

Merjenje globinske porazdelitve koncentracije vodika v materialih z metodo ERDA

Measurement of Depth Profiles of Hydrogen in Solids by ERDA Method

B. Zorko¹, M. Budnar, IJS Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1995-12-22

V prispevku predstavljamo jedrsko spektroskopsko metodo ERDA, ki smo jo vpeljali v laboratoriju za atomske raziskave na Inštitutu Jožef Stefan v Ljubljani. Z metodo ERDA smo izmerili globinsko porazdelitev koncentracije vodika v vzorcih poliimida (kapton) in amorfne silicija (a-Si : H).

Ključne besede: spektroskopija trdnih snovi, detekcija vodika v trdni snovi

A nuclear spectroscopic method installed in the laboratory for atomic spectroscopy at the J. Stefan Institute will be introduced. The depth profiles of hydrogen in polyimide (kapton) and amorphous silicon (a-Si : H) measured by ERDA method are presented.

Key words: solid state spectroscopy, hydrogen detection in solids

1 Uvod

Vodik lahko odločilno vpliva na fizikalne in kemijske lastnosti materialov. Med redkimi spektroskopskimi metodami za merjenje koncentracije vodika je zelo uspešna spektrometrija prožno odrinjenih jeder-ERDA¹ (Elastic Recoil Detection Analysis). Metoda temelji na elastičnem trku med vpadnim delcem-projektile in vodikovim atomom v snovi. Odlikujejo jo primerna občutljivost, saj lahko izmerimo koncentracijo vodika pod 0.1 at.%. Dobra je njena globinska ločljivost, ki je nekaj 10 nm, ter se ponaša z dokaj natančnimi rezultati ($< \pm 15\%$).

V prispevku bomo predstavili metodo ERDA in rezultate meritev² koncentracije vodika v vzorcih poliimida (kapton) in amorfne silicija (a-Si:H). Kot projekte smo uporabljali helijeve ione z energijo 1,45 MeV. Izračunali smo, da sta imela vzorca konstantno koncentracijo do globine 200 nm. Globinska ločljivost metode ERDA je bila 40 nm.

2 Opis metode ERDA

Metoda ERDA sodi med jedrske spektroskopske metode³. Opira se na elastični trk med vpadnim delcem in mirujočim jedrom v snovi, ki je lažji od projektila. Odrinjena jedra odletijo pod majhnim kotom glede na smer vpadlega delca, projektili pa se sipljejo v vse smeri. Kinetična energija sipanih delcev je odvisna od masnega razmerja med projektile in mirujočim jedrom ter kota, pod katerim izbiti delec odleti.

Nabit delci pri prodiranju skozi snov skoraj zvezno izgubljajo kinetično energijo zaradi sodelovanja z elektroni v snovi. Izgubo kinetične energije na enoto opravljene poti imenujemo zavorna sila. V spektru odrinjenih jeder imajo zato največjo kinetično energijo tista jedra, ki jih projektili izbijejo

s površine tarče. Izbita jedra, ki priletijo iz večje globine, pa imajo manjšo kinetično energijo. V prvem približku je kinetična energija odrinjenih jeder sorazmerna z globino, iz katere so prileteli. Sorazmernostni koeficient je skupna zavorna sila, ki upošteva izgubo kinetične energije projektila od površine tarče do določene globine in izgubo kinetične energije odrinjenega jedra do površine tarče. Z merjenjem kinetične energije odrinjenih jeder dobimo tako informacijo, kje v tarči so se jedra lahkkih elementov nahajala.

Če želimo določiti, kolikšen je delež posameznega elementa v tarči, moramo meriti tudi pridelek sipanih delcev. Število delcev na interval kinetične energije imenujemo pridelek. Pridelek je pri določeni kinetični energiji sorazmeren s koncentracijo posameznega elementa v snovi. Kot vemo, je kinetična energija delca sorazmerna z globino. Tako z metodo ERDA izmerimo porazdelitev koncentracije vseh elementov, lažjih od projektila, v odvisnosti od globine v vzorcu. Če uporabimo kot projekte helijeve ione, lahko analiziramo vodik in njegova izotopa.

Poleg odrinjenih jeder sočasno zaznavamo tudi projekte, ki se sipljejo na težjih jedrih. Sipani projektili pri čelnem trku odletijo pod velikim kotom glede na vpadno smer. Ta pojav je osnova za spektroskopsko metodo s povratno sipanimi projektili-RBS⁴ (Rutherford Backscattering Spectrometry). Z metodo RBS merimo globinske porazdelitve koncentracije elementov, ki so težji od projektila. Projektili se sipljejo tudi pod majhnim kotom glede na vpadno smer žarka. Če želimo meriti le pridelek odrinjenih jeder, jih moramo ločiti od sipanih projektilov. Najenostavneje to storimo tako, da postavimo aluminijevo folijo v curek odrinjenih in sipanih delcev, ki jih zaznavamo pri izbranim kotu. Projektili so težji in imajo večjo zavorno silo od odrinjenih jeder. Primerno debela folija prepušči le odrinjena jedra. Na **sliki 1** je shematsko prikazana t.i. odbojna eksperimentalna razporeditev metod ERDA in RBS.

¹ Benjamin ZORKO, dipl.inž.fiz.
Inštitut Jožef Stefan
Odsek za fiziko srednjih in nizkih energij
1111 Ljubljana, Jamova 39

3 Eksperiment

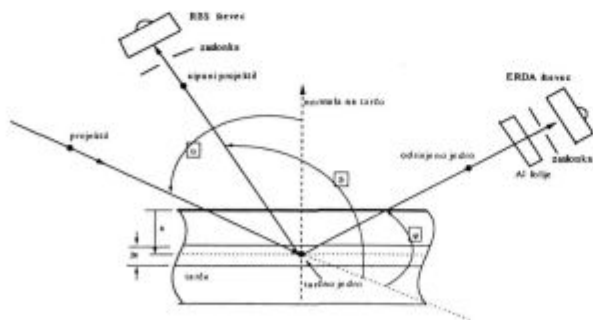
Merilno opremo, ki smo jo uporabili pri eksperimentu, sestavljajo a) Van de Graffov pospeševalnik, ki nam je rabil kot izvir helijevih ionov, b) merilna celica⁵, v kateri so dvoosni goniometer z nosilcem tarče in števca za zaznavanje delcev, in c) detekcijski sistem, ki podpira delovanje števec.

Curek helijevih ionov vodimo po pospeševalni cevi skozi magnetno polje, s katerim izbiramo njihovo kinetično energijo. Žarek pred vstopom v merilno celico omejimo z dvema zaslonkama. Z vrtenjem dvoosnega goniometra izberemo kot, pod katerim helijevi ioni vpadajo na tarčo. Za zaznavanje odrinjenih jeder in sipanih projektilov uporabljamo polprevodniška števca s površinsko zaporno plastjo-SBD (Surface Barrier Detector). S prvim števcem (števec ERDA) zaznavamo odrinjene protone. Nahaja se pod kotom 20° glede na vpadno smer helijevih ionov. Pred števcem je $4\ \mu\text{m}$ debela aluminijeva folija, s katero ločimo odrinjene protone od sipanih helijevih projektilov. Drugi števec (števec RBS) pa je postavljen pod kotom 150° in je namenjen za zaznavanje povratno sipanih helijevih ionov na jedrih elementov, ki so težja od helijevih ionov. V merilni celici imamo vakuum 1 mPa . Detekcijski sistem, ki podpira delovanje števec, je sestavljen iz predojačevalnika, napetostnega izvira za števec, ojačevalnika, ADC pretvornika in večkanalnega analizatorja. Spekter opazujemo na zaslonu računalnika, ga shranimo in nato analiziramo.

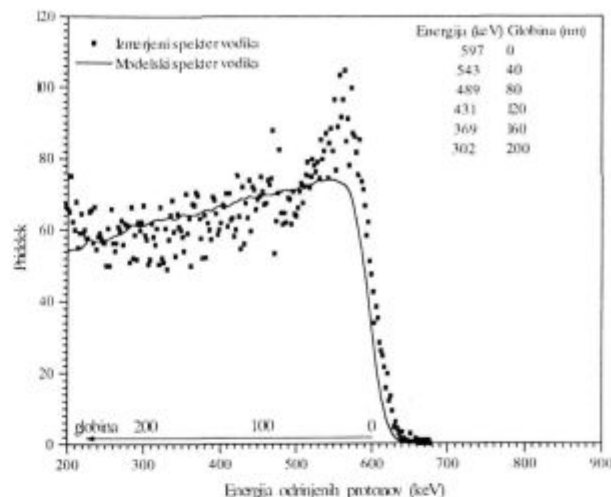
4 Rezultati

Z metodo ERDA smo izmerili globinsko porazdelitev koncentracije vodika v kaptonu, ki je polimidni polimer, in amorfne siliciju (a-Si:H). Kot projekte smo uporabljali helijeve ione z energijo $1,45\text{ MeV}$. Odrinjene protone smo zaznavali pod kotom 20° glede na vpadno smer žarka, sipane projekte pa pri kotu 150° . Tarči sta bili zasukani za kot 80° od smeri žarka.

Kaptonski vzorec nam je rabil kot standardni vzorec, saj ima znano sestavo. Tarčo smo preiskovali do globine 200 nm . Iz izmerjenega spektra ERDA v kaptonu smo izračunali, da je porazdelitev koncentracije vodika v njem konstantna in je $20\text{ at.}\%$. Iz spektra RBS smo izračunali še koncentracije ogljika ($63\text{ at.}\%$), kisika ($10\text{ at.}\%$) in dušika ($7\text{ at.}\%$), ki so prav tako konstantne do globine 200 nm . Na **sliki 2** je prikazan spekter

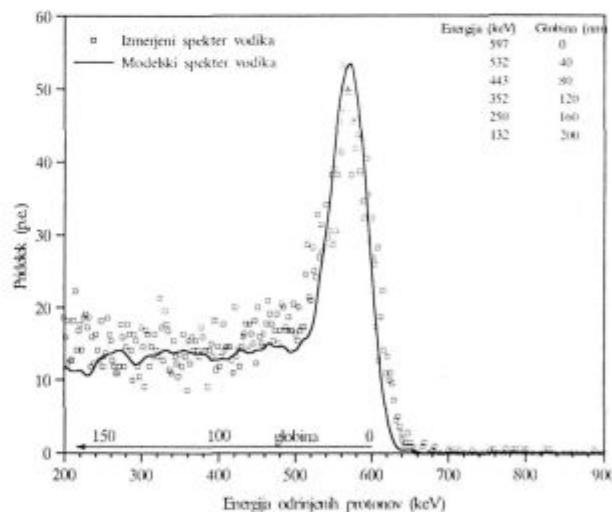


Slika 1: Odbojna eksperimentalna razporeditev metod ERDA in RBS. Z α označimo vpadni kot projektilov med smerjo žarka in normalo na tarčo. Odrinjena jedra merimo pod kotom ϕ , sipane projekte pa zaznavamo pod kotom θ glede na smer vpadnega žarka
Figure 1: Experimental arrangement of ERDA and RBS methods in reflection geometry. The target is tilted to the incident beam by an angle α . The recoiled nuclei are detected at an angle ϕ , while the backscattered projectiles at an angle θ



Slika 2: Spekter ERDA vodika v kaptonu. Tarčo smo obsevali s curkom $^4\text{He}^+$ ionov z energijo $1,45\text{ MeV}$. V tabeli je prikazana odvisnost kinetične energije odrinjenih protonov od globine v kaptonu
Figure 2: Recoil proton spectrum induced by $1,45\text{ MeV}$ $^4\text{He}^+$ ions from kapton. The dependence of the kinetic energy of the recoiled protons upon the depth in the target is shown in the table at the upper right corner of the figure

vodika v kaptonu. V zgornjem desnem kotu slike je tabela, ki prikazuje, kako se kinetična energija protonov spreminja z globino. Z umerjeno metodo ERDA smo izmerili še spekter vodika v amorfne siliciju (**slika 3**) in iz njega izračunali glo-



Slika 3: Spekter ERDA vodika v amorfne siliciju. Kinetična energija helijevih projektilov je bila $1,45\text{ MeV}$. Izrazit vrh v spektru vodika pripisujemo onesnaženju površine tarče z ogljikovodiki. V tej plasti, ki je debela 30 nm , je $37\text{ at.}\%$ vodika. Preostali del spektra pripada odrinjenim protonom iz amorfne silicija. Tu je delež vodika $12\text{ at.}\%$. Iz tabele je razvidno, kako se kinetična energija odrinjenih protonov spreminja z globino

Figure 3: The ERDA spectrum of hydrogen from amorphous silicon. The target was irradiated by $1,45\text{ MeV}$ $^4\text{He}^+$ ions. During the measurement the surface of the target was contaminated by the hydrocarbons. It is estimated that the thickness of this film is 30 nm , the calculated concentration of hydrogen is $37\text{ at.}\%$. The left-hand side of the spectrum belongs to the protons ejected from the layer of the amorphous silicon. The calculated value of the hydrogen concentration is $12\text{ at.}\%$

binsko porazdelitev atomske koncentracije vodika. Med meritvijo je prišlo do onesnaženja površine tarče z ogljikovodiki, kar potrjuje tudi izrazit vrh v spektru. Ocenili smo, da je debelina te plasti 30 nm. Levo od tega vrha je spekter odrinjenih protonov, ki priletijo iz plasti amorfne silicija. Izračunali smo, da je porazdelitev koncentracije vodika v tem delu spektra konstantna. Delež vodika je bil 12 at.%. Sočasno smo merili tudi spekter RBS, iz katerega pa smo se prepričali, da v vzorcu ni bilo primesi drugih elementov, tako da lahko razliko do 100 in 12 at.% pripišemo siliciju.

5 Sklep

Metoda ERDA, ki smo jo vpeljali v laboratoriju za atomske raziskave, se je izkazala kot uspešno orodje za merjenje koncentracije vodika v snovi. Iz izmerjenih spektrov odrinjenih protonov smo ocenili, da je atomska koncentracija vodika v kaptonu 20 at.%, v amornem siliciju pa 12 at.%. V obeh

primerih je bila porazdelitev koncentracije vodika konstantna do globine 200 nm. Pri eksperimentu se je pokazalo, da tvorita na novo vpeljana metoda ERDA in že vpeljana metoda⁶ RBS zelo močno orodje za natančno določanje sestave materialov, saj lahko sočasno izmerimo globinske profile večine kemijskih elementov v opazovanih vzorcih. Za zanesljivejše rezultate bodo potrebne dodatne izboljšave merskega sistema in analitskega dela.

6 Literatura

- ¹ J. L'Ecuyer, *J. Appl. Phys.*, 47, 1976, 881
- ² B. Zorko, *Diplomsko delo*, Univerza v Ljubljani, 1995
- ³ M. Budnar, et.al., *Vakuumist*, 14/3, 1994
- ⁴ W. K. Chu, et. al., *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, New York, 1978
- ⁵ Ž. Šmit, *Magistrsko delo*, Univerza v Ljubljani, 1984
- ⁶ P. Pelicon, *Diplomsko delo*, Univerza v Ljubljani, 1991