

## TANDETRON - POMEMBNO ORODJE ZA ŠTUDIJE MATERIALOV

### TANDETRON - IMPORTANT TOOL FOR THE MATERIAL STUDIES

**Matjaž Žitnik, Žiga Šmit, Artur Muhleisen, Primož Pelicon, Matjaž Kavčič,  
Benjamin Zorko, Iztok Čadež, Marjan Ravnihar, Franc Gasser, Zdravko Rupnik,  
Jure Simčič in Miloš Budnar**

Institut Jožef Stefan, Jamova 39, 1000 Ljubljana

*Prejem rokopisa - received: 1998-11-10; sprejem za objavo - accepted for publications: 1998-12-03*

Predstavljen je novi pospeševalnik za ione, ki deluje v Mikroanalitskem Centru (MIC) na Institutu "Jožef Stefan" v Ljubljani. Opisane so tehnike za analizo materialov, ki temeljijo na uporabi ionskih curkov (metode IBA) ter nekateri rezultati, ki smo jih dobili z njihovo uporabo.

Ključne besede: ionski pospeševalnik, spektroskopija

The new ion accelerator in operation at Microanalytical Center (MIC) of J. Stefan Institute in Ljubljana is presented. Several Ion Beam Analysis (IBA) methods are introduced and some of the results obtained on the new location are reported.

Key words: ion accelerator, spectroscopy

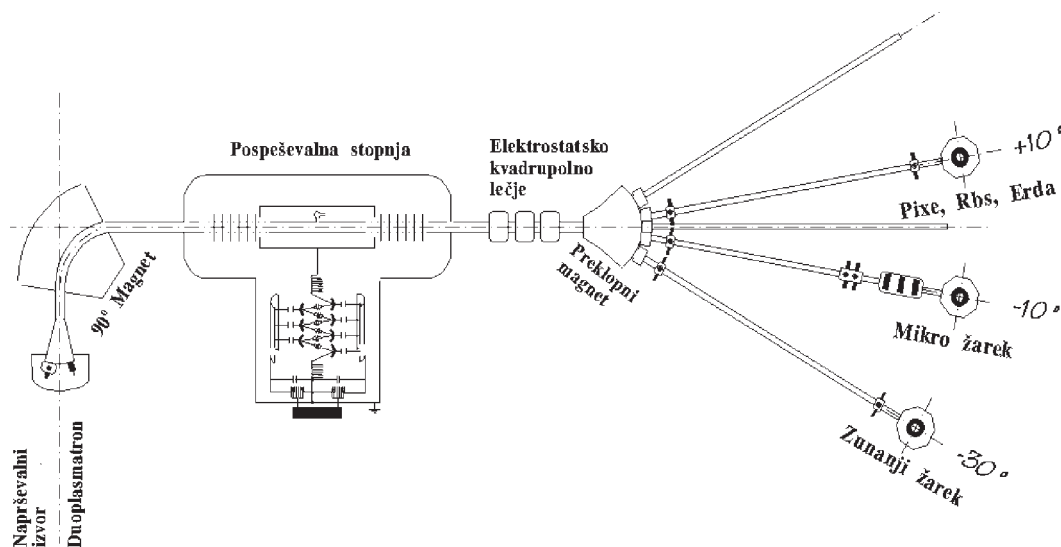
#### 1 OPIS POSPEŠEVALNIKA

Ionski pospeševalnik je zasnovan tako, da omogoča tvorbo ionskih curkov z energijami do 4MeV/amu iz najrazličnejših atomov, od vodika ( $Z=1$ ) pa vse do zlata ( $Z=79$ ), s tokovi tja do nekaj 10 $\mu$ A. Gre za izdelek nizozemske firme HVEE, ki se je uveljavila z izdelovanjem ionskih pospeševalnikov - tandemov (slika 1). Za tak tip pospeševalnika je značilno, da so ionski izviri, magneti za masno selekcijo ionov ter elektrostatske leče za fokusiranje ločeni od pospeševalne stopnje ter da sta vstopni in izstopni terminal pospeševalne stopnje ozemljena. Taka konfiguracija omogoča varno delovanje in preprosto vzdrževanje vseh komponent pospeševalnika.

Ione pripravimo v enem od dveh ionskih izvirov. V radiofrekvenčnem oziroma plazemskem izviru pripravimo ione vodika in helija z elektromagnetno razbremenitvijo. Postopek je učinkovit za pridobivanje negativnih ionov vodika ter pozitivnih ionov helija. Za nadaljnje delovanje naprava potrebuje negativne ione, zato peljemo ione helija še skozi izmenjalni kanal, v katerem so pare litija. Elektroni v zunanji lupini Li so relativno slabo vezani, radi se prilepijo na mimo leteče pozitivne ione in tako spremenijo njihovo nabojno stanje. Za tvorbo drugih vrst ionov uporabljamo naprševalni izvir. Tam izbrano tarčo obstreljujemo z ioni cezija. Izbiti atomi se po prehodu skozi plast cezija, ki se nabere na površini tarče, oblečejo z elektroni. Za ionskimi izviri prevzame ione elektrostatska leča, ki jih fokusira na vhod v 90° odklonski magnet. Ta ione z izbranim razmerjem med nabojem in maso usmeri proti pospeševalni stopnji in tako očisti curek. Pospeševanje

ionov se dogaja v posodi z nadpritisom žveplovega heksafluorida ( $SF_6$ ), ki poskrbi za izolacijo. Tandetron pospeši ione v dveh stopnjah; najprej kot negativne v električnem polju, ki vlada med ozemljenim vstopnim delom ter visokonapetostno elektrodo na sredi pospeševalne cevi. V trkih z molekulami dušika, ki doteka na sredo pospeševalne cevi, negativni ioni z relativno veliko verjetnostjo izgubijo nekaj elektronov (reakcija stripping). Pozitivno nabite ione, ki se pri tem tvorijo, električno polje pospeši še enkrat proti ozemljenemu izhodu iz pospeševalne stopnje. Njihova končna energija je odvisna od naboja, ki ga nosijo, ter od pospeševalne napetosti, ki v našem primeru lahko doseže 2 milijona voltov. Tako lahko vodikovi ioni prejmejo 4MeV energije, težji in bolj nabiti ioni pa ustrezno več. Sicer mora biti v pospeševalni cevi dober vakuum ( $10^{-7}$  mbar), zato da ioni na svoji poti izgubijo čim manj energije. Pospeševalnik ima le malo gibajočih se delov, premični trak iz sistema VDG je zamenjala RF-sklopitev, s katero preko usmerniških diod prenašamo naboj na terminal za visoko napetost. Po pospeševalni stopnji ione fokusiramo s kvadrupolno elektrostatsko lečo proti preklopnemu magnetu, s katerim je mogoče izbrano vrsto ionov odkloniti v eno od petih različnih smeri (+30°, +10° ter 0°).

Zasnova pospeševalnika omogoča vpeljavo izbranih ionov v eno od petih permanentno postavljenih žarkovnih linij, ki ionski curek oblikujejo in vodijo do namenskih eksperimentalnih komor. vzdolž dveh smeri (+10° in -30°) sta žarkovni liniji ter eksperimentalni komori že dograjene. Prva je zasnovana tako, da curek ionov skozi tanko folijo prepušča v zrak, tako da obstreljevanje tarče poteka pri normalnem tlaku.



**Slika 1:** Shematski pogled na ionski pospeševalnik - tandetrion ter žarkovne linije z različnimi eksperimentalnimi komorami za opravljanje spektroskopskih meritev z ioni (IBA)

**Figure 1:** Schematic view of the ion accelerator - tandetrion and beamlines, equipped with experimental chamber for the ion beam analysis methods (IBA)

Eksperimentalna postaja z zunanjim ionskim žarkom je pripravna za analizo materialov, ki jih ne moremo postaviti v vakuum (tekočine, arheološki vzorci...). Opremljena je s premično mizo, video nadzorom položaja tarče ter detektorjem za žarke X. Žarkovna linija pri  $+10^\circ$  je opremljena za obstreljevanje vzorcev v vakuumu. Eksperimentalna komora je prirejena za uporabo metode PIXE. Ima sistem za menjavanje vzorcev v vakuumu ter detektor za fotone. Vakuumski sistem linije je popolnoma avtomatiziran z doma izdelanim krmilnikom ter programom v okolju LabView. Za komoro PIXE stoji druga, prirejena za uporabo IBA metod RBS in ERDA.

## 2 TEHNIKE ZA ANALIZO MATERIALOV Z UPORABO ENERGIJSKO IZBRANIH IONSKIH CURKOV

Spektroskopske metode z ioni temelje na uporabi sevanj, ki se vzbudijo pri interakciji ionov z atomi v vzorcu. Energija, ki jo ioni ob ustavljanju v tarči predajo atomom, se sprosti z izsevanjem fotonov ter elektronov s karakterističnimi energijami<sup>1</sup>. Za analizo materialov so pomembne tudi metode, ki izkoriščajo disperzijo ionov pri elastičnem sipanju<sup>2,3,4,5,6</sup>. Pri večji razpoložljivi energiji se dogajajo jedrske reakcije, s katerimi lahko prav tako razpoznavamo atome, ki so prisotni v tarči. V nadaljevanju bomo za ilustracijo opisali nekaj metod IBA (Ion Beam Analysis), ki smo jih usposobili v dosedanjem delu, ter dodali nekaj rezultatov za ilustracijo.

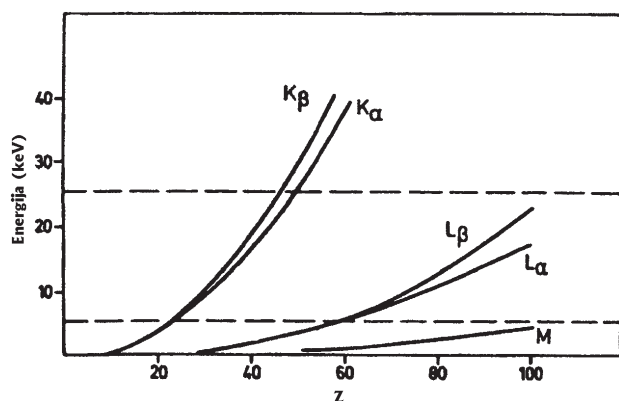
### 2.1 Protonsko vzbujena rentgenska fluorescenca (Proton Induced X-ray Emission)

Metodo PIXE uporabljamo za merjenje koncentracij posameznih elementov v vzorcu. Koncentracije določimo z merjenjem spektralnih črt v rentgenskem spektru vzorca. Le-te so posledica obstreljevanja tarče z MeV-protoni, ki ionizirajo notranje lupine atomov v tarči. Tako nastale vrzeli se zapolnijo z elektroni z višje ležečih lupin. Pri takem prehodu se lahko izseva foton, ki prevzame razliko energij začetnega in končnega, relaksiranega stanja atoma. Najizrazitejše karakteristične črte v rentgenskem spektru atoma so K-črte, ki ustrezajo razpadu atoma z vrzeljo v lupini K (1s). Na **sliki 2** je prikazana energija spektralnih črt K in L v odvisnosti od vrstnega števila atoma. Valovno dolžino črte  $K_\alpha$  v odvisnosti od vrstnega števila podaja Moseleyeva enačba:

$$\frac{1}{\lambda \kappa_\alpha} = \frac{(Z-1)^2}{\lambda_0}$$

pri čemer je  $1/\lambda_0 = 1/121,6 \text{ nm}$ .

Pri relaksaciji atomov tekmuje s fluorescenčnim razpadom neradiativni Augerjev razpad, kjer odvečno energijo odnese elektron, ki zapusti atom. Pri lažjih elementih ( $Z < 10$ ) je Augerjev prehod mnogo bolj verjeten kot izsevanje fotona, zato tam metoda PIXE ni preveč učinkovita. V primeru lupine K prevlada relaksacija z izsevanjem fotona nad Augerjevim razpadom šele za tarče z vrstnim številom  $Z > 30$  (fluorescenčni pridelok je večji kot 50%). Pridelok karakterističnih žarkov je sorazmeren ionizacijskemu preseku  $\sigma_i$  ustrezne lupine. Število detektiranih fotonov, ki nastanejo vzdolž poti  $\Delta x$  protonov v tarči je

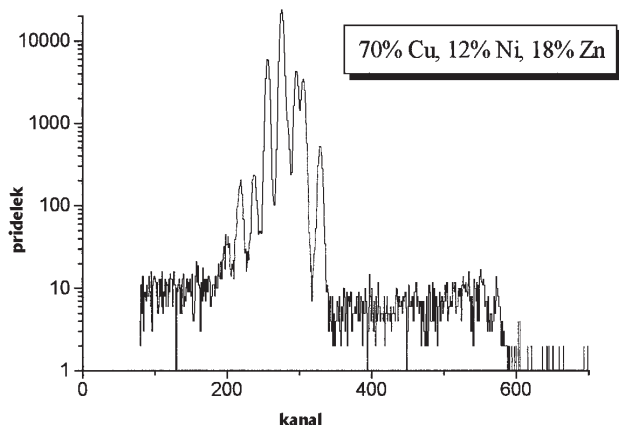


Slika 2: Energija karakterističnih rentgenskih spektralnih črt v odvisnosti od vrstnega števila Z

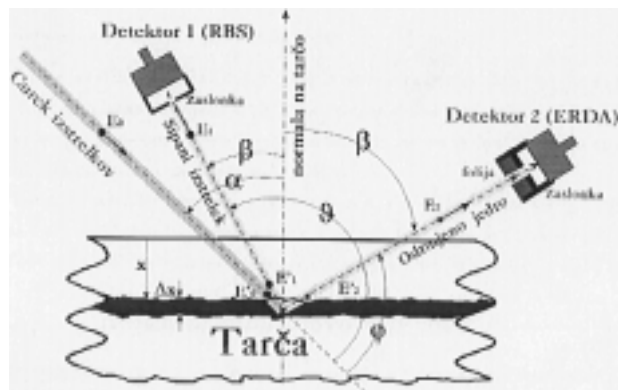
Figure 2: Energies of the characteristic X-rays as a function of the atomic number Z

$$N_K = \frac{\Delta\Omega}{4\pi} N_p n_{at} \eta \omega_k \int_0^{E_0} \sigma_i(E) e^{-\mu_x x (\cos\alpha / \cos\beta)} \frac{dE}{S(E)}$$

Zgoraj smo upoštevali absorpcijo fotonov v snovi ter dejstvo, da se projektil v snovi ustavlja. Zavorna moč  $S(E) = -dE/dx$  nam pove, kako hitro protoni izgubljajo energijo v tarči,  $n_{at}$  je volumska gostota atomov v tarči.  $\eta$  je izkoristek detektorja za fotone,  $\Delta\Omega$  njegov prostorski kot,  $\alpha$  in  $\beta$  pa sta kota, ki ju glede na normalo tarče objemata vpadni snop protonov ter os detektorja.  $N_p$  je število vpadnih protonov,  $\omega_k$  energija fotonov in  $\mu_x$  absorpcijski koeficient za fotone v globini  $x$ . Število detektiranih karakterističnih žarkov  $K$  je torej sorazmerno gostoti atomov  $n_{at}$  v tarči. Merjenje intenzitete karakterističnih črt omogoča določanje koncentracije elementov v vzorcu. Na sliki 3 je predstavljen PIXE-spekter kovanca pri obstreljevanju z 1,3 MeV protoni ter sestava zlitine, ki jo določimo z analizo tega spektra.



Slika 3: PIXE-spekter kovanca pri obstreljevanju z 1,3 MeV protoni  
Figure 3: PIXE spectrum of a coin after the bombardment by 1.3 MeV protons



Slika 4: Konfiguracija detektorjev za sipane projekte in odrinjena jedra pri spektrometriji elastično sipanih delcev

Figure 4: Detector Configuration for scattered projectiles and recoiled nuclei for the elastic scattering spectrometry

## 2.2 Rutherfordovo povratno sipanje projektilov (RBS) in prožno odrinjenih jedr (ERDA)

Obe metodi slonita na fenomenu elastičnega sipanja ionov na tarčnih jedrih. Iz meritev energijske in kotne porazdelitve sipanih projektilov oziroma odrinjenih tarčnih jedr je mogoče določiti tip in globinsko koncentracijo sipalcev.

Pri prožnem trku izstrelka z maso  $m_1$  in hitrostjo  $v_0$  z mirujočo tarčno kroglico, projektil izgubi nekaj energije in se odkloni za kot  $\theta$  iz vpadne smeri (slika 4). Tarčno jedro se odrine v smeri, ki jo določa kot  $\phi$  med smerjo njegove hitrosti  $v_2$  ter vpadno smerjo projektila  $v_0$ . Iz predpostavke, da se pri trku ohranjata kinetična energija ter gibalna količina obeh delcev,

$$\frac{m_1 v_0^2}{2} = \frac{m_1 v_1^2}{2} + \frac{m_2 v_2^2}{2}$$

$$m_1 v_0 = m_1 v_1 + m_2 v_2$$

sledi naslednja zveza med novo in staro energijo projektila v odvisnosti od sipalnega kota ter masnega razmerja  $\epsilon = m_2/m_1$ :

$$K_{RBS} \equiv \frac{E_1}{E_0} = \frac{(\cos\theta + \sqrt{\epsilon^2 - \sin^2\theta})^2}{(1+\epsilon)^2}$$

$$K_{RBS} \equiv \frac{E_2}{E_0} = \frac{4\epsilon \cos^2\phi}{(1+\epsilon)^2}$$

Občutljivost kinematskega faktorja  $K_{RBS}$  na razmerje  $m_1/m_2$  se večja s sipalnim kotom, občutljivost  $K_{ERDA}$  pa pada z večanjem odrivnega kota  $\phi$ . Vzemimo, da tarča vsebuje dve vrsti atomov z razliko atomskih mas  $\Delta m_2$ . Pri meritvi RBS želimo, da bi ta razlika povzročila čim večjo razliko energij sipanih projektilov. Če vzamemo, da je  $m_1 < m_2$  in vpeljemo kot  $\delta = \pi - \theta$ , je ocena za energijsko razliko sipanih ionov

$$\Delta E_1 = E_0 (4 - \delta^2) \epsilon \frac{\Delta m_2}{m_2}$$

Metoda RBS je torej najbolj občutljiva, ko detektiramo sipane projekte v smeri nazaj. Pri tem se splača uporabiti projekte, ki imajo čim večjo maso  $m_1$ , vendar ne večjo od sipalcev v tarči, ki jih želimo opazovati, ker se v tem primeru projektili v smeri nazaj sploh ne sipajo. Za določanje občutljivosti metode ERDA uporabimo enako merilo. Za odrinjena tarčna jedra z masno razliko  $\Delta m_2$  se energiji razlikujeta za:

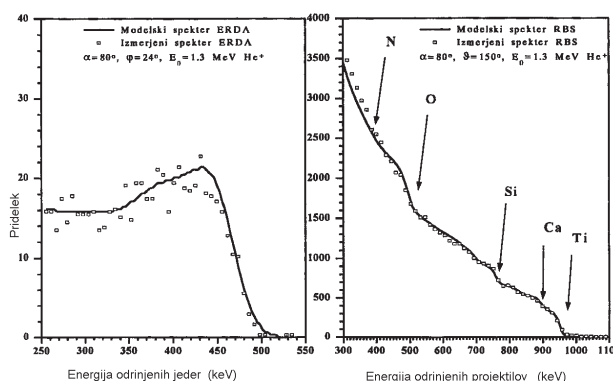
$$\Delta E_2 = 4E_0 \cos^2 \varphi \frac{(1 - \epsilon)}{(1 + \epsilon)^3} \frac{\Delta m_2}{m_2}$$

Zato se splača pri analizi z metodo ERDA detektor postaviti čim bližje začetni smeri projektila, tako da je odrivni kot  $\varphi$  čim manjši ter uporabiti projektil s čim manjšo maso  $m_1$ , vendar večjo od sipalca. Potem, ko upoštevamo, da projektili, prav tako pa odrinjena jedra, izgubljajo energijo v snovi z interakcijo z elektroni, ki pa ne spremeni bistveno njihove smeri, ugotovimo, da je spekter RBS oziroma ERDA sestavljen iz prispevkov prožnih sipanj, ki so se dogajala po vseh plasteh, do katerih je prodrl projektil. Prispevek vsake plasti je sorazmeren s koncentracijo sipalcev v plasti. S prilagajanjem modelskih prispevkov posameznih plasti, uteženih s prostim parametrom koncentracije sipalca v plasti izmerjenim RBS in ERDA spektrom, je mogoče določiti porazdelitev gostote sipalcev po globini vzorca. Pri modeliranju prispevkov posameznih plasti vzamemo za glavni povzročitelj sipanja elektrostatsko silo med vpadlim ionom ter tarčnim jedrom (Rutherfordov sipalni presek),

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[ \frac{Z_1 Z_2 e_0^2}{16\pi\epsilon_0 E \sin^2(\theta/2)} \right]^2$$

ki ga pri energijah ionov nad nekaj MeV dopolnjuje sipanje na jedrski sili, pri energijah pod 1 MeV pa senčenje Coulombskega potenciala jedra zaradi vezanih elektronov. Pri bolj natančnem modeliranju je treba poleg energijske ločljivosti detektorja in geometrijske situacije upoštevati tudi popravke zaradi večkratnega sipanja ionov na poti do detektorja. Medtem, ko je metoda RBS pripravna za določanje koncentracije srednjih in težjih elementov, je ERDA ena izmed redkih metod, s katero je mogoče določati globinsko koncentracijo lahkih elementov v snovi (vodik).

Zanimivo vzporedno uporabo sta metodi RBS in ERDA našli pri problemu regeneracije titanovih katod pri ionskih črpalkah. V različnih fazah regeneracije smo analizirali njihovo površino z različnimi tehnikami, med katerimi je ERDA poskrbela za analizo globinske koncentracije vodika, RBS pa za težje elemente. Na **sliki 5** sta prikazana izmerjena in modelirana spektra RBS in ERDA za vzorec titana, ki je bil peskan s steklenimi kroglicami. Iz obeh spektrov smo določili globinsko koncentracijo elementov v katodi. Metodi omogočata



**Slika 5:** Spekter ERDA in RBS titanove katode iz rabljene ionske črpalke po peskanju s steklenimi kroglicami

**Figure 5:** ERDA and RBS spectrum of titanium cathode from the used ion pump after the cleaning with a stream of small glass balls

globinsko ločljivost pod 10 nm. Globina, do katere lahko analiziram, je določena z dosegom projektilov v vzorcu. Spektra iste katode po pranju s fluorovodikovo kislino sta pokazala, da s tem postopkom odlično odstranimo drobce stekla s površine in učinkovito regeneriramo katodo.

Zgoraj omenjene metode je mogoče uporabljati za določanje krajevnih porazdelitev elementov v vzorcu. V pripravi je postavev žarkovne linije z jedrsko mikrosondo, ki bo spričo majhnih dimenzij ionskega curka (presek  $1\mu\text{m}^2$ ) omogočala analizo koncentracijsko bolj razpršenih tarč.

### 3 SKLEP

Brez dvoma lahko ugotovimo, da gre za dokajšnjo obogatitev raziskovalne opreme, ki bo tudi doma omogočila temeljne raziskave na področju atomske in molekularne fizike ter bo dobra eksperimentalna osnova za razširitev mednarodnega sodelovanja. Po drugi strani pa oprema nudi možnosti za vrsto uporabnih raziskav. Naštajmo le nekaj področij, razen fizike, kjer so spektroskopske metode z ioni že zelo uveljavljene:

- KEMIJA IN TEHNIČNA KEMIJA. Analitski pripomoček za določanje sestave snovi ter kemijskih vezavnih stanj
- MEDICINA. Ob uporabi jedrske mikrosonde kot analitsko orodje pri študijah vplivov kemijskih elementov na procese v organizmih. V javnem zdravstvu ter na področju varstva pri delu, za študij vplivov toksičnih elementov na zdravje
- GEOLOGIJA. Za meritve vsebnosti slednih elementov, ki so pomembni pri razumevanju geoloških procesov
- ENERGETIKA. Na področju goriv, predvsem za analize, ki so pomembne s stališča varstva okolja. Pri študijah, ki omogočajo bolj natančen vpogled v gorivne procese

- MATERIALI. Zaradi velike občutljivosti metod, kot zelo primerno orodje za določanje sestave materialov. Pri preiskavah zlitin ter študijah metalurških procesov
- ELEKTRONIKA. Pri analizah materialov za elektronske komponente ter v mikroelektroniki
- VARSTVO OKOLJA. Pri globalnih študijah atmosfere ter pri varstvu ozračja, tal in voda
- ARHEOMETRIJA IN RESTAVRATORSTVO. Kot orodje za določanje starosti in izvora arheoloških

predmetov. Kot orodje, ki omogoča strokovne odločitve pred restavratorskimi posegi

#### 4 LITERATURA

- <sup>1</sup> S. A. E. Johansson, J. L. Campbell: PIXE - A Novel Technique for Elemental Analysis, John Wiley and Sons, Chichester, 1988
- <sup>2</sup> W. K. Chu et al., Backscattering Spectrometry, Academic Press, New York, 1978
- <sup>3</sup> B. Zorko, M. Budnar, *Kovine, zlitine, tehnologije* 30 (1996) 1-2, 46-51
- <sup>4</sup> B. Zorko, *Diplomsko delo*, Univerza v Ljubljani, 1995
- <sup>5</sup> P. Pelicon, *Diplomsko delo*, Univerza v Ljubljani, 1991
- <sup>6</sup> B. Zorko, *Magistrsko delo*, Univerza v Ljubljani, 1998