

Experimentálne metódy

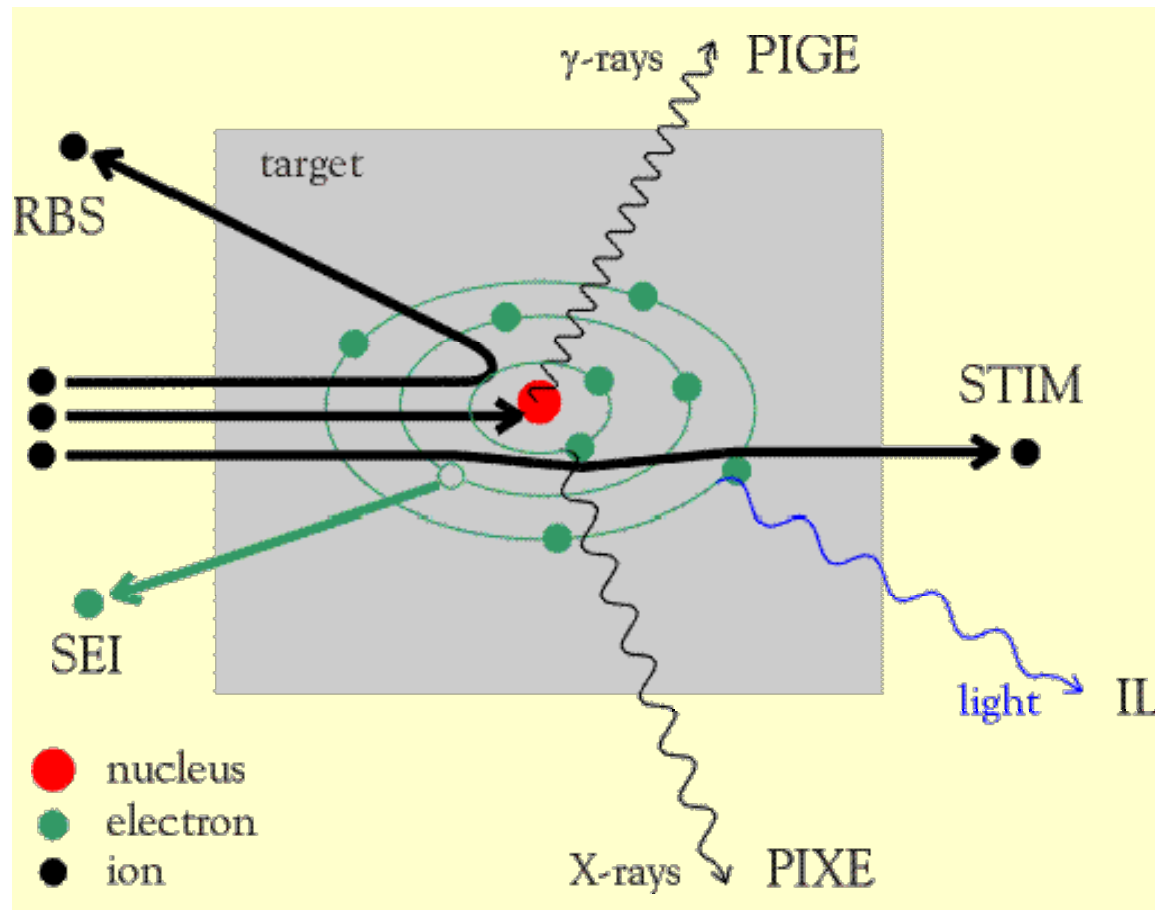
Marcel MiGLiERiNi

10. RBS

- princípy metódy
- NRBS
- kanálovanie
- experimentálne zariadenie
- príklady aplikácií

Analýzy iónovými zväzkami

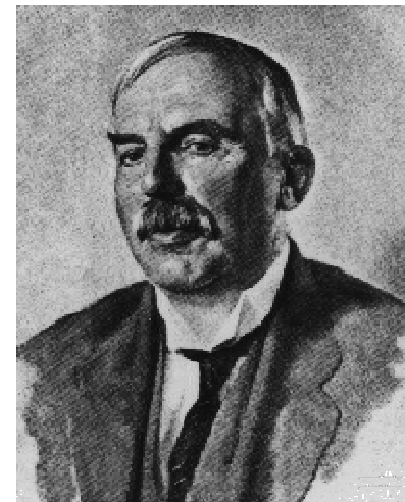
- Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS)
- Nuclear Reaction Analysis (NRA)
- Particle Induced X-ray Emission (PIXE)
- Particle Induced γ -ray Emission (PIGE)



- Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA)
- Ion Beam Induced Current (IBIC)
- Scanning Transmission Ion Microscopy (STIM)
- Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS)₂

RBS = Rutherford Backscattering Spectroscopy

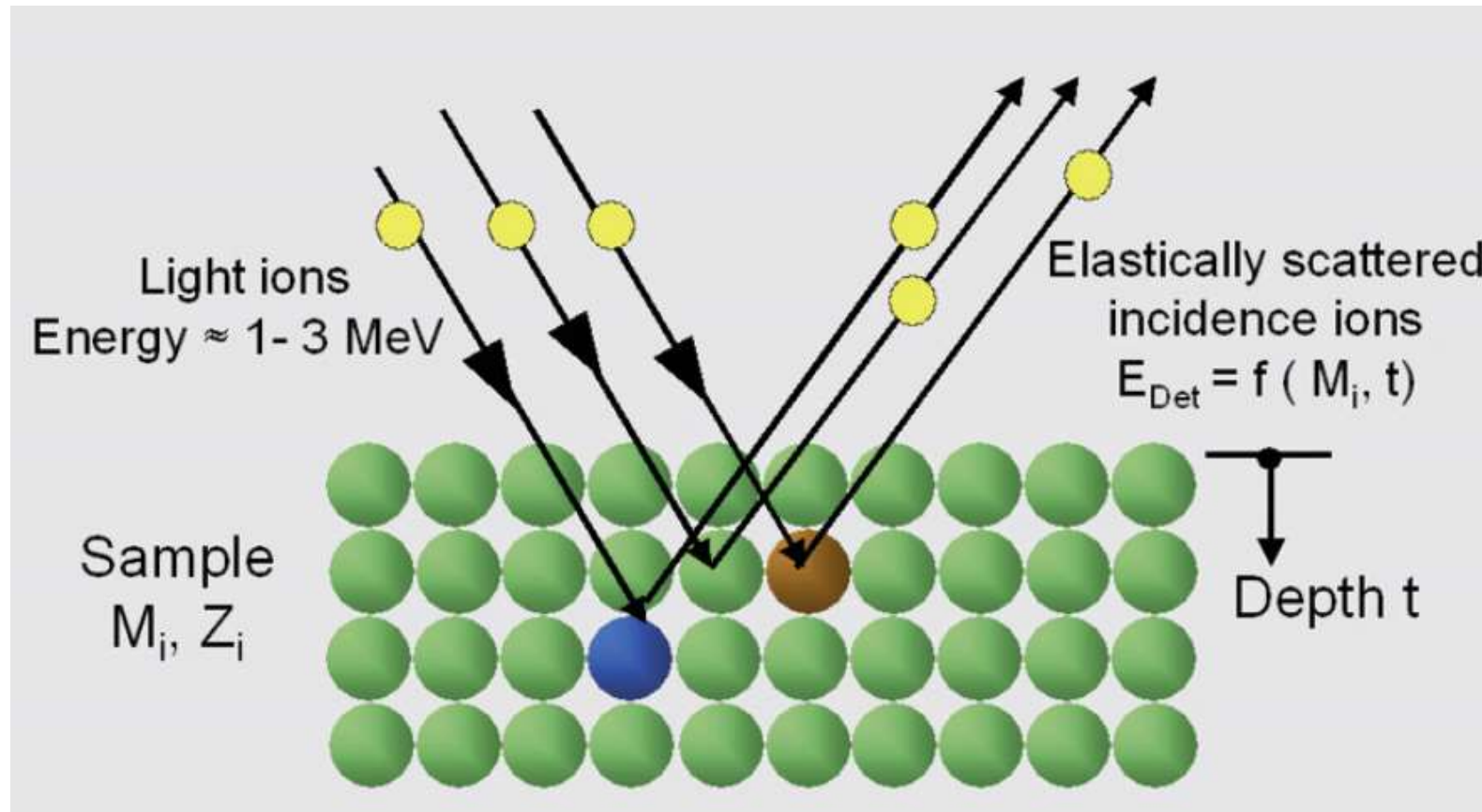
- zrážky medzi atómovými jadrami → pružné zrážky
- meranie počtu a energie odrazených iónov dopadajúceho lúča
- výhody:
 - vysoká citlivosť na ťažké prvky v ľahkej matrici
 - jednoduché umiestnenie vzorky na vzduchu
 - kvalitatívna presnosť < 1 %
 - hĺbkové rozlíšenie < 5 nm so Si(Li)
 - kanálovanie
- nevýhody:
 - necitlivý na ľahké prvky v ťažkej matrici
 - implantovanie iónov do analyzovaného materiálu
 - potrebný urýchľovač



Lord Ernest Rutherford
1871-1937

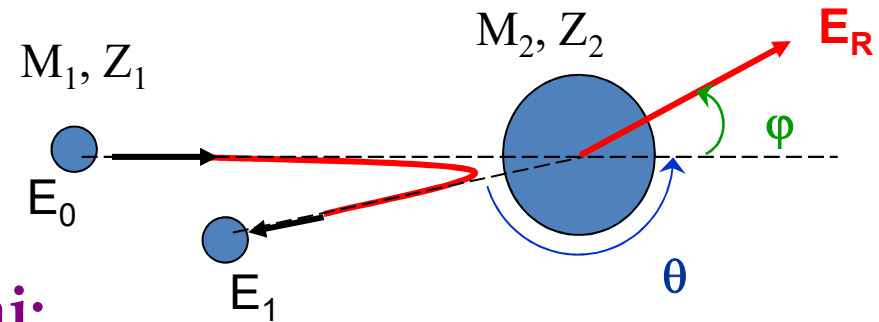
Princíp metódy

- pružný rozptyl dopadajúceho vysoko pohyblivého iónu monoenergetického lúča na nepohyblivom jadre
- bez straty energie na zrážku



Energia rozptýlenej častice pod daným uhlom

- 1. proces:
- interakcia medzi dvoma jadrami:
 - spätný rozptyl dopadajúceho iónu
 - elastický Coulombov rozptyl



- meriame: $E_1 = K \cdot E_0$; $0 < K < 1$

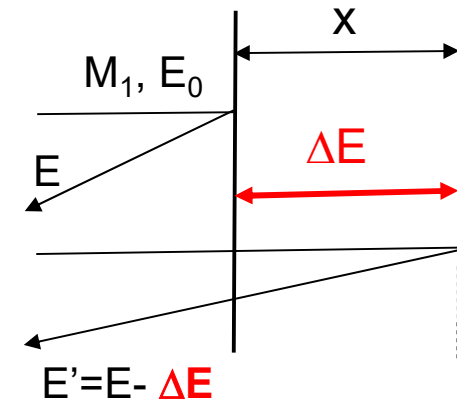
- K = kinematický faktor:
pričom $K = f(M_1, M_2, \theta)$

$$K = \left[\frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right]^2$$

identifikácia M_2 (hmotnostná spektrometria)

Energia rozptýlenej častice pod daným uhlom

- 2. proces:
- strata energie v dôsledku interakcie s elektrónmi (elektrónový rozptyl):



- strata energie v závislosti na x
 $E' = E - \Delta E$



lokalizácia M_2 atómov ako funkcia hĺbky

- množstvo úbytku energie závisí na brzdom účinku látky

$$S(E) = -\frac{dE}{dx} \quad [\text{eV}/(\text{at.}/\text{cm}^2)]$$

- stanovený experimentálne

Hmotnostné rozlíšenie

$$\Delta K = \Delta E_1 / E_0$$

$$\Delta K_1 \gg \Delta K_2 \rightarrow \Delta E_{1(1)} \gg \Delta E_{1(2)}$$

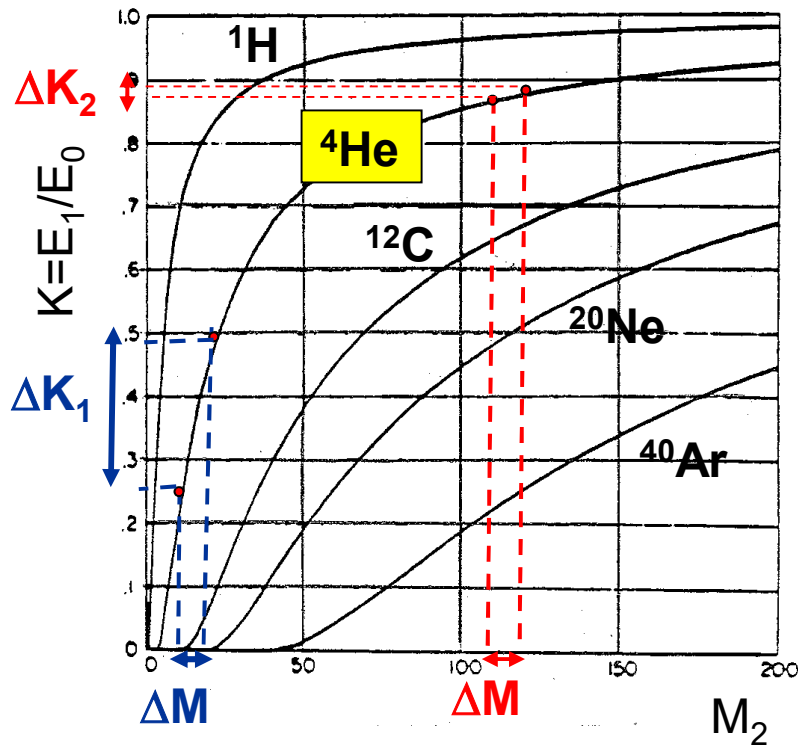


detektor rozlíši 2 ľahké prvky s $\Delta M = 1$
napr. $^{18}\text{O} - ^{19}\text{F}$, $^{13}\text{C} - ^{14}\text{N}$

ale je ťažké rozlíšiť ťažké prvky
napr. ^{208}Pb od ^{197}Au



zlepšenie rozlišovacej schopnosti
zvýšením M_1 ,
t.j. typom bombardujúcich častíc



Citlivosť metódy

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right]^2 \frac{4 \left[(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_2 \cos \theta \right]^2}{M_2 \sin^4 \theta (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2}}$$

$\frac{d\sigma}{d\Omega}$ je úmerný: $Z_1^2, Z_2^2, \frac{1}{E^2}$



Lepšia citlivosť na ťažké prvky pri dopade α častíc v porovnaní s protónmi nízkych energií

dQ: počet odrazených častíc pod priestorovým uhlom Ω

$$dQ = \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega \underbrace{NtQ}_{\text{at cm}^{-2}} \leftarrow \text{počet dopadajúcich častíc}$$

$\text{cm}^2 \text{ sr}^{-1}$
 $N : \text{at g}^{-1}$
 $t : \text{g cm}^{-2} \text{ (hrúbka vrstvy)}$



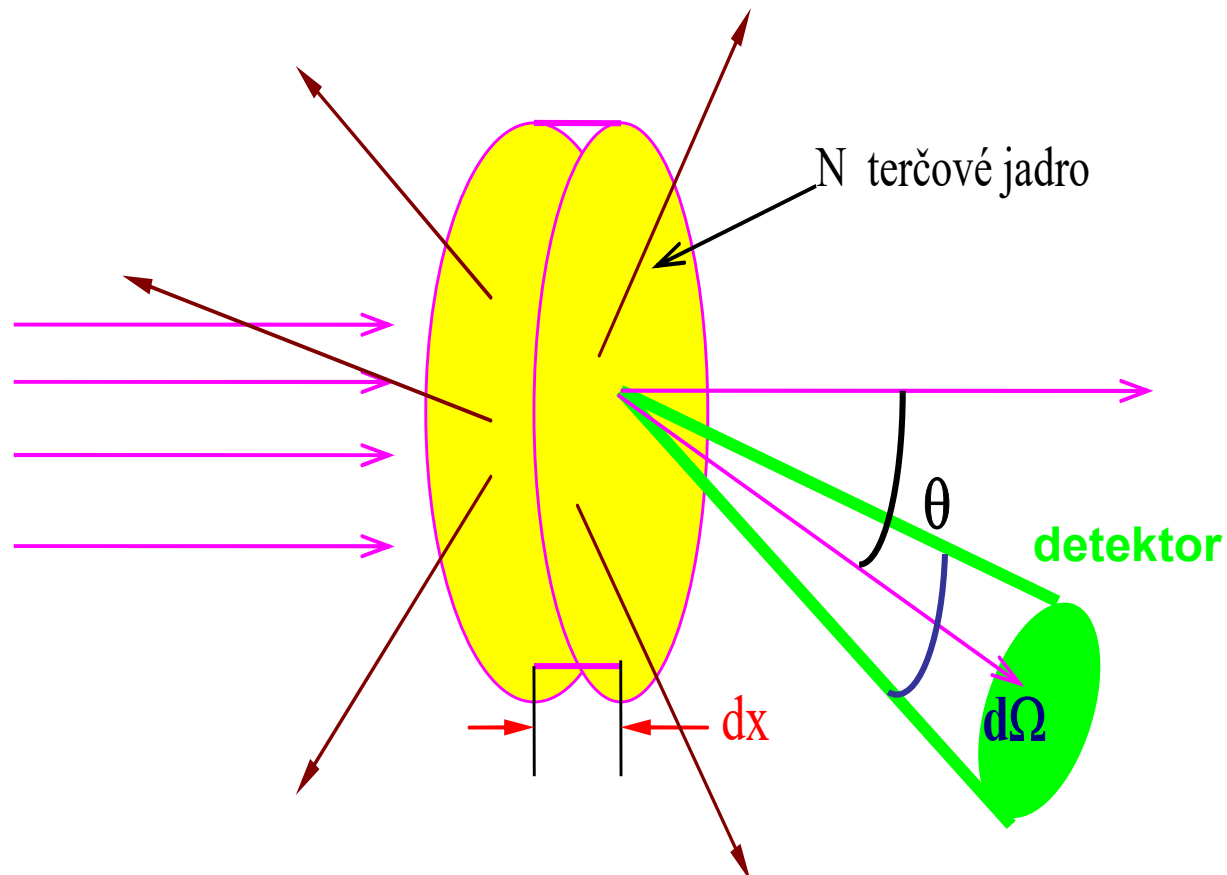
$$\Delta Q = NtQ\sigma\Delta\Omega$$

$$\Delta\Omega = 10^{-2} - 10^{-3} \text{ sr}$$

Diferenciálny účinný prierez

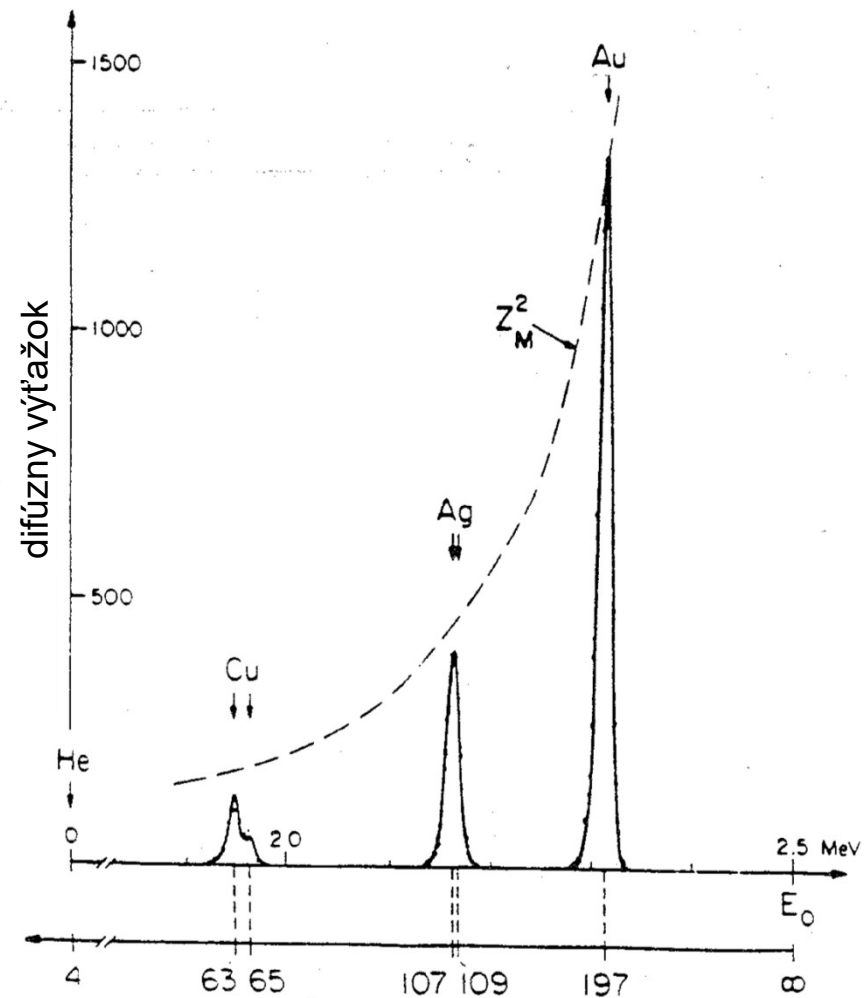
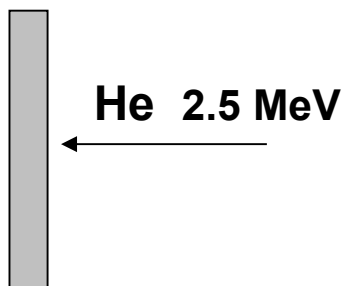
- pravdepodobnosť, že sa daný jav udeje

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{4E_0} \right)^2 \cdot \frac{1}{(\sin \theta / 2)^4}$$



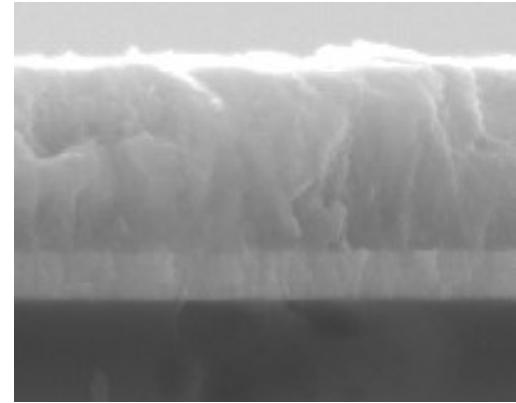
Príklad

- tenké vrstvy Au, Ag a Cu
 - taký istý počet atómov

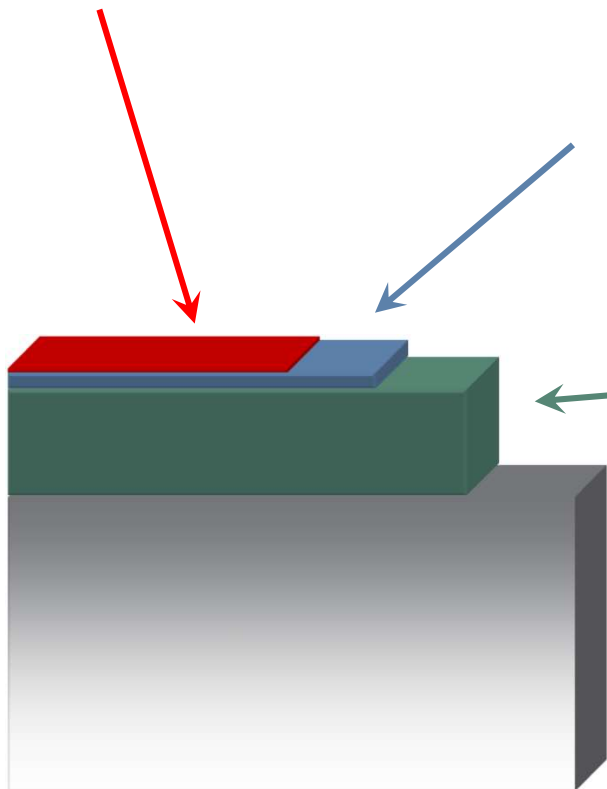


RBS spektrum veľmi tenkých Au, Ag, Cu vrstiev

Čo je to povrch?



**povrch (~1 nm)
3 atómové vrstvy**



**ultra-tenký film (1 - 10 nm)
3 - 30 atómových vrstiev**

**tenký film (10 nm - 1 μ m)
30 - 300 atómových vrstiev**

objem

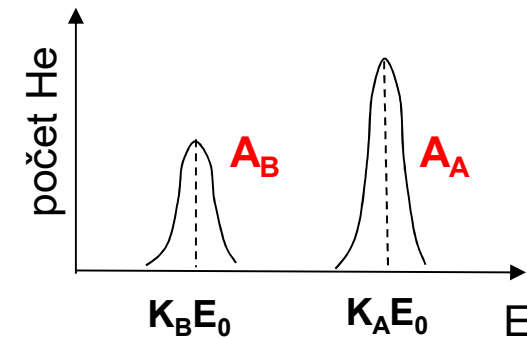
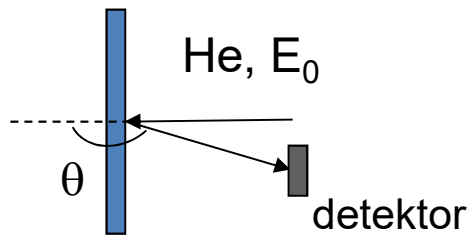
Kvalitatívna analýza I.

2 prvky A a B (50% at., 50% at.)

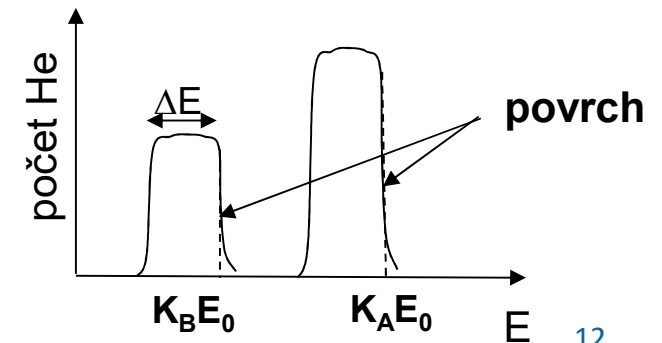
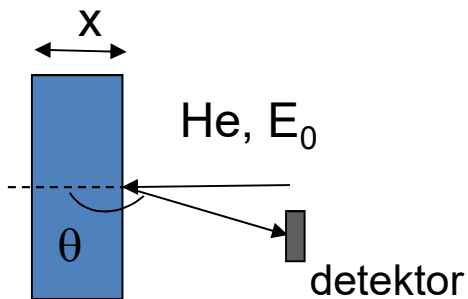
$$M_A > M_B \Rightarrow K_A > K_B \Rightarrow E_A > E_B$$

$$Z_A > Z_B \Rightarrow \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_A > \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_B \Rightarrow A_A > A_B$$

1. ultra tenká vrstva (niekoľko atomárnych vrstiev)

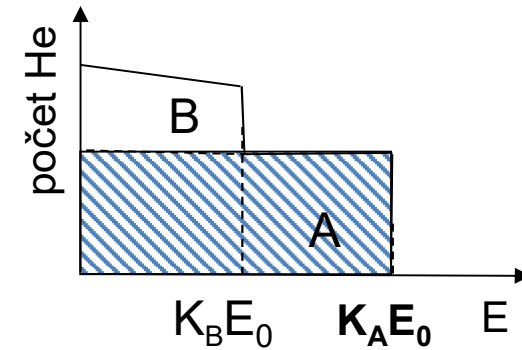
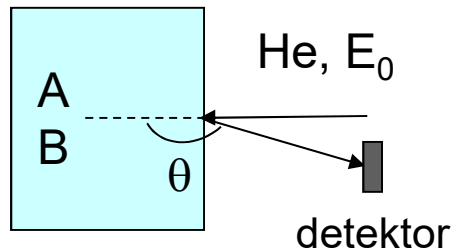


2. tenká vrstva (niekoľko stovák až tisícok atomárnych vrstiev)

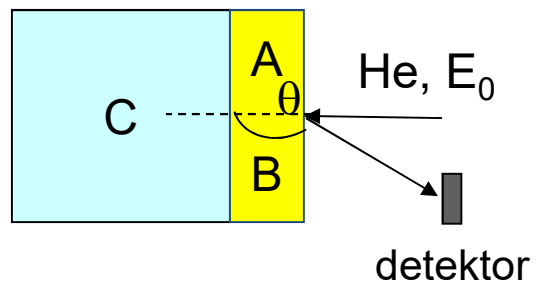


Kvalitatívna analýza II.

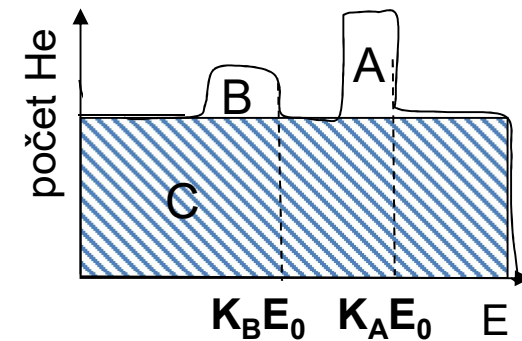
3. hrubá vrstva



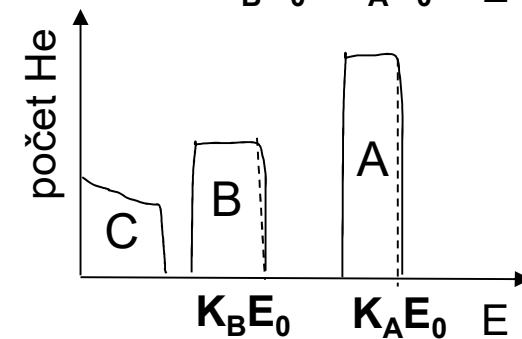
4. pokrytie povrchu



(a) $M_C > M_A$

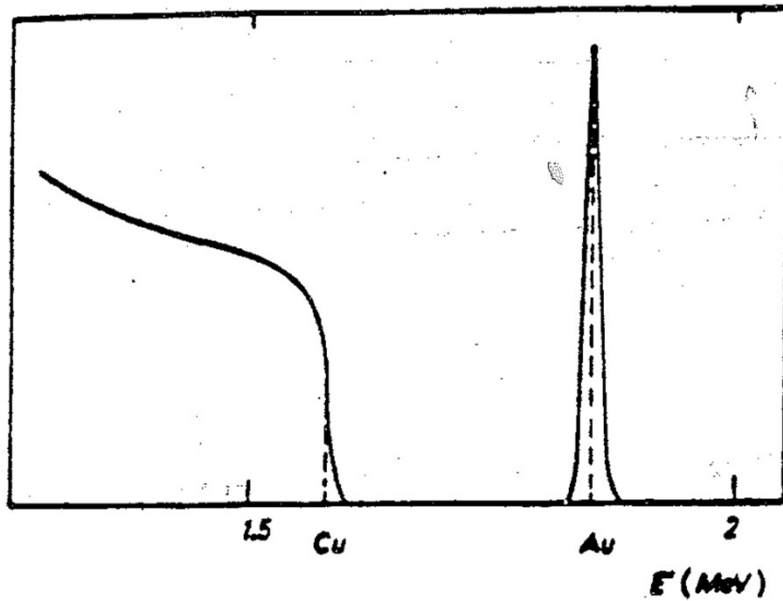
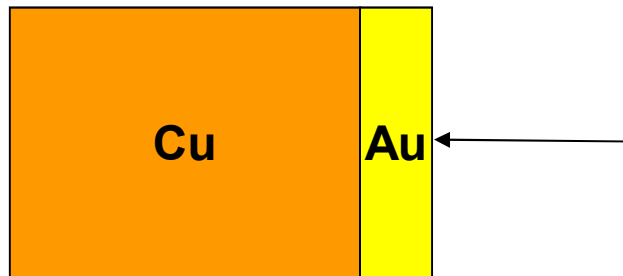


(b) $M_C < M_B$

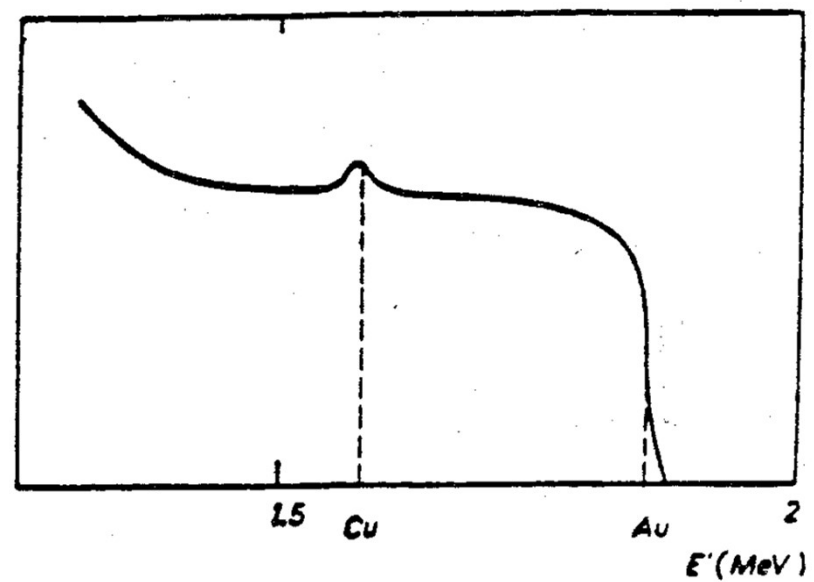
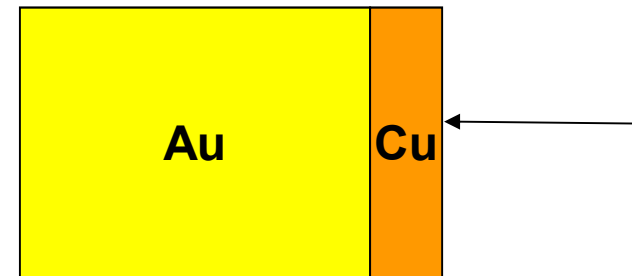


Kvalitatívna analýza III.

ťažký prvok na
ľahkom substráte

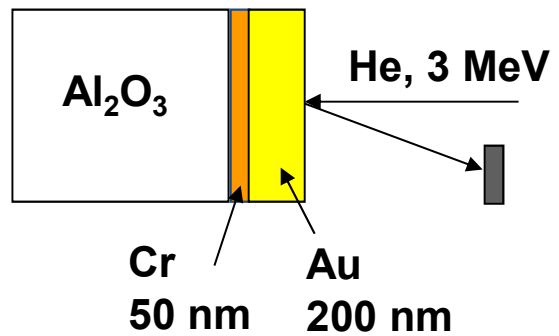


ľahký prvok na
ťažkom substráte

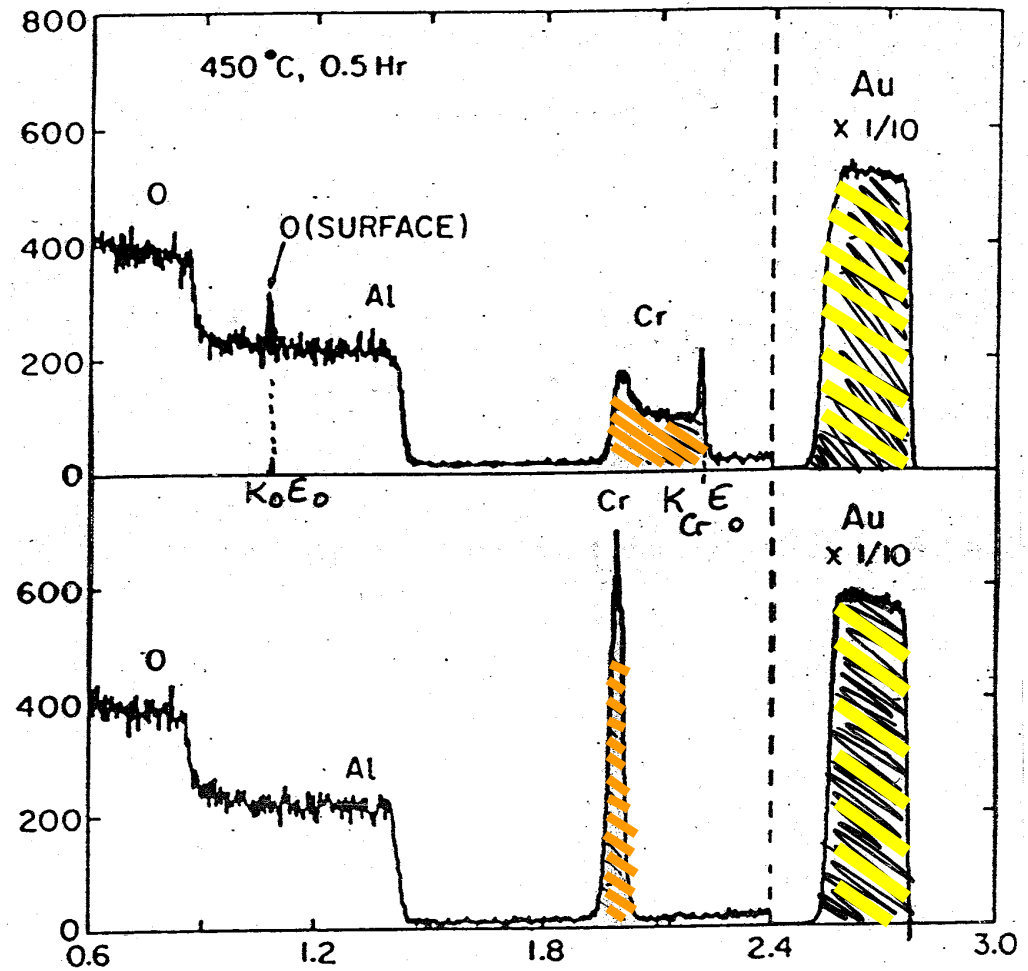


Kvalitatívna analýza IV.

po žíhaní pri 450°C, 0.5 h

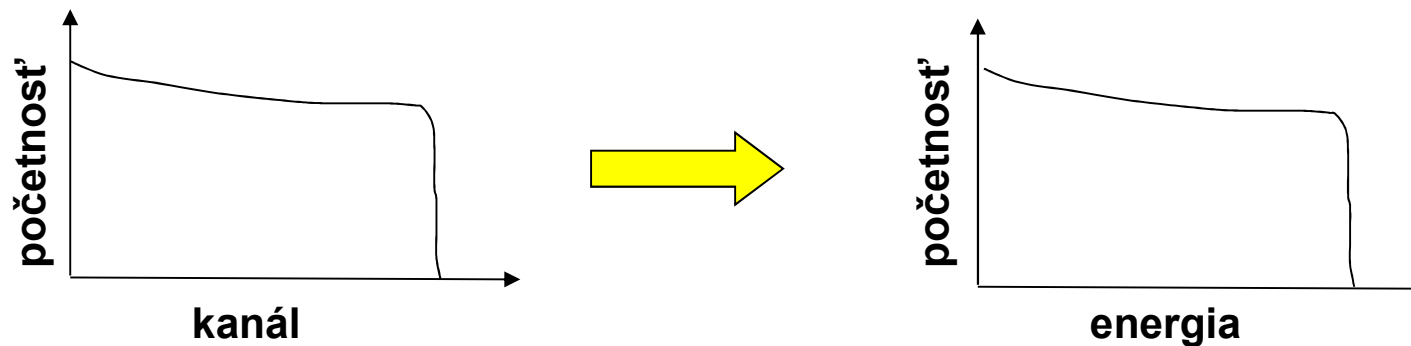


pred žíhaním



Kvantitatívna analýza

- detektor poskytuje elektronický pulz, ktorého výška je úmerná energii častice
- pulzy sú priradené podľa svojej výšky do príslušných kanálov

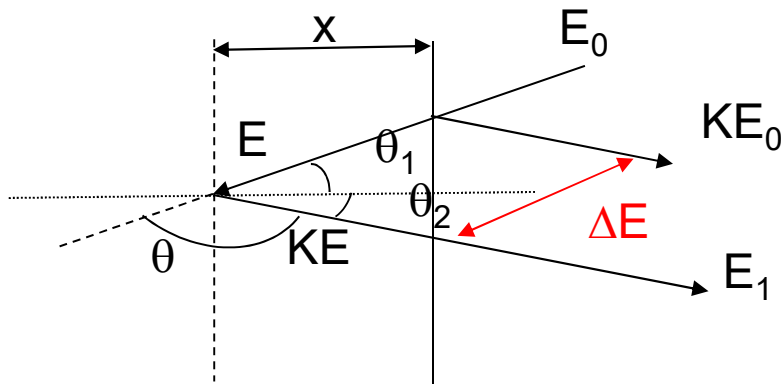


jeden kanál = interval energie
 $c = \text{keV/kanál}$ (šírka energie na kanál)

 pomocou štandardov

Hrubá vzorka, 1 prvok

- strata energie od hĺbky:



i = dopadajúci (incident)
 b = odrazený (backscattered)

$$\Delta E = [S]x$$

MeV \rightarrow g cm⁻²
 (MeV g⁻¹ cm²)

$$E = E_0 - \frac{x}{\cos \theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_i$$

$$E_1 = KE - \frac{x}{\cos \theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_b$$

$$\Delta E = KE_0 - E_1$$

$$\Delta E = KE_0 - K \left(E_0 - \frac{x}{\cos \theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_i \right) + \frac{x}{\cos \theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_b$$

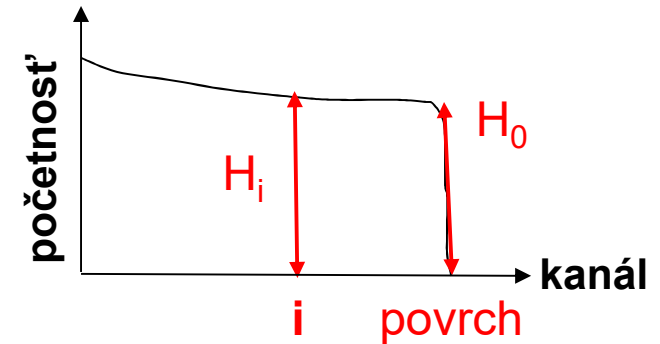
$$\Delta E = \left[\left(\frac{K}{\cos \theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_i + \frac{1}{\cos \theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_b \right) \right] x$$

[S] = brzdiaci účinný prierez

Intenzita (výška) spektra

na povrchu:

$$H_0 = \frac{NcQ\sigma(E_0)\Omega}{\cos\theta_1[S_0]}$$



v hĺbke x:

$$H_i = \frac{NQ\sigma(E_i)\Omega}{\cos\theta_1} \frac{c}{[S(E_i)]} \frac{S(KE_i)}{S(E_{1,i})}$$

c = šírka energie na kanál (MeV)

N = počet jadier (at cm^{-2})

Ω = priestorový uhol (sr)

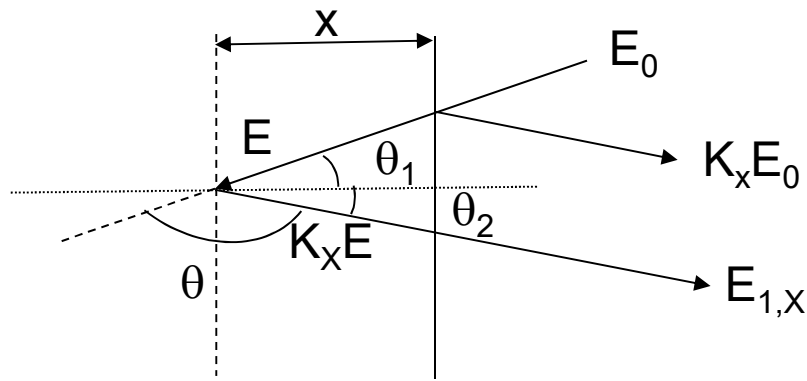
Q = počet dopadajúcich častíc

σ = účinný prierez (cm^2)

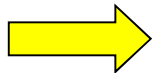
$[S]$ = brzdiaci účinný prierez ($\text{MeV g}^{-1} \text{cm}^2$)

Hrubá vzorka, 2 prvky X,Y

- strata energie od hĺbky:



$$[S]_X^{XY} = \left(\frac{K_X}{\cos \theta_1} S_i^{XY} + \frac{1}{\cos \theta_2} S_{b,X}^{XY} \right)$$



$$[S]_Y^{XY} = \left(\frac{K_Y}{\cos \theta_1} S_i^{XY} + \frac{1}{\cos \theta_2} S_{b,Y}^{XY} \right)$$

difúzia v hĺbke x:

$$\Delta E_X = K_X E_0 - E_{1,X}$$

$$E = E_0 - \frac{x}{\cos \theta_1} S_i^{XY}$$

$$E_{1,X} = K_X E - \frac{x}{\cos \theta_2} S_{b,X}^{XY}$$

Výška spektra

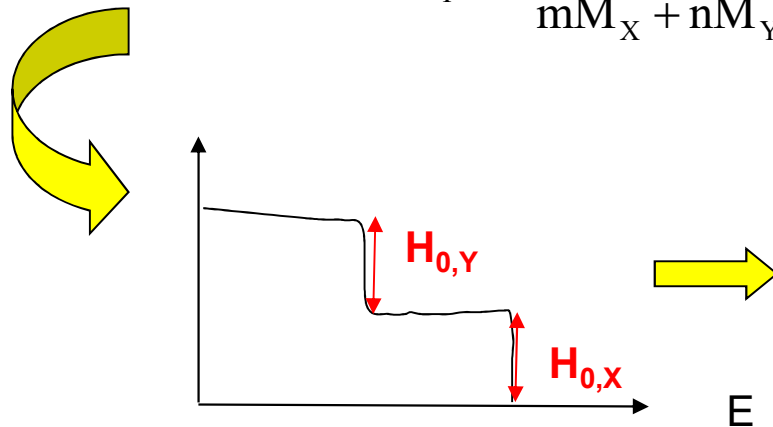
na povrchu:
$$H_{0,X} = \frac{N_X^{XY} c Q \sigma_X(E_0) \Omega}{\cos \theta_1 [S_0]_X^{XY}}$$

→
$$\frac{H_{0,X}}{H_{0,Y}} = \frac{N_X^{XY} \sigma_X(E_0) [S_0]_Y^{XY}}{N_Y^{XY} \sigma_Y(E_0) [S_0]_X^{XY}}$$

ak: $X_m Y_n$ →
$$N_X^{XY} = \frac{m \mathcal{N}}{m M_X + n M_Y}$$

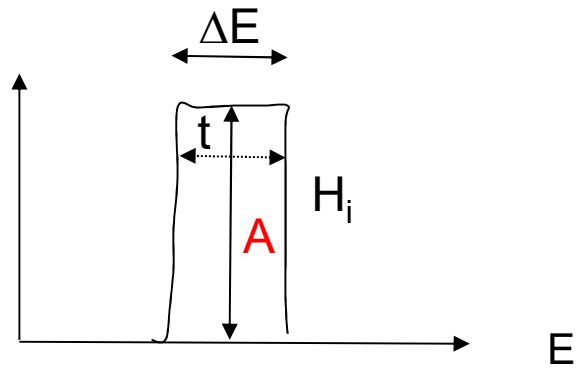
$$N_Y^{XY} = \frac{n \mathcal{N}}{m M_X + n M_Y}$$

potom:
$$\frac{H_{0,X}}{H_{0,Y}} = \frac{m \sigma_X(E_0) [S_0]_Y^{XY}}{n \sigma_Y(E_0) [S_0]_X^{XY}} \approx 1$$



meranie výšok čiary na povrchu umožňuje určenie stechiometrie

Tenká vrstva, 1 prvok



pre tenkú vrstvu (t):

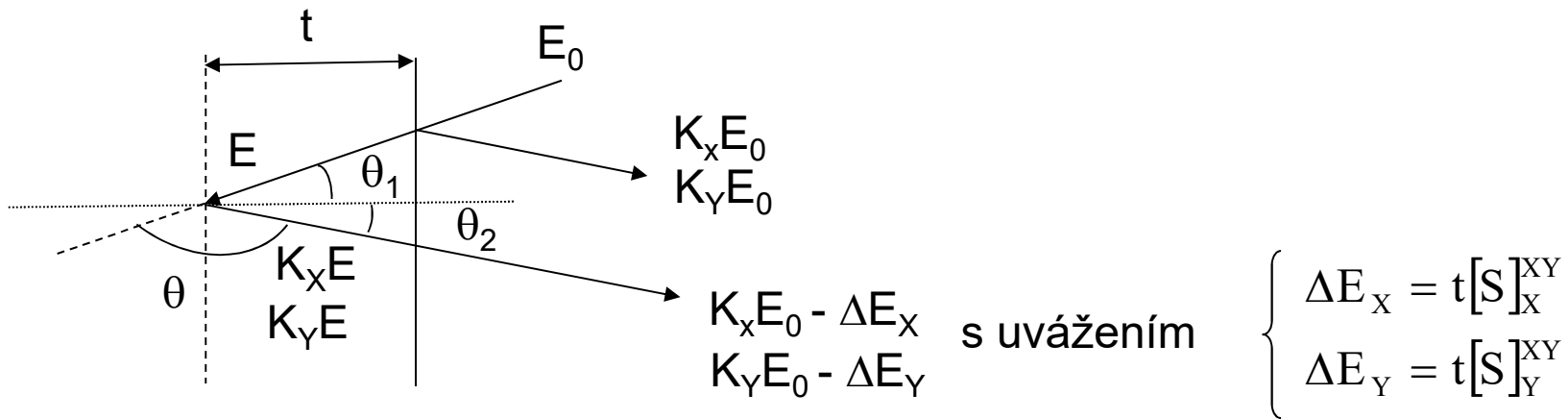
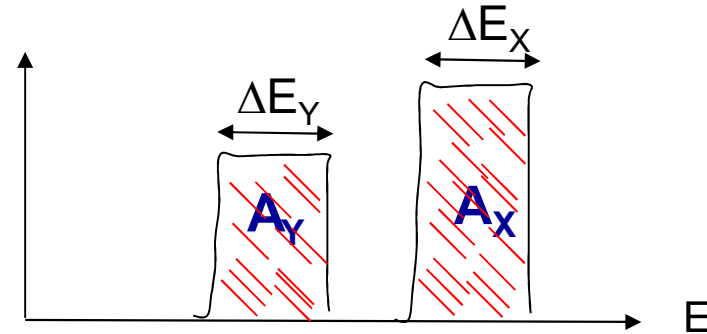
$$A = \sum H_i = \frac{NQ\Omega}{\cos \theta_1} \sum \sigma_i \tau_i$$

$$A = \frac{NQ\Omega}{\cos \theta_1} \sigma(E_0)t$$

$$Nt = \frac{A \cos \theta_1}{Q\Omega \sigma(E_0)}$$

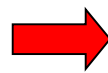
N - počet atómov vo vrstve

Tenká vrstva, 2 prvky X,Y



$$\frac{N_X}{N_Y} = \frac{A_X \sigma_Y(E_0)}{A_Y \sigma_X(E_0)}$$

pre $X_m Y_n$



$$\frac{m}{n} = \frac{A_X \sigma_Y(E_0)}{A_Y \sigma_X(E_0)}$$



stechiometria

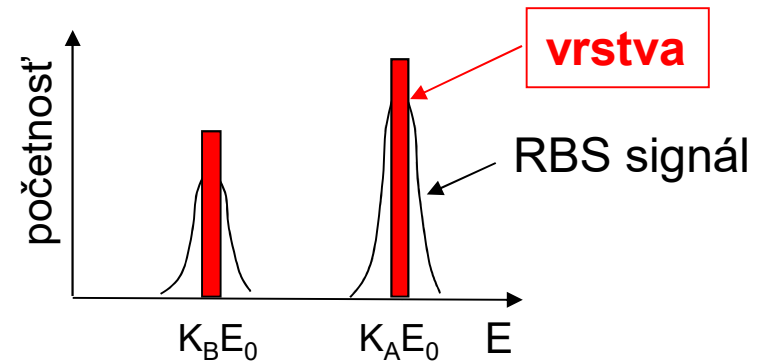
Híbkové rozlíšenie RBS

- híbkové rozlíšenie Δx

$$\Delta x = \frac{\Delta E}{[S]}$$

- ΔE závisí na:

- energetickom rozlíšení detektora, ΔE_D
- energetickom rozptyle urýchleného lúča, ΔE_B
- energetický rozptyl lúča smerom k a od terčička, $\sigma_{str}(x)$
- nerovností povrchu w_{surf} a medzivrstvy w_{int}



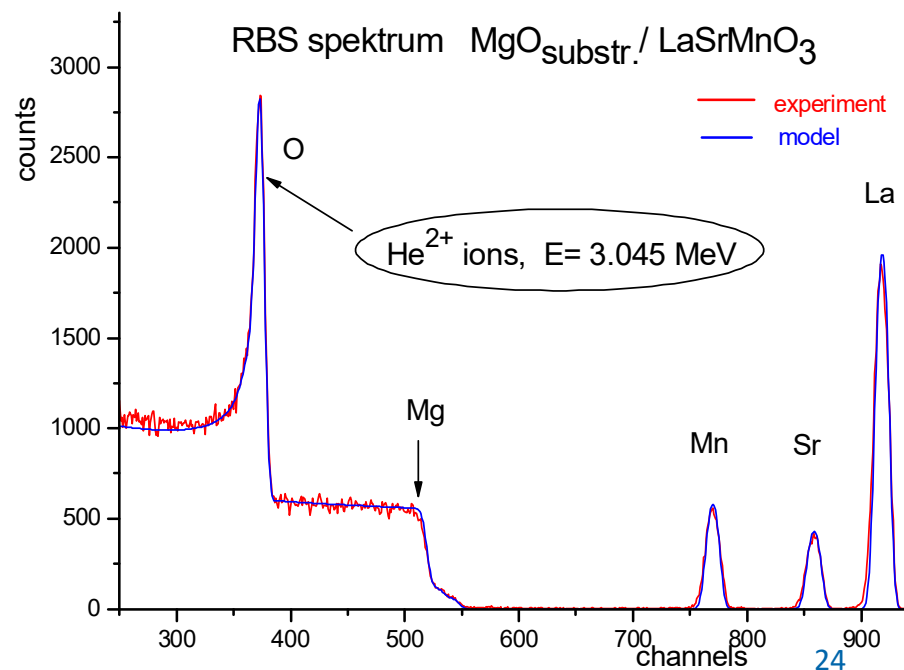
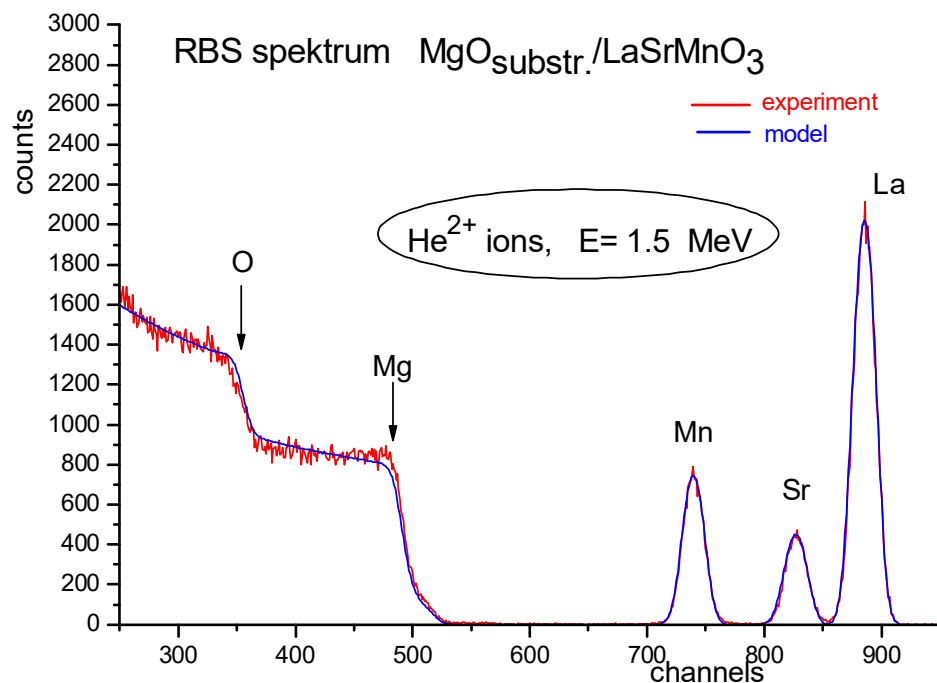
$$\Delta x = \left[\frac{\left\{ \Delta E_D^2 + \Delta E_B^2 + \sigma_{Str}^2(x) \right\}}{[S]^2} + w_{surf}^2 + w_{int}^2 \right]^{1/2}$$

NRBS

■ Non-Rutherford Backscattering Spectrometry

- čistá coulombovská interakcia len medzi netienenými jadrami
- blízkosť jadier spôsobuje odchýlky od účinného prierezu Rutherfordovho rozptylu, ktorý môže byť veľmi vysoký pre častice a jadrá s malým Z (ľahké jadrá) pri rezonančnej energii
- identifikácia O, C, N, Si

$$E_{\alpha} = 3.045 \text{ MeV} \rightarrow {}^{16}\text{O} (\alpha, \alpha') {}^{16}\text{O}$$

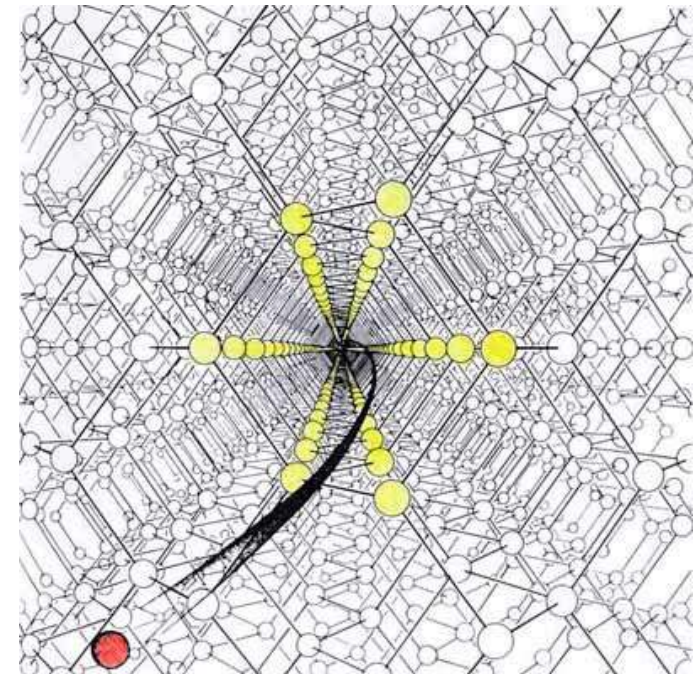
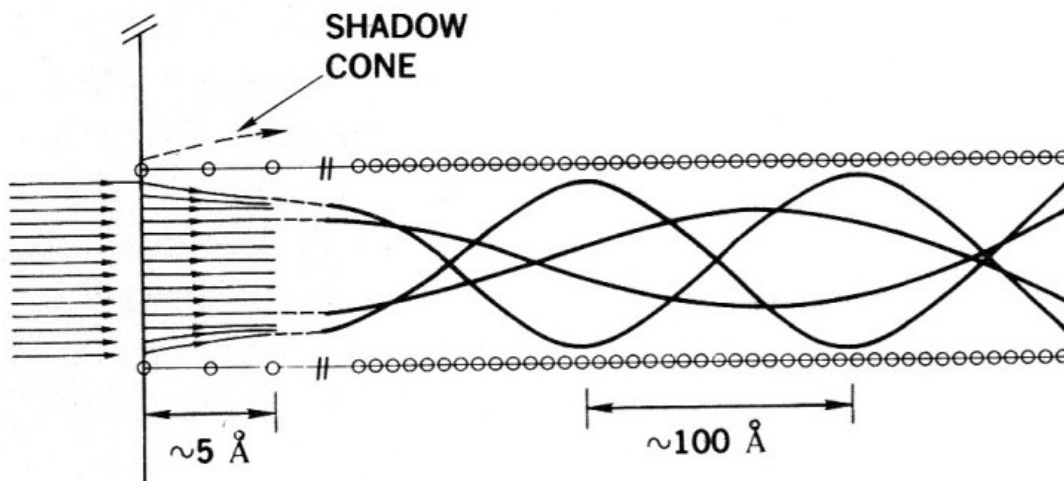


Ďalšie vlastnosti

- identifikácia a lokalizácia rôznych prvkov v matrici
- typické analytické hĺbky: niekoľko stovák nm
- hĺbkové rozlíšenie
 - asi 12 nm pre RBS
 - pre NRA závisí od reakcie
- nedeštruktívne techniky
- laterálne rozlíšenie asi 1 mm², s mikrolúčom niekoľko μm²
- kvantitatívna analýza nezávisí na chemickom stave prvkov
- lokalizácia nečistôt v kryštále → kanálovanie pomocou RBS
- jedinečnosť NRA
 - špecifická pre daný izotop
 - izotopické stopovanie

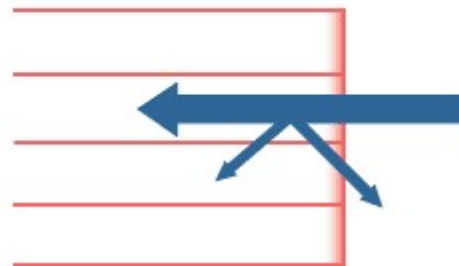
Kanálovanie

- špeciálny mód RBS
 - vyšetovaná vzorka je monokryštál alebo usporiadaná vrstva
 - orientácia lúča pozdĺž hlavnej kryštalografickej osi kryštálu
 - pokles intenzity detegovaného žiarenia
 - tienenie coulombovského rozptylového potenciálu radou atómov v kryštále

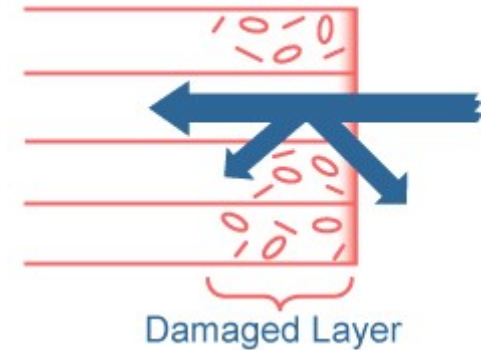


Princíp kanálovania

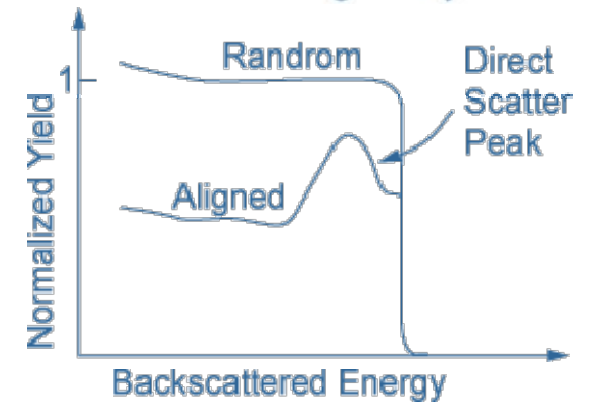
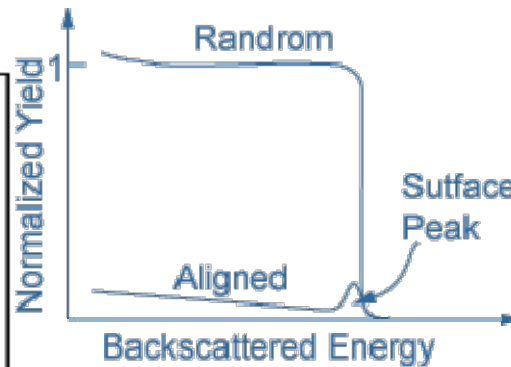
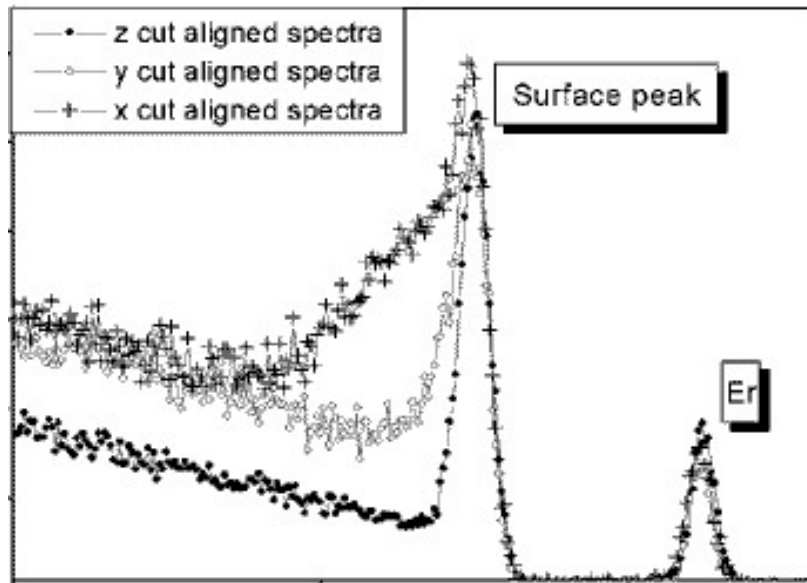
a) Perfect crystal



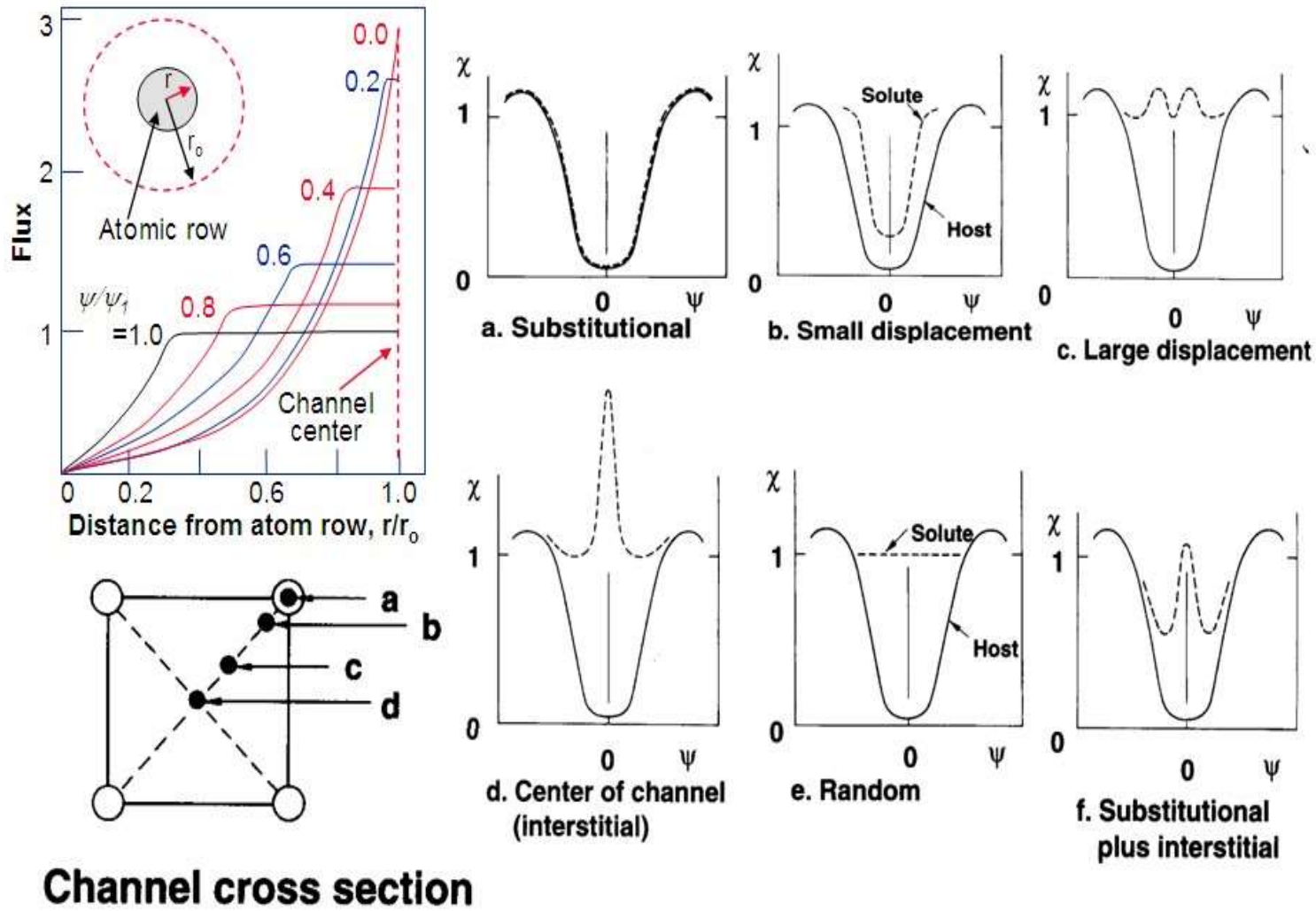
b) Imperfect crystal



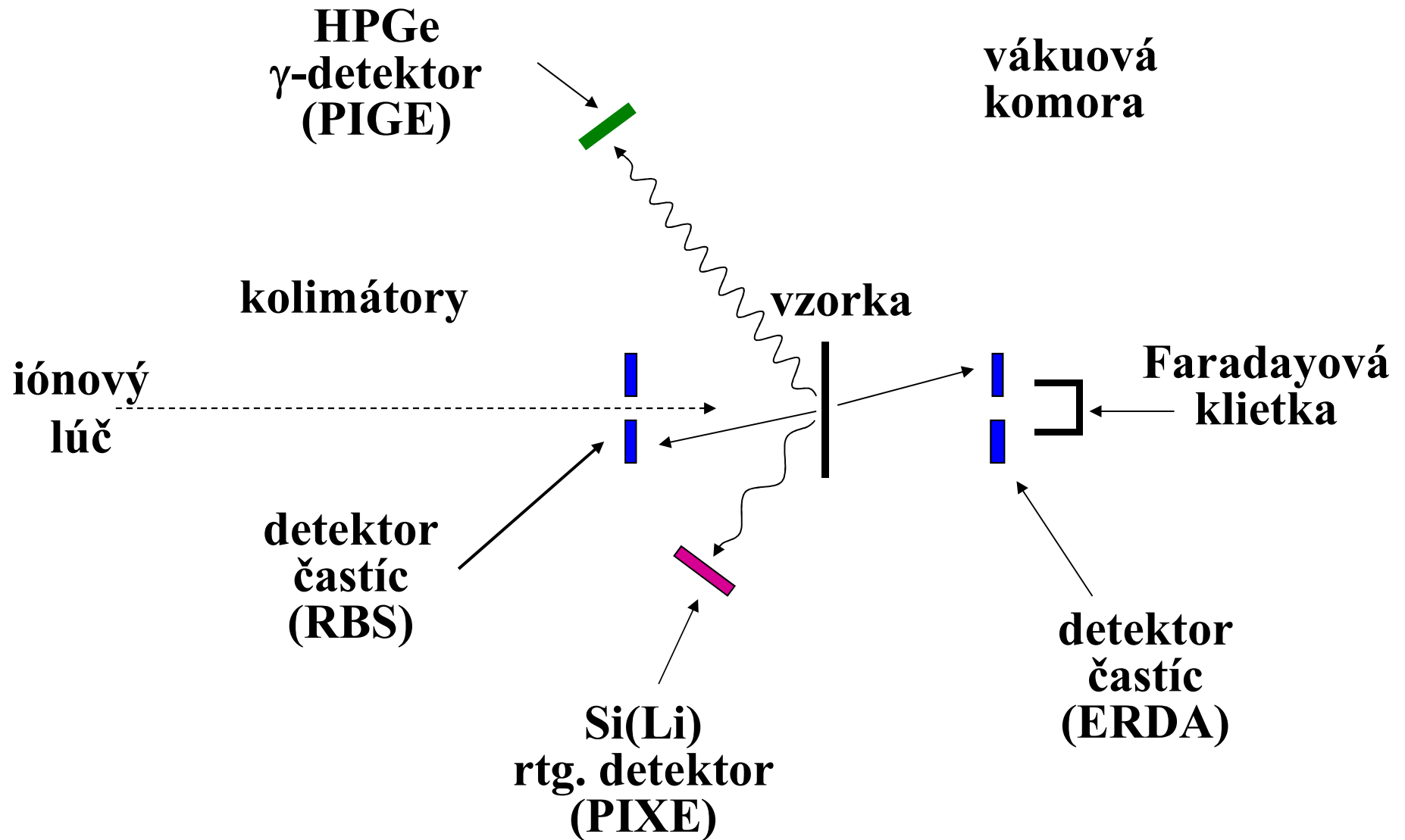
LiNbO₃ dopované Er



Identifikácia pozícií

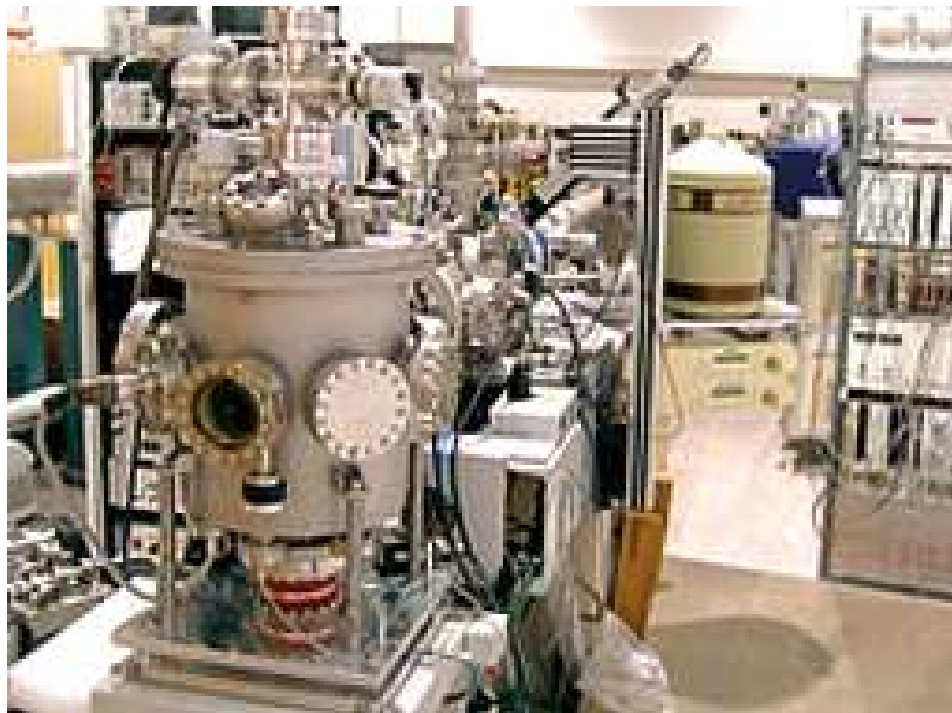


Experimentálne zariadenie

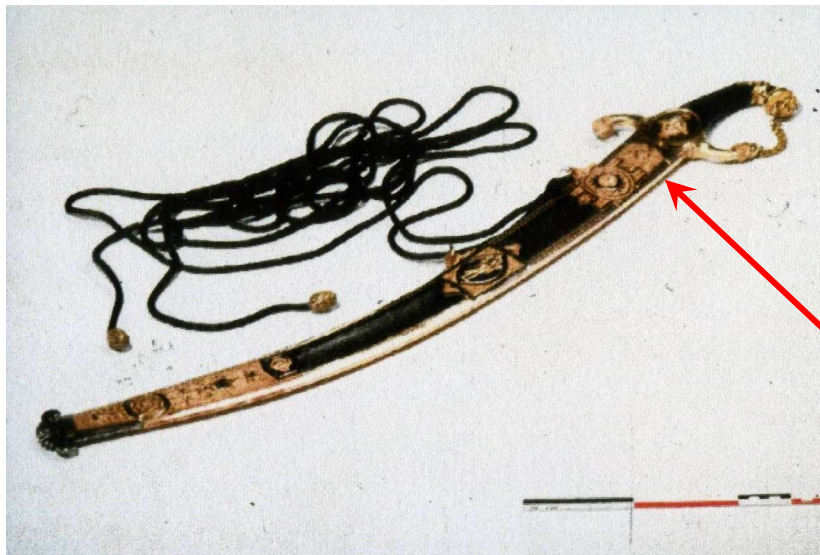


Aplikácie RBS

- umenie a archeológia
- materiálový výskum
- biológia, biomedicína
- geológia (inklúzie minerálov)



Umenie



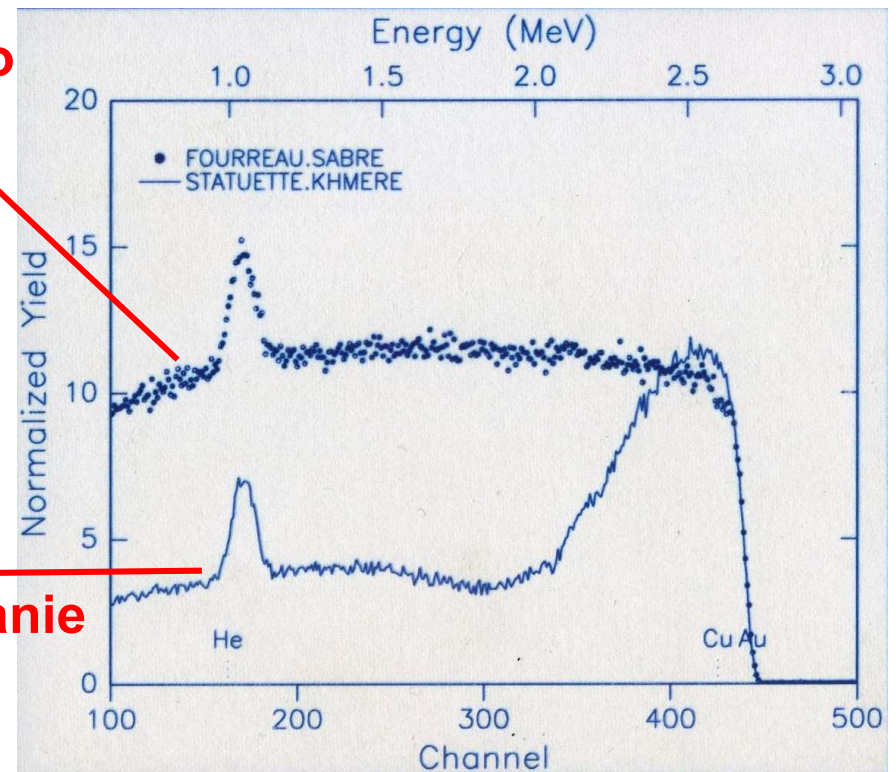
zlato



plátovanie

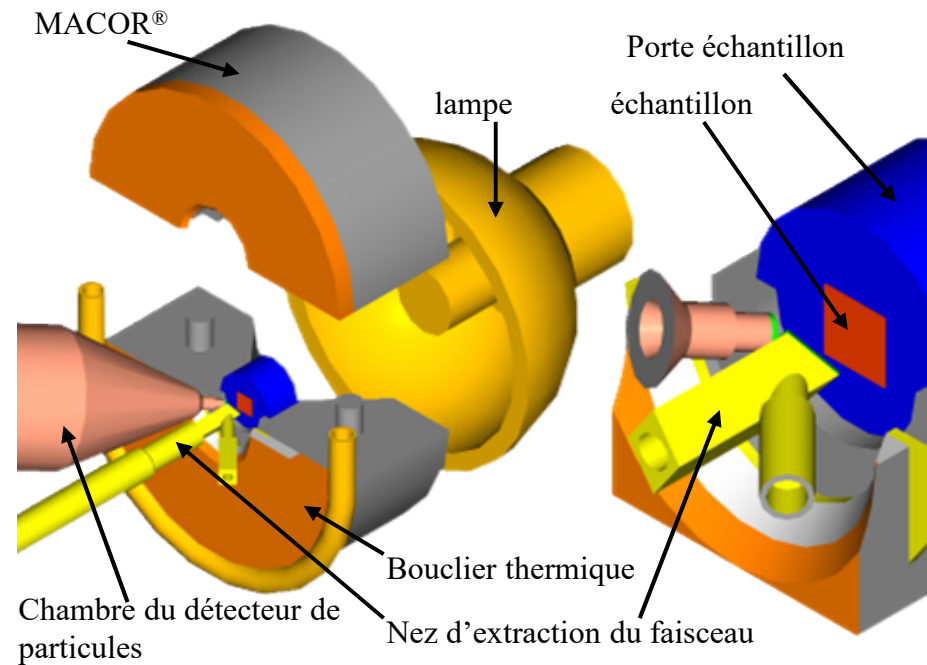
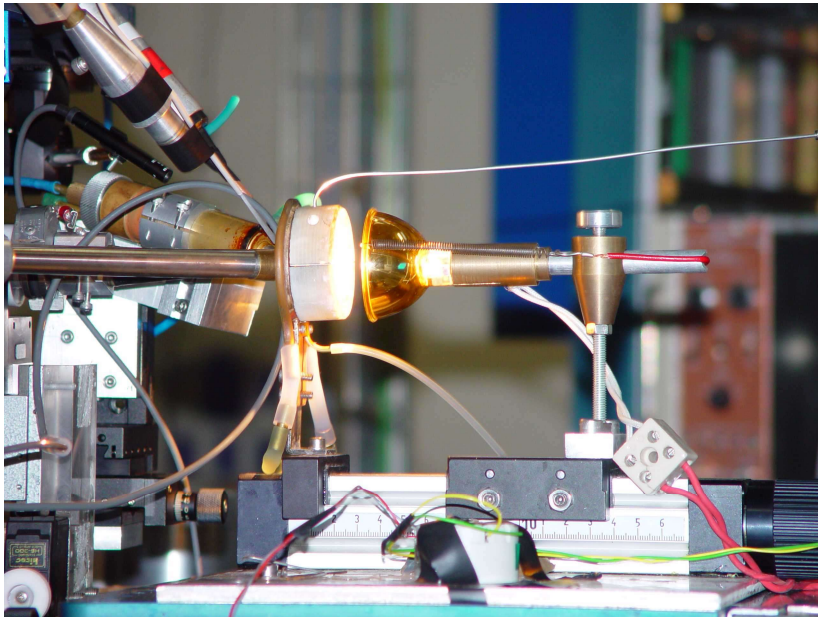
Otázka:

Je to čisté zlato alebo pokrytie?



Archeometria

Archeometry Center, Liège University, Belgicko



Archeometria

vzorka: CuSn10 560°C

