

## آنالیز واکنش هسته‌ای (NRA)

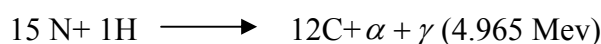
آنالیز واکنش هسته‌ای برای بدست آوردن غلظت و توزیع عمقی عناصری معین مشخص در فیلم‌های نازک جامد می‌باشد.

چنانچه عناصر تحت تابش هسته‌های شتاب گرفته با انرژی جنبشی مشخص قرار گیرند، واکنش‌های هسته‌ای تحت شرایط تشدید با انرژی رزونانس مشخص انجام می‌شوند.

هسته برانگیخته شده بلافاصله تغییر ماهیت داده و آغازگر واکنش‌های یونیزه کننده است.

برای فراهم کردن اطلاعات عمقی نمونه انرژی جنبشی هسته‌های پرتابی و نیروی متوقف کننده آنها در نمونه باید مشخص باشد. برای ایجاد واکنش هسته‌ای، هسته پرتاب شده می‌بایست به عمق نمونه نفوذ کرده تا به انرژی رزونانس مناسب برسد. انرژی اولیه تعیین کننده عمق نفوذ و واکنش عمیق تر می‌گردد.

یکی از واکنش‌های رایج در این روش به صورت زیر است:



اشعه گامای ساع شده مشخص کننده واکنش مذکور و انرژی حاصله نشاندهنده غلظت نسبی هیدروژن در عمق مشخص شده است، پروفایل غلظت هیدروژن با پیش‌بینی انرژی باریکه  $15\text{N}$  محاسبه می‌گردد.

به دلیل جرم کم هیدروژن، شناسایی آن توسط RBS را غیر ممکن است ولی با روش ERD قابل شناسایی است.

## روش پرتو یونی متمرکز (FIB)

دستگاه FIB در جریانهای پایین اشعه یون‌های گالیم برای تصویربرداری و در جریان‌های بالای یون‌های گالیم برای اهداف بخصوصی مانند ماشین کاری و یا پاشش اتمی استفاده می‌شود. در سیستم FIB اشعه یون‌های Ga به سطح نمونه برخورد می‌کند و مقداری از اتم‌های سطحی را به صورت یون‌های مثبت یا منفی و یا به صورت اتم‌های خنثی از سطح خارج می‌کند. همچنین از برخورد اشعه یون‌های گالیم با سطح الکترون‌های ثانویه تولید می‌شود.

از سیگنال‌های ناشی از یون‌های خارج شده از سطح و یا الکترون‌های ثانویه برای تصویر برداری استفاده می‌شود. در جریان‌های پایین مقدار کمی از ماده از سطح خارج و کنده می‌شود. بنابراین می‌توان تصاویری با قدرت تفکیک چند نانومتر بدست آورد.

در نمونه‌های نارسانا از یک تفنگ الکترونی کم انرژی برای خنثی سازی استفاده می‌شود. در این حالت همچنین می‌توان نمونه‌های نارسانا را بدون پوشش دهی و رسانا کردن تصویربرداری و یا ماشین کاری کرد.

قابلیت‌های دستگاه FIB عبارتند از:

- ۱- اچ کردن به کمک گازهای XeF و XeCl
- ۲- رسوب‌دهی فلزات
- ۳- ماشین کاری مواد تا قدرت تفکیک چند ده نانومتر
- ۴- تصویرگیری از سطوح با استفاده از الکترون‌ها و یون‌های ثانویه (این تصاویر می‌توانند با تصاویر SEM رقابت داشته باشند).
- ۵- تصویرگیری از کنتراست دانه‌ها بدون اچ کردن ماده
- ۶- بررسی وضعیت شیمیایی سطوح به خصوص در مطالعات خوردگی
- ۷- مقطع زنی و تصویر برداری از سطوح

### طیف‌سنجی جرمی یون ثانویه (SIMS)

روش‌های آنالیزی بر مبنای یون به دلیل حساسیت و قابلیت آنها برای آشکار کردن تغییرات ترکیب شیمیایی در عمق نمونه (پروفیل عمق) به کار می‌روند. در روش طیف‌نگاری جرمی یون ثانویه (SIMS) پرتوی از یون‌های اولیه که می‌تواند تا قطر حدود ۲۰ نانومتر متمرکز شود، نمونه را روبش می‌کند و برای بیرون انداختن یون‌های ثانویه از نمونه به کار می‌رود. جرم یون‌های ثانویه توسط یک طیف‌نگار جرمی تعیین می‌شود. این تکنیک مخرب است و لایه‌های مورد بررسی از نمونه برداشته می‌شود. در جریان‌های پایین از پرتو یونی اولیه، این اتفاق به آهستگی رخ می‌دهد و این تکنیک به عنوان Static SIMS شناخته می‌شود. در موارد بهینه، حتی ۰/۱ درصد یک تک لایه از ماده را هم می‌توان آشکار کرد. اگر از جریان‌های بیشتر پرتو یونی اولیه استفاده شود، ماده با سرعت بیشتری برداشته می‌شود و هر لایه در حین برداشته شدن آنالیز می‌شود بنابراین می‌توان پروفیل عمقی را به دست آورد. این تکنیک به عنوان Dynamic SIMS شناخته می‌شود. تجهیزات مدرن طیف‌نگاری جرمی یون ثانویه قدرت تفکیکی تا حدود ۱ نانومتر دارند و بنابراین می‌توانند نقشه‌های ترکیب شیمیایی را نمایش دهند که مشابه نقشه‌های پرتو X می‌باشد. این نقشه‌ها Imaging نامیده می‌شوند. تمام روش‌های طیف‌نگاری جرمی یون ثانویه دو مزیت عمده دارند. مزیت اول محدوده عناصر است؛ از آنجا که طیف‌نگاری جرمی نسبت به همه عناصر حساس است. تمام ایزوتوپ‌ها و حتی عناصر سبک از هیدروژن تا اکسیژن را می‌توان آنالیز کرد و نقشه آنها را تهیه کرد. مزیت دوم حساسیت است، طیف‌نگاری جرمی یون ثانویه معمولاً قادر به آشکار کردن غلظت‌هایی در حد یک قسمت در یک میلیون (ppm) است و در شرایط خوب حساسیتی در حد یک قسمت در یک میلیارد (PPb) دارد.

کاربردها SIMS عبارتند از:

- ۱- آنالیز ترکیب شیمیایی سطح با قدرت تفکیک عمقی در حدود ۵ تا ۱۰ نانومتر
  - ۲- تهیه پروفیل غلظت عناصر در عمق ماده
  - ۳- آنالیز عناصر در غلظت‌های بسیار کم (trace) در محدوده ppm تا ppt
  - ۴- شناسایی لایه‌های سطحی آلی یا غیر آلی بر روی فلزات، شیشه‌ها، سرامیک‌ها، لایه‌های نازک یا پودرها
  - ۵- تهیه پروفیل عمقی لایه‌های سطحی اکسید، لایه‌های نازک خوردگی، لایه‌های نازک حل شده (leached) و تهیه پروفیل‌های نفوذی
  - ۶- پروفیل عمقی غلظتی مقادیر کم عناصر ذوب شده (PPm 1000) (dopants) که به صورت نفوذی یا کاشته شده (implanted) به مواد نیمه‌هادی افزوده شده است
  - ۷- تعیین غلظت هیدروژن و پروفیل‌های عمقی در آلیاژهای فلزی ترد شده (embrittled) لایه‌های نازک تهیه شده از نشانیدن بخار (Vapor-deposited)، شیشه‌های هیدراته و مواد معدنی
  - ۸- آنالیز کمی غلظت بسیار کم عناصر در جامدها
  - ۹- فراوانی ایزوتوپ‌ها در نمونه‌های زمین‌شناسی
  - ۱۰- مطالعات غلظت‌های بسیار کم (برای مثال نفوذ و اکسیداسیون)
  - ۱۱- توزیع فلزی در مواد معدنی زمین‌شناسی، سرامیک‌های چند فازی و فلزها
  - ۱۲- توزیع فاز ثانویه ناشی از جدایش مرزدانه‌ها، اکسیداسیون داخلی یا رسوب
- محدودیت‌های SIMS نیز به شرح زیر می‌باشند:

- ۱- آنالیز به صورت مخرب است.
- ۲- آنالیز کیفی و کمی به دلیل تغییرات وسیع حساسیت آشکارسازی از عنصری به عنصر دیگر و از زمینه یک نمونه به زمینه نمونه دیگر، پیچیده است.
- ۳- کیفیت آنالیز (دقت، صحت، حساسیت و غیره) از طراحی دستگاه و پارامترهای عملیاتی هر آنالیز شدیداً تأثیر می‌پذیرد.

## روش‌های کلاسیک

در روش‌های کلاسیک از واکنش‌های شیمیایی برای شناسایی عناصر مختلف در ترکیب استفاده می‌شود.

## آنالیز کلاسیک عناصر

با انجام واکنش‌های مختلف روی نمونه می‌توان به وجود عناصر گوناگون در نمونه پی برد در اغلب موارد نتیجه هر واکنش با علائمی همچون تغییر رنگ، تشکیل رسوب، ایجاد گاز و یا بوی ایجادشده از انجام واکنش، مشخص می‌شود.

## روش‌های مبتنی بر الکترون

## طیف سنجی الکترون اوژه (AES)

طیف سنجی الکترون اوژه<sup>۳۱</sup> یک روش آنالیز استاندارد در فیزیک سطح و فصل‌های مشترک سطوح است. تمیز بودن سطح نمونه مورد مطالعه و خلاء فوق بالا<sup>۳۲</sup> از ضروریات این روش می‌باشد. خلاء فوق بالا از این جهت ضرورت دارد که الکترون‌ها در محیط آزمایش با ذرات کمتری برخورد داشته باشند و علاوه بر این آلودگی‌های محیط کمتر جذب سطح مورد مطالعه شوند. زمینه‌های مهم استفاده از این روش عبارتند از مطالعه روند رشد لایه و ترکیب شیمیایی سطح (تحلیل الکترونی) و همچنین آنالیز در راستای عمق نمونه می‌باشد. در مورد آخر لازم است هر مرحله طیف‌سنجی الکترون اوژه با اسپاترینگ متوالی نمونه همراه شود.

در فرآیند طیف سنجی AES تحریک الکترون‌ها توسط باریکه‌ای از الکترون فرودی که از یک تفنگ الکترونی بیرون می‌آیند انجام می‌شود. در نتیجه فرآیند اوژه، الکترون‌های ثانویه‌ای با توزیع انرژی نسبتاً تیز بدست می‌آیند. این الکترون‌های ثانویه از لحاظ انرژی توسط تحلیلگرهای استاندارد آشکارسازی می‌شوند. یکی از این تحلیلگرها، تحلیلگر آینه‌ای استوانه‌ای<sup>۳۳</sup> است که در اکثر موارد به کار می‌رود. به دلیل محدودیت نفوذ در عمق الکترون‌های اوژه، این روش، یک روش آنالیز حساس به سطح است. به عنوان مثال مشاهده الکترون اوژه‌ای با انرژی  $1000\text{ eV}$  به معنی مشاهده عمقی به طول  $15\text{ \AA}$  است.

در حالت کلی توسط AES می‌توان عمقی در حدود  $30\text{ \AA}$ – $10\text{ \AA}$  را مطالعه کرد. اصول فرآیند اوژه به صورتی است که باریکه الکترون فرودی اولیه که انرژی بین  $5\text{ KeV}$ – $2\text{ KeV}$  دارد با یونیزاسیون تراز الکترونی (K یا L) و بیرون انداختن یک الکترون، یک حفره در آن تراز ایجاد می‌کند. الکترون فرودی و الکترون تراز هسته‌ای، اتم را با انرژی نامعلومی ترک می‌کنند. در نتیجه ساختار الکترونی اتم یونیزه شده بازآرایی می‌شود و در این بازآرایی یک الکترون از ترازهایی با انرژی بالاتر این حفره را پر می‌کند. این گذار با مقداری انرژی همراه است که می‌تواند به دو صورت پدیدار شود. یا یک فوتون X تابش کند یا اینکه به صورت انرژی جنبشی به یکی از الکترون‌ها انتقال یابد. این الکترون می‌تواند در همان تراز انرژی یا تراز انرژی بالاتر باشد. در نتیجه این الکترون انرژی کاملاً مشخصی موسوم به انرژی اوژه دارد که باعث خروج آن می‌گردد.

در فرآیند اوژه همواره دو حفره نهایی بر جای می‌مانند، وقتی اتم در یک جامد قرار داشته باشد، این دو حفره می‌توانند در نوار ظرفیت ایجاد شوند.

<sup>31</sup>) Auger Electron Spectroscopy (AES)

<sup>32</sup>) Ultra High Vacuum (UHV)

<sup>33</sup>) Cylindrical Mirror Analyzer (CMA)

در حالت کلی بیشترین شدت که در فرآیند اوژه مشاهده می‌شود مربوط به وضعیتی است که دو حفره نهایی در ناحیه‌ای با بیشترین چگالی حالت در نوار ظرفیت به وجود آمده باشند.

برای هر عنصری با عدد اتمی خاص یکی از فرایندهای اوژه با بیشترین احتمال به وقوع می‌پیوندد یا به عبارتی بیشترین شدت خروجی را دارد. بر همین اساس در این روش هر عنصر یک انرژی اوژه اصلی و انرژی‌های اوژه فرعی دارد که همگی مانند اثر انگشت به شناسایی اتم کمک می‌کنند.

یک طیف الکترون اوژه اطلاعات متنوعی در مورد سطح لایه مورد مطالعه به دست می‌دهد. اما اولین اطلاعاتی که می‌توان به دست آورد نوع عنصر و غلظت نسبی آن عنصر است

روش AES مطابق روش‌های دیگر محدودیت‌هایی دارد که مهم‌ترین آنها نیاز به سیستم UHV برای استفاده از این نوع طیف سنجی باعث شده است تا کاربردهای آن در برخی آزمایشگاه‌ها محدود شود. زیرا تجهیزات گران قیمتی برای چیدمان آن مورد نیاز است. علاوه بر این، روش AES نمی‌تواند نمونه را تا بیش از عمق ۳۰ nm تحلیل کند در حالی که روش‌هایی مانند XPS و XRD عمق بیشتری را آنالیز می‌کنند.

### طیف‌سنجی کاهش انرژی الکترون (EELS)

در روش EELS نمونه در معرض باریکه الکترونی با انرژی جنبشی مشخص قرار می‌گیرد، بعضی از الکترون‌ها با پخش غیر الاستیک انرژی خود را از دست می‌دهند. این پدیده، از برهمکنش باریکه الکترون به الکترون‌های موجود در نمونه ایجاد می‌شود، نتیجه پخش غیر الاستیک کاهش انرژی و تغییر در اندازه حرکت است. که نتیجه آن تحریک فونونی، پلاسمونی و یونیزاسیون لایه‌های داخلی می‌باشد از این پدیده‌ها برای شناسایی عناصر ترکیبات مختلف استفاده می‌کنند.

### میکرون آنالیز پروب الکترونی (EPMA)

روش EPMA برای آنالیز اشعه X، که با تابیدن باریکه الکترون به نمونه ساعت می‌شود طراحی شده است. الکترون‌ها باعث یونیزاسیون اتم‌ها و آزادسازی اشعه X از نمونه می‌گردند. در این فرآیند الکترون اوژه نیز حاصل می‌شود.

اشعه X حاصل شده به دو صورت آنالیز می‌گردد:

۱- طیف سنجی توزیع انرژی (EDS یا EDX)

۲- طیف سنجی توزیع طول موج (WDS یا WDX)

### طیف سنجی توزیع انرژی (EDS یا EDX)