

УДК 543.428

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ДЕЙТЕРИЯ, ИМПЛАНТИРОВАННОГО В БЕРИЛЛИЙ, НА ОСНОВЕ СПЕКТРОСКОПИИ ПИКОВ УПРУГО ОТРАЖЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

© 2019 г. В. П. Афанасьев<sup>1, \*</sup>, А. С. Грязев<sup>1</sup>, П. С. Капля<sup>2</sup>, М. Көрреп<sup>3</sup>, А. В. Рыбакова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный Исследовательский Институт “МЭИ”, 111250 Москва, Россия

<sup>2</sup>Яндекс, Москва, Россия

<sup>3</sup>Heinersdorfer Straße 52, 13086 Berlin, Germany

\*E-mail: v.af@mail.ru

Поступила в редакцию 18.12.2018 г.

После доработки 28.01.2019 г.

Принята к публикации 30.01.2019 г.

Относительная концентрация дейтерия, имплантированного в бериллий, определяется на основе спектроскопии пиков упруго отраженных электронов. Для последовательного определения энергетических спектров отраженных электронов используется метод парциальных интенсивностей, основанный на решении граничной задачи для уравнения переноса методом инвариантного погружения. Восстановление дифференциальных сечений неупругого рассеяния строится на фитинг-процедуре, базирующейся на многократном решении прямой задачи, с подгоночными параметрами. Высокая эффективность фитинг-процедуры основана на построении численного решения уравнений для парциальных интенсивностей, методике, которая сочетает точность и рекордно высокое быстродействие. В работе получены дифференциальные сечения неупругого рассеяния электронов, как для приповерхностной области, так и для однородного массива, удаленного от поверхности. Вычисление дифференциальных сечений неупругого рассеяния выполнено как для чистого бериллия, так и для образцов бериллия, подвергшихся имплантации дейтерием. Найдены относительные концентрации дейтерия в бериллии, составляющие  $n_D/n_{Be} = 0.12 \pm 0.02$  для дозы облучения  $5.5 \times 10^{21} \text{ м}^{-2}$  и  $n_D/n_{Be} = 0.15 \pm 0.03$  для дозы облучения  $20.1 \times 10^{21} \text{ м}^{-2}$ . Из полученных результатов следует, что развитый метод позволил на порядок увеличить чувствительность определения относительных концентраций изотопов водорода в соединениях по сравнению с ранее существующими.

**Ключевые слова:** электронная спектроскопия, дейтерий, бериллий, изотоп водорода, дифференциальные сечения неупругого рассеяния электронов.

**DOI:** 10.1134/S0207352819090026

### ВВЕДЕНИЕ

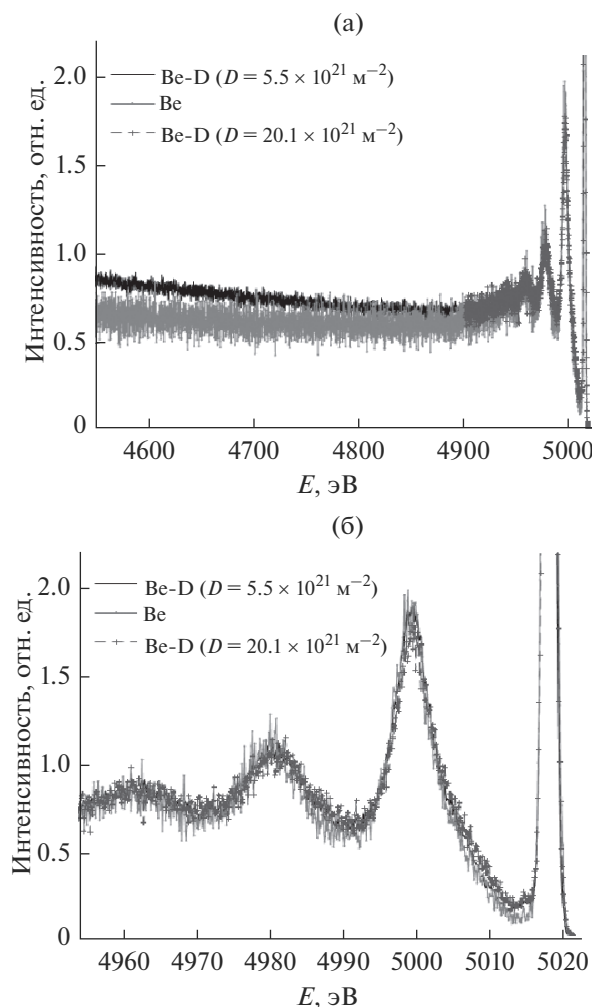
Водород в конструкционных материалах приводит к значительному изменению их свойств. В начале XXI в. были проведены эксперименты по измерению энергетических спектров упруго рассеянных электронов в углеводородных пленках. В спектрах, представленных в работах [1–3], четко наблюдался пик электронов, рассеянных на протонах. Энергетический сдвиг пиков электронов, упруго рассеянных на ядрах углерода и протонах относительно энергии зондирующего пучка, определяется классическими законами сохранения энергии и импульса. Эксперименты в работах [1–3] выполнялись при высоких энергиях электронного пучка (20–40 кэВ). Данная методика анализа получила название спектроскопии пиков упругоотраженных электронов (СПУЭ). Расчеты, выполненные на основе методики, представлен-

ной в работе [4], указывают на возможность измерения содержания в образцах изотопов водорода, что представляет значительный интерес для термоядерных исследований.

Экспериментальные исследования [1–3] проводили на уникальном стенде. Возможность измерения изотопов водорода при использовании стандартной и (более того) не современной аппаратуры была продемонстрирована в работах [5–7], где использовался электронный спектрометр LH 10 фирмы Leybold.

В работе [8] с использованием СПУЭ исследовались углеродные структуры и полимерные многокомпонентные соединения. В работе [9] на основе СПУЭ анализировался полиэтилен.

В работах [4, 10] исследовались углеводородные покрытия, возникающие на деталях термоядерных установок, в которых в качестве материала,



**Рис. 1.** Энергетические спектры электронов с начальной энергией  $\sim 5$  кэВ, отраженных от чистого бериллия и образцов, подвергшихся имплантации дейтерием с дозами  $5.5 \times 10^{21}$  и  $20.1 \times 10^{21} \text{ м}^{-2}$ : а – в широком интервале потерь энергии (от 0 до  $\sim 450$  эВ), б – в интервале от 0 до  $\sim 60$  эВ.

обращенного к плазме, использовался углерод. Процедура вычитания фона неупругорассеянных электронов выполнялась на основе метода парциальных интенсивностей [4]. Для исключения вклада в энергетический спектр процессов квазиупругого рассеяния электронов на протонах, восстановление сечений неупругого рассеяния –  $x_{in}(\Delta)$ , выполнялось на основе спектров рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Экспериментальные исследования [1–3, 5–10] по детектированию изотопов водорода выполнялись на соединениях, в которых относительная концентрация водорода в элементе объема была либо равна единице ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CH}$ ), либо двукратно его превышала ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2$ ). Для целого ряда

технологических приложений, представляет актуальность детектирования изотопов водорода, количество которого в матрице материала на порядок меньше значений, которые определялись в указанных выше работах. В работе [4] было продемонстрировано построение последовательной теории вычитания фона, позволившей с максимальной точностью определять площадь под пиком упруго отраженных электронов. В настоящей работе построена последовательная методика определения изотопов водорода в двухкомпонентных соединениях на основе спектров характеристических потерь энергии (ХПЭ), измеренных на чистых и имплантированных дейтерием образцах бериллия в геометрии скользящего рассеяния (угол рассеяния  $60^\circ$ ) и при рассеянии на угол  $120^\circ$ .

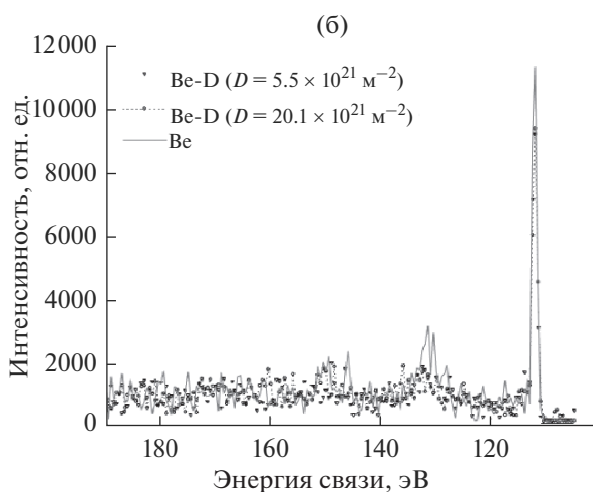
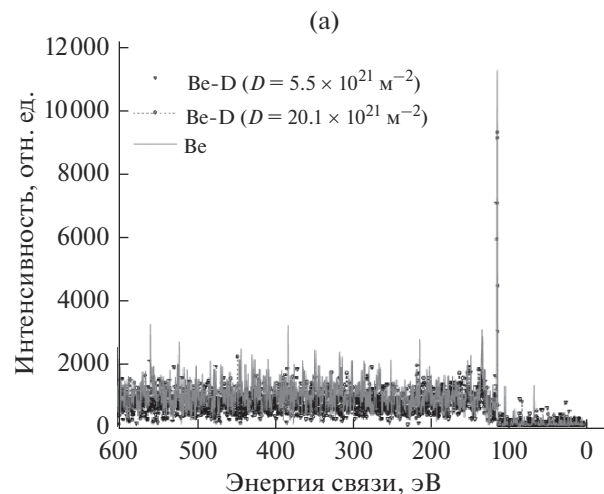
В данной работе решается задача построения методики определения содержания дейтерия, имплантированного в бериллий с энергией 3 кэВ с дозами  $5.5 \times 10^{21}$  и  $20.1 \times 10^{21} \text{ м}^{-2}$ , на основе измерения пиков упруго отраженных электронов.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали полированные образцы бериллия, выполненные в форме квадрата со стороной 10 мм. Средняя шероховатость образцов не превышала 0.1 мкм ( $\langle Ra \rangle = 0.1$  мкм). Образцы, представленные фирмой MaTecK, имели чистоту не менее чем 99.8% Be. Эксперименты проводили в высоковакуумной мультикамере с базовым давлением  $1 \times 10^{-8}$  Па. Экспериментальный стенд состоял из полусферического энергоанализатора (HSA) R4000 и монохроматического рентгеновского источника на линии  $\text{AlK}_\alpha$ –MX 650, оба прибора фирмы Scienta-Omicron. Две электронные пушки EM-802 фирмы Staib позволяли выполнять экспериментальные исследования методами ХПЭ и СПУЭ на углах рассеяния  $60^\circ$  и  $120^\circ$ . Держатель образца давал возможность перемещения образца по четырем осям и допускал прогрев до 1370 К. Для ионной чистки и имплантации дейтерия использовался источник IS 40E1 фирмы Preevac. Образец бериллия чистился ионами аргона с энергией 5 кэВ и отжигался при температуре 900 К, степень очистки контролировалась РФЭС-измерениями. В результате удалось добиться отсутствия следов оксида бериллия. ХПЭ-спектры чистого и имплантированного дейтерием бериллия были измерены при энергиях 3 и 5 кэВ при углах рассеяния  $60^\circ$  и  $120^\circ$ .

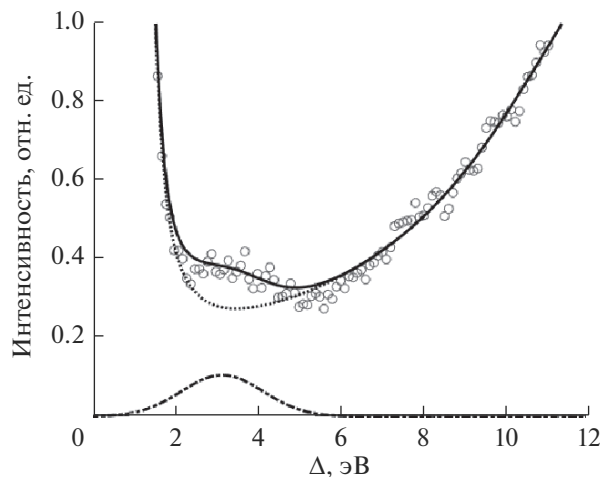
На рис. 1 представлены спектры характеристических потерь электронов, отраженных от образца бериллия до и после имплантации дейтерия с дозами  $5.5 \times 10^{21}$  и  $20.1 \times 10^{21} \text{ м}^{-2}$ .

Как следует из рис. 1, поверхность образца не претерпела заметных изменений с точки зрения



**Рис. 2.** РФЭС-спектры, сформированные фотоэлектронами, эмитированными из образцов чистого бериллия и имплантированного дейтерием с дозами  $5.5 \times 10^{21}$  и  $20.1 \times 10^{21} \text{ м}^{-2}$ : а – в широком интервале энергий связи (от 0 до 600 эВ), б – область потерь энергии в области пика Be 1s.

ее способности отражать электроны, определяющейся в соответствии с формулой Резерфорда зарядом ядра элемента, от которого происходит отражение. Для двухкомпонентного материала следует говорить о среднем заряде:  $\bar{Z} = (n_1 Z_1 + n_2 Z_2) / (n_1 + n_2)$ . Из спектров, представленных на рис. 1, следует, что существенного изменения среднего заряда поверхности не произошло. Заметное различие в спектрах чистого и имплантированного бериллия начинается в области потерь энергии порядка  $\Delta E = 100$  эВ. Если воспользоваться приближением, которое полностью игнорирует многократные упругие рассеяния (Straight Line Approximation, или SLA) [11], то можно оценить геометрический размер  $d_{\text{ef}}$ , начиная с которого наблюдаются заметные различия в



**Рис. 3.** Энергетические спектры электронов с начальной энергией  $\sim 5$  кэВ, отраженных от бериллиевого образца, подвергнутого имплантации с дозой  $5.5 \times 10^{21} \text{ м}^{-2}$ . Круги – эксперимент, пунктирная линия – расчет, не включающий квазиупругие потери энергии электронов, отраженных от дейтерия, штрихпунктирная линия – пик электронов, упруго отраженных от дейтерия, сплошная линия – расчет с учетом пика дейтерия.

отражении от чистого и имплантированного бериллия:

$$d_{\text{ef}} = \Delta E / \bar{\epsilon}_{\text{Be}} (\mu^{-1} + \mu_0^{-1}). \quad (1)$$

Здесь  $\bar{\epsilon}_{\text{Be}}$  – средние потери энергии на единицу длины в бериллии [12],  $\mu_0 = \cos \theta_0$  – косинус угла визирования  $\mu_0 = \cos \theta_0$  – косинус угла зондирования  $\theta_0$ ,  $\mu = \cos \theta$  – косинус угла визирования  $\theta$  электронного пучка.

На рис. 2 показаны спектры РФЭС, полученные от образца чистого бериллия и образцов с имплантированным дейтерием. Так как глубина анализа методом РФЭС мала, то можно предположить, что величина поверхностного слоя составляет порядка нанометра. Поскольку спектры снимались в обзорном режиме, то отношение сигнал–шум незначительно. Однако существенных количественных различий в спектрах РФЭС не наблюдается.

Определим количественное содержание дейтерия на основе интенсивности спектральных пиков электронов, упруго отраженных от дейтерия и бериллия (рис. 3).

Суть метода определения относительной концентрации D в Be заключается в корректном вычитании фона, образованного электронами, испытывающими многократные неупругие рассеяния. Значения площадей под пиками Be ( $S_{\text{Be}}$ ) и D ( $S_{\text{D}}$ ) (с учетом различных доз облучения дейтерием) определяют интенсивности электронов, упруго отраженных от атомов бериллия и дейтерия. Пло-

щади под пиками Be и D пропорциональны произведению сечения упругого рассеяния на концентрацию:

$$\frac{S_{\text{Be}}}{S_{\text{D}}} = \frac{n_{\text{Be}} \omega_{\text{el Be}}(\mu_0, \mu, \varphi)}{n_{\text{D}} \omega_{\text{el D}}(\mu_0, \mu, \varphi)}. \quad (2)$$

Формула (2) с удовлетворительной точностью позволяет определить  $n_{\text{D}}/n_{\text{Be}}$ .

Описание процесса вычитания фона и расчета относительной концентрации дейтерия в бериллии представлено в работе [4].

Значения относительной концентрации дейтерия в единичном объеме мишени имеют значения:

$$n_{\text{D}}/n_{\text{Be}} = 0.12 \pm 0.02 \text{ для дозы облучения } D = 5.5 \times 10^{21} \text{ м}^{-2};$$

$$n_{\text{D}}/n_{\text{Be}} = 0.15 \pm 0.03 \text{ для дозы облучения } D = 20.1 \times 10^{21} \text{ м}^{-2}.$$

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Проведем оценку формы профиля дейтерия, появляющегося в процессе его имплантации в бериллий с энергией 3 кэВ, на основе имеющихся теоретических моделей. Используя результаты Андерсена и Циглера [13], можно сделать оценку распределения дейтерия в бериллии, пренебрегая процессами распыления, диффузии, радиационно-стимулированной диффузии, образования химических связей и т.д. Перенос ионов дейтерия в бериллии будем рассчитывать в диффузионном приближении [11], которое приводит к пространственному распределению дейтерия, описываемому нормальным законом распределения с величиной проективного пробега равной  $R_{\text{пр}} = 670$  нм и величиной стандартного отклонения  $S_{\text{тр}} = 300$  нм. Коэффициент распыления бериллия дейтерием  $Y$ , определенный на основе результатов работы [14], равен 0.016. Зная коэффициент распыления, определим толщину распыленного слоя:  $\Delta d = \frac{1}{n} Y D$ . Для дозы  $D = 5.5 \times 10^{21} \text{ м}^{-2}$  толщина  $\Delta d_1 = 0.825$  нм, для дозы  $D = 20.1 \times 10^{21} \text{ м}^{-2}$  —  $\Delta d_2 = 3.015$  нм. Хорошо видно, что толщины распыленных слоев  $\Delta d_1$  и  $\Delta d_2$  значительно меньше проективного пробега  $R_{\text{пр}}$  и процесс распыления не будет оказывать заметного влияния на профиль имплантированных ионов дейтерия. Не будет и значительного различия профилей дейтерия в приповерхностных областях для двух рассматриваемых доз облучения. Эти оценки находятся в хорошем согласии с результатами, полученными в рамках электронной спектроскопии образцов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследовались образцы бериллия, имплантированные дейтерием с энергией 3 кэВ. Анализ проводился на основе методов электронной спектроскопии: РФЭС и СПУЭ. Как РФЭС, так и СПУЭ позволяют выполнить анализ приповерхностной области образца, размер которой определяет длина свободного пробега между неупругими соударениями; величина, не превышающая десяти нанометров для энергий электронов, используемых при зондировании образцов. В области малых (до 7 эВ) потерь энергии были определены пики электронов, упруго отраженных от ядер дейтерия и бериллия, что позволило установить относительные концентрации дейтерия и бериллия, равные 0.12 и 0.15, соответственно, для доз  $5.5 \times 10^{21}$  и  $20.1 \times 10^{21} \text{ м}^{-2}$ . Измерение столь малых примесей удалось выполнить благодаря использованию последовательной методики вычитания фона электронов, возникающих в данной области спектра в результате процессов неупругих потерь энергии [4].

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа была выполнена в рамках государственного задания № 3.1414.2017 ПЧ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vos M. // Ultramicroscopy. 2002. V. 92. P. 143.
2. Vos M. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. 2005. V. 227. P. 233.
3. Vos M. // Phys. Rev. 2002. V. 65. P. 12703.
4. Afanas'ev V.P., Gryazev A.S., Efremenko D.S. et al. // J. Physics: Conference Series. 2016. V. 748. P. 012005.
5. Riko V., Yubero F., Espinos J. et al. // Diamond and Related Materials. 2007. V. 16(1). P. 107.
6. Yubero F., Riko V., Espinos J. et al. // Appl. Phys Lett. 2005. V. 87(8). P. 084101.
7. Yubero F., Tokeshi K. // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 95(8). P. 084101.
8. Sulyok A. et al. // Vacuum. 2001. V. 63. P. 371.
9. Orosz G.T., Gergerly G. et al. // Surf. Sci. 2004. V. 566–568. P. 544.
10. Kostanovskiy I., Afanas'ev V., Naujoks D. et al. // J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 2015. V. 202. P. 202.
11. Калашиков Н.П., Ремизович В.С., Рязанов М.И. Столкновения быстрых заряженных частиц в твердых телах. М.: Атомиздат, 1980. 272 с.
12. Аккерман А.Ф. Моделирование траекторий заряженных частиц в веществе. М.: Энергоатомиздат, 1991. 200 с.
13. Andersen H.H., Ziegler J.F. Hydrogen – Stopping Powers and Ranges in All Elements. N.Y.: Pergamon Press, 1977. 315 p.
14. Manukhin V.V. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. 1992. V. 72(1). P. 45.

## Determination of Relative Concentration of Deuterium Implanted into Beryllium by Elastic Peak Electron Spectroscopy

V. P. Afanas'ev, A. S. Gryazev, P. S. Kaplya, M. Köppen, A. V. Rybakova

Relative concentration of deuterium implanted into a beryllium sample is determined by Elastic Peak Electron Spectroscopy (EPES). The method of partial intensities is used for calculation of Reflection Electron Energy Loss spectra. This method is based on the solution of the boundary problem for the transfer equation by invariant imbedding method. The retrieval of the differential inverse inelastic mean free paths and the differential surface excitation probability (DIIMFP and DSEP) is based on the fitting procedure, which is based on the multiple solution of the direct problem using fitting parameters. A high efficiency of the fitting procedure is determined by a numerical procedure formation of equation solution for partial intensities. This technique combines accuracy and high calculation on speed. In this work DIIMFP and DSEP were retrieved as for the pure beryllium as for surface as for bulk. DIIMFP and DSEP retrieval was accomplished as for the pure beryllium as for samples of beryllium with implanted deuterium. Relative concentrations of deuterium into beryllium were determined at the different fluence. Relative deuterium concentrations were determined as  $n_D/n_{Be} = 0.12 \pm 0.02$  for fluence  $5.5 \times 10^{21} \text{ m}^{-2}$  and  $n_D/n_{Be} = 0.15 \pm 0.03$  for fluence  $20.1 \times 10^{21} \text{ m}^{-2}$ . Obtained results indicate that developed method allows significant improving the sensitivity of determination relative hydrogen isotopes concentration in compounds in comparison with earlier results.

**Keywords:** electron energy loss spectroscopy, deuterium, beryllium, hydrogen isotope, electron differential inverse inelastic mean free path.