

文章编号: 1007-4627(2003)04-0284-06

离子束微探针及其扫描断层分析应用研究*

王铁山¹⁾, 王贤义, 肖国青

(中国科学院近代物理研究所, 甘肃 兰州 730000)

Dieter Grambole, Folker Herrmann

(Rossendorf 研究中心, 离子束物理与材料科学研究所, 01314 Dresden, 德国)

摘要:以欧共体离子束物理及材料科学研究所的装置为例介绍了离子束微探针实验装置, 给出了利用这一装置开展重离子弹性反冲核分析、研究氢在钛合金中的微观分布及其动力学行为的实验结果. 该离子束微探针装置可以用来开展带电离子荧光分析、核反应分析、弹性反冲核分析、卢瑟福背散射分析及沟道效应和高离子束密度、大剂量离子注入等分析和研究工作. 同时利用微束扫描分析可获得样品中元素的点、线、面分布信息. 利用能量为 16 MeV、直径为 3 μm 的 Si^{5+} 离子束对钛合金中氢进行断层面扫描分析, 观测到了氢在钛合金中的非均匀分布, 揭示了氢在钛合金中的不同物理、化学状态与空间分布的相关性, 为进一步研究钛的氢化和金属钛的表面腐蚀行为提供了科学依据.

关键词:离子束微探针; 重离子弹性反冲核分析; 氢在钛中的分布; 离子注入

中图分类号: O571.4 **文献标识码:** A

1 引言

离子束微探针(又称核探针)是 20 世纪 70 年代以来发展起来的特殊离子束分析手段^[1,2]. 其方法是利用机械限束加强磁聚焦, 在粒子加速器上获得束斑直径小于数 μm 并具有一定强度的微离子束, 并用其开展带电离子荧光(PIXE)分析、核反应分析(NRA)、弹性反冲核分析(ERDA)、卢瑟福背散射(RBS)以及沟道效应等核分析、测试工作^[1-3]. 由于离子束微探针的束斑仅为数 μm , 个别的可达约 100 nm, 因此, 利用它既可以开展样品中元素含量和结构的诸点分析, 也可以通过扫描实现对样品中元素的线、面微观分布分析. 结合现代的数据获取及处理方法, 还可以实现对元素在样品中的断层扫描分析, 以至三维立体分布分析. 因此, 近 20 年来, 特别是 20 世纪 90 年代以来, 离子束微探针技术被广泛应用于材料、地质、医药、考古和生物科学研究中^[1-6], 为获得样品材料中微观元素组成及分布信息, 提供了强有力的分析测试手段. 与此同

时, 离子束微探针还被用来做材料的微加工, 利用注入及蚀刻的方法在材料中形成微结构.

本文以德国 Rossendorf 研究中心下属的离子束物理及材料科学研究所^[3]的离子束微探针实验装置为例介绍了离子束微探针实验装置的结构及布局. 并给出了利用离子束微探针技术对氢在钛中分布研究的方法和结果.

2 离子束微探针实验装置

Rossendorf 离子束微探针建在一台 2×3 MV 串列静电加速器上. 离子能量稳定性可达 $\Delta E/E \leq 1.3 \times 10^{-4}$. 加速器配有溅射离子源和高频气体离子源, 可提供几乎所有的离子种类. 用两台钛吸附泵和一台分子泵可将束流管道及靶室抽到高真空 ($\leq 2 \times 10^{-7}$ Pa). 分子泵与靶室的连接采取了防震措施, 同时, 整套微束系统建在一块独立的混凝土地基上, 以减少周围环境可能产生的震动影响. 整

收稿日期: 2003 - 07 - 17; 修改日期: 2003 - 09 - 25

* 基金项目: 德国 Max-Planck 国际交流基金资助项目; 中国科学院院长特别支持; 中国核动力院重点实验室基金资助项目
作者简介: 王铁山(1962-), 男(汉族), 辽宁沈阳人, Diplom Physiker, 教授, 从事实验核物理及离子束、中子束应用研究.
1)现工作单位: 兰州大学物理科学与技术学院原子核研究所.

个系统由束流传输、准直、聚焦系统, 机械传输、定位系统和实验测量系统几大部分组成(见图1)。

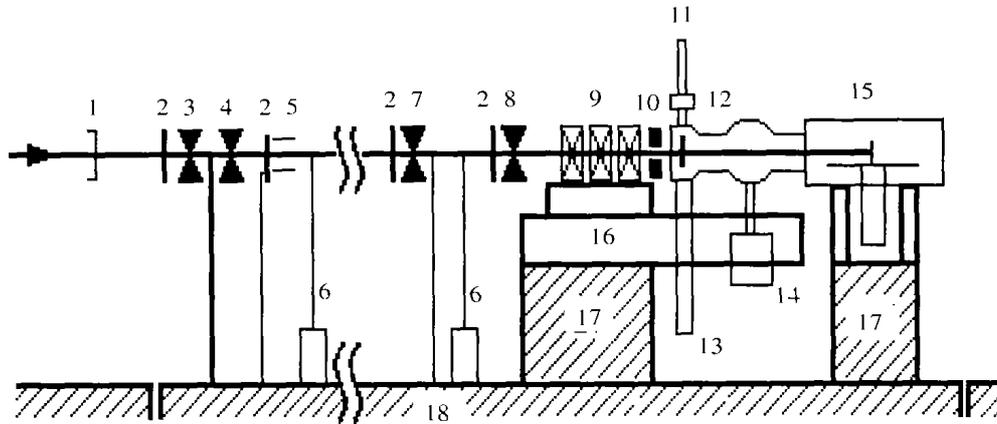


图1 离子束微探针系统示意图

1 法拉第筒, 2 石英观测器, 3 第一级限束光栏, 4 第二级成型光栏, 5 束流偏转器, 6 真空泵组, 7 第三级准直光栏, 8 第四级反散射光栏, 9 四极透镜强磁聚焦系统, 10 磁扫描线圈, 11 样品更换棒, 12 第一靶室, 13 五参量样品机械操纵系统, 14 分子泵组, 15 第二靶室及量角系统, 16 钢制平台, 17 水泥墩, 18 独立防震地基。

2.1 束流传输、准直和聚焦系统

如图1所示, 加速器引出的束流强度可通过法拉第筒测量, 同时束流的强度及分布可以利用设在四级光栏前后的石英晶体靶观测。束流的准直和成形可通过四级光栏系统实现。四组光栏都是由两对滑块狭缝组成, 滑块的刀口部分是 $\phi 4$ mm 碳化钨圆柱, 圆柱表面的光洁度好于 $0.1 \mu\text{m}$; 两组狭缝垂直交叉, 每个滑块都与一螺旋测微仪连接; 通过调节螺旋测微仪, 第一、三、四级光栏的狭缝宽度可在 $0-25$ mm 范围内连续调节。第一级光栏的主要作用是限制原始束流强度, 避免过强的束流轰击到第二级成形光栏上引起发热, 并导致光栏变化。第二级光栏是微束的成形光栏, 其连续调节范围为 $0-150 \mu\text{m}$, 主要起成形作用, 可根据需要获得最大为 $150 \mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$ 的束斑; 第三级光栏起准直作用。第四级光栏用于抑制束流输运中的散射离子, 避免其进入聚焦系统形成衍射晕环。

强磁聚焦系统距前边的成形光栏 5 m, 距后边的第一靶室 1.94 m, 它采用了荷兰 Danphysik 制造的三组件磁四极透镜。第一、三级透镜长度为 45 mm, 中间的透镜长度为 102 mm, 透镜间缝隙为 65 mm; 中间孔径为 14 mm。该强磁聚焦系统的最大质能积为 $(ME)/q^2 = 45 \text{ MeV} \cdot \text{amu}$ 。在不考虑球差的情况下, 当束流被聚焦到 $1 \mu\text{m}^2$ 时, 可获得束流

强度约为 150 pA 。

在成形光栏的后端装有电偏转板, 在不需要束流时将其偏出光路, 避免离子束轰击到靶子上造成损伤。在聚焦系统和靶室系统之间加有一铁磁性磁扫描线圈, 通过计算机控制该线圈, 可以实现束流在 $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 范围内的二维扫描。紧随扫描系统之后设有两个实验靶室。前一个靶室用于常规微束分析, 后一个靶室带有精密量角器, 主要用于微束沿晶体沟道方向注入及 RBS 沟道效应分析。

2.2 样品传输、定位系统

样品的安装与更换可通过设在上部的样品传输杆进行, 样品支架是一个矩形柱, 一端与送样棒通过螺杆连接, 另一端与 5 参量(x, y, z, Θ, Ψ) 机械控制系统平台通过一楔形面固定, 这样可以在不破坏靶室真空的情况下, 快速更换样品。当样品被安装到操纵平台上后, 通过计算机控制机械定位系统, 可操纵样品在 x, y 和 z 3 个方向上平移和绕 x 轴(Θ)和 y 轴(Ψ)的转动, 其水平移动范围为 ± 125 mm, 垂直移动范围为 120 mm。离子束微探针的应用需要对分析的样品精确定位, 其空间误差应小于束斑的几何尺度。本系统中的几何误差小于或等于 $5 \mu\text{m}$ 。样品的几何定位是由设在沿束流方向和水平垂直于束流方向上的两台经纬仪精确测定。转动后的位置及测量状况, 可通过一个平面反射镜、一台

高倍光学显微镜及电视监视器在线监测。

2.3 实验靶室、探测、数据获取系统

考虑到靶位和四极透镜之间的距离需要，第一个多功能球形靶室设计得比较小。束流的入口处放置了一个环形探测器，用于 RBS 测量，束流通过探测器的圆孔进入靶室。一台 Si(Li) X 射线探测器被设在与束流成 120° 夹角的方向上，用于 PIXE 分析。同时，在背角方向设有两个窗口，可以安装大面积带电粒子探测器和次级电子探测器；在束流前角方向上设有 $\Delta E + E$ 组合固体探测器，是用于 ERDA 和 NRA，其测量角度可在 5°—30° 范围内调节。

第二个圆柱形靶室被设置在束流通道的末端，其内部装有精密定角器，利用样品操纵系统可实现对样品的参量精密控制。背角和前角方向都可根据实验需要，设置半导体固体探测器。

整个实验系统均通过一台计算机自动控制。装在 CAMAC 机箱的 4 台 4096 道多道分析器被用于数据获取。另外还有温度和监控气压、扫描信号生成、束流积分仪及信号堆积显示等。

实验测量可以选择单一点测量、线扫描和两维面扫描等 3 种测量方式。在面扫描测量时，每一维可选择 2—128 个扫描点，每一扫描点的测量时间由累计电荷量控制，当前一点的累计电荷量达到预定值后，自动触发下一扫描点的测量，依次进行。由 4 台多道分析器输出的扫描图可以同时在线显示。所有数据被存储于硬盘上，其中包含扫描点的空间位置 (x, y) 信息和相应的多道能谱 (道数) 数据，以便进一步离线分析处理数据结果。

3 微束重离子弹性反冲核分析方法

ERDA 是利用质量数较大的离子做弹核，轰击靶物质，并在离子束前角方向测量被弹核通过弹性反冲打出的出射粒子产物，其反应过程如图 2 所示。

在真空中或分析样品表面，弹核与出射产物的能量关系方程为

$$E_2 = KE_0, \quad (1)$$

其中， E_0 是入射离子初始能量， E_2 是靶核在被反冲后获得的能量，

$$K = \frac{4m_1m_2}{(m_1+m_2)^2} \cos^2\theta, \quad (2)$$

这里， m_1 和 m_2 分别为弹核和反冲核的质量， θ 为反冲核出射方向与弹核入射方向的夹角。当 $m_1 \gg m_2$ 时，

$$K \approx \frac{4m_2}{m_1} \cos^2\theta \approx \frac{4A_2}{A_1} \cos^2\theta, \quad (3)$$

这里， A_1 和 A_2 分别为弹核和反冲核的质量数。考虑到弹性碰撞发生在样品中的一定深度处 (如图 2 所示)，入射离子在到达反应地点时已损失一部分能量，同时出射粒子在反应后穿出样品到达探测器前也损失了一定能量，经能量修正过的关系式为

$$\begin{aligned} E_2 &= K \left[E_0 - \left(\frac{dE}{dx} \right)_1 \frac{x}{\sin\alpha} \right] - \left(\frac{dE}{dx} \right)_2 \frac{x}{\sin(\theta-\alpha)} \\ &= KE_0 - \left[K \left(\frac{dE}{dx} \right)_1 \frac{x}{\sin\alpha} - \left(\frac{dE}{dx} \right)_2 \frac{1}{\sin(\theta-\alpha)} \right] x, \end{aligned} \quad (4)$$

这里， $\left(\frac{dE}{dx} \right)_1$ 和 $\left(\frac{dE}{dx} \right)_2$ 分别为入射弹核和出射反冲核在靶物质中的能损率， α 为弹核相对于靶表面的入射角。当定义弹性反冲能量损失因子为

$$S \left(\frac{dE}{dx} \right) = K \left(\frac{dE}{dx} \right)_1 \frac{1}{\sin\alpha} \left(\frac{dE}{dx} \right)_2 \frac{1}{\sin(\theta-\alpha)} \quad (5)$$

时，其与入射离子能量、靶材料、离子入射角和反冲核探测角等直接相关。此时，方程 (4) 可变为

$$E_2 = KE_0 - S \left(\frac{dE}{dx} \right) x. \quad (6)$$

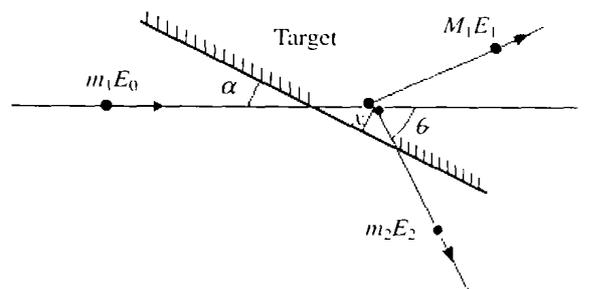


图 2 弹性反冲碰撞示意图

在靶材料、入射离子能量和入射角、探测角已知的情况下，由测得的出射粒子能量同样可获得反应深度的信息。

从公式 (4—6) 可见，反冲核分析通常只能用于质量数小于弹核质量数的元素含量分析。因此，利

用较重的离子做弹核,一方面可增加分析元素的种类,另一方面,重离子的能损率高,可大大提高对元素深度分布的分辨率。

4 实验方法及结果

本实验的目的是获得钛样品中的氢的三维分布信息,因此,选择了质量数为28的 $^{28}\text{Si}^{+5}$ 作为弹核。当入射能量为16 MeV、入射角 $\alpha=20^\circ$ 和探测角 $\theta-\alpha=10^\circ$ 时,其在钛样品中的有效分析深度约为350 nm,深度分辨率约为30 nm。当离子束直径约为3 μm 时,其实际空间分辨率约为3 μm (纵向) \times 10 μm (水平)。

实验中使用的金属钛片厚度为0.5 mm,纯度为99.6%,形状为10 mm \times 10 mm。为了增加表面的光洁度,在离子注入前,先对样品表面机械抛光。在抛光过程中使用了含水的液体抛光液,因此在经机械抛光后的样品表面0—400 nm区域内形成一层钛的氢化(富集)层^[6]。离子注入实验是在200 kV离子注入机上进行的,实验选用的 H_2^+ 离子束

能量为50 keV,其在纯钛中的平均入射深度约为190 nm,但是,在氢化钛中的注入深度要有所增加。离子注入剂量为 6×10^{17} hydrogens/ cm^2 。在注入过程中,靶子利用液氮冷却,表面温度保持在 0°C 以下。注入后,样品在自然环境下储存,在样品浅表层(0—400 nm)形成一氢富集层。其中,由机械抛光形成的氢分布呈表面接近饱和并逐渐由外向里递减的趋势,而离子注入的氢在其平均射程附近形成了一个小峰。当将样品分成(a)0—100, (b)101—180, (c)181—280和(d)281—350 nm 4个感兴趣的层区,对应的各层区的平均氢浓度为(a)~57%, (b)~45%, (c)~35%和(d)~10%。

在微束分析实验中,选用了32点(水平) \times 64点(垂直)=2048点的二维逐点面扫描测量方式。在数据获取过程中,原始数据被逐点分列存储。数据处理时将所有扫描点的测量结果的平均值作为归一化因子,进而,可获得逐点的相对强度。以各点的相对强度为基础,绘制出具有可比性的二维等高图(见图3)。

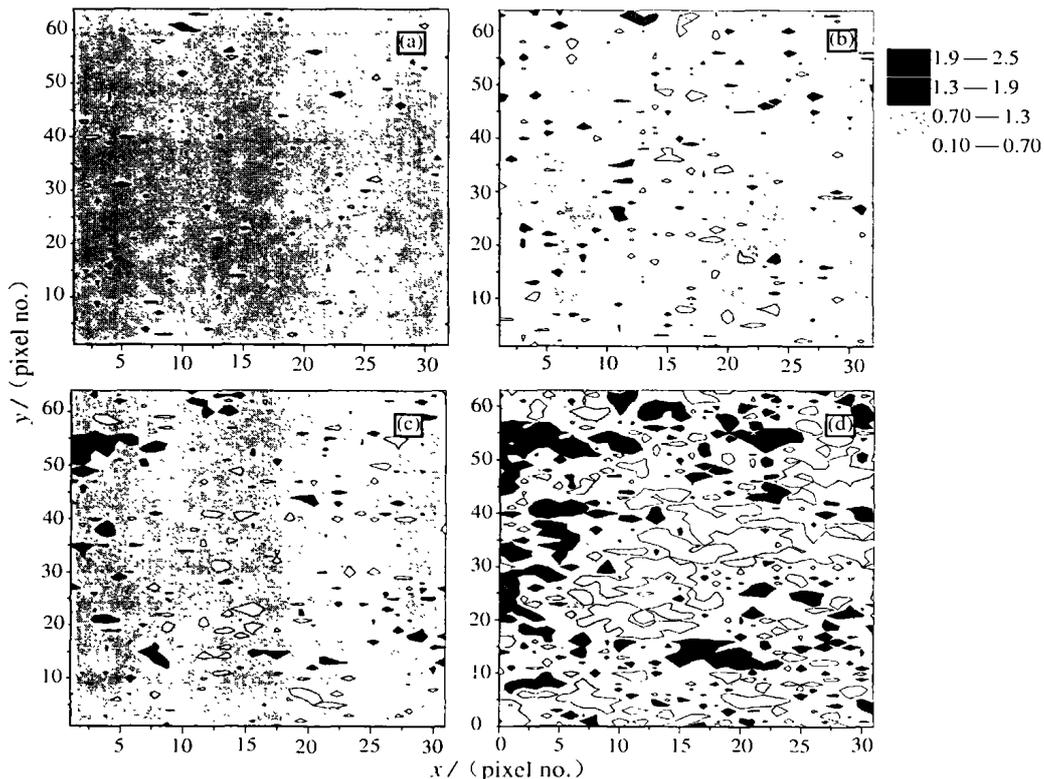


图3 不同层区内的氢分布的相对强度等高图

5 结果分析及结论

通常钛与氢发生化学反应可形成 TiH 或 TiH₂ 两类氢化物, 形成 TiH 时的饱和氢原子浓度为 50%, 形成 TiH₂ 时的饱和氢原子浓度则为 66.6%。图 3 和图 4 的结果显示, 氢在样品中呈非均匀分布状态。但是, 其均匀度随着氢浓度的变化而变化。第一层(0—100 nm)内的氢浓度高于 55%, 已超过了形成 TiH 单一相的饱和氢原子浓度, 此时, 该层已被完全氢化, 形成 TiH 和 TiH₂ 等氢化物的混合体, 因此, 实验测得的氢分布接近均匀状态。在第二层(101—180) nm 内, 氢的浓度从接近 55% 递减到约 40%, 该层区不可能被完全氢化, 所以, 出现了氢浓度的明显变化, 氢浓度高的区域可能形成了 TiH₂ 结构, 而浓度低的区域可能只有少量的游离氢。在第三层(181—280 nm)区, 氢浓度被离子注入明显改变, 尽管理论上离子是被均匀扫描注入到样品中, 但是, 随着注入后的迁移、扩散, 依旧形成了大量的氢非均匀分布区, 这与钛的氢化过程直接相关。第四层(281—350 nm)区的平均氢浓度非常低, 多数氢可能处于固体沉积状态, 具有很强的迁移性, 因此, 在等高图中显现为极度的不均匀分布。

当我们分别将相对强度较大和相对强度较小的 10% 扫描点的强度求和, 并将两者之比值定义为不均匀性因子, 则发现氢分布的不均性因子随层区内的氢原子百分比浓度呈明显关联(见图 4), 这一现象与直接观测到的实验现象相吻合, 反映了样品中化学反应对氢的空间分布的相关性。

参 考 文 献:

- [1] Grambole D, Herrmann F, Hauffe W. Large-depth Profiling by Line Scans of the Nuclear Microbeam over Slope Planes Cut with An Ion Beam[J]. Nucl Instr and Meth, 1993, **B77**: 117.
- [2] Grambole D, Herrmann F, Klages R. Investigation of Oxygen and Fluorine Distributions Using Nuclear Reaction Analysis at the Rossendorf Nuclear Micro-probe[J]. Nucl Instr and Meth, 1992, **B64**: 399.
- [3] Herrmann F, Grambole D. The New Rossendorf Nuclear Microprobe[J]. Nucl Instr and Meth, 1995, **B104**: 26.
- [4] Wang T, Eichhorn F, Grambole D, *et al.* A New Ti/H Phase

上述实验结果表明, 离子束微探针是一个非常有效的样品元素含量分布分析手段, 与不同的核分析方法相结合, 可在 μm 尺度上研究不同样品中各种元素的微观分布规律。本工作利用微束重离子反冲核分析方法, 对分析样品中的轻元素非常有效, 可以弥补其它分析方法(如电子显微镜)无法分析轻元素的缺陷。该工作成功地对氢在钛样品浅表层中的分布进行了断层扫描分析, 获得了样品中氢元素的三维微观分布信息, 是将离子束微探针这种二维分析手段向三维的推广和应用。实验结果揭示了氢在钛合金中的不同物理、化学状态与其空间分布的关联性, 为研究氢在金属钛中的微观动力学行为提供了可靠的科学依据。

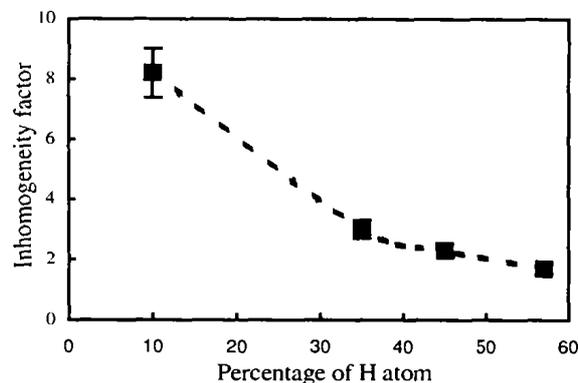


图 4 不同层区内氢平均原子浓度与非均匀度因子的关系

致谢 德国 Rossendorf 研究中心离子束材料物理研究所的相关部门为本工作提供了技术支持, 在此表示衷心感谢。

Transformation in the H β Titanium Alloy Studied by X-ray Diffraction, Nuclear Reaction Analysis, Elastic Recoil Detection Analysis and Scanning Electron Microscopy [J]. J of Phys: Condens Matter, 2002, **14**: 11 606.

- [5] Wang T, Grambole D, Groetzschel R, *et al.* Mobility and Retention of Implanted Hydrogen in Ti225 Titanium Alloy[J]. Surface Coating Technology, 2002, **158—159C**: 139.
- [6] Grambole D, Wang T, Herrmann F, *et al.* Hydrogen Redistribution in Titanium Due to Bending Stress Studied by Micro-ERDA[J]. Nucl Instr and Meth, 2003, **B210C**: 526.

Nuclear Micro-probe Analysis and Its Application in Study of Hydrogen Micro-Kinetics in Titanium*

WANG Tie-shan, WANG Xian-yi, XIAO Guo-qing

(*Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China*)

Dieter Grambole, Folker Herrmann

(*Forschungszentrum Rossendorf, eV. Institute of Ion Beam Physics and Materials Research, 01314 Dresden, Germany*)

Abstract: As an example, the nuclear micro-probe facility in the Forschungszentrum Rossendorf is introduced, which has a minimum beam size of 2 micrometers and can be used to perform particle induced X-ray emission (PIXE), nuclear reaction analysis (NRA), elastic recoil detection analysis (ERDA), Rutherford back scattering (RBS) and channeling etc. micro-beam analyses. By using single point, linear and lateral scanning, the elements composition and distribution in samples can be studied in micrometer scale. In this work, 16 MeV, 3 μm Si^{5+} beam is used to perform the micro-ERDA analysis to study the hydrogen kinetics in titanium. The hydrogen is found to distribute in titanium inhomogeneously. Hydrogen retention and concentration are strongly related to the chemical and physical state of the hydrogen atom, which affect to the titanium surface-corrosion and hydrogenation process.

Key words: micro-probe; heavy ion elastic recoil detection analysis; hydrogen behaviors in titanium; hydrogen ion implantation

* **Foundation item:** Max-Planck Foundation; Special Support of the President of Chinese Academy of Sciences; Fund of the Nuclear Power Institute of China