

پیاده سازی روش پراکندگی پروتون-پروتون برای آنالیز هیدروژن در نمونه‌های نازک

علی بیگانه، حسین رفیع خیری^{*}، علیرضا جوکار

پژوهشکده فیزیک و شتابگرها، پژوهشگاه علوم فنون هسته‌ای، تهران - ایران

چکیده:

آشکارسازی هیدروژن با غلظت بسیار کم در مواد به عنوان یک چالش در روش‌های آنالیز با باریکه یونی مطرح بوده است. روش پراکندگی پروتون-پروتون به عنوان یک روش کارآمد و غیر مخرب برای آنالیز هیدروژن در نمونه‌های نازک شناخته شده است. در این مقاله، مراحل راه‌اندازی روش آنالیز پراکندگی پروتون-پروتون در آزمایشگاه واندوگراف تهران گزارش شده است. در چیدمان ارائه شده، ثبت رویدادهای همزمان پراکندگی پروتون-پروتون در دو آشکارساز سدسطحی با استفاده از یک دیجیتایزر ۱۴ بیتی و بر اساس سیستم پردازش دیجیتال سیگنال انجام شده است. بازدهی شمارش در سیستم همزمانی نیز با استفاده از چند نمونه کپتون با ضخامت و غلظت هیدروژن مشخص، تعیین شده است. صحت سنجی روش ارائه شده با استفاده از اندازه‌گیری غلظت هیدروژن بر روی یک نمونه استاندارد مورد ارزیابی قرار گرفته است. نتایج آزمایش نشان می‌دهد که روش پراکندگی پروتون-پروتون امکان اندازه‌گیری غلظت هیدروژن در نمونه‌های نازک با خطایی در حدود ۵ درصد را فراهم می‌کند.

کلیدواژه‌ها: پراکندگی پروتون-پروتون، آنالیز هیدروژن، لایه نازک، پردازش دیجیتال سیگنال

Implementation of proton-proton scattering method for Hydrogrn analysis in thin samples

Ali Biganeh, Hossein Rafi-Kheiri^{1*}, Alireza Jokar

1. Physics and accelerator research school, nuclear science and Technology Research Institute (NSTRI), Tehran, Iran.

Abstract:

Detection of trace amounts of hydrogen in materials has been a challenge in ion beam analysis methods. Proton-proton scattering is known as an efficient and non-destructive method for hydrogen analysis in thin samples. In this paper, the steps towards the implementation of the proton-proton scattering technique at Tehran Van de Graff lab are reported. In the presented set-up, the coincidence events in the two surface barrier detectors are recorded by a 14bit digitizer and based on digital signal processing. The counting efficiency in the coincidence system is determined using several Kaptons with a specific thickness and hydrogen concentration. The validity of the presented technique is also evaluated by measuring the concentration of hydrogen on a standard sample. The results of the experiment show that the proton-proton scattering makes it possible to measure the concentration of hydrogen in thin samples with an error of about %5.

Keywords: P-P scattering, Hydrogen analysis, thin layer, digital signal processing.

1 Corresponding email address: hrafi@aeoi.org.ir

۱. مقدمه

اندازه‌گیری هیدروژن و تعیین نمایه عمقی آن در بسترهای مختلف همواره به عنوان یک چالش اساسی برای پژوهشگران علم مواد به ویژه آنالیز با باریکه یونی مطرح بوده است. عدد اتمی و عدد جرمی کم هیدروژن باعث شده آنالیز آن با روش‌های مبتنی بر گسیل پرتو X ($PIXE^2$ و XRD^3) و پس پراکندگی رادرفورد (RBS^4) امکان‌پذیر نباشد. روش $SIMS^5$ یک تکنیک توانمند برای آنالیز کمی و تعیین نمایه عمقی هیدروژن است اما مهمترین نقطه ضعف این روش نیز مخرب بودن آن است. همچنین با توجه به اینکه آهنگ کندوپاش در سطوح مختلف یکسان نیست، تعیین نمایه عمقی در روش $SIMS$ بعضاً با عدم قطعیت همراه است. به کارگیری روش‌های مبتنی بر واکنش‌های هسته‌ای برای آنالیز هیدروژن به دلیل غیر مخرب بودن و حساسیت ایزوتوپی این تکنیک‌ها همواره مورد توجه بوده است. واکنش‌های هسته‌ای در ناحیه تشدید، امکان تعیین هیدروژن با قدرت تفکیک عمقی کمتر از چند nm را فراهم می‌کنند. آنالیز به روش آشکارسازی پس‌زنی کشسان (ERD^6) یکی از متداول‌ترین روش‌های تعیین ایزوتوپ‌های هیدروژن با استفاده از باریکه یونی است. قدرت تفکیک عمقی این روش شدیداً وابسته به نحوه طیف‌سنجی ذرات ثانویه است. روش ERD متداول (با استفاده از ورقه جذب در دهانه آشکارساز) دارای قدرت تفکیک عمقی در حدود چند ده نانومتر و حساسیت حدود $0.1 \text{ at.}\%$ است. در این آنالیز، طیف‌سنجی به روش‌های زمان پرواز، تلسکوپ $\Delta E-E$ و مغناطیسی قدرت تفکیک عمقی را تا حدود 1 nm بهبود می‌بخشد. با این حال، عمق آنالیز در روش ERD به دلیل توان توقف زیاد یون سنگین فرودی و استفاده از هندسه خراشان محدود است. در حال حاضر آنالیز ERD با استفاده از ورقه جذب در دهانه آشکارساز تنها روش تعیین نمایه عمقی هیدروژن در کشور است که توسط آزمایشگاه واندوگراف تهران ارائه می‌شود. کارآمدترین روش برای تعیین غلظت و نمایه عمقی هیدروژن در آنالیز با باریکه یونی، استفاده از پراکندگی پروتون-پروتون است. به دلیل توان توقف کم ذره پروتون نسبت به سایر یون‌ها، با این پرتابه می‌توان عمق بیشتری از نمونه‌ها را مورد مطالعه قرار داد. همچنین با توجه به پهن‌شدگی جانبی کم و اثر تخریبی ناچیز باریکه پروتون، می‌توان از این روش در میکروسکوپی هسته‌ای نیز بهره برد.

اساس روش آنالیز پراکندگی پروتون-پروتون بر مبنای ثبت همزمان پروتون‌های پراکنده و پس‌زده شده است. فیلتر همزمانی و زاویه‌ای ذرات، امکان حذف رویدادهای ناخواسته برای شمارش هیدروژن با تابش زمینه بسیار پایین را فراهم می‌کند. شروط سه‌گانه زیر یک چارچوب بسیار مقید برای ثبت صحیح رویدادهای پراکندگی $p-p$ ایجاد می‌نماید:

۱. همزمانی (پنجره همزمانی از مرتبه ns).

۲. صفحه پراکندگی (محل اندرکنش و نقاط آشکارسازی پروتون پراکنده و پس‌زده شده در یک صفحه باشند).

۳. جمع زاویه‌ای 90° (جمع زاویه پراکندگی و پس‌زدگی 90° باشد).

در این مقاله، پیاده‌سازی روش آنالیز هیدروژن در نمونه‌های نازک با استفاده از روش پراکندگی پروتون-پروتون در آزمایشگاه واندوگراف تهران با استفاده از سیستم الکترونیک هسته‌ای دیجیتال ارائه شده است.

۲. روش انجام کار

روش آنالیز پراکندگی پروتون-پروتون در آزمایشگاه واندوگراف تهران و روی خط باریکه 30° چپ راه اندازی شده است. محفظه ERD که روی این خط باریکه نصب شده است، امکان نصب و بهره‌برداری همزمان از چند آشکارساز سد سطحی در زوایای مختلف را در اختیار قرار می‌دهد. شمایی از هندسه آزمایش و الکترونیک هسته‌ای به کار برده شده در شکل ۱ نشان داده شده است. نمونه شفاف (نسبت به عبور باریکه) حاوی هیدروژن توسط باریکه پروتون با انرژی MeV

2 Particle Induced X-Ray Emission

3 X-Ray Diffraction

4 Rutherford Backscattering Spectroscopy

5 Secondary-ion mass spectrometry

6 Elastic Recoiled detection Analysis

۲/۲ و جریان 10 nA بمباران می‌شود. برای ثبت همزمان پروتون‌های پراکنده و پس زده، دو آشکارساز سد سطحی (D_1 و D_2) در زاویه 45° نسبت به باریکه فرودی در فاصله 7 cm از هدف در نظر گرفته شده است. آشکارساز سوم (D_3) به منظور دیدبانی و ثبت اطلاعات اولیه از ماتریس نمونه از طریق آنالیز RBS در زاویه 165° نسبت به باریکه قرار داده شده است. سطح فعال آشکارسازها 25 mm^2 است. در چنین شرایطی آهنگ شمارش کل برای نمونه‌های شفاف از مرتبه 100 kHz خواهد بود، که برای سیستم آشکارسازی و الکترونیک هسته‌ای (با نرخ نمونه برداری 100 MHz) به کار گرفته شده کاملاً مطلوب است.

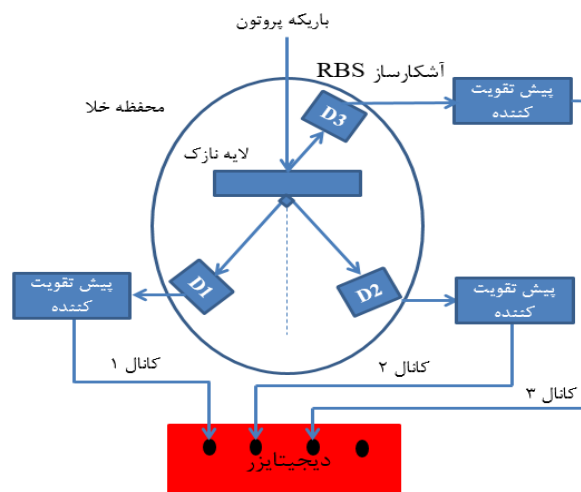
چگالی سطحی هیدروژن (ρ_{HDZ}) در عمق نمونه به صورت مطلق با استفاده از رابطه ۱ بدست می‌آید:

$$\rho_{\text{HDZ}} = N_{\text{pp}} / (N_0 \Omega \sigma_{\text{pp}} \epsilon_{\text{pp}}) \quad (1)$$

که در آن N_{pp} پروتون‌های ثبت شده در سیستم همزمانی، N_0 پروتون‌های فرودی، Ω زاویه فضایی آشکارساز (یکی از آشکارسازها)، σ_{pp} سطح مقطع پراکندگی دیفرانسیلی پروتون-پروتون و ϵ_{pp} بازدهی سیستم همزمانی است. حاصل ضرب بار در زاویه فضایی به روش نسبی و با استفاده از برازش طیف پس پراکندگی رادرفورد محاسبه خواهد شد. به دلیل کم بودن ارتفاع سد کولنی، پراکندگی پروتون-پروتون حتی در انرژی‌های کم نیز غیر رادرفورد است و مقدار سطح مقطع آن از سطح مقطع رادرفورد بیش‌تر است. برای مقادیر سطح مقطع، از داده‌های تجربی موجود در مرجع [۷] استفاده شده است. پهن شدگی زاویه‌ای^۷ ناشی از پراکندگی چندگانه^۸ پروتون پراکنده و پس زده، عامل اصلی کاهش آهنگ شمارش پروتون‌های کم انرژی متناظر با عمق‌های زیاد است. پراکندگی چندگانه باعث پهن شدگی انرژی و خراب شدن تفکیک عمقی نیز می‌شود. این اثر، بازدهی سیستم همزمانی را تا حد زیادی به ویژه در زوایای فضایی کوچک، کاهش می‌دهد. ریشه میانگین مربعی پهن شدگی زاویه‌ای به طور تقریبی از رابطه ۲ بدست می‌آید:

$$\alpha \delta_{\text{rms}} \sim (1.83 Z \Delta E / E)^{0.5} \quad (2)$$

که در آن Z متوسط عدد اتمی هدف و $\Delta E / E$ افت نسبی انرژی پرتابه در نمونه است [۳]. برای محاسبه بازدهی سیستم همزمانی بر حسب عمق نمونه $\epsilon_{\text{pp}}(Z)$ ، باید وابستگی پهن شدگی زاویه‌ای به عمق نمونه و هندسه آشکارسازی تعیین شود. تابع توزیع پهن شدگی زاویه‌ای در عمق‌های مختلف نمونه عموماً به شکل گاوسی بیان می‌شود. مقدار FWHM این تابع از طریق حل تحلیلی یا شبیه‌سازی مونت کارلو قابل محاسبه است [۸ و ۹].

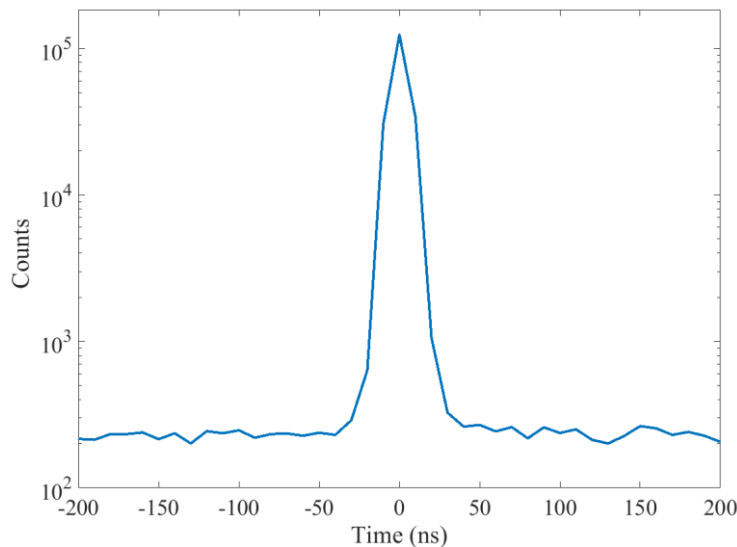


شکل ۱. شمایی از چیدمان روش آنالیز پراکندگی پروتون-پروتون.

⁷ Angular Spread

⁸ Multiple Scattering

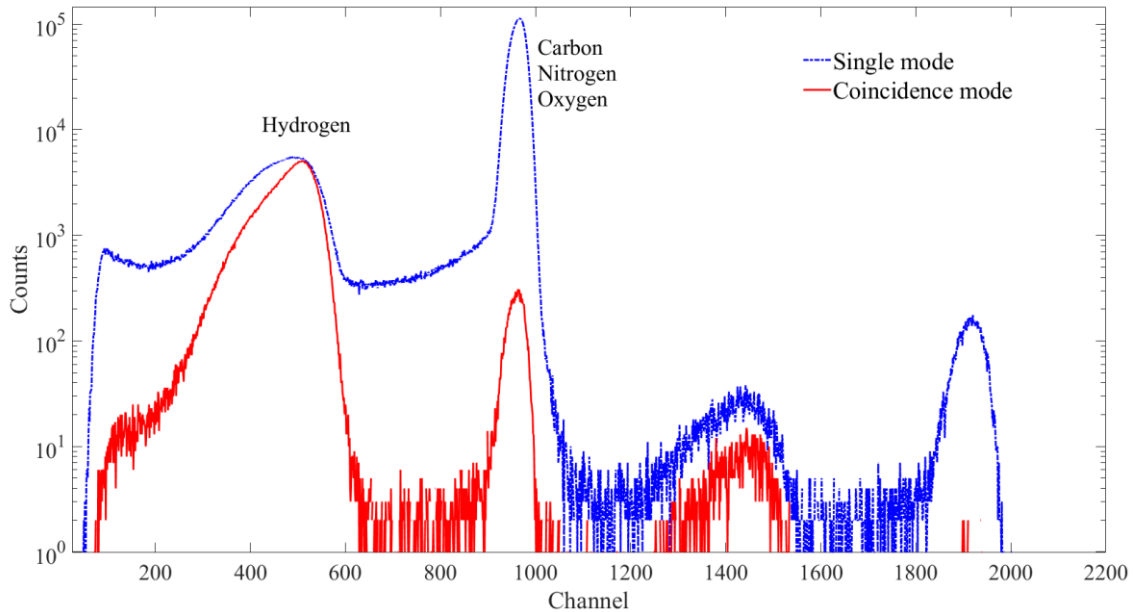
سیستم ثبت همزمان رویدادها براساس الکترونیک هسته‌ای دیجیتال طرح ریزی شده است. در سیستم پردازش دیجیتال، همه‌ی ماژول‌های مورد نیاز برای داده برداری همزمان از دو آشکارساز (شامل تقویت کننده، تبعیضگر تک کاناله، واحد همزمانی، واحد تاخیر، تبدیلگر آنالوگ به دیجیتال و آنالیزگر چندکاناله) حذف و یک دیجیتالیزر شکل دهنده موج جایگزین آن شده است. این دیجیتالیزر که دارای ۴ کانال ورودی است، به صورت مستقیم و با فرکانس ۱۰۰ MHz از سیگنال پیش تقویت کننده نمونه برداری می‌کند. سیستم پردازش دیجیتال از یک فیلتر دوزنقه‌ای، فیلتر پایین گذر، فیلتر زمانی، احیاگر خط پایه سیگنال و حذف کننده سیگنال‌های انباشته، تشکیل شده است. اعداد نمونه برداری شده با استفاده از نرم افزار دیجیتالیزر به یک سیگنال تبدیل می‌شود و در مرحله‌ی بعد یک الگوریتم بازگشتی این سیگنال را به یک سیگنال دوزنقه‌ای تبدیل می‌کند که ارتفاع آن متناسب با انرژی تابش است. مزیت‌های استفاده از سیستم داده برداری دیجیتال در مقایسه با آنالوگ برای طیف سنجی دقیق تابش‌های هسته‌ای در مرجع [۵۷] ارائه شده است. به منظور تعیین پنجره همزمانی مناسب برای دستیابی به بیشینه بازدهی شمارش، پس از کنترل اختلاف زمانی سیگنال‌های همزمان برای دو آشکارساز، طیف اختلاف زمانی رویدادها در یک پنجره شبه همزمانی در بازه ۴۰۰- تا ۴۰۰ nsec استخراج و در شکل ۲ رسم شده است. با توجه به این شکل، بیشینه رویدادها در بازه ۵۰- تا ۵۰ قرار دارند. به منظور دستیابی به بیشینه نرخ شمارش رویدادهای صحیح، پنجره همزمانی برای انجام آزمایش ۱۰۰ نانوثانیه در نظر گرفته شده است.



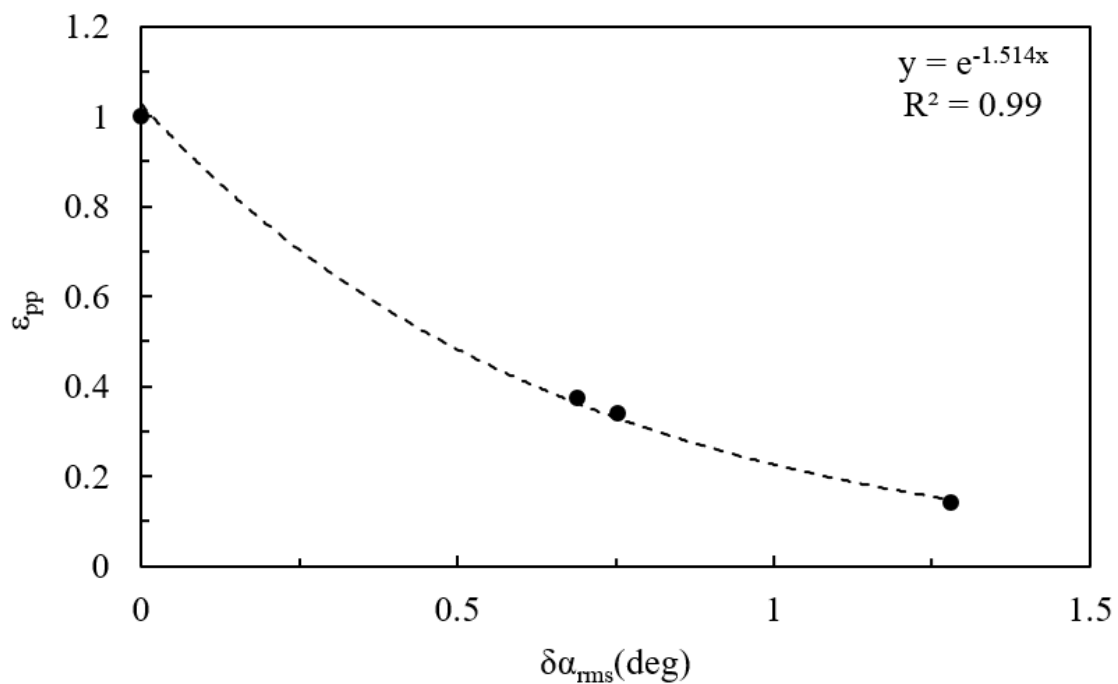
شکل ۲. طیف اختلاف زمانی رویدادها در مد شبه همزمانی.

رویدادهای ثبت شده در پنجره همزمانی به صورت لیست داده‌ها (شامل انرژی و زمان ثبت هر رویداد) ذخیره می‌شوند. در شکل ۳ طیف پراکندگی رو به جلو برای یک نمونه کپتون به ضخامت $6/8 \pm 3/3 \mu\text{m}$ در دو حالت تک و همزمانی دو آشکارساز نشان داده شده است. با توجه به این شکل، حالت داده برداری همزمان از دو آشکارساز، نسبت قله به زمینه در طیف هیدروژن را در حدود ۳ مرتبه بهبود داده است و به این صورت، امکان آشکارسازی مقادیر بسیار کم هیدروژن در نمونه‌های نازک را فراهم کرده است. برای محاسبه بازدهی سیستم همزمانی ϵ_{pp} ، از سه هدف کپتون با محتوی هیدروژن مشخص و ضخامت‌های $6/8 \pm 0/3$ ، $8/0 \pm 0/4$ و $21/9 \pm 1/1$ استفاده شده است. ضخامت‌های کپتون با استفاده از آنالیز RBS با خطای ۰.۵٪ مربوط به خطای سطح مقطع پراکندگی، محاسبه حاصل ضرب بار در زاویه فضایی و برازش طیف تعیین شده است. منحنی بازدهی سیستم همزمانی (سطح زیر منحنی هیدروژن در سیستم همزمانی تقسیم بر سطح زیر منحنی در یکی از آشکارسازهای رو به جلو) بر حسب ریشه میانگین مربعی پهن شدگی زاویه‌ای در شکل ۴ نمایش داده

شده است. کمیت $\alpha\delta_{rms}$ با استفاده از رابطه ۳ محاسبه شده است. بازدهی سیستم برای $\alpha\delta_{rms}=0$ برابر ۱ در نظر گرفته شده است.



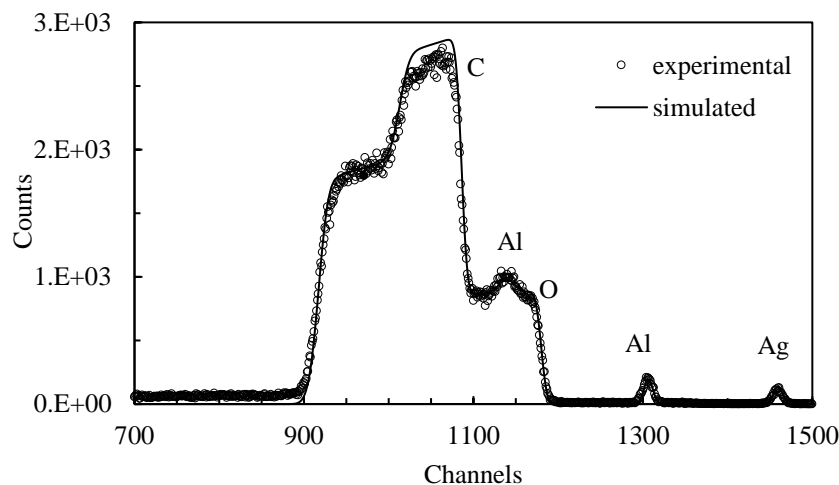
شکل ۳. طیف پراکندگی رو به جلو برای نمونه کپتون به ضخامت $6/8 \mu\text{m}$ در دو حالت تک و همزمانی دو آشکارساز.



شکل ۴. منحنی بازدهی سیستم همزمانی برحسب ریشه میانگین پهن شدگی زاویه‌ای.

۳. بحث در نتایج

صحت سنجی روش راه اندازی شده با استفاده از یک نمونه استاندارد PET⁹ ساخت شرکت Good Fellow به ضخامت $6 \mu\text{m}$ که بین دو لایه Al به ضخامت 40 nm ساندویچ شده، تعیین شده است. نمونه حاوی $10^{19} \text{ H/cm}^2 (\pm 0.7/2)$ است. برای تعیین بار فرودی، با استفاده از روش PVD¹⁰، یک لایه نازک نقره به ضخامت 3 nm روی نمونه نشانده شده است. آنالیز RBS این نمونه به همراه طیف شبیه‌سازی شده توسط نرم افزار SIMNRA 7.02 در شکل ۵ نمایش داده شده است. بازدهی سیستم با استفاده از منحنی برازش شده در شکل ۳ تعیین شده است. سطح مقطع پراکندگی پروتون-پروتون متناظر با انرژی متوسط باریکه در هدف $(E-\Delta E/2)$ نیز با درونیابی از داده‌های تجربی مرجع [۷] بدست آمده است. با استفاده از رابطه ۱، چگالی سطحی هیدروژن در این نمونه، $10^{19} \text{ H/cm}^2 (\pm 1.9/2)$ تعیین شد. این مقدار تنها ۵٪ با مقدار غلظت هیدروژن ارائه شده توسط شرکت سازنده $(10^{19} \text{ H/cm}^2 (\pm 0.7/2))$ تفاوت دارد. خطای سیستماتیک این اندازه‌گیری ۱۰٪ مربوط به خطای داده سطح مقطع پراکندگی p-p، خطای تعیین بازدهی سیستم همزمانی و حاصل ضرب بار فرودی در نظر گرفته شده است. خطای آماری در اندازه‌گیری‌های مربوط به سطح زیر منحنی پراکندگی p-p نیز با درجه اطمینان 1σ کمتر از ۱٪ بوده است.



شکل ۵. آنالیز RBS نمونه استاندارد PET که بر روی آن 3 nm نقره لایه نشانی شده است.

۵. نتیجه‌گیری

در این پژوهش، مراحل پیاده‌سازی روش پراکندگی پروتون-پروتون برای آنالیز هیدروژن در لایه‌های نازک ارائه شد. فیلتر همزمانی و زاویه‌ای استفاده شده در این روش امکان حذف بسیاری از رویدادهای ناخواسته و افزایش حساسیت تکنیک را برای آنالیز نمونه‌های با غلظت کم از هیدروژن در اختیار قرار داد. صحت سنجی نتایج تکنیک راه اندازی شده با استفاده از اندازه‌گیری غلظت هیدروژن بر روی یک نمونه استاندارد انجام شد. نتایج نشان داد که تکنیک راه اندازی شده امکان تعیین غلظت هیدروژن با خطایی در حدود ۵ درصد را فراهم می‌کند.

⁹ Poly Ethylene Terephthalate (PET)

¹⁰ Physical vapor deposition

۶. مراجع

- [3] Cohen, B. L., C. L. Fink, and J. H. Degnan. "Nondestructive analysis for trace amounts of hydrogen", *Journal of Applied Physics* 43.1 (1972): 19-25.
- [4] Wei-Kan, Chu, and David T. Wu. "Scattering recoil coincidence spectrometry". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 35.3-4 (1988), 518-521.
- [5] Chu, Wei-Kan. "Large angle coincidence spectrometry for neutron depth profiling", *Radiation Effects and Defects in Solids* 108.1 (1989): 125-126.
- [21] Ziegler, J. F., et al. "Profiling hydrogen in materials using ion beams." *nuclear instruments and methods* 149.1-3 (1978): 19-39.
- [57] Biganeh, A., et al. "Development of a 2D digital Coincidence Doppler Broadening Spectrometer." *Journal of Instrumentation* 14.02 (2019): P02017.
- [89] Takahiro, K., et al. "Light element detection in thin films with MeV protons." *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 51.2 (1990): 145-151.
- [94] Wang, Y. Q. "Hydrogen standards in elastic recoil detection analysis." *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 219 (2004): 115-124.