

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОСЛОЙНЫХ ПРОФИЛЕЙ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА В УГЛЕРОДЕ И БЕРИЛЛИИ НА ОСНОВЕ МЕТОДИК ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2023 г. В. П. Афанасьев^{a,*}(ORCID:0000-0002-3198-9945), Л. Г. Лобанова^{a,**}

^a *Национальный исследовательский университет “МЭИ”, Москва, Россия*

**e-mail: v.af@mail.ru*

***e-mail: lida.lobanova.2017@mail.ru*

Поступила в редакцию 15.05.2023 г.

После доработки 25.06.2023 г.

Принята к публикации 01.07.2023 г.

Построена количественная методика интерпретации сигнала спектроскопии пиков упруго отраженных электронов, позволяющая осуществлять послойный анализ содержания изотопов водорода в конструкционных материалах, применяемых в сооружаемом международном экспериментальном термоядерном реакторе ITER. Определены относительные концентрации содержания протия и дейтерия в углеводородных образцах. Определены относительные концентрации содержания дейтерия в бериллиевом образце.

Ключевые слова: метод электронной спектроскопии, отражение электронов, спектроскопия пиков упруго отраженных электронов (СПУОЭ), метод инвариантного погружения, малоугловое приближение

DOI: 10.31857/S0367292123600498, **EDN:** EQZLPW

ВВЕДЕНИЕ

Традиционными методами анализа содержания изотопов водорода в конструкционных материалах, применяемых в термоядерных установках, являются метод ядерных реакций (Nuclear Reaction Analysis – NRA) и метод быстрых атомов отдачи (Elastic Recoil Detection – ERD) [1, 2], пространственное разрешение которых может достигать 0.5 нм. Реализация указанных методов требует наличия дорогостоящего ускорительного оборудования для получения диагностического пучка ионов с энергией в несколько МэВ, сложной системы детектирования и особых методик расшифровки сигналов.

Альтернативой указанным методам является метод электронной спектроскопии – спектроскопия пиков упруго отраженных электронов или Elastic Peak Electron Spectroscopy (EPES), которая реализуется на серийно выпускаемом оборудовании, не обладающим рекордными показателями по чувствительности и энергетическому разрешению. Например, в работе [3] представлены результаты экспериментов по детектированию обычной и тяжелой воды, в которых успешно использовался энергоанализатор Leybold LH-10 и электронная пушка Perkin Elmer PHI-04-015 выпуска 80-х годов.

В настоящей работе интерпретируются эксперименты, выполненные на различных установках [4]. Основное внимание уделим количественной методике интерпретации спектров EPES, подробно не останавливаясь на описании стандартной процедуры измерения этих спектров.

Таким образом, целью данной работы является построение количественной методики обработки сигналов EPES для определения послойных профилей изотопов водорода в углеводе и бериллии. На основе представленной методике будет выполнена коррекция ранее полученных результатов для соотношения концентраций компонент мишени [5, 6].

ФОРМИРОВАНИЕ СИГНАЛА EPES

Спектроскопия пиков упруго отраженных электронов – метод анализа содержания изотопов водорода в конструкционных материалах, часто называемая электронным Rutherford Back Scattering (ERBS) по аналогии с известным методом анализа поверхности твердого тела, основанном на описании процесса рассеяния легких ионов [7]. EPES реализуется на установках, обладающих высоким энергетическим разрешением, удовлетворяющем критерию Рэлея. Глубина зондирования мишени определяется средней длиной

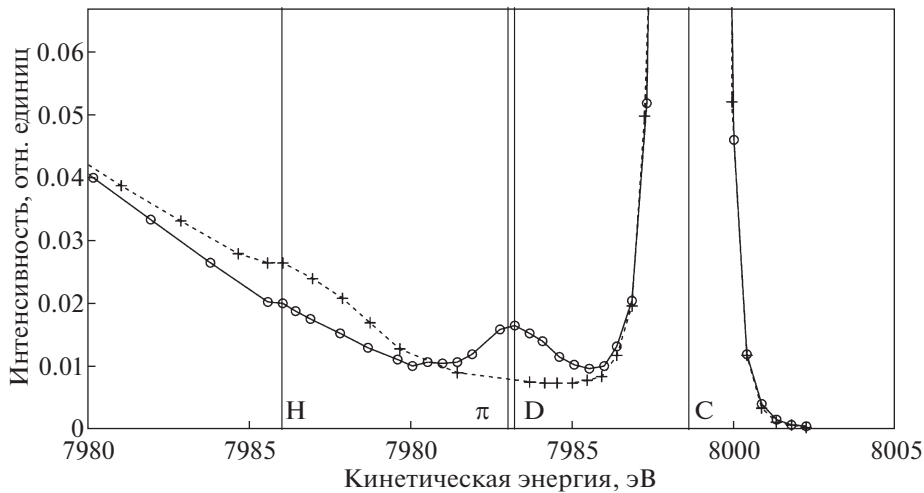


Рис. 1. EPES-спектр углеводородного покрытия. Начальная энергия электронов $E_0 = 8$ кэВ. Угол падения $\theta_0 = 0^\circ$. Угол рассеяния $\theta = 120^\circ$. Сплошная линия – спектр образца CD_G; пунктирная линия – спектр образца CH_G.

свободного неупругого пробега электрона между двумя актами неупругого взаимодействия – l_{in} [8]. Величина l_{in} растет с ростом энергии зондирующего пучка E_0 по закону: $l_{in} \sim E_0^{0.8}$. Определяя среднее содержание изотопа водорода в слое толщиной порядка l_{in} при различных значениях энергии зондирующего пучка E_0 , можно сформировать послойный профиль интересующего изотопа в слоях порядка нескольких нм при энергии зондирующего пучка E_0 порядка нескольких кэВ.

Рисунки 1, 2 и 3 демонстрируют характерные спектры СПУОЭ. На рис. 1 и 2 представлены EPES-спектры образцов, подготовленные и первоначально исследованные методами NRA и ERD. Целью данных исследований было определение относительных концентраций содержания изотопов водорода в углероде (в данном случае H и D). Для данных, представленных на рис. 1, были получены следующие результаты: для образца CD_G $n_D/n_C = 0.63$; для образца CH_G $n_H/n_C = 0.53$. Отметим, что представленные результаты – это среднее содержание изотопов водорода в углероде в слое толщиной порядка 150 нм. Далее те же образцы были исследованы методом EPES. Значение l_{in} для электронов с энергией $E_0 = 8$ кэВ в углеводороде $CH_{0.5}$ составляет около 8 нм. Следовательно, EPES позволяет анализировать данный углеводородный образец в самой приповерхностной области. Оценки отношения интенсивностей пиков изотопов водорода I_H , I_D и углерода I_C на основе EPES показали следующие результаты: для образца CD_G $I_D/I_C = 1.2$; для образца CH_G $I_H/I_C = 1.3$. На рис. 2 представлены энергетические спектры углеводородного покрытия, содержащего и H, и D. EPES-анализ этих резуль-

татов показал следующее: $I_D/I_C = 0.7$; $I_H/I_C = 0.8$. Рисунок 3 демонстрирует энергетические спектры электронов, отраженных от образца из бериллия, имплантированного дейтерием с флюенсом $5.5 \times 10^{21} \text{ м}^{-2}$ (а) и $20.1 \times 10^{21} \text{ м}^{-2}$ (б). Расчет отношения интенсивностей пиков бериллия и дейтерия показал следующее: $I_D/I_{Be} = 0.12$; $I_D/I_{Be} = 0.15$. В следующем параграфе будет показана связь между отношением интенсивностей пиков и отношением концентраций компонент исследуемой мишени.

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ МЕТОДИКА EPES

Расшифровка экспериментальных результатов EPES представляет нетривиальную процедуру. Положение пиков электронов, упруго отраженных от компонент исследуемой мишени, в экспериментальных энергетических спектрах определяется классическими законами сохранения и импульса:

$$\Delta E = \frac{2m}{M} E_0 (1 - \cos \theta), \tag{1}$$

где ΔE – потеря энергии электрона; m – масса электрона; M – масса атома мишени; E_0 – начальная энергия электрона; θ – угол рассеяния электрона.

Процесс многократного упругого рассеяния приводит к уменьшению величины ΔE , в связи с этим происходит сдвиг пика упруго отраженных электронов в область меньшей потерь энергии, а также его уширение. Подробный анализ указанных явлений, представленный в работе [9], показал, что сдвиг и уширение упругого пика составляет доли эВ, и экспериментальная регистрация

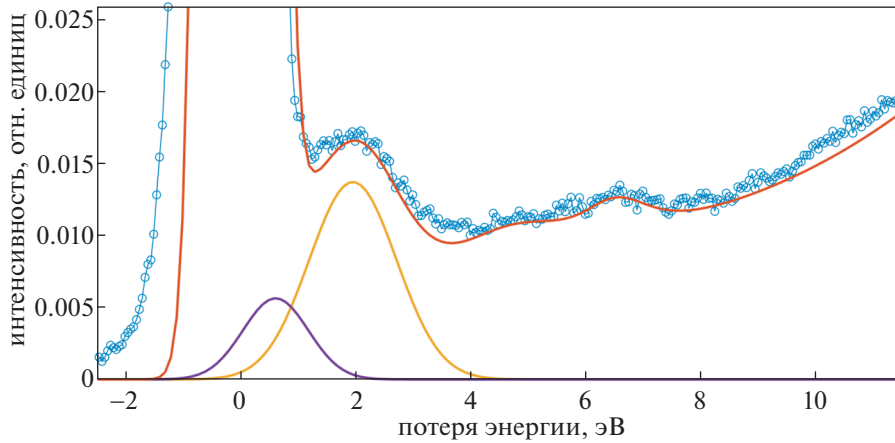


Рис. 2. EPES-спектр углеродного образца, содержащего протий и дейтерий. Начальная энергия электронов $E_0 = 3$ кэВ. Угол падения $\theta_0 = 30^\circ$. Угол отражения $\theta = 51^\circ$. Азимутальный угол $\varphi = 120^\circ$. Синие кружки – эксперимент; оранжевая линия – суммарный расчет; желтая линия – протий; фиолетовая линия – дейтерий.

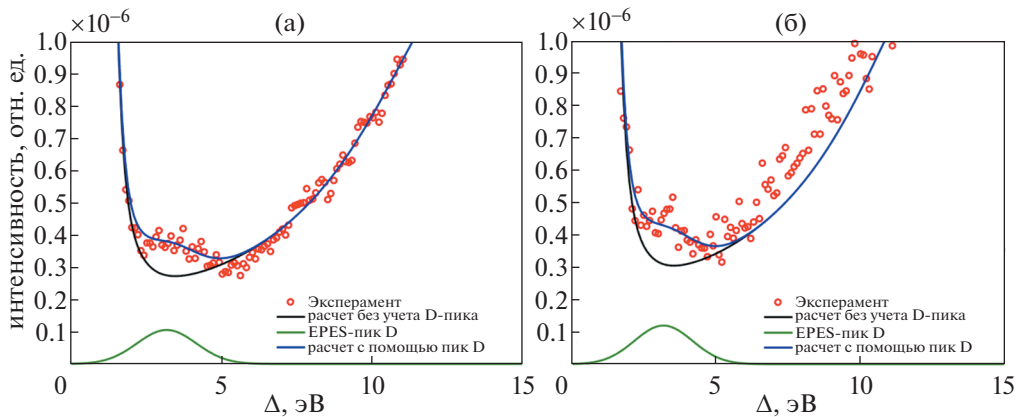


Рис. 3. EPES-спектр образца бериллия, имплантированного дейтерием с энергией 5 кэВ. Доза имплантированного дейтерия (а): $5.5 \times 10^{21} \text{ м}^{-2}$; (б): $20.1 \times 10^{21} \text{ м}^{-2}$. Начальная энергия электронов $E_0 = 5$ кэВ. Угол падения $\theta_0 = 30^\circ$. Угол рассеяния $\theta = 120^\circ$. Кружки – эксперимент; синяя линия – расчет с пиком дейтерия; черная линия – расчет без пика дейтерия; зеленая линия – пик дейтерия.

данных эффектов с помощью современного оборудования невозможно.

Для определения интенсивностей пиков упруго отраженных электронов в спектре EPES необходимо выполнить процедуру вычитания фона, созданного неупруго рассеянными электронами. Для реализации данной процедуры используется метод парциальных интенсивностей [10]. Методика восстановления дифференциального сечения неупругого рассеяния электронов $\omega_{in}(\Delta)$ представлена в [11]. Знание величины $\omega_{in}(\Delta)$ позволяет точно разделить вклады упругих (формула (1)) и неупругих потерь энергии электронов. После выполнения процедуры вычитания неупругого фона необходимо связать интенсив-

ность пика, являющуюся результатом многократного упругого рассеяния электронов в многокомпонентном материале, с концентрацией исследуемого элемента.

В основе расчета интенсивностей упруго отраженных электронов лежит решение задачи отражения электронов. В простейшем и часто применяемом подходе интенсивность пика упруго отраженных электронов находится в приближении, когда нисходящее движение электрона до момента сильного рассеяния на угол θ и восходящее движение до попадания электрона в энергоанализатор прямолинейно – приближение прямолинейных траекторий или Straight Line Approximation (SLA) [12]. В таком случае интенсивность пи-

ка электронов, упруго отраженных от отдельной компоненты исследуемой мишени, находится следующим образом:

$$R_j(\mu_0, \mu) = \frac{\mu_0 |\mu|}{\mu_0 + |\mu|} \frac{\beta_j \lambda x_j(\mu_0, \mu)}{1 - \lambda}, \quad (2)$$

где $R_j(\mu_0, \mu)$ – функция отражения электронов от j -й компоненты мишени; $\mu_0 = \cos(\theta_0)$, $\mu = \cos(\theta)$ – косинус полярного угла влета и вылета электрона из мишени соответственно; θ_0, θ – полярный угол влета и вылета электрона из мишени соответственно, отсчитываемый от нормали, направленной вглубь мишени; $\beta_j = n_j \sigma_{elj} / \sum_k n_k \sigma_{elk}$; n_j – концентрация j -го компонента; σ_{elj} – интегральное сечение упругого рассеяния электронов на j -м компоненте; k – количество компонент в мишени; $\lambda = \sum_j n_j \sigma_{elj} / (\sum_j n_j \sigma_{elj} + \sigma_{in} \sum_j n_j)$ – альбедо однократного рассеяния или вероятность упругого рассеяния; σ_{in} – интегральное сечение неупругого рассеяния электронов в исследуемой мишени; $x_j(\mu_0, \mu) = \omega_{elj}(\mu_0, \mu) / \sigma_{elj}$ – нормированное на единицу дифференциальное сечение упругого рассеяния электронов; $\omega_{elj}(\mu_0, \mu)$ – дифференциальное сечение упругого рассеяния электронов на j -й компоненте.

Формулу (2) удобно использовать для предварительной оценки стехиометрии исследуемой мишени. Для определения стехиометрии исследуемой мишени, погрешность которой меньше приборной погрешности эксперимента, будем использовать решение граничной задачи для уравнения переноса электронов методом инвариантного погружения [9]. Аналитическое решение данной задачи удается получить в малоугловом приближении [9]. Полученное для распределения упруго отраженных электронов по длине пробега в мишени (Path Length Distribution Function – PLDF) решение [10] было апробировано на основе сравнения с результатами, представленными в работе [13], и результатами численного решения уравнения переноса методом дискретных ординат [12], что позволило уточнить аналитические формулы введением подгоночных параметров. Свертка решения PLDF с вероятностью прохождения электронов пути без неупругих рассеяний (закон Бугера), приводит к формуле:

$$R_j(\mu_0, \mu) = \frac{\mu_0 |\mu|}{\mu_0 + |\mu|} \beta_j \lambda \alpha \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{2} \times P_l(\mu_0 \mu + \sqrt{1-\mu_0^2} \sqrt{1-\mu^2}) \times \frac{x'_j [\lambda + \alpha(1-\lambda)] - x'_j \lambda}{[(1-x'_j) \lambda + \alpha(1-\lambda)] [\lambda + \alpha(1-\lambda)]}, \quad (3)$$

где x' – коэффициенты разложения нормированного на единицу дифференциального сечения упругого рассеяния $x(\mu_0, \mu)$ в ряд по полиномам

Лежандра P_j ; x'_j – коэффициенты разложения нормированного на единицу дифференциального сечения упругого рассеяния на j -й компоненте $x_j(\mu_0, \mu)$ в ряд по полиномам Лежандра; α – подгоночный параметр, независимый ни от материала исследуемой мишени, ни от энергии зондирующего пучка электронов. В настоящей работе $\alpha = 2$.

Нормированные сечения упругого рассеяния электронов $x(\mu_0, \mu)$ для соединений CH, CD, BeD в работе определены на основе данных, представленных в [14].

Коррекция результатов, представленных на рис. 1, 2, 3, с учетом вклада в интенсивность пиков упруго отраженных электронов эффекта многократного рассеяния на основе формулы (3) приводит к следующим результатам:

– Рис. 1: для образца CD_G $n_D/n_C = 1.1$; для образца CH_G $n_H/n_C = 1.2$;

– Рис. 2: $n_D/n_C = 0.6$; $n_H/n_C = 0.7$;

– Рис. 3: для представленных на данном рисунке спектров коррекция, учитывающая влияние процесса многократного упругого рассеяния, не приводит к изменению результата расчета, т.к. учет этого вклада лежит за пределами погрешности, поэтому $n_D/n_{Be} = 0.12$ для флюенса $5.5 \times 10^{21} \text{ м}^{-2}$; $n_D/n_{Be} = 0.15$ для флюенса $20.1 \times 10^{21} \text{ м}^{-2}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе представлены результаты исследования содержания изотопов водорода, а именно протия и дейтерия, в углеродных и бериллиевых образцах с использованием спектроскопии пиков упруго отраженных электронов. Представленные экспериментальные данные получены на серийно выпускаемом оборудовании, что дает EPES неоспоримые преимущества по отношению к традиционным методам анализа содержания изотопов водорода – NRA и ERD. EPES-методика анализа поверхности твердых тел является неразрушающей и допускает in situ вариант диагностики. Показано, что приближенный метод обработки сигнала EPES, основанный на приближении прямолинейных траекторий (Straight Line Approximation), дает приемлемые результаты (погрешность расчета составляет 10–20% в зависимости от материала мишени и геометрии рассеяния), являющиеся надежным первым приближением. Уточнение результатов, полученных в SLA-приближении, выполняется на основе представленной в данной работе аналитической методики обработки сигнала EPES (3),

расчет на основе которой выполняется практически мгновенно.

Расчеты относительных концентраций дейтерия и бериллия n_D/n_{Be} , полученные на основе (2) и (3), практически совпадают, в то время как величины $R_{Be}(\mu_0, \mu)$ и $R_D(\mu_0, \mu)$, вычисленные по формуле (2), значительно меньше величин, определенных по (3). Для СН- и CD-мишеней относительные концентрации n_H/n_C и n_D/n_C , определенные на основе (2), на 14% меньше по сравнению с результатами, полученными на основе (3), учитывая процесс многократного упругого рассеяния отраженных электронов. Полученный результат качественно понятен и связан тем, что с ростом атомного номера Z материала матрицы, в которой находится водород, растет и сечение упругого рассеяния, и эффекты, связанные с многократным упругим рассеянием.

Подчеркнем, что представленные в работе стехиометрические данные по соотношению концентраций компонент в СН-, CD- и BeD-мишенях определены в приповерхностном слое толщиной порядка неупругого пробега электрона в данном материале – l_{in} , что для СН-образцов составляет при зондировании пучком электронов с энергией $E_0 = 5$ кэВ величину $l_{in} = 11$ нм; для бериллиевых образцов в аналогичных условиях – величину $l_{in} = 9$ нм. Зависимость l_{in} от энергии зондирующего пучка открывает возможность выполнения в методике СПУОЭ энергетического сканирования величины, например, $R_C(\mu_0, \mu)/R_H(\mu_0, \mu)$ по глубине в мишени: для соединения CH_4 величина, определяющая информационную глубину – l_{in} , для начальной энергии электронов $E_0 = 3$ кэВ равна $l_{in} = 7$ нм; для $E_0 = 5$ кэВ – $l_{in} = 11$ нм; для $E_0 = 8$ кэВ – $l_{in} = 16.5$ нм. Данные по l_{in} определены на основе метода TRP-2M [8].

Для увеличения глубины зондирования водородосодержащих образцов создан метод спектроскопии отраженных электронов (СОЭ), который реализуется на том же оборудовании, что и EPES, но измеряет широкую область потерь энергии отраженных электронов: от 0 до $(0.5-0.7) E_0$. Пример применения СОЭ-методики для анализа содержания дейтерия в бериллии приведен в работе [5]. В [5] показано, что использование СОЭ-методики позволяет выполнить анализ содержания дейтерия в бериллии на глубине до 600 нм.

В настоящей работе приведены экспериментальные данные по определению содержания изотопов водорода в материалах с малым Z (в С и Ве). В образцах с высоким Z , например, в вольфраме, для анализа изотопов водорода можно использовать возможности, открываемые эффектом Рамзауэра Таундсена. Так, при зондировании электронами с энергией $E_0 = 1.5$ кэВ для угла рассеяния $\theta = 135^\circ$ дифференциальное сечение упру-

го рассеяния электронов на вольфраме имеет резкий минимум; отношение дифференциального сечения упругого рассеяния электронов на вольфраме к дифференциальному сечению упругого рассеяния на водороде равно 35/1, т.е. та же величина, что и в углеводородах. Смещение упругого пика водорода относительно пика вольфрама составит 2.78 эВ, так что критерий Релея будет выполнен. Таким образом, анализ изотопов водорода на основе EPES в тяжелых мишенях вполне возможен при правильном планировании и постановке эксперимента.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование проведено в Национальном исследовательском университете “МЭИ” при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания № FSWF-2023-0016.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schwarz-Selinger T., von Keudell A., Jacob W. // J. Appl. Phys. 1999. V. 86. 3988. <https://doi.org/10.1063/1.371318>
2. Kimura K., Nakajima K., Yamanaka S., Hasegawa M., Okushi H. // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 78. 1679. <https://doi.org/10.1063/1.1356452>
3. Yubero F., Tokesi K. // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 95. № 8. 084101. <https://doi.org/10.1063/1.3202402>
4. Afanas'ev V.P., Gryazev A.S., Kaplan P.S., Köppen M., Ridzel O.Yu., Subbotin N.Yu., Hansen P. // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. V. 891. 012303. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/891/1/012303>
5. Afanas'ev V.P., Bodisko Yu.N., Kaplyan P.S., Lobanova L.G., Ridzel, O.Yu., Strukov A.N. // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1713. 012001. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1713/1/012001>
6. Афанасьев В.П., Грязев А.С., Капля П.С., Костановский И.А., Ридзель О.Ю. // Сб. науч. Тр. XIX конф. Взаимодействие плазмы с поверхностью. С. 30.
7. Vos M., Went M.R. // Surf. Interf. Anal. 2007. V. 39. № 11. P. 871. <https://doi.org/10.1002/sia.2603>
8. Tanuma S., Powell C.J., Penn D.R. // Surf. Interf. Anal. 1993. V. 20. 1. P. 77. <https://doi.org/10.1002/sia.740200112>

9. *Afanas'ev V.P., Afanas'ev M.V., Lubenchenkov, Batrakov A.A., Efremenko D.S., Vos M.* // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 2010. V. 177. P. 35.
<https://doi.org/10.1016/j.elspec.2010.01.002>
10. *Afanas'ev V.P., Efremenko D.S., Kaplya P.S.* // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 2016. 210. P. 16.
<https://doi.org/10.1016/j.elspec.2016.04.006>
11. *Afanas'ev V.P., Bodisko Yu.N., Gryazev A.S., Efremenko D.S., Kaplya P.S.* // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2020. V. 14. № 6. P. 1324.
<https://doi.org/10.1134/S102745102006021X>
12. *Афанасьев В.П., Лобанова Л.Г.* // Изв. РАН. Сер. физическая. 2022. V. 86. № 5. P. 621.
<https://doi.org/10.31857/S0367676522050039>
13. *Salvat-Puiol F., Werner W.S.M.* // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. 195416.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.195416>
14. *Salvat F., Jablonski A., Powell C.J.* // Comp Phys Comm. 2005. V. 165. № 2. 157.
<https://doi.org/10.1016/j.cpc.2004.09.006>