

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОФИЛЯ КОНЦЕНТРАЦИИ НИОБИЯ В ЦИРКОНИИ ПО ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОМУ РЕНТГЕНОВСКОМУ ИЗЛУЧЕНИЮ, ВОЗБУЖДАЕМОМУ ПРОТОНАМИ

*В.В. Левенец, А.А. Щур, А.П. Омельник*

*Институт физики твердого тела материаловедения и технологий ННЦ ХФТИ  
г. Харьков, Украина, E-mail: Levenets@kipt.kharkov.ua, тел. 0572-404-222*

Описан способ исследования распределения концентраций примесей по глубине, использующий характеристическое рентгеновское излучение, возбуждаемое протонами. Разработана методика определения концентрации ниобия в циркониевых сплавах как функции расстояния от поверхности образца.

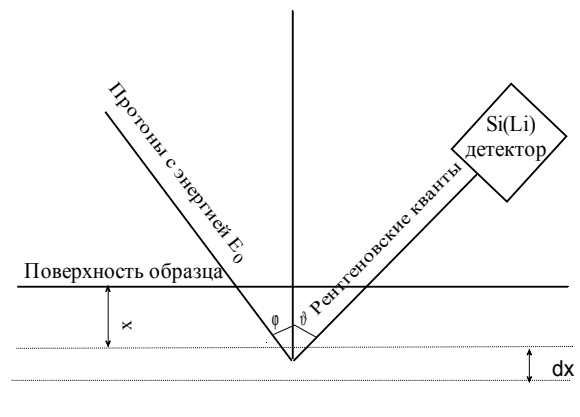
Ядерно-физические методы анализа элементного состава вещества, использующие пучки тяжелых заряженных частиц от электростатических ускорителей, широко используются при решении многих прикладных задач. Особенно привлекательным выглядит применение подобных методов для неразрушающего анализа пространственного распределения примесей в поверхностных слоях твердых тел.

Наряду с методами обратного рассеяния заряженных частиц (ОР) и мгновенного излучения из ядерных реакций (МИЯР) в последние годы для определения профилей концентрации используют метод ХРИ, основанный на регистрации характеристического рентгеновского излучения (х.р.и.) атомов, возбуждаемого ускоренными ионами. В отличие от двух первых методов, позволяющих определять распределение одного-двух элементов с  $Z < 18$ , на глубинах до нескольких микрометров, метод ХРИ позволяет получать одновременно профили концентраций нескольких элементов с атомными номерами в диапазоне 20...92 на глубинах до нескольких десятков микрометров.

Информация о распределении примесей по глубине образца представляет существенный интерес во многих случаях. В значительной мере от равномерности или неравномерности распределения примесей зависят физические и механические свойства вещества. Иногда распределение некоторых элементов в образце заведомо неравномерно вследствие специальной обработки поверхности изделий для придания им определенных качеств - повышенной механической прочности, твердости, радиационной, коррозионной и температурной устойчивости. Равномерность распределения ниобия в циркониевой матрице вызывает особый интерес, поскольку циркониевые сплавы, содержащие ниобий, применяются для изготовления элементов конструкции активной зоны атомных реакторов. Для исследования распределения ниобия по глубине в циркониевой матрице нами был использован метод ХРИ.

Эксперимент по определению профиля концентрации осуществлялся в геометрии, показанной на

рис.1.



*Рис.1 Геометрия эксперимента*

Углы падения первичного пучка  $\varphi$  и детектирования рентгеновского излучения  $\vartheta$  выбираются в зависимости от энергии частиц, состава матрицы, энергии аналитических линий, глубины анализируемого слоя. Выход рентгеновского излучения на один протон из слоя толщиной  $dx$ , находящегося на расстоянии  $x$  от поверхности мишени, определяется выражением:

$$dY = \frac{\Omega \epsilon}{4\pi} \times n(x) \times \sigma \left[ E \left( \frac{x}{\cos \varphi} \right) \right] \times \exp \left[ -\mu(x) \times \frac{x}{\cos \varphi} \right] dx, \quad (1)$$

-где  $\Omega$  - телесный угол детектора;  $\epsilon$  - эффективность регистрации детектором аналитической линии х.р.и.;  $n(x)$  - плотность атомов в веществе мишени на расстоянии  $x$  от поверхности;  $E$  - энергия протонов на глубине  $x$  от поверхности мишени;

$\sigma[E(x/\cos\varphi)]$  - сечение возбуждения х.р.и. протонами с начальной энергией  $E$ , как функция глубины;  $\vartheta$  - угол между нормалью к поверхности мишени и направлением движения протонов;  $\varphi$  - угол между нормалью к поверхности мишени и осью детектора;  $\mu(x)$  - линейный коэффициент поглощения х.р.и. в веществе мишени на глубине  $x$ .

Экспоненциальный множитель в выражении (1) учитывает ослабление рентгеновского излучения в верхнем слое, на пути к детектору.

Из-за взаимодействия протонов с атомами вещества при движении в веществе мишени их энергия уменьшится и соответственно меньшим будет «остаточный» пробег протонов,двигающихся в первоначальном направлении. Если максимальный пробег протонов с начальной энергией  $E_0$  в веществе пробы

равен  $R_t$ , и движение происходит вдоль прямолинейных траекторий, пробег протонов на глубине  $x$  от поверхности мишени будет равен

$$R(E) = R_t - x / \cos \varphi = \int_E^0 \frac{dE}{S(E)}, \quad (2)$$

-где  $S(E)$  - тормозные потери протонов с энергией  $E$  в веществе мишени МэВ/см.

Используя выражение (2) и табличные данные относительно зависимости величин пробегов от энергий протонов, можно каждому значению энергии протонов сопоставить соответствующую глубину слоя и от зависимости сечения от энергии перейти к зависимости от глубины слоя:

$$\sigma[E(x)] = \sigma[R_t - x / \cos \varphi]. \quad (3)$$

В диапазоне энергий от нескольких сотен килоэлектронвольт до нескольких мегаэлектронвольт величины сечений возбуждения рентгеновского излучения и пробег протонов монотонно возрастают с ростом энергии частиц. В соответствии с этим сечение как функция расстояния от поверхности мишени будет иметь наибольшую величину на поверхности  $\sigma[R_t] \equiv \sigma[E_0]$  и уменьшится до нуля при  $x = R_t \cdot \cos \varphi$ .

При условии изотропного распределения испускаемого характеристического рентгеновского излучения количество квантов рентгеновского излучения, вышедших из мишени и зарегистрированных детектором, определяется интегральным выражением:

$$Y(E) = \frac{\Omega \varepsilon}{4\pi} \int_0^{R_t \cos \varphi} n(x) \times \sigma [R_t - x / \cos \varphi] \times \exp[-\mu(x) \times x / \cos \varphi] dx. \quad (4)$$

Из анализа выражения (4) следует, что величина выхода х.р.и. в расчете на один протон может изменяться в зависимости от изменения таких величин: линейного коэффициента поглощения х.р.и. в веществе мишени  $\mu$ ; углов падения протонов и регистрации излучения  $\varphi$  и  $\vartheta$ ; энергии падающих частиц или величины их пробега  $R_t$  в веществе мишени. На основании этого были разработаны способы определения профилей концентрации методом ХРИ.

Среди попыток анализировать распределение примесей по глубине мишени, описанных в литературе, присутствуют все упомянутые возможности. В работе [1] изменяли энергию частиц, а в работах [2-3] - угол падения пучка на поверхность мишени. После проведения серии измерений получали систему уравнений вида (4), и в [1,2], решая ее, пытались вычислить концентрацию как функцию глубины. В работе [3] результаты экспериментальных измерений выходов х.р.и. сравнивали с расчетами, полученными для нескольких заданных видов распределения. Авторы работы [4] определяли концентрацию железа на поверхности и в объеме алюминиевой пробы, сравнивая отношения интенсивностей рентгеновско-

го излучения  $K_{\alpha}$ - и  $K_{\beta}$ -серий, полученные при проведении измерений и вычисленные для случая равномерного распределения железа в алюминии.

В большинстве работ, посвященных определению профилей концентраций методом ХРИ, изменяли энергию частиц. После осуществления серии из  $i$  измерений выходов х.р.и. для заранее вычисленных величин энергий протонов таких, что с изменением величины энергии с  $E_i$  на  $E_{i-1}$  пробег протонов изменится на постоянную величину  $R_i - R_{i-1} = \Delta R$ , мы получим для определения концентраций исследуемого элемента в слоях толщиной  $\Delta R$  систему уравнений вида (4). Если пренебречь изменением концентрации в пределах слоя и ввести обозначение  $c(x) = n(x) \exp(-\mu x)$ , интеграл можно заменить суммой вида

$$Y_i = \sum_{k=1}^i n_k A_{ik} \quad (5)$$

-где  $Y_i = Y(E_i)$  - выход квантов х.р.и. из исследуемой пробы при облучении ее протонами с энергией  $E_i$ ;

$k$  - индекс, определяющий номер слоя, на которые разбита мишень, изменяющийся в пределах  $k=1 \dots i$ ;

$A_{ik}$  - коэффициент определяется по формуле:

$$A_{ik} = e^{-\mu(k-1)\Delta R} \frac{\Omega \varepsilon}{4\pi} \int_{R_i - k\Delta R}^{R_i - (k-1)\Delta R} \sigma_i(x) e^{-\mu x} dx, \quad (6)$$

-где  $R_i = R(E_i)$ ;  $c_k$  определяется выражением:

$$c_k = \frac{1}{\sigma_k} \int_{R_{k-1}}^{R_k} \sigma [R_i - k\Delta R - x / \cos \varphi] dx \quad (7)$$

Из-за сильной зависимости сечения возбуждения х.р.и. от энергии частиц неточность, вносимая страгглингом пучка протонов, меньше экспериментальной погрешности измерения выхода. Поэтому для системы уравнений (5) выполняется равенство  $A_{ik} = A_{i-1, k-1}$ . Это позволяет упростить процедуру вычислений и повысить точность определения профилей концентрации. Коэффициенты  $A_{ik}$  могут быть определены экспериментально или вычислены с использованием теоретических моделей, описывающих сечения возбуждения х.р.и. протонами.

Авторы всех работ указывают на сложности, возникающие при попытке определить профили концентрации прямым решением системы уравнений (5) без дополнительных математических процедур обработки данных. Природа этих осложнений связана с тем, что малые флуктуации в измеренных выходах приводят к большим колебаниям в величинах определяемых концентраций. Физические факторы, предопределившие эти сложности, связаны, во-первых, с быстрым убыванием сечения возбуждения х.р.и. при уменьшении энергии протонов, примерно

по экспоненциальному закону, во-вторых, с ослаблением интенсивности рентгеновского излучения в связи с поглощением его в веществе мишени. Оба процесса приводят к уменьшению относительного вклада слоев удаленных от поверхности в общее количество квантов х.р.и., достигших детектора. Расчет показывает, что если условно разделить анализируемую глубину на десять слоев равной толщины, вклад поверхностного слоя может превышать вклад десятого слоя на три порядка величины. Подобная точность при измерении выходов х.р.и. при рутинном анализе недостижима.

Одним из способов преодоления этих трудностей является использование процедуры итерации и сглаживания экспериментальных данных путем наложения условий связи на величины концентраций в соседних слоях. Применение подобной обработки позволяет получать профили концентраций при измерениях выходов х.р.и. с погрешностью несколько процентов для случаев, когда концентрация монотонно изменяется с глубиной.

Описанный подход использован для определения профиля концентрации цинка в алюминии на глубину до 30 мкм с шагом 4 мкм [6], цинка в серебре на глубину 60 мкм с шагом 5 мкм [7,8], иттрия и празеодима в никеле на глубину до 24 мкм с шагом 4 мкм [9]. Методика определения профиля концентрации ниобия в цирконии по х.р.и., возбуждаемому протонами, использует аналогичную процедуру.

Измерения выполнены на ускорителе ЭСУ-4.5 ННЦ ХФТИ. Протоны падали на мишень под углом  $45^\circ$  по отношению к нормали к поверхности. При измерениях спектров энергия протонов изменялась в диапазоне 0.7...3.4 МэВ, а ток пучка - в пределах 10...25 нА. Для ослабления низкоэнергетического излучения L-серии циркония использовали набор фильтров из железных фольг различной толщины. Рентгеновское излучение регистрировалось Si(Li)-детектором с разрешением 250 эВ при энергии 5.9 кэВ. Ось детектора совпадала с нормалью к поверхности мишени. Ниобий определяли по излучению K-серии. Эффективность регистрации детектора определяли по методике, описанной в [10]. Спектры рентгеновского излучения накапливались в многоканальном анализаторе импульсов АИ-4096 и обрабатывались на ПЭВМ.

Определение профилей было выполнено для стандартного образца, приготовленного на основе циркониевого порошка с добавками примесей в соответствии с ТУ и цельнометаллического образца сплава Zr1%Nb.

Для получения системы уравнений вида (5) были проделаны измерения выходов х.р.и. K-серии ниобия из исследуемых образцов для 11 значений энергии протонов. Энергии протонов выбирались так, чтобы толщина анализируемого слоя с учетом геометрических условий эксперимента изменялась на постоянную величину 4 мкм. Для расчета зависимости толщины анализируемого слоя от энергии протонов использованы табличные данные из работы [11]. Величины энергий протонов и толщины анали-

зируемых слоев для угла падения протонов приведены в таблице.

Зависимость толщины исследуемого слоя для сплава Zr 1% Nb от энергии протонов

х, мкм	Е, МэВ	х, мкм	Е, МэВ	х, мкм	Е, МэВ	х, мкм	Е, МэВ
4	0.70	16	1.73	28	2.49	40	3.15
8	1.11	20	2.00	32	2.71	44	3.36
12	1.44	24	2.25	36	2.93	-	-

На рис.2 приведена зависимость выхода х.р.и. K-серии ниобия из циркония, как функция толщины анализируемого слоя. Погрешность измерения выходов составляла 5...8 %.

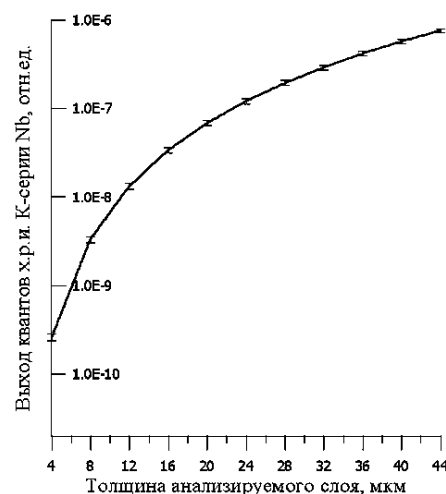


Рис.2. Выход квантов х.р.и. K-серии Nb из образца сплава Zr 1% Nb

Величины  $A_{ik}$  в (5) определялись численным интегрированием. Для расчета сечений использовалась формула, полученная подгонкой экспериментальных данных по сечениям [12] и табличные данные, связывающие пробег протонов с энергией [11].

При вычислениях концентрации ниобия использовались данные об ослаблении излучения в веществе из работы [13].

Для определения концентрации ниобия в k-м слое использовали следующие процедуры:

- определяли по формуле (5) выход х.р.и. ниобия для  $i = i_{max}$ , считая в качестве первого шага концентрацию постоянной во всем анализируемом объеме;
- вычисляли отношение экспериментально измеренного выхода к выходу, рассчитанному по формуле (5);
- умножали начальную концентрацию, использованную для расчета выхода в первом пункте, на отношение выходов и использовали полученную величину для определения выхода для  $i = i_{max}-1$ ;
- повторяли описанную выше совокупность действий для всех  $i = i_{max}-1$ ;
- линейно сглаживали по трем точкам, полученные значения концентраций, увязывая концентрацию в i-слое с концентрацией в i-1 и i+1 слоях;
- значения концентраций, полученные в результа-

те сглаживания, использовали при следующем шаге итерации;

-описанную последовательность действий повторяли до тех пор, пока измеренный и рассчитанный выходы не совпадали в пределах погрешности измерений.

В результате проведенных исследований концентрация ниобия в обоих исследованных объектах была найдена постоянной в пределах погрешностей измерения выходов и погрешностей табличных данных. Результаты определения концентрации ниобия в образце сплава Zr 1% Nb, как функции глубины приведены на рис. 3.

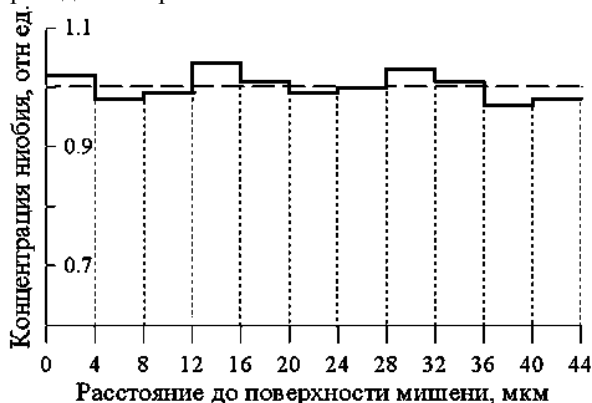


Рис.3. Распределение концентрации ниобия по глубине для образца сплава Zr1% Nb

Суммарная ошибка определения концентрации ниобия составляет 15%. Ее размеры определяются погрешностями величин сечений и коэффициента поглощения – около 10%, а также погрешностью итерационной и сглаживающей процедур вычисления – 10...12%. Проведенные исследования показали, что метод ХРИ может быть использован для измерения монотонно изменяющихся профилей концентрации элементов с атомными номерами больше 20. Пространственное разрешение метода совпадает с минимальной толщиной анализируемого слоя и определяется минимальной энергией частиц, достижимой для используемого ускорителя. В зависимости от конкретного состава объекта и анализируемого элемента разрешение может составлять от десятых долей до единиц микрометров при глубинах анализа до нескольких десятков микрометров.

## ЛИТЕРАТУРА

1. F.W. Reuter and H.p. Smith Full-range solution for the measurement of thin-film surface densities with proton-excited X-rays. // *J. Appl. Phys.* 1972, v. 43, p. 4227-4233.
2. W.Pabst Depth profile determination by ion-induced X-ray spectroscopy. // *Nucl. Instr. Meth.* 1974, v.120, p. 543-545.
3. W.Pabst Ion-induced X-ray spectroscopy as a method to determine the depth distribution of trace elements. // *Nucl. Instr. Meth.* 1975, v.124, p. 143-147.
4. M. Ahlberg. Simple depth profile determination by proton-induced X-ray emission. // *Nucl. Instr. Meth.* 1975, v.131, p. 381-384.
5. J. Vegh. An evaluation procedure for in-depth concentration profiling with PIXE. // *Atomki Közlemenyek.* 1978, v. 20, p. 229-236.
6. J.Vegh, D. Berenyi, E. Koltay et al. Concentration profile determination by PIXE analysis utilizing the variation of beam energy. // *Nucl. Instr. Meth.* 1978, v. 153, p. 553-555.
7. I.Brissaud, J-p.Frontier, P. Regnier. Evaluation of depth profiling with PIXE // *Nucl. Instr. Meth.* 1985, v. B12, p. 235-244.
8. J-P. Frontier, P. Regnier, L. Brilliard et al. A test of depth profiling techniques using PIXE // *Nucl. Instr. Meth.* 1985, v. B14, p. 348-352.
9. А.А. Щур, В.В. Левенец, А.П. Омельник. Определение профилей концентрации методом характеристического рентгеновского излучения, возбуждаемого протонами. // *Зав. лаб.* 1991, т. 116 с. 22-24.
10. В.В. Левенец, О.И. Ехичев, Н.Ф. Северин, А.А. Щур. Исследования энергетической и радиальной зависимости эффективности полупроводниковых детекторов. // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Общая и ядерная физика».* 1985, №2, с. 74 - 79.
11. J.F. Janni. Proton range-energy tables, 1 keB-10 GeV. // *At. Data Nucl. Data Tables.* 1982, v.27.p. 147-529.
12. H. Paul. An analytical cross-section formula for K X-ray production by protons. // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* 1984, v. B3, p. 5-10.
13. B. Robouch, A. Cicerchia. X-ray mass absorption coefficients and absorption edges for the first 92 elements in range 0.01 to 200 Å of wavelength 62 eV to 1.24 MeV of photon energy // *Com.Naz.Ener.Nucl.* 1980, v. 55, p.1-99.