2 \cos \phi, \\ 0 &= M_1v_1 \sin \theta - M_2v_2 \sin \phi.\end{aligned}\quad (1a)$$

$$\begin{aligned}v_1/v_0 &= [\pm(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta]/(M_2 + M_1), \\ K_{M_2} &= \left[\frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_2 + M_1} \right]^2 \\ &= \left\{ \frac{[1 - (M_1/M_2)^2 \sin^2 \theta]^{1/2} + (M_1/M_2) \cos \theta}{1 + (M_1/M_2)} \right\}^2,\end{aligned}\quad (1)$$

Diferenciální účinný průřez je pro dostatečné energie projektilu dán rozptylem elektrostatickým polem (nestíněného) atomového jádra – vzorec (2) při čistě coulombovském působení (klasická RBS, $\sim(Z^2/E^2)$), závisí dále na úhlu a hmotě. Při malých energiích spolupůsobí elektronové stínění a je třeba zavést korekční faktor. Naopak pro lehké projektily a vyšší energie spolupůsobí jaderný potenciál a jaderné resonance, účinný průřez je ne-Rutherfordovský při těchto dalších mechanismech.

$$\begin{aligned}(d\sigma/d\Omega)_c &= \left[\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_c \sin^2(\theta_c/2)} \right]^2, \\ \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\{[1 - ((M_1/M_2) \sin \theta)^2]^{1/2} + \cos \theta\}^2}{[1 - ((M_1/M_2) \sin \theta)^2]^{1/2}}.\end{aligned}\quad (2)$$

Brzdné ztráty jsou definovány jako ztráta energie vztažená na jednotku délky dE/dx a nebo podobně brzdný účinný průřez ε vztažený na jednotku prostoru a na jeden atom: $dE/dx = N\varepsilon$. Tyto hodnoty jsou získány semiempiricky a závisí na energii částice a prostředí ve kterém se pohybuje. Teorie uvažují rychlostní režimy o malé, velké a přechodové rychlosti. Energetické ztráty jsou součtem příspěvků od elektronů a od jader. Důležitým pravidlem pro energetické ztráty je lineární aditivita, tj. nezávislost neinterakčních procesech mezi atomy sloučenin tj. na chemických vazbách.

Statistický charakter průniku iontů vzorkem vedou k rozmazání energie, to spolu s dalšími faktory jako je limitované rozlišení detektoru (typicky 10 – 15 keV FWHM pro protony a alfa částice v oblasti energií 1 – 3 MeV), nerovnoměrná tloušťka a drsnost povrchů.

RBS je z hlediska makroskopického nedestruktivní metoda, výjimkou mohou být organické složky, izolátory, monokrystaly a polovodiče. I v těchto případech dojde k hlavnímu poškození v místě doběhu iontů, které je v hloubce několika μm tj. pod analyzovanou oblastí. Vzdor své principiální jednoduchosti je vyhodnocení energetických spekter složité, počítačové programy musí z energetického spektra dešifrovat přítomnost různých prvků v různých hloubkách tedy hmotnostní a hloubkovou informaci. Pro dostatečně tenký vzorek se používá aproximace konstantních brzdných ztrát, pro tlustší vzorky se počítají brzdné ztráty v myšlených podvrstvách postupující změnou energie. To potřebuje znalost složení vzorku (matricový efekt), která je též analyzována a tedy neznámá, to je řešeno iterační metodou. Hloubkové měřítko je tedy dáno integrálem brzdných ztrát počáteční energie k místu srážky a brzdných ztrát energie po srážce $= kE(x)$. V praxi to znamená vyhodnotit energetickou šířku prvkového signálu ve spektru nebo posunutí povrchové hrany

signálu od následující vrstvy. Obsah prvků se určuje z výšky spektra viz vztah (3) nebo z plochy píku. Diferenciální srážkový účinný průřez

$$d\sigma/d\Omega = (1/Nt) [(dQ/d\Omega)/Q]$$

$$\text{a střední diferenciální účinný průřez} \quad s = (1/\Omega) \int_{\Omega} (d\sigma/d\Omega) d\Omega$$

$$\text{a množství detekovaných částic} \quad A = \sigma\Omega \cdot Q \cdot Nt$$

$$H(E_1) = \sigma(E)\Omega Q \frac{\mathcal{E}}{[\varepsilon(E)] \cos \theta_1} \frac{\varepsilon(KE)}{\varepsilon(E_1)} \quad (3)$$

Výška signálu ve spektru je úměrná účinnému průřezu srážky, prostorovému úhlu, počtu dopadajících projektilů a energetické šířce jednoho kanálu děleného příslušnými ztrátami. Vzorec (3) zahrnuje vliv ztráty energie průchodem změnu účinného srážkového průřezu což je kombinováno se změnou brzdných ztrát.

Počet atomů je dán plochou příslušných signálů či jejich výšek a poměru ztrát.

Vzhledem k tomu, že ve většině případů se spektra příspěvků od jednotlivých prvků překrývají a lehké prvky nemusí být ve spektru viditelné, jsou k vyhodnocování používány počítačové programy. Ty zahrnují velké množství fyzikálních procesů jako elektronické a nukleární brzdné ztráty pro přichodící a odražený iont, ne-Rutherfordovské účinné srážkové event. reakční průřezy, mechanismy rozšíření naměřeného spektra způsobené rozlišením detektoru, elektronickým a nukleárním straglingem energetických ztrát pro vcházející a odcházející částice, mnohonásobné malouhlové a velkouhlové srážky, efekt drsnosti povrchu a mezi vrstvami.

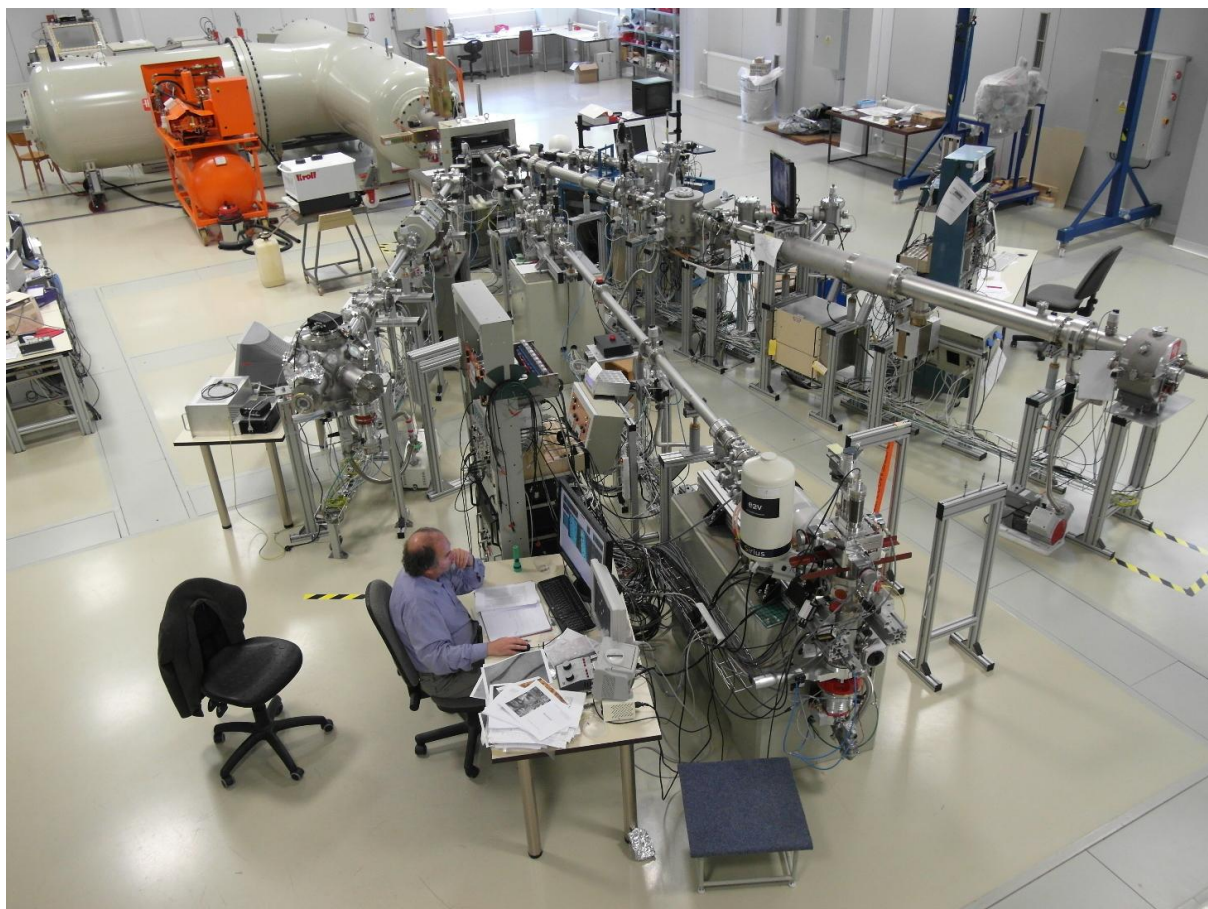
Tyto programy obvykle nasimulují spektrum pro zadané parametry a postupné fitování vede ke změně parametrů, pro které je dosažena nejlepší shoda. Program musí i zjistit energii iontů ve hloubce numerickou integrací ve vzorku rozděleném na tenké vrstvy a vypočítat příslušné brzdné ztráty, k těm je naopak třeba znát hledané složení. Iterační procedura s předpokládaným složením spočítá aproximaci brzdných ztrát pomocí které získá zlepšené hodnoty složení. Jen málo procedur umí kombinovat různá měření pro stejný vzorek a tak musíme provádět obtížnou kompilaci. V našem případě jsou to popsána měření pro určení a zvýraznění jednotlivých prvků, většinou s malou citlivostí pro ostatní prvky, jak je popsáno výše.

Vše, co tu bylo popsáno pro RBS platí analogicky pro ERDA (obr.2a)). Pro „nepřůhledné“ vzorky je zvolena šikmá geometrie dopadu projektilu (v našem případě He^+) a při detekci vyražených jader vodíku event. deuteria jsou odražené projektily vyfiltrovány brzdou folií před detektorem. Toto uspořádání limituje dosažitelnou detekční hloubku a hloubkové rozlišení. Pro absolutní stanovení je nutno přesně změřit dopadlý náboj, výtěžek je úměrný obsahu vodíku ve vrstvě. Další prvky ERDA nevidí a tak je nutná kompilace s měřením RBS a postupné opravování složení k dosažení hodnověrného výsledku. Na rozdíl od RBS u ERDA není ve spektru smíšená informace o hloubce a hmotě jen pro odražené částice a pro měření dalších lehkých prvků je možno použít vyražení těžkými energetickými projektily a pro rozlišení prvků TOF (time of flight) detektory a nebo magnetické či elektrostatické spektrografy.

Naše typické měření složitých systémů používá konvenční metodu Rutherfordova zpětného odrazu RBS s využitím toho, že Rutherfordův účinný průřez je úměrný $(Z_e/Z_p)^2$ (element, projektil) a dále metodu s použitím ne-Rutherfordových účinných průřezů. RBS s alfa částicemi je zejména vhodná pro měření těžších prvků implantovaných v lehčí matici.

Obecný přehled přítomnosti obsažených prvků ve vzorcích s obsahem lehkých prvků je získán pro protony o energii ~ 2.2 MeV, při čemž je proti oblasti Rutherfordovských účinných průřezů zvýšena ~ 5 x citlivost pro dusík, kyslík, uhlík a mírně pro křemík. Pro další zvýšení citlivosti pro určení kyslíku používáme resonanci účinných průřezů pro alfa částice při energii 3.04 MeV; ta je dosti úzká a pro hledání kyslíkové příměsi v podpovrchových vrstvách měříme při postupně zvyšované energii. Pro uhlík to jsou protony o energii 1.74 MeV, pro izotopy boru protony o energiích ~ 2.6 MeV pro ^{11}B a ~ 2.2 MeV pro ^{10}B . Podobně můžeme použít protony o energii ~ 2.1 MeV nebo >2.5 MeV pro měření obsahu lithia. Analýzu dusíku lze zlepšit použitím alfa částic o energii 5.1 MeV nebo až 6 MeV. Tenké vrstvy lze měřit využitím geometrického faktoru nakloněním vzorku. U vzorků obsahujících více prvků a více vrstev je situace vzhledem k překrývání příslušných signálů v energetickém spektru složitá a předběžná simulace je velmi užitečná. I tak se často nevyhneme nutnosti kompilovat výsledky z více měření při různých energiích protonů a alfa částic a při různých geometriích srážky. Přesnost měření je dána statistickými pravidly.

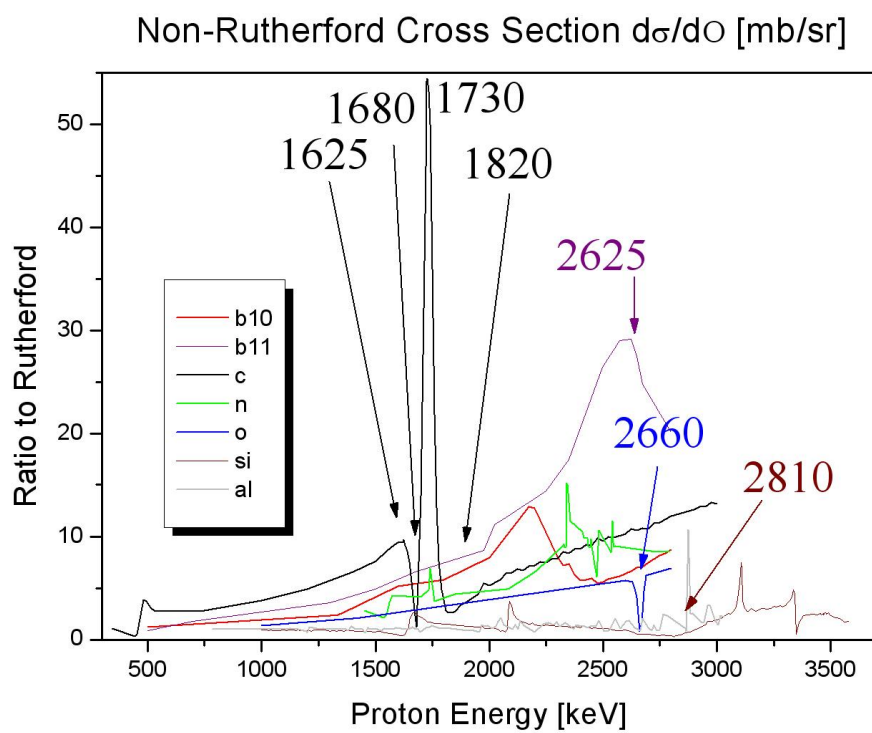
Vodík je pro RBS „neviditelný“ a je měřen pomocí metody ERDA s heliovým primárním svazkem dopředně vyraženými protony. Dopředně odražené alfa částice jsou zachyceny tenkou folií, což omezuje hloubkové rozlišení (~ 100 nm) i dosažitelnou hloubku (~ 500 - 1000 nm). Zvýšená pozornost musí být věnována měření dopadajícího náboje a uvážení „mrtvých“ dob. Používáme RBS signál ze zlaté vrstvy, která je ve svazku 1/11 celkové doby měření. Obr. ukazuje kontrolu přesnosti stanovení vodíku měřením křemíkového standartu s 11.9% at. naimplantovaného vodíku.



Obr. 3. Pracoviště ÚJF AV ČR v Řeži s urychlovačem TANDETRON a pěti experimentálními trasami, zleva: kombinovaná PIXE, PIGE, RBS, dále mikrosonda, implantace, RBS, TOF-

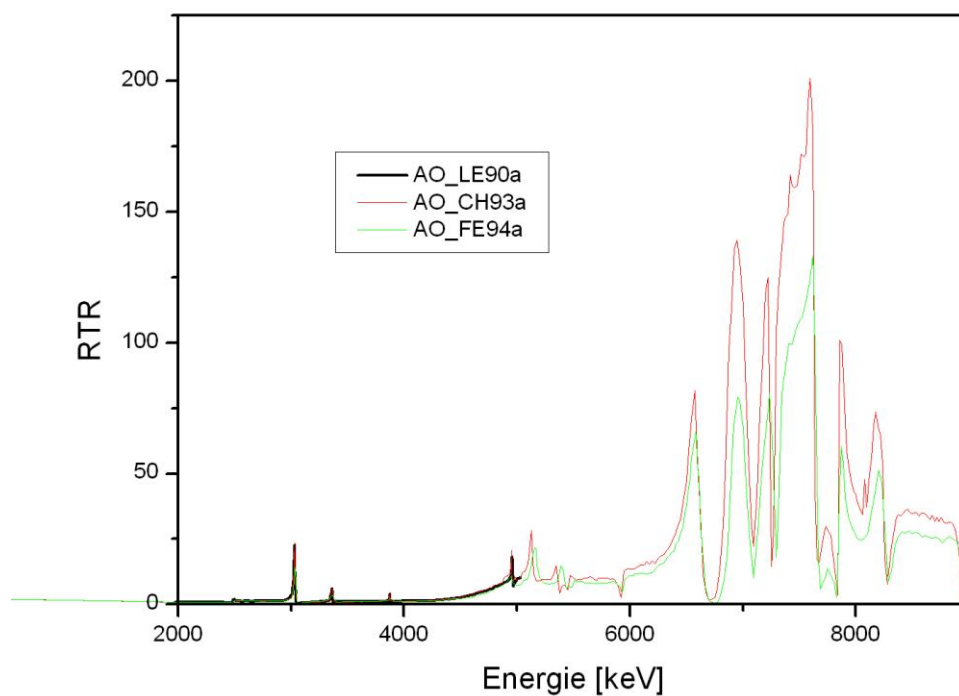
ERDA, RBS-kanálování. Terminálové napětí do 3 MV, urychlování i více nabitých iontů až do ~20 MeV.

Ukázky průběhů ne-Rutherfordovských účinných průřezů jsou na obr. 4 a 5.



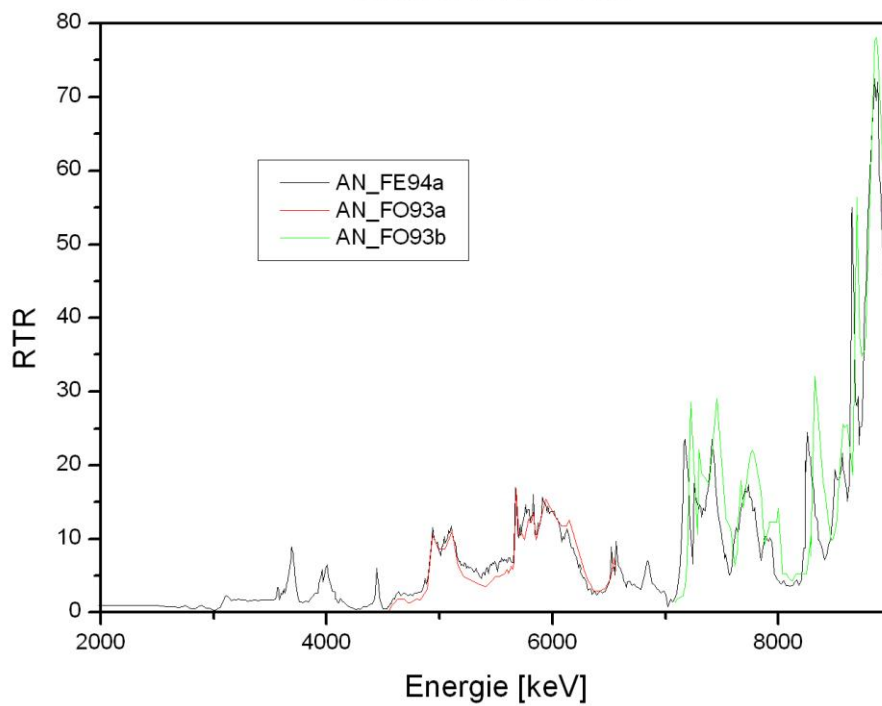
Obr 4. Účinné průřezy protonů s B, C, N, O a Si

Účinné průřezy α - O16

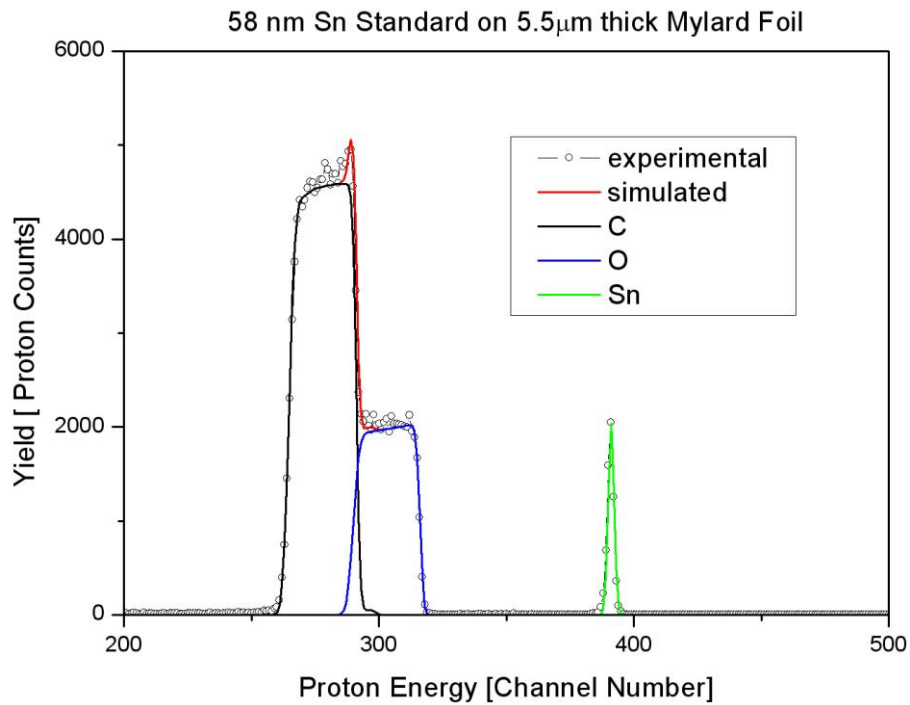


Obr. 5a. Účinné průřezy alfa částic s kyslíkem

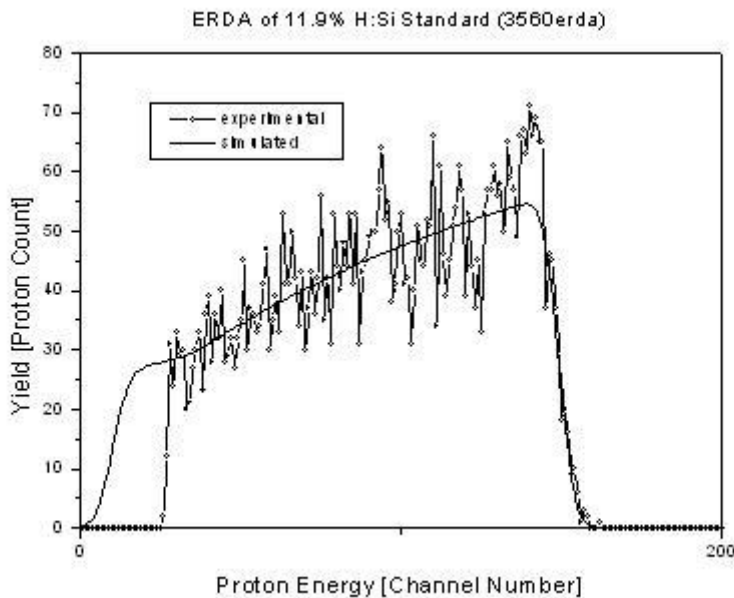
Účinné průřezy α - N14



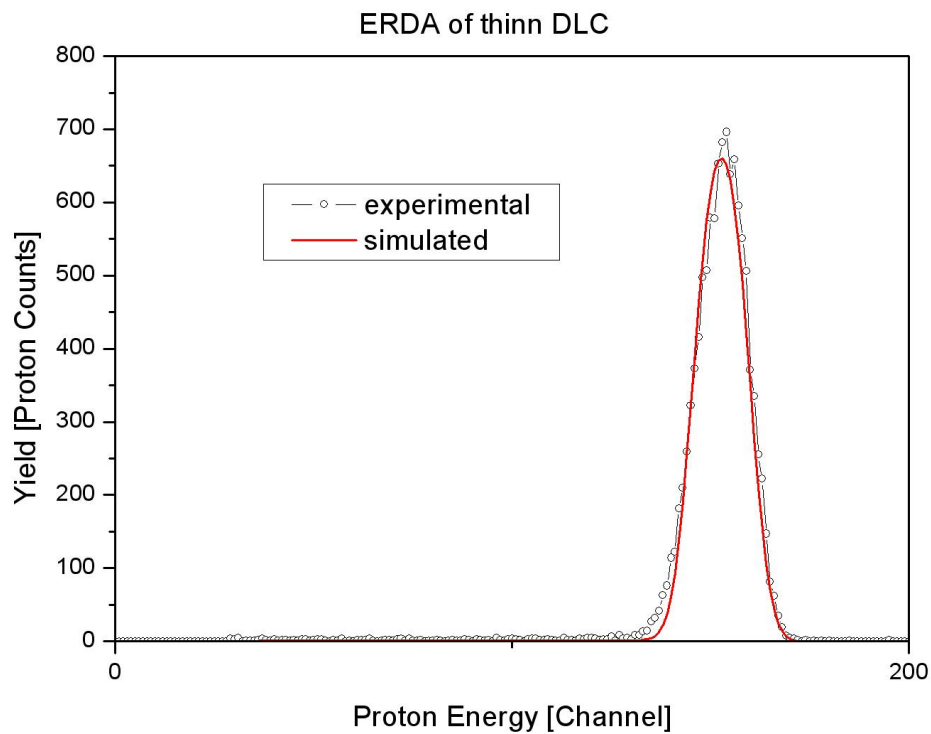
Obr. 5b Účinné průřezy alfa částic s dusíkem



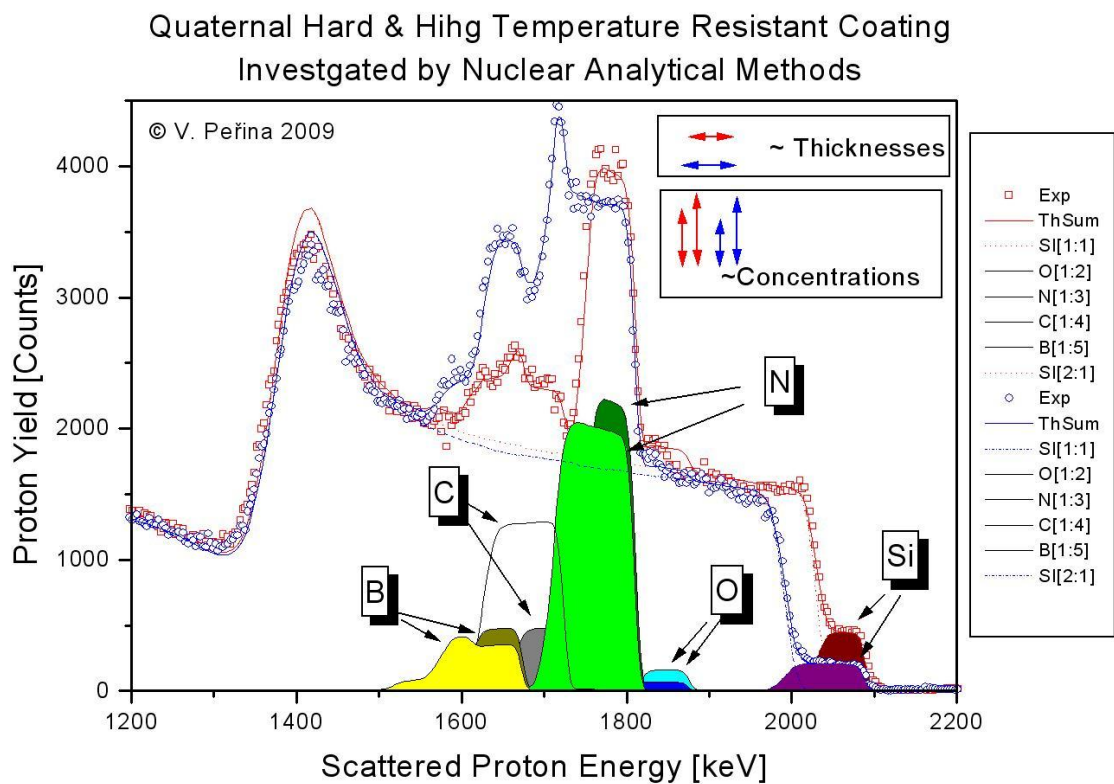
Obr. 6. Jednoduchý příklad měření vrstev, tenká povrchová vrstva má tvar píku s pološířkou odpovídající FWHM detektoru, povrchová hrana určuje prvek (Sn) a plocha píku odpovídá množství, tlustší vrstva dává obdélníkové signály s možností použití poměru ploch, či výšek a šířek.



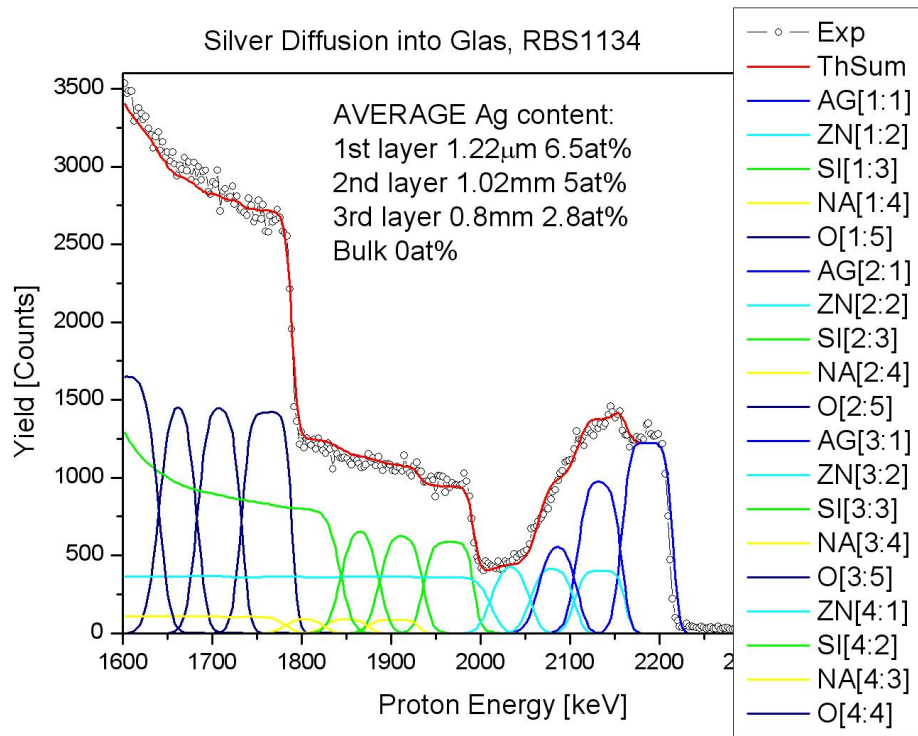
Obr. 7. Typické měření ERDA, mírné zvýšení u povrchové hrany odpovídá cca $20 \cdot 10^{15}$ at H naabsorbovaných na povrchu



Obr. 8. ERDA měření obsahu vodíku v DLC ~ CH₂ o tloušťce 1300*10¹⁵ at/cm²



Obr. 9. Ukázka RBS velmi složitého systému měřeného s 2.7MeV protony, pro přesné stanovení je ještě měřeno s protony ech 1.74, 2.3 MeV, s alfa částicemi 3.04 MeV a výše a ERDA s alfa částicemi 2.7 MeV. Výsledné složení je získáno kompilací až 10 spekter.



Obr. 10. Výsledek zkusmé simulace difuze stříbra do skla, měřeno na protonech 2.3MeV