

5. Spark erosion: a high production rate method for producing Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ nanoparticles with enhanced thermoelectric performance / P. K. Ngyuen, K. H. Lee, J. Moon, S. I. Kim, K. A. Ahn, L. H. Chen, S. M. Lee, R. K. Chen, S. Jin, A. E. Berkowitz // Nanotechnology. 2012. 23. 415604.
6. Spark-eroded particles: Influence of processing parameters / J. Carrey, H. B. Radousky, A. E. Berkowitz // Journal of applied physics. 2014. V. 95. Is. 3. P. 823-829.
7. G. Monastyrsky Nanoparticles formation mechanisms through the spark erosion of alloys in cryogenic liquids // Nanoscale Research Letters. 2015. 10:503.

Масерс ип15 Методический
 журнал - Технические науки -
 Масерс ип4 журнал
 М А Ч , Москва 16-17 октября
 2018

АНАЛИЗ МАТЕРИАЛОВ В УСЛОВИЯХ ИОННО-ЛУЧЕВОГО
 ВОЗБУЖДЕНИЯ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНЦИИ
 Егоров В.К.¹, Егоров Е.В.^{1,2}, Афанасьев М.С.³
 ИИПТМ РАН

142432, Россия, г.Черноголовка, Мос. обл., ул. Академика Осипьяна, д. 6
 Телефон: 8 (985) 114-27-24
 E-mail: egorov@ipim.ru
²Российский университет дружбы народов
³ИРЭ РАН

В работе дана краткая характеристика метода рентгенофлуоресцентного анализа элементного состава материалов в условиях использования различных способов возбуждения выхода рентгенофлуоресценции. Представлены сравнительные результаты рентгенофлуоресцентных исследований выхода рентгенофлуоресценции при рентгеновском и ионном возбуждении. Показана высокая эффективность анализа легких элементов при использовании ионного возбуждения рентгенофлуоресценции. Описана особенность метода рентгенофлуоресцентного анализа при полном внешнем отражении (РФА ПВО) и реализована схема получения рентгенофлуоресцентных спектров в условиях их возбуждения пучком протонов на базе применения плоского рентгеновского волновода-резонатора специальной конструкции. Обсуждаются особенности нового экспериментального диагностического метода, реализованного в рамках ионно-пучкового аналитического комплекса Сокол-3.

Рентгенофлуоресцентный элементный анализ материалов обычно выполняется с использованием возбуждения флуоресценции либо потоками жесткого рентгеновского излучения [1-3], либо пучками электронов [4]. Использование потоков жесткого рентгеновского излучения для возбуждения вторичной характеристической рентгенофлуоресценции методически является наиболее простым и дешевым способом выполнения элементного анализа материалов, поскольку его реализация требует лишь систему регистрации выхода флуоресценции. Такие измерения нуждаются в качестве регистратора в полупроводниковом детекторе с высоким энергетическим разрешением [5]. В руках исследователей имеется и другое направление с

является легко решаемой, то вопрос зависимости интенсивности линий в рентгенофлуоресцентном спектре от коэффициентов поглощения может быть решен достаточно просто.

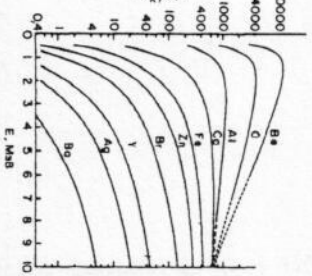


Рисунок 2 - Энергетические зависимости сечений возбуждения рентгенофлуоресценции линии $K\alpha$ различных элементов потоком ионов водорода [10]

Экспериментальные исследования, выполненные в данной работе, были проведены с использованием одной из измерительных камер УНУ Сокол-3 [11]. Данный комплекс построен на базе электростатического генератора Ван де Граафа ЭСУ-2, позволяющего генерировать ионные потоки He^+ и H^+ в интервале энергий $E_0=0.05-2.00$ МэВ со стабильностью 0,5 кэВ. Комплекс располагает всеми методами ионно-пучкового анализа, базой которого является резерфордское обратное рассеяние (РОР) [12]. Все ионно-пучковые методы (РОР, РФА при ионном возбуждении, ядерные реакции, метод ядер отдачи, оптическая ноноломинисценция, каналирование ионов) неструктуривны, а метод РОР представляет собой абсолютный (т.е. не требующий стандартов и эталонов) аналитический метод. Пределы обнаружения этого метода, не впечатляющие аналитиков, находятся на уровне 0,1%. Однако подключение методов РФА при ионном возбуждении и ядерных реакций позволяют понизить этот уровень до значений $(1-2) \cdot 10^{-6}\%$ ат. Ионно-пучковые методы позволяют определять многоэлементные концентрационные профили по толщине с разрешением по глубине до 2 нм для поверхностных слоев толщиной до 15 мкм. Метод ядер отдачи дает возможность регистрировать распределение по глубине мишени атомов водорода [13]. Измерения выполняются в условиях вакуума (10^{-6} торр). В целом комплекс ионно-пучковых методов анализа материалов является

несколько эффективны, но достаточно дорогим и почти не представляемым в России.

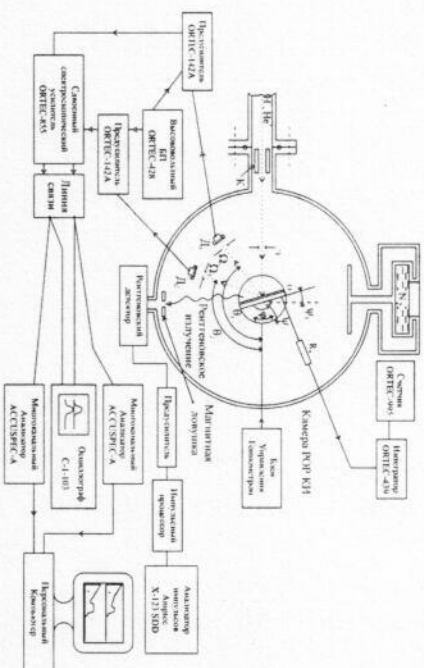


Рисунок 3 - Схематическое изображение экспериментальной камеры УНУ Сокол-3, предназначенной для РОР и рентгенофлуоресцентных измерений, а также схемы системы регистрации спектров и управления гониометром

На рисунке 3 приведено схематическое изображение экспериментальной камеры УНУ Сокол-3, в которой выполнялись исследования. Камера ориентирована на измерения методом РОР с использованием 2х детекторной системы регистрации и рентгенофлуоресцентных измерений. Особое внимание было сосредоточено на установке в камере малогабаритного детектора рентгеновского излучения, охлаждаемого микросистемой Пельтье. На рисунке 4 показан вакуумный фланец с установленным в нем рентгеновским детектором. Держатель детектора снабжен теплоотводящей шайбой и магнитной ловушкой с разрезным коллиматором. Такая конструкция не позволяет попадать на входное окно детектора рассеянных ионов и выбитых электронов. Детектор SDD Ампрес X-123 снабжен входным Ве окном толщиной 8 микрометров, что обеспечивает регистрацию рентгеновских линий с $E>0.5$ кэВ (в частности кислорода $E_{K\alpha}=0.523$ кэВ).

Сравнительные исследования эффективности возбуждения рентгенофлуоресценции были выполнены с использованием перестраиваемого макета РФА-РФА ПВО спектрометра, построенного на базе цифрового го-

ниометра NZG-4 [14], и вакуумной камеры для работ по резерфордскому обратному рассеянию (ROP) ионно-пучкового комплекса Сокол-3 (рис. 3). В качестве объекта для сравнительных измерений была выбрана пленочная эпитаксиальная структура $\text{Si}_{10.85}\text{Ge}_{0.15}/\text{Si}$ с толщиной пленочного покрытия 112.5 нм. Данный образец представляется удобным для проведения сравнительных измерений, поскольку различающиеся пленочные покрытия характеризуются существенно различающимися энергиями выхода флуоресценции линий $\text{K}\alpha$ ($E_{\text{K}\alpha}(\text{Si})=1.74$ кэВ, $E_{\text{K}\alpha}(\text{Ge})=9.885$ кэВ).

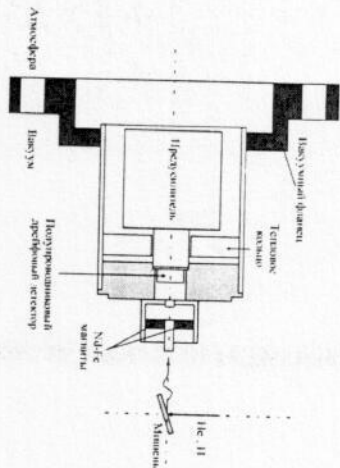


Рисунок 4 - Вакуумный фланец экспериментальной камеры УНУ Сокол-3 с держателем рентеновского детектора SSD X-123 (8 мкм Be) фирмы Амптек. Держатель снабжен резным коллиматором с Nd-Fe микроагнитами

На рисунке 5 показан спектр РФА этого образца, зарегистрированный в условиях возбуждения пучка жесткого рентгеновского излучения. В спектре присутствуют интенсивные характеристические линии германия $\text{GeK}\alpha$ и $\text{GeK}\beta$, малointенсивный пик кремния $\text{SiK}\alpha$ и пара линий $\text{NiK}\alpha$ и $\text{CoK}\alpha$, связанных с примесным загрязнением образца. Наблюдаемое соотношение интенсивности линий $\text{GeK}\alpha$ и $\text{SiK}\alpha$, с учетом стехиометрии, определенной методом ROP, соответствует значению, ожидаемому на основании зависимости, приведенной на рисунке 1 ($I(\text{GeK}\alpha)/I(\text{SiK}\alpha)=0.001$). Таким образом, на основании рентгенофлуоресцентных данных, полученных в условиях возбуждения рентгенофлуоресценции потоком жесткого рентгеновского излучения представляется эффективным диагностировать наличие и определять содержание в исследуемых объектах элементов, характеризующихся относительно большими энергиями характеристических линий. При этом эффективность определения легких элементов оказывается низкой.

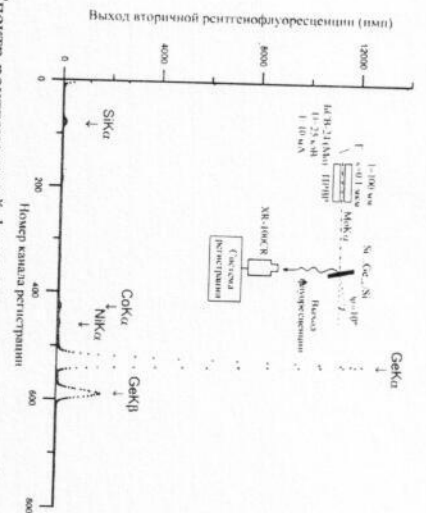


Рисунок 5 - Спектр рентгеновской флуоресценции образца $\text{Si}_{10.85}\text{Ge}_{0.15}/\text{Si}$, зарегистрированный в условиях возбуждения потоком излучения $\text{MoK}\alpha$ ($I=4 \cdot 10^7$ фотонов/сек), сформированным плоским рентгеновским волноводом-резонатором с шириной щелевого зазора 100 нм. Время измерения 300 сек. Цена канала 20 эВ/канал

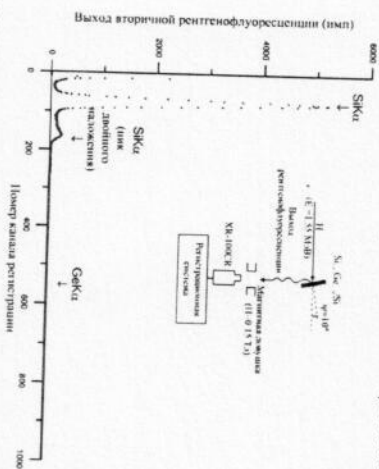


Рисунок 6 - Спектр рентгеновской флуоресценции образца $\text{Si}_{10.85}\text{Ge}_{0.15}/\text{Si}$, зарегистрированный в условиях возбуждения потоком ионов водорода с энергией 1.55 МэВ при токе 2 нА (1.2·10¹² протонов/сек). Время измерения 5 секунд. Цена канала 20 эВ/канал.

На рисунке 6 показан спектр РФА того же самого образца, зарегистрированный в условиях возбуждения пучком ионов водорода средней энергии. В спектре присутствует одна интенсивная характеристическая линия $\text{SiK}\alpha$ и дополнительный пик, связанный с двойным наложением им-

путь, соответствующих одновременной регистрации двух одинаковых рентгеновских квантов. Дело в том, что флуоресцентный выход при ионном возбуждении чрезвычайно велик, а приведенный на рисунке спектр был зарегистрирован в течение 5 секунд. Линии выхода флуоресценции $\text{SiK}\alpha$ не наблюдаются, как и линии флуоресценции, соответствующих примесным атомам.

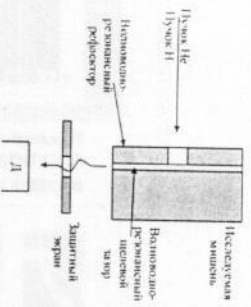


Рисунок 7 - Схема реализации метода РФА ПВО при ионном возбуждении в условиях применения ПРВР специальной конструкции

На рисунке 7 показана схема, позволяющая регистрировать выход рентгеновской флуоресценции из тонкого поверхностного слоя исследуемого объекта. Смысл этой схемы состоит в том, чтобы создать условия для транспортировки рентгенофлуоресцентного излучения из поверхностного слоя. Эти условия в схеме создаются за счет формирования волноводно-резонансного щелевого зазора между поверхностью полированного Ве-рефлектора и поверхностью исследуемого объекта. Ширина этого зазора, составляющая 150 нанометров, формируется за счет напыления на края Ве-рефлектора титановых полосок толщиной 0,15 микрометра. В центре рефлектора имеется отверстие для прохождения ионного пучка до исследуемого объекта. Ионный поток возбуждает рентгенофлуоресценцию мишени независимо от наличия/отсутствия бериллиевого рефлектора. В то же время волноводно-резонансная щель захватывает только то характеристическое излучение образца, которое испытывает ПВО на рефлекторной поверхности. Малость углов ПВО является гарантом того, что рентгенофлуоресцентный выход из глубинных слоев объектов не попадет в волноводно-резонансный канал, образованный поверхностями образца и рефлектора [15]. Поэтому на выходе такого специфического волноводно-резонатора окажется выход рентгеновской флуоресценции, характерный для поверх-

ностного слоя толщиной 3-5 нанометров, аналогично тому, как это имеет место в измерениях с помощью РФА ПВО спектрометрии.

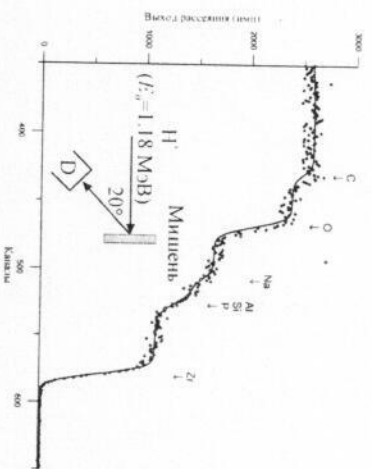


Рисунок 8 - Экспериментальный и теоретический спектры РОР ионов H^+ ($E_0=1.18$ МэВ) многоэлементного образца $\text{Na}_2\text{Zr}_{1.25}\text{Si}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_{12}\text{C}_2$. Зафиксированный для угла рассеяния $\theta=160^\circ$. Стрелками указаны энергии рассеяния ионов на ядрах атомов, находящихся на поверхности объекта. На врезке показана схема измерений. Энергетическая цена канала 1,9 кэВ/канал

Для проведения диагностики поверхности был выбран многоэлементный образец, содержащий легкие элементы. Его состав был определен на основе аппроксимации спектров РОР потока ионов H^+ ($E_0=1.18$ МэВ). На рисунке 8 показан спектр РОР этого образца, зарегистрированный одним из детекторов рассеянных ионов экспериментальной камеры комплексной флуоресценции, полученный в условиях протонного возбуждения с использованием волноводно-резонансной структуры специальной конструкции (рис. 7), представлен на рисунке 9. Спектр демонстрирует интенсивные рентгенофлуоресцентные линии $\text{NaK}\alpha$, $\text{AlK}\alpha$, $\text{SiK}\alpha$, $\text{PK}\alpha$ и $\text{ZrL}\alpha$. Последние две линии наложены друг на друга. Кроме того, наблюдаются слабая линия $\text{OK}\alpha$. Ее интенсивность мала вследствие сильного поглощения в материале окна детектора. Спектр характеризуется ничтожно низкой интенсивностью фоновой составляющей вследствие неопределенности значений длины когерентности тормозного излучения. Его интенсивность оказалась на 2 порядка ниже, в сравнении с аналогичным спектром, полу-

ценным без использования волноводно-резонансной структуры, т.е. предельно обнаружения в новом методе РФА ПВО при ионном возбуждении (ТХРФ РЕ) оказывается как минимум на порядок ниже в сравнении со стандартной РХЕ технологией. Однако новый метод по-прежнему нуждается, в отличие от чистого РФА ПВО, в матричных поправках.

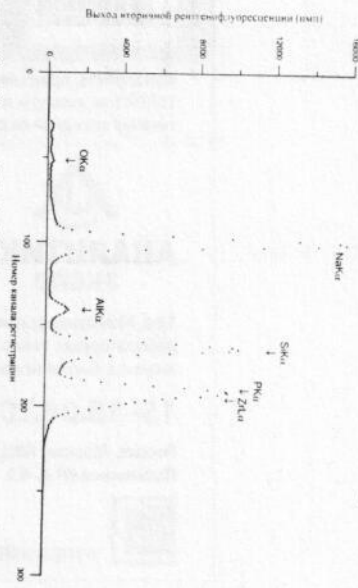


Рисунок 9 - Спектр РФА ПВО при ионном возбуждении образца

$\text{Na}_2\text{Zr}_{1.3}\text{Si}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_{12}\text{S}_2$, полученный в условиях использования ионного пучка H^+ ($E_0=1.18$ МэВ) и волноводно-резонансной структуры с шевелям газором 150 нм, формирующей выход поверхностной рентгенофлуоресценции.

Энергетическая цена канала 10.2 эВ/канал

В работе представлено кратко описание методов элементного анализа материалов: РФА, РФА ПВО и РФА при ионном возбуждении. На основе гибридизации методов и включения в экспериментальную схему ПРВР специальной конструкции удалось разработать новый экспериментальный метод сверхчувствительной элементной диагностики поверхности материалов, особенно привлекательный для количественного анализа легких элементов.

Авторы благодарят за активный интерес к данным исследованиям академика Ю.В. Гуляева

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием №007-00220-18-00 и при частичной финансовой поддержке РФФИ (№16-07-00665). Публикация подготовлена при поддержке Программы РУДН «5-100»

Литература

1. Блюхин М.А., Боровский И.Б. Рентгеноспектральный анализ. – Д.: ИОНТИ, 1939. – 512 стр.
2. Боровский И.Б. Физические основы рентгеноспектральных исследований. – М.: МГУ, 1956. – 463 стр.
3. Блохин М.А. Методы рентгеноспектральных исследований. – М.: Физматгиз, 1959. – 336 стр.
4. Рид С. Дж. Б. Электронно-зондовый микроскопиз и расстройка электронная микроскопия в геологии. – М.: Технофера, 2008. – 229 стр.
5. Жужковский А.Н., Пшеничный Г.А., Мейер А.В. Высокочувствительный рентгенофлуоресцентный анализ с полупроводниковыми детекторами. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 161 стр.
6. Клокеккапрет Р. Total reflection X-ray fluorescence analysis, 2nd Edition. – New York: Wiley, 2014. – 528 p.
7. Handbook of X-ray spectrometry, 2nd edition / Eds. by Van Grieken R., Markez A.A. – New York: Dekker, 2002. – 817 p.
8. Коляда М.В., Зайченко А.Н., Дмитренко Р.В. Рентгеноспектральный анализ с ионным возбуждением. – М.: Атомиздат, 1978. – 248 стр.
9. Johansson S.A.E., Sambrell J.L., Malquist K.G. Particle induced X-ray emission spectrometry (PIXE). – New York: Wiley, 1995. – 451 p.
10. Cahill T.A. Cross-section of the fluorescence yield at proton beam excitation // Appl. Rev. Necl. Part. Sci. – 1980. v30. – P. 751-772.
11. Егоров В.К., Егоров Е.В., Афанасьев М.С. Возможности ионно-пучковой диагностики тонкопленочных эпитаксиальных и неориентированных структур // Изв. РАН, физическая серия. – 2014. Т. 78(6). – С. 700-704.
12. Комаров Ф.Ф., Кумахов М.А., Ташлыков И.С. Неразрушающий анализ поверхностей твердых тел ионными пучками. – Минск: Унивсерситетское, 1987. – 256 стр.
13. Tipta J., Settus Y., Trosceller P. Forward geosol spectrometry, application to hydrogen deuterium in solids. – New York: Plenum, 1996. – 440 p.
14. Егоров В.К., Егоров Е.В., Афанасьев М.С. Сравнительный анализ эффективности метода РФА ПВО в условиях применения волноводно-резонансного и шелевого формирователей потоков возбуждения // Поверхность (рентг., синхр., нейтр. исследования). – 2008. №11. – С. 1-11.
15. Егоров В.К., Егоров Е.В. Rapid X-ray waveguide-resonator features // Trends in Appl. Spec. – 2010. V8. – P. 67-83.