

**А.Б. Крамченков¹, В.Е. Сторишко¹, А.А. Дрозденко¹,
В.Л. Денисенко¹, Х.Д. Карстаньен²**

¹ Институт прикладной физики НАН Украины, Сумы

² Институт исследований металлов общества Макса Планка, Германия

КАНАЛ ЯДЕР ОТДАЧИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ВОДОРОДА В МАТЕРИАЛАХ



Описан новый канал ядер отдачи в составе микроаналитического ускорительного комплекса, разработанного в Институте прикладной физики НАН Украины. Канал предназначен для количественного неразрушающего определения концентрации водорода в материалах при помощи метода ядер отдачи. Высокое разрешение по энергии и, следовательно, по глубине обеспечивается применением прецизионного электростатического спектрометра в сочетании с позиционно-чувствительным детектором. Энергетическое разрешение $\Delta E/E$ прибора составляет 3×10^{-4} . Предел обнаружения водорода составляет около 10 ppm.

Ключевые слова: метод ядер отдачи, микроаналитический ускорительный комплекс, профиль концентрации водорода, высокое разрешение, электростатический спектрометр.

Водород играет исключительно важную роль в материаловедении, особенно в материалах ядерной энергетики и материалах, работающих в условиях низких температур. В конструкционных материалах ядерной энергетики водород оказывает сильное влияние на эволюцию первичной микроструктуры материала под действием облучения, что вызывает изменение макроскопических характеристик (потеря пластичности, охрупчивание, радиационное распухание и пр.). При низких температурах водород, даже в микроконцентрациях, вызывает явление низкотемпературного охрупчивания материалов. Образование гидридов изменяет электрические, механические и прочностные свойства материалов.

Среди существующих методов анализа водорода следует отметить масс-спектрометрию вторичных ионов (ВИМС, SIMS), лазерные методы (лазерный спектральный и лазерный масс-спектральный методы), метод ядерных реакций (NRA) и метод ядер отдачи (ERDA)

[1]. Масс-спектрометрия вторичных ионов является разрушающим методом анализа, т.к. послойно распыляет образец с помощью пучка тяжелых ионов. Кроме того, метод ВИМС не позволяет проводить количественный анализ. Лазерные методы также являются разрушающими, поскольку распыляют образец с помощью мощного лазерного импульса. Метод ядерных реакций является неразрушающим, имеет высокую чувствительность и разрешение по глубине. Для анализа содержания водорода, как правило, используются реакции ${}^1\text{H}({}^{15}\text{N}, \alpha\gamma){}^{12}\text{C}$ с резонансной энергией 6,385 МэВ или 13,35 МэВ; ${}^1\text{H}({}^{19}\text{F}, \alpha\gamma){}^{16}\text{O}$ с резонансной энергией 6,418 МэВ или 16,44 МэВ.

Очевидно, что применение таких резонансных ядерных реакций для определения концентрации водорода в материале требует наличия ускорителя тяжелых ионов на энергию более 6 МэВ. В связи с этим для неразрушающего количественного определения профилей концентрации водорода в металлах получил развитие метод ядер отдачи.

МЕТОДИКА

Метод ядер отдачи основан на упругом рассеянии ионов мишенью. Однако в отличие от метода Резерфордовского обратного рассеяния детектором регистрируются не рассеянные первичные ионы, а выбитые из мишени ядра отдачи. Поскольку и рассеянные ионы первичного пучка, и ядра отдачи вылетают в одном направлении, а полупроводниковый детектор не может различить ионы разных масс, необходимо каким-то образом отделить их друг от друга. Для этой цели применяются два метода: метод $\Delta E-E$ и времяпролетная методика (*time-of-flight, TOF*) [2].

Первый использует тот факт, что потери ионов в тонкой пленке или в газовом слое зависят от массы иона. Простейшей его реализацией является фольга-поглотитель перед детектором. Толщина фольги выбирается такой, чтобы рассеянные ионы первичного пучка были полностью задержаны, а ядра отдачи потеряли часть энергии, но прошли в детектор. В общем случае используется так называемый *телескопический детектор*, состоящий из двух частей — тонкой пленки (или газового слоя) и обычного полупроводникового детектора. Одновременно измеряются энергетические потери ионов в пленке или газовом слое, ΔE , и остаточная энергия. Однако $\Delta E-E$ -метод применим только для ионов с энергиями $E > E_{Br}$, где E_{Br} — брэгговская энергия (энергия, при которой потери на электронное торможение максимальны). Для ионов с энергиями $E < E_{Br}$ потери энергии слабо зависят от массы иона. Величина E_{Br} составляет около 100 кэВ для протонов, около 0,5 МэВ для ионов He, 2,7 МэВ для ионов C, 7 МэВ для ионов O и около 25 МэВ для ионов Si. Это приводит к тому, что на небольших ускорителях (с энергией 1–10 МэВ) $\Delta E-E$ -метод применим только для идентификации легких элементов, в то время как для ускорителей с энергиями более 100 МэВ этот метод позволяет идентифицировать элементы вплоть до Cu.

Времяпролетная методика основана на том, что ионы разных масс, имеющие одинаковую энергию, обладают разными скоростями. Это означает, что они проходят расстояние от мишени до детектора за разное время. Измеряя это время, можно определить массу иона, попавшего в детектор. В этом случае экспериментатор получает трехмерные спектры: энергия иона, время пролета, выход. Времяпролетное оборудование представляет собой два детектора, которые дают стартовый и стоп-сигнал. Это, как правило, две тонкие углеродные пленки, разнесенные на расстояние около 1 м. Сигналом являются вторичные электроны, выбиваемые ионами из пленки. В качестве стоп-сигнала для времяпролетной методики может быть использован и сигнал с полупроводникового детектора заряженных частиц.

Для реализации метода ядер отдачи используется широкий спектр ионных пучков: от ионов He с энергией порядка 2 МэВ (применяется для профилирования водорода) до ионов золота с энергией более 100 МэВ (для профилирования широкого спектра легких и средних элементов).

На рис. 1 схематически изображено взаимодействие иона с массой m_1 и начальной энергией E_0 с мишенью, содержащей атомы с массой m_2 . Здесь α — угол падения пучка первичных ионов на мишень, β — угол выхода ионов из мишени, θ — угол рассеяния;

$$E_b = k_b E_0,$$

$$k_b = \left[\frac{m_1 \cos \theta \pm \sqrt{m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \theta}}{m_1 + m_2} \right]^2, \quad (1)$$

E_b — энергия рассеянных первичных ионов, k_b — кинематический фактор обратного рассеяния;

$$E_r = k_r E_0,$$

$$k_r = \frac{4m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} \cos^2 \theta, \quad (2)$$

E_r — энергия ядер отдачи, k_r — кинематический фактор отдачи.

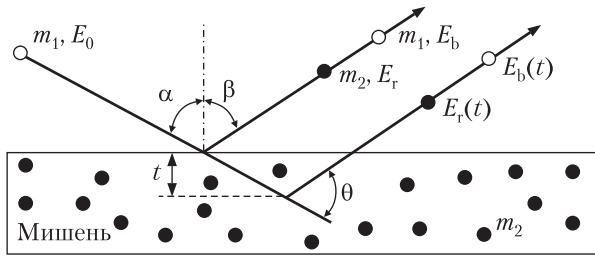


Рис. 1. Взаимодействие иона массой m_1 и начальной энергией E_0 с мишенью, содержащей атомы массой m_2

Потери энергии ядер отдачи в тонком слое толщины t определяются выражением

$$\Delta E = E_r - E_r(t) = \left[\frac{k_r \varepsilon_b(E_0)}{\cos \alpha} + \frac{\varepsilon_r(k_r E_0)}{\cos \beta} \right] \cdot t \cdot n = [\bar{\varepsilon}] t n, \quad (3)$$

где ε_b и ε_r — тормозные способности первичных ионов и ядер отдачи в мишени, выраженные в единицах $10^{-15} \frac{\text{эВ} \cdot \text{см}^2}{\text{ат}}$ и называемые еще «сечением торможения», n — число атомов в единице объема мишени. Для многокомпонентной мишени, состоящей из k сортов атомов, это число определяется соотношением

$$n = \frac{c_1 \rho_1 + c_2 \rho_2 + \dots + c_k \rho_k}{c_1 A_1 + c_2 A_2 + \dots + c_k A_k} \cdot N_A, \quad (4)$$

где c_i — относительная концентрация атомов i -го сорта в смеси, ρ_i — плотность, A_i — массовое число, N_A — число Авогадро.

Формула (3) дает связь между энергетическим спектром ионов и глубиной t . Связь высоты энергетического спектра протонов отдачи $H(E)$ (числа протонов, приходящихся на единичный интервал энергии возле значения E) с относительной концентрацией водорода в мишени на глубине, соответствующей энергии E , определяется выражением

$$H(E) = \frac{\Delta N}{\Delta E} = N_0 \Delta \Omega \frac{d\Omega}{d\Omega} \frac{c(E)}{[\bar{\varepsilon}] \cos \alpha}, \quad (5)$$

где ΔN — число протонов в интервале энергии ΔE возле значения E (это число равно площади

полоски шириной ΔE на энергетическом спектре); N_0 — количество падающих ионов, $\Delta \Omega$ — телесный угол детектора; $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ — дифференциальное сечение отдачи.

Дифференциальное сечение отдачи при энергиях взаимодействия первичного иона с ядром мишени ниже кулоновского барьера описывается формулой Резерфорда для упругого рассеяния:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{8\pi \varepsilon_0 E_0} \right)^2 \left(\frac{m_1}{m_2} + 1 \right)^2 \frac{1}{\cos^3 \theta}. \quad (6)$$

Высота кулоновского барьера определяется формулой

$$B_C = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi \varepsilon_0 (R_1 + R_2)} \cong \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi \varepsilon_0 (A_1^{1/3} + A_2^{1/3}) r_0}, \quad (7)$$

где R_i и A_i — радиусы и массовые числа взаимодействующих ядер, r_0 — константа, определяющая радиус действия ядерных сил. Для системы ${}^4\text{He}-p$ высота кулоновского барьера оказывается равной ~ 1 МэВ, поэтому при взаимодействии протонов и ядер ${}^4\text{He}$ с энергиями более 1 МэВ сечение упругого рассеяния будет отличаться от резерфордовского.

В выражении (5) $c(E)$ — относительная концентрация водорода в мишени, которая связана с числом атомов в единице объема соотношением

$$c_H = c(E) n. \quad (8)$$

Таким образом, концентрация водорода в мишени оказывается пропорциональной высоте энергетического спектра и может быть определен профиль концентрации водорода в мишени по энергетическому спектру протонов отдачи.

ОБОРУДОВАНИЕ

В Институте прикладной физики (ИПФ) НАН Украины создан аналитический ускорительный комплекс (АУК) на базе компактного электростатического ускорителя с энергией ионов до 2 МэВ [3]. В составе АУК работают четыре аналитических канала: ионной люминесценции, ядерных реакций, сканирующего ядерного микронда [4] и резерфордовского

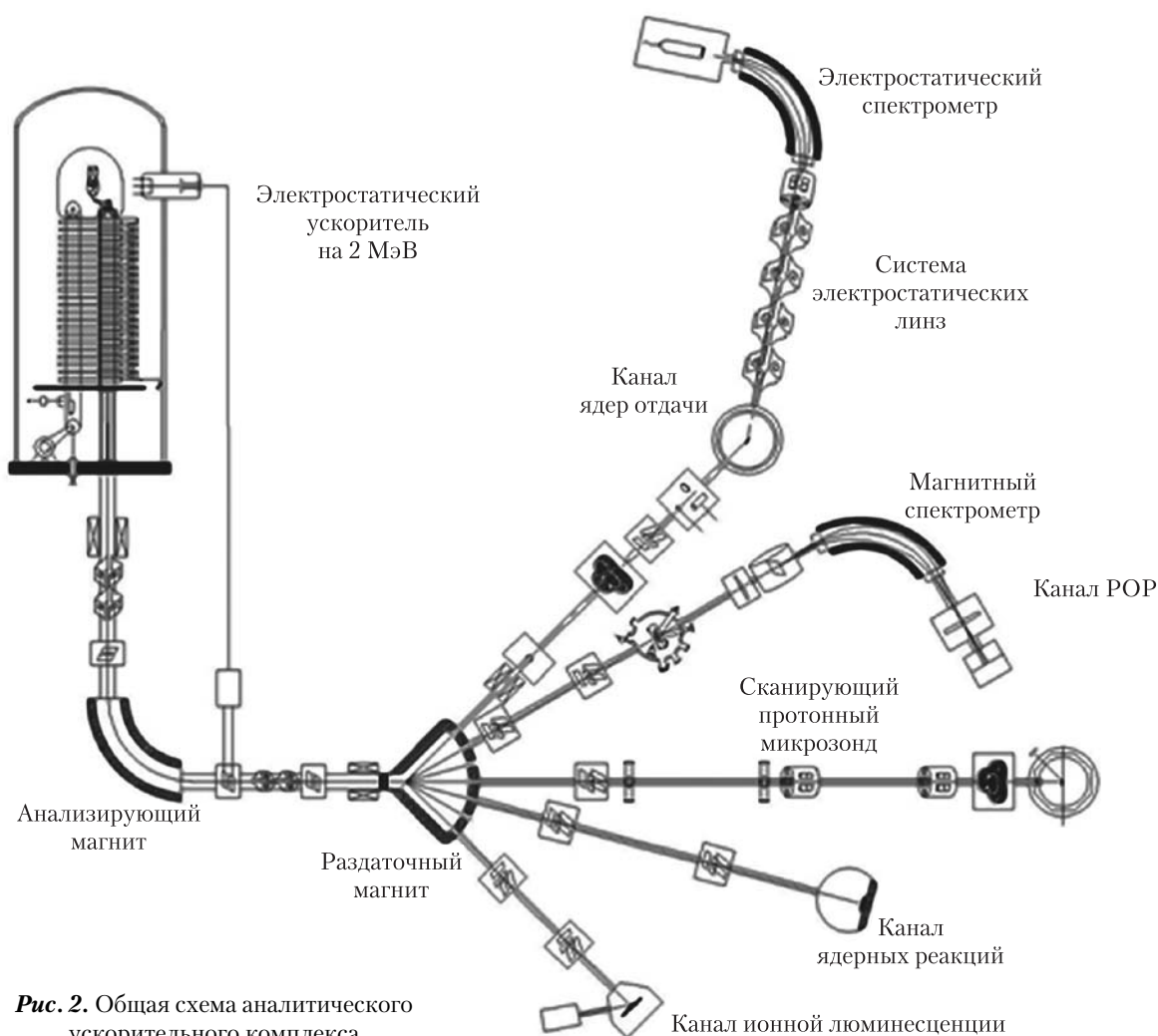


Рис. 2. Общая схема аналитического ускорительного комплекса

обратного рассеяния с высоким энергетическим разрешением [5]. Недавно завершено строительство пятого аналитического канала в составе АУК — канала ядер отдачи. В настоящее время на канале проводятся первые эксперименты. Канал предназначен для неразрушающего количественного определения концентрации водорода в материалах методом ядер отдачи. Общая схема АУК представлена на рис. 2.

Функционально канал ядер отдачи состоит из ионопровода, камеры взаимодействия и электростатического спектрометра. Ионопровод оснащен системой безмасляной вакуумной откачки, системой измерения тока пучка,

электромагнитными корректорами, коллиматором. Вакуумная откачка обеспечивается турбомолекулярными насосами. Управление откачкой осуществляется автоматически при помощи контроллеров.

Камера взаимодействия представляет собой серийную вакуумную камеру Varian VT-118. Она оснащена системой вакуумной откачки и механизмом перемещения мишеней. Сверхвысоковакуумные условия в камере обеспечиваются при помощи семи магниторазрядных насосов и сублимационного насоса. Вакуум в камере порядка 10^{-7} Па, что исключает органическое загрязнение образцов во время исследова-

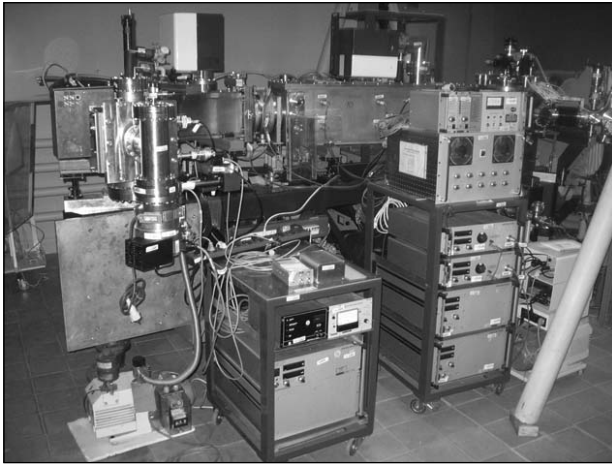


Рис. 3. Общий вид электростатического спектрометра

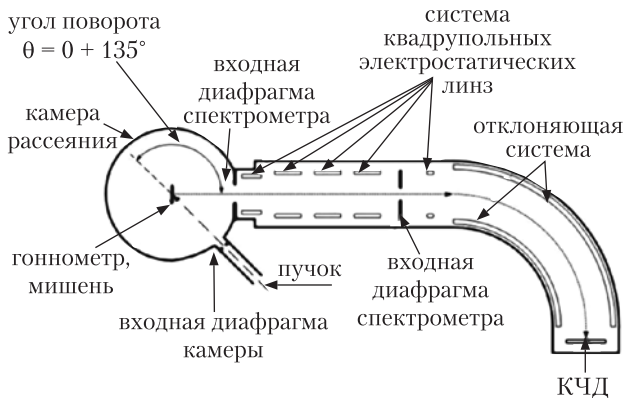


Рис. 4. Структурная схема электростатического спектрометра

дований. Механизм перемещения мишеней позволяет двигать мишени по трем координатам и осуществлять поворот вокруг вертикальной оси на 360° .

Основным устройством канала ядер отдачи является прецизионный электростатический спектрометр, переданный Институту прикладной физики НАН Украины из Института исследования металлов им. Макса Планка (Max-Planck-Institute for Metals Research, Stuttgart, Germany) [6]. Электростатический спектрометр предназначен для определения энергетических спектров ионов с энергиями до 2 МэВ (в случае однозарядных ионов). Общий вид спектрометра представлен на рис. 3. Спектро-

метр состоит из электростатического анализатора и системы линз. Анализатор представляет собой цилиндрический конденсатор с углом поворота траектории ионов 100° и радиусом 700 мм. Система линз состоит из четырех квадрупольных и одной секступольной электростатической линзы, фокусирующих ионы, вылетающие параллельно главной оптической оси, на входную щель спектрометра. Анализируемые ионы регистрируются с помощью позиционно чувствительного кремниевого поверхностно-барьерного детектора. Структурная схема электростатического спектрометра приведена на рис. 4.

Вакуумные условия в спектрометре обеспечиваются при помощи двух магниторазрядных насосов. Относительное энергетическое разрешение спектрометра, $\Delta E/E$, составляет 3×10^{-4} .

Имеется возможность поворота камеры рассеяния вместе со спектрометром вокруг вертикальной оси на углы от 0 до 135° . Это позволяет проводить на канале эксперименты как по малоугловому, так и по резерфордскому обратному рассеянию с высоким энергетическим разрешением [7]. Дополнительные фланцы камеры рассеяния дают возможность установки дополнительного оборудования (например, детектора ХРИ), что делает новый канал универсальным устройством микроанализа при помощи пучка МэВ-ных ионов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ИПФ НАН Украины в составе аналитического ускорительного комплекса создан новый канал ядер отдачи. Канал предназначен для количественного неразрушающего определения профилей концентрации водорода в материалах с высоким энергетическим разрешением. Предел обнаружения водорода составляет около 10 ppm, что позволяет проводить исследования на образцах металлов, где водород присутствует как микропримесь. Вакуумные условия в камере (10^{-7} Па) исключают загрязнение образцов во время эксперимента. Оборуд-

дование канала ядер отдачи может быть использовано также для экспериментов по резерфордскому обратному рассеянию, поскольку имеется возможность поворота спектрометра вокруг вертикальной оси на углы до 135° .

ЛИТЕРАТУРА

1. *Сторижко В.Е.* Методы ядерного микроанализа, Материалы II Всесоюзной конференции «Микроанализ на ионных пучках», 11–13 октября 1988 г., г. Харьков. — Сумы: «Редакционно-издательский отдел облуправления по печати», 1991. — С. 3–53.
2. *Bubert H., Janet H.* Surface and Thin Film Analysis: Principles, Instrumentation, Applications. Wiley-VCH Verlag, 2002. — P. 164.
3. *Сторижко В.Е., Дрозденко А.А., Мирошниченко В.И., Пономарев А.Г.* Микроаналитический ускорительный комплекс ИПФ НАН Украины // Труды XVI международной конференции по электростатическим ускорителям и пучковым технологиям, 6–8 июня 2006 г. — Обнинск: ГИЦ РФ ФЭИ, 2007 г. — С. 88–97.
4. *Storizhko V.E., Ponomarev A.G., Rebrov V.A. et al.* The Sumy scanning nuclear microprobe: Design features and first tests // Nucl. Instr. and Meth. B 260 (2007). — P. 101–104.
5. *Дрозденко А.А., Денисенко В.Л., Дудник А.Б. и др.* Аппаратура для исследования наноструктур методом резерфордского обратного рассеяния // Тезисы докладов международного совещания «Микро и нанотехнологии с использованием пучков ионов, ускоренных до малых и средних энергий», Обнинск, 2007 г. — С. 67.
6. *Enders T., Rilli M., Carstanjen H.D.* A high-resolution electrostatic spectrometer for the investigation of near-surface layers in solids by high-resolution Rutherford backscattering with MeV ions. — Nucl. Instr. and Meth. — B 64 (1992). — P. 817.
7. *Carstanjen H.D.* Ion beam analysis with monolayer depth resolution. — Nucl. Instr. and Meth. B. 136–138 (1998), 1183–1190.

*А.Б. Крамченков, В.Ю. Сторижко, О.О. Дрозденко
В.Л. Денисенко, Х.Д. Карстанъен*

КАНАЛ ЯДЕР ВІДДАЧІ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ВМІСТУ ВОДНЮ В МАТЕРІАЛАХ

Описано новий канал ядер віддачі у складі мікроаналітичного прискорюючого комплексу, розробленого в Інституті прикладної фізики НАН України. Канал призначений для кількісного неруйнівного визначення концентрації водню в матеріалах за допомогою методу ядер віддачі. Висока роздільна здатність за енергією, а отже за глибиною, досягається використанням прецизійного електростатичного спектрометра у сполученні з позиційно-чутливим детектором. Енергетична роздільна здатність $\Delta E/E$ приладу складає 3×10^{-4} . Нижня межа визначення концентрації водню складає близько 10 ppm.

Ключові слова: метод ядер віддачі, мікроаналітичний прискорюючий комплекс, профіль концентрації водню, висока роздільна здатність, електростатичний спектрометр.

*A.B. Kramchenkov, V.E. Storizhko, A.A. Drozdenko,
V.L. Denysenko, H.D. Carstanjen*

ELASTIC RECOIL DETECTION CHANNEL FOR HYDROGEN INVESTIGATION IN MATERIALS

A new analytical elastic recoil detection channel as a part of the IAP NASU microanalytical facility is described. The main purpose of the channel is quantitative non-destructive investigation of hydrogen in materials by elastic recoil detection technique. Due to application of the precision electrostatic spectrometer in combination with position-sensitive detector high energy and, hence, depth resolution is obtained. Relative energy resolution of the instrument $\Delta E/E$ is 3×10^{-4} . Limit of hydrogen detection is about 10 ppm.

Key words: ERDA, microanalytical facility, hydrogen profiling, high resolution, electrostatic spectrometer.

Надійшла до редакції 18.06.10