

УДК 537.534.71

ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ ИОННО-ПУЧКОВОЙ ДИАГНОСТИКИ

© 2021 г. М. С. Афанасьев^{а, *}, Е. В. Егоров^{а, b, c}, В. К. Егоров^b, Г. В. Чучева^а

^аФрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,
Фрязино, Московская область, 141190 Россия

^bИнститут проблем технологии микроэлектроники РАН,
Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

^сФинансовый университет при правительстве Российской Федерации,
Москва, 101000 Россия

*e-mail: michaela2005@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.11.2020 г.

После доработки 25.01.2021 г.

Принята к публикации 28.01.2021 г.

Приведено краткое описание использованного для проведения работ ионно-пучкового аналитического комплекса. Показаны возможности элементного анализа материалов в результате использования методов резерфордовского обратного рассеяния ионов и рентгеновской флуоресценции при ионном возбуждении. Дана краткая характеристика этих методов и условий их реализации. Показано, что наибольшей эффективностью элементного анализа достигается при их совместном применении. Приведены экспериментальные данные, показывающие эффективность использования такого анализа при диагностике элементного состава остатков сухих жидкостей и твердых материалов, в том числе тонкопленочных сегнетоэлектрических пленок.

Ключевые слова: резерфордовское обратное рассеяние, рентгенофлуоресцентный анализ при ионном возбуждении, комплексный анализ, сегнетоэлектрическая пленка, PIXE.

DOI: 10.31857/S1028096021070025

ВВЕДЕНИЕ

Ионно-пучковая диагностика элементного состава материалов широко используется в экспериментальной аналитической практике за рубежом [1]. Среди них наибольшее распространение получили: резерфордовское обратное рассеяние (РОР) ионов и рентгенофлуоресцентный анализ при ионном возбуждении (Particle-induced X-ray emission (PIXE)).

Метод РОР является базовым методом элементной диагностики многокомпонентных материалов, в том числе и сегнетоэлектрических. Для выполнения количественного анализа элементного состава вещества РОР метод не нуждается в использовании эталонов и стандартов. Основным применением метода является определение элементных концентрационных профилей по толщине пленки с разрешением по глубине 10 нм (в специальных условиях до 2 нм). Метод многоэлементен и позволяет определять элементные концентрационные профили по глубине и общее содержание элементов от лития до урана. Метод индифферентен к степени электрической проводимости изучаемых объектов и свободен от влияния

матричных эффектов. Однако он характеризуется низкой чувствительностью с пределами обнаружения примесных элементов на уровне 0.1 ат. %. Этот недостаток компенсируется параллельным применением метода PIXE. Его пределы обнаружения примесей варьируются в интервале 10^{-6} – 10^{-8} ат. % в зависимости от типа определяемых элементов и энергии возбуждающего ионного потока. Метод – полуколичественный из-за влияния на результаты анализа матричного фактора. С точки зрения диагностики сверхлегких элементов, его возможности ограничены фактором поглощения низкоэнергетического рентгеновского излучения материалом входного окна рентгеновского детектора. В случае использования детектора с Ве-окном метод PIXE позволяет диагностировать в материалах все атомы, начиная с фтора. Для реализации метода необходимы ионные пучки с энергией более 1 МэВ. В сравнении с методом электронного возбуждения рентгенофлуоресценции PIXE характеризуется существенно более низким вкладом фоновой составляющей, вследствие меньшей вероятности возбуждения фотонов тормозного излучения. Сопоставление

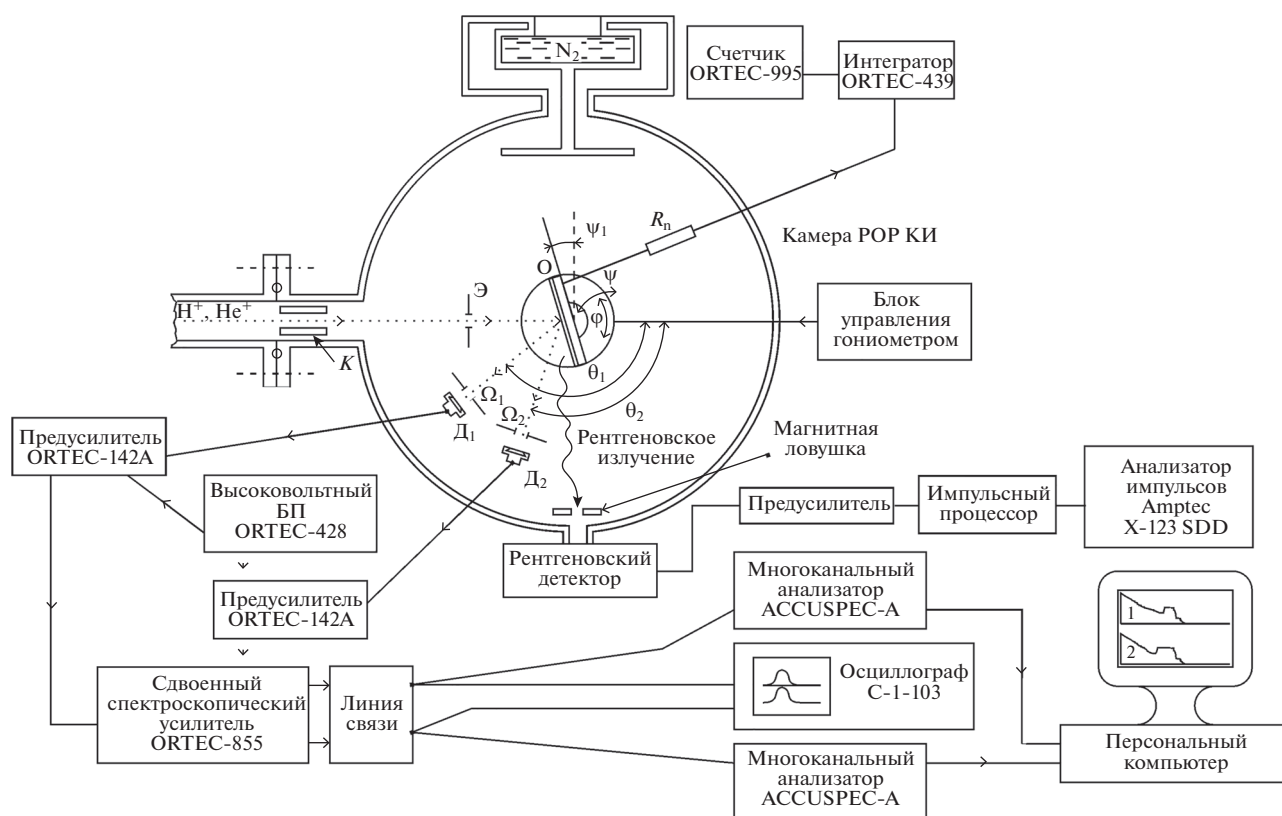


Рис. 1. Схематическое изображение камеры резерфордского обратного рассеяния ионов Сокол-3, располагающей двух детекторной системой сбора информации ионного рассеяния и регистратором выхода рентгенофлуоресценции при ионном возбуждении.

возможностей этих методов дает основание утверждать, что их совместное использование позволяет существенно снизить пределы обнаружения примесных элементов.

Целью работы является оценка возможностей комплексного использования методов РОР и РИХЕ для характеристики остатков сухих жидкостей и твердых материалов в виде сегнетоэлектрических пленок.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Все методы ионно-пучкового анализа материалов реализуются в условиях среднего вакуума (10^{-5} – 10^{-6} Торр или 10^{-3} – 10^{-4} Па). Для создания таких условий все ионно-пучковые комплексы оснащаются аналитическими камерами, пример которой представлен на рис. 1. Все подобные камеры оснащаются коллиматором, формирующим размер и форму ионного пучка, падающего на исследуемый образец, гониометром, позволяющим ориентировать этот образец относительно направления распространения пучка и интегратора тока, регистрирующего полное число ионов, рассеянных в процессе измерений. Поскольку камера, схема которой изображена на рис. 1, ориенти-

рована на параллельные исследования материалов методом РОР и рентгенофлуоресцентного анализа при ионном возбуждении, в камере установлены детекторы для регистрации рассеянных ионов (D_1 , D_2) и детектор рентгеновского излучения. Рентгенофлуоресцентные и резерфордские спектры записываются в компьютерную память и далее обрабатываются с помощью компьютерных программ [2, 3]. Система регистрации ионного рассеяния располагает двумя детекторами, расположенными под разными углами к направлению распространения ионного пучка. В результате чего, после выполнения измерений экспериментатор располагает двумя спектрами РОР, соответствующими одному и тому же распределению элементов по толщине мишени, полученными для разных углов рассеяния ионов. Аппроксимация этих спектров с помощью имеющегося программного обеспечения позволяет избежать возможных интерпретационных ошибок. В то же время на основании РОР-измерений отсутствует возможность регистрации наличия в изучаемом образце примесей низкой концентрации. В этом случае на помощь приходит параллельная регистрация возбужденных ионным пучком спектров рентгеновской флуоресценции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены результаты комплексного применения методов ROP и PIXE. В правой части этого рисунка представлены экспериментальный и теоретический спектры ROP-потока ионов водорода, рассеянных пленкой тяжелой нефти, осажденной на полированную Ве-подложку. Осажденный образец нефти характеризовался высокой вязкостью. В результате этого толщина пленки оказалась больше 10 мкм и не стекала с поверхности подложки в течение всей процедуры измерений. Теоретическая аппроксимация экспериментального спектра выполнена с помощью компьютерной программы RUMPP, представляющей собой современную модификацию широко известной программы RUMP [4]. При аппроксимации был учтен фактор не резерфордского рассеяния, характерный для атомов углерода [5]. Спектр представляет собой две ступени, соответствующие наличию в объеме образца нефти атомов серы и углерода. Небольшое осложнение на первой ступени связано с наличием в пленке небольшого количества азота. Поскольку ROP-измерения не позволяют непосредственно фиксировать наличие в образце атомов водорода, его содержание определялось методом ядер отдачи [6, 7]. По макросодержанию элементов состав нефти соответствует формуле $H_{0.07}C_{0.90}S_{0.028}N_{0.002}$. В то же время представляло интерес выяснить состав примесей исследуемой нефтяной пленки. Данные исследования были выполнены на основании полуколичественной аппроксимации спектра PIXE, зарегистрированного в параллельном режиме. Этот спектр приведен в правой части рис. 2. Рентгенофлуоресцентные линии азота и углерода в спектре не представлены вследствие их полного поглощения в материале бериллиевого окна рентгеновского детектора. Также наблюдается высокоинтенсивный пик серы и целый ряд малоинтенсивных пиков, отражающих наличие в образце нефти примесных атомов. В табл. 1 представлено их приблизительное относительное содержание, при этом за точку отсчета принимали содержание атомов серы в образце.

Полученные результаты представили интерес в связи с наличием в тяжелой нефти атомов ванадия и лантана. Дальнейшие исследования показали, что отвалы нефтяной переработки также содержали эти элементы.

На рис. 3а приведен спектр ROP He^+ сегнетоэлектрической пленки на кремниевой подложке, зарегистрированный детектором, соответствующим

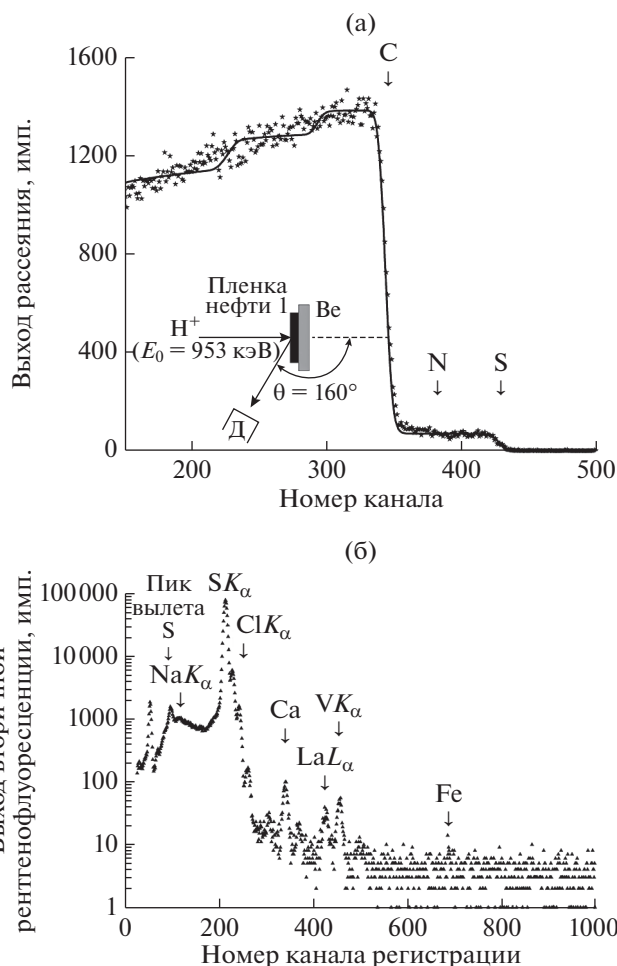


Рис. 2. Экспериментальный спектр ROP H^+ ($E_0 = 0.953$ МэВ) (а) и спектр РФА (б) для пленки нефти, нанесенной на полированную бериллиевую подложку. Энергетическая цена канала 1.9 кэВ/канал и 10.8 эВ/канал соответственно.

щим углом рассеяния $\theta_1 = 160^\circ$. Пленки состава $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ получены по методике, представленной в работах [8, 9]. Спектр содержит два относительно неплохо разрешенных максимума, ступеньку и дополнительный максимум на наклонном плато ступеньки. Кроме того, у основания ступени наблюдается некоторая затянутость в сторону больших энергий. Аппроксимационная обработка спектра показала, что интенсивный пик в области высоких энергий является результатом рассеяния ионов He^+ на ядрах атомов Ва и Sr, распределенных по всей толщине покрытия, малый пик с плоской вершиной соответствует

Таблица 1. Относительное содержание примесных элементов в образце тяжелой нефти

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

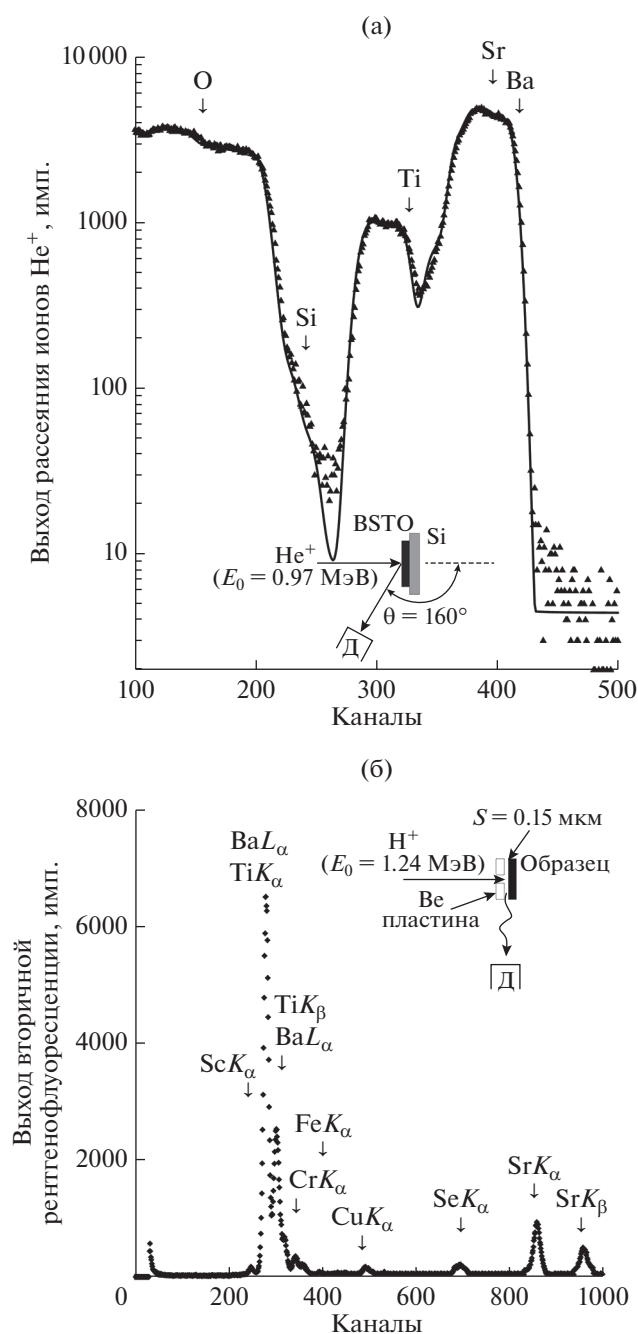


Рис. 3. Экспериментальный спектр РОР He⁺ ($E_0 = 0.97$ МэВ) (а) и спектр РИХЕ (б) сегнетоэлектрической пленки, сформированной на кремниевой подложке. Геометрия съемки показана на рисунке. Энергетическая цена канала 1.9 кэВ/канал и 16 кэВ/канал соответственно.

рассеянию на ядрах атомов Ti, также распределенных по всей толщине пленки. Наблюдаемая на спектре ступенька отражает явление рассеяния ионов гелия на ядрах атомов кремниевой подложки. Мало интенсивный пик на плато ступеньки является результатом рассеяния на ядрах атомов кислорода, распределенных по всей толщине сегнетоэлектрической пленки. Наличие “хвоста” у подножья ступеньки связано с диффузией атомов кремния в пленку, причем их проникновение наблюдается по всей толщине пленки. Наличие очевидной несимметричности формы пиков, соответствующих рассеянию на ядрах тяжелых атомов, свидетельствует о наличии некоторой неомогенности состава покрытия по его толщине. Модельное распределение элементов в пленочном покрытии удалось представить в форме двух последовательно залегающих слоев с несколько отличающимся элементарным составом (табл. 2). Точность определения состава составила 0.01.

Общая толщина сегнетоэлектрической пленки составляет 90 ± 5 нм. Пленка характеризуется наличием некоторого количества примесных атомов Si и повышенным по сравнению с предполагаемой стехиометрией содержанием кислорода. В процессе напыления пленки на поверхности Si-подложки появился буферный оксидный слой, обеспечивший последующий рост сегнетоэлектрической пленки. Проведенная аппроксимация спектра, показанного на рис. 3а, позволила выявить диффузионное загрязнение сегнетоэлектрической пленки атомами кремниевой подложки.

На рис. 3б приведен спектр РИХЕ, полученный для исследованной сегнетоэлектрической пленки. На спектре присутствуют линии основных структурообразующих элементов (TiK α , BaL α , BaL β , SrK α), а также линия AgK α . Основными примесными элементами являются Ca, Sc, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn и Se. Установлено, что суммарная концентрация примесей не превышает 1 ат. %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показан результат комплексного использования РОР и РИХЕ-методов, которые иллюстрируют исследования сухих жидкостей в виде пленки нефти и твердых материалов в виде сегнетоэлектрической пленки.

Таблица 2. Модель распределения элементов по толщине сегнетоэлектрической пленки на кремниевой подложке

№ слоя	Толщина слоя, нм	Элементарный состав, усредненный по объему слоя
1	20 ± 2	Ba _{0.75} Sr _{0.12} Ti _{0.24} O _{3.4} Si _{0.10}
2	70 ± 2	Ba _{0.72} Sr _{0.18} Ti _{1.02} O _{3.6} Si _{0.17}
Подложка	∞	Si _{1.00}

Установлено относительное содержание примесных элементов в образце тяжелой нефти.

Определены концентрационные профили распределения структурообразующих элементов по толщине сегнетоэлектрической пленки.

Показано, что при нанесении сегнетоэлектрической пленки на подложку кремния наблюдается диффузионное проникновение атомов подложки в пленку.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания и частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проекты № 18-29-11029, № 19-07-00271 и № 19-29-03042).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Astasi M.N., Majer J.W., Wang Y.* Ion Beam Analysis, Fundamentals and Application. London: CRC Press, 2015. 460 p.
2. *Kotai E.* // NIM Phys. Res. B85. 1994. P. 588.
3. *Van Espen P., Nullens H., Adams F.* // NIM Phys. Res. 1977. V. 142. P. 243.
4. *Doolittle R.L.* // NIM Phys. Res. B9. 1985. P. 344.
5. Handbook on Modern Ion Beam Material Analysis / Eds. by Y. Wang, M. Nastasi. 2nd Ed. Material Research Society: Warrendale, 2009. 441 p.
6. *Чернов И.П., Шадрин В.Н.* Анализ содержания водорода и гелия методом ядер отдачи. М.: Энергоатомиздат, 1988. 139 с.
7. *Tirira J., Serruys Y., Trocellier P.* Forward Recoil Spectrometry, Application to Hydrogen Determination in Solids. N.Y.: Plenum, 1996. 440 p.
8. *Афанасьев М.С., Иванов М.С.* // ФТТ. 2009. Т. 51. № 7. С. 1259.
9. *Киселев Д.А., Афанасьев М.С., Левашов С.А., Чучева Г.В.* // ФТТ. 2015. Т. 57. № 6. С.1134.
10. *Chu W.K., Mayer J.M., Nicolet M.A.* Backscattering Spectrometry. New York: Academic Press, 1978. 384 p.
11. *Комаров Ф.Ф., Кумахов М.А., Ташлыков И.С.* Неразрушающий анализ поверхностей твердых тел ионными пучками. Минск: Изд. Университетское, 1987. 256 с.
12. *Фелдман Л., Майер Д.* Основы анализа поверхности и тонких пленок. М.: Мир, 1989. 342 с.
13. *Johanson S.A.E., Campbell J.L., Malquist K.G.* Particle Induced X-ray Emission Spectrometry (PIXE). N.Y.: Wiley, 1995. 451 p.
14. *Bird J.R., Williams J.S.* Ion Beams for Material Analysis. Sidney: Academic Press, 1989. 719 p.
15. *Schmidt B., Wetzig K.* Ion Beams in Material Processing and Analysis. Wien: Springer, 2013. 418 p.

Material Element Analysis by Ion Beam Diagnostics Methods

M. S. Afanasiev^{1,*}, E. V. Egorov^{1,2,3}, V. K. Egorov², G. V. Chucheva¹

¹*Fryazino Branch of the Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics of Russian Academy of Sciences, Fryazino, Moscow region, 141190 Russia*

²*Institute of Problems of Microelectronics Technology of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow region, 142432 Russia*

³*Financial University Under the Government of the Russian Federation, Moscow, 101000 Russia*

*e-mail: michaela2005@yandex.ru

The presents short description of ion beam analytical complex using in the work. It is showed the possibilities of material element analysis as a result of the use of methods of Rutherford ion backscattering and proton induced X-ray emission. There are discussed characteristics of these methods. Comparison of its possibilities showed that the material element analysis maximum can be achieved at methods combined application. Experimental data showing the effectiveness of such analysis in the diagnostics of the material element composition for residues of dry liquids and solids, including thin ferroelectric films, are presented.

Keywords: rutherford backscattering, X-ray fluorescence analysis under ion excitation, complex analysis, ferroelectric film, PIXE.