

# 固体中氢含量的分析方法

## ——ERD 和 ERCS 方法介绍

王德保

(清华大学现代应用物理系,北京 100084)

本文介绍了固体中氢含量及其分布的两种分析方法——ERD 和 ERCS,对两种方法的现状和发展作了适当的总结,并与传统的卢瑟福背散射方法作了比较。

氢在自然界中扮演着一个神奇的角色,只要有它的参与,物质的性能就会发生极大的改变。例如,氢在非晶硅中会使能隙中的局域态密度下降;钢和合金中少量氢的存在就能导致材料的机械性能下降,最为突出的是使材料变脆,称为“氢脆”;氢还特别容易被吸附,形成表面键合氢,从而改变材料的表面性能。凡此种种,使得对氢的测量成为科研中不可缺少的一环。但是,由于氢的原子序数小,质量轻,它的测量是极为困难的。X射线分析、俄歇电子分析、卢瑟福背散射分析(简称 RBS)都无法应用,核反应方法又要求高能量,其应用也仅限于几种特殊的材料。氢含量的分析在弹性反冲法(简称为 ERD)提出后被较好地解决了。

1976年,L'Ecuyer 等人在“*J. App. Phys.*”上撰文建议使用 ERD 方法分析氢<sup>[1]</sup>,1978年,他们实际应用的文章发表在“*Nucl. Instr. & Meth.*”上<sup>[2]</sup>,今天 ERD 已经是一项成熟的分析技术,并与 RBS 结合起来应用于氢及其它轻元素的分析中,从而形成一种新的分析方法——弹性反冲符合谱方法(简称为 ERCS)。

### 一、ERD 分析方法

ERD 方法的基本过程是弹性散射,服从能量守恒和动量守恒定律。实验中用比较重的人射粒子打在靶上,把轻元素打离靶,然后探测反冲出的轻元素。通常入射粒子都是  $\alpha$  粒子。实

验原理如图 1 所示。ERD 方法用来探测原子序数不超过 8 的轻元素。这一区域正好是传统的 RBS 方法无能为力的,因而 ERD 和 RBS 的互相补充,形成了对整个元素周期表中各元素测量的可能性。

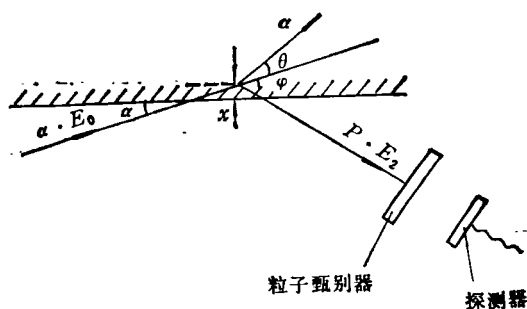


图 1 ERD 实验示意图  
具有 MeV 量级能量的  $\alpha$  粒子从与固体表面成  $\alpha$  掠角的方向入射,在深度  $x$  处与轻元素碰撞,轻元素则从  $\varphi$  方向离开靶经粒子甄别器后进入探测器

在图 1 中,入射的  $\alpha$  粒子经由加速器获得 MeV 量级的能量。在离靶面  $x$  深度处与轻元素碰撞,从而沿  $\theta$  方向散射,而被碰撞的轻元素沿  $\varphi$  角反冲出靶而进入探测器,探测器测得反冲出的靶粒子的能量并记录各种能量的粒子数,形成 ERD 谱,如图 2 所示。反冲出的靶粒子的能量大小反映了靶粒子的位置即深度,这种能量的反冲粒子数反映了该深度处靶粒子的浓度。因此,分析 ERD 谱就知道了靶中轻元素的分布、含量等。

#### 1. 碰撞的运动学关系

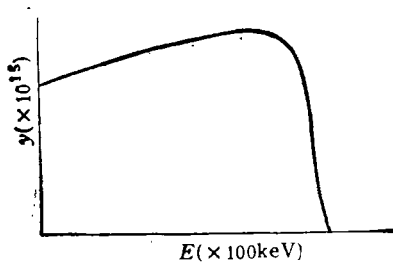


图2 测氢的 ERD 能谱

纵轴为反冲氢的数量通称为产额,横轴为反冲氢的能量

在 ERD 实验中,认为粒子之间的碰撞是弹性的,满足能量守恒和动量守恒,很容易知道靶粒子获得的能量与反冲角  $\varphi$  的余弦平方成正比,因此实验中选较小的  $\varphi$  角以便获得较大的反冲能量。

## 2. 粒子的甄别

在 ERD 实验中,前冲离靶的粒子包括入射的  $\alpha$  粒子,要探测的轻粒子以及靶中的其他元素,因而必须把较重的元素分离出去,才能探测出轻元素。起这种分离作用的装置,称为粒子甄别器。它有两种类型:吸收膜和过滤电磁场。

### (1) 吸收膜

重元素在物质中的阻止截面比轻元素的大,因而可以选择一定厚度的薄膜加在探测器前面,从而正好吸收掉重元素而让轻元素通过。

### (2) 过滤电磁场<sup>[3]</sup>

实验表明反冲出靶的粒子中包含正负离子、中性原子。它们在电磁场中有着不同的偏转轨迹。因此在均匀电磁场之后和探测器之前放一窗口,使要探测的氢元素的轨迹通过窗口进入探测器而把较重的离子挡在窗外。在不同基体情况下反冲出的  $H^+$ ,  $H^-$  和  $H$  的百分比已经测出,利用百分比曲线可推导出反冲出的氢的总量。

这两种甄别方法对反冲粒子的能量都有影响,实验中力求影响是近似常量。

## 3. 深度分析

反冲粒子的能量大小及其数量的多少反映了某一深度处粒子的浓度。建立能量与深度的函数关系,就能从反冲粒子的能谱中获得被测

粒子的深度分布情况,这称为深度分析,是 ERD 实验的目的所在。

能量和深度的函数关系可以简述为

$$E_i = KE_0 - [S]_x, \quad (1)$$

$K$  称为运动学因子,由弹性碰撞得出,  $[S]$  称为能量损失因子,它描述粒子在固体中穿行时能量损失,由实验条件决定。

探测器测得的能量为经过粒子甄别器后的能量  $E_i$ 。能谱曲线上  $E_i$  处的  $dE_i$  范围内的产额  $y(E_i)dE_i$  与深度  $x$ 、待测元素含量  $C(x)$ 、入射粒子数  $N$ 、探测器张角  $\Omega$  以及反冲截面  $\sigma(E_i)$  的关系如下

$$y(E_i)dE_i = N\Omega\sigma(E_i)C(x)dx. \quad (2)$$

实验中能测定的是  $N, \Omega, y(E_i)$ , 因而当  $\sigma(E_i)$  已知时,  $C(x)$  即深度  $x$  处的被测元素的绝对含量就被确定了<sup>[4]</sup>。

但反冲截面是一个尚存争议没有很好解决的问题。鉴于此,有两种方法来测量固体中的氢含量和分布。

### (1) 直接测量

由(2)式可得:

$$C(x) = y(E_i) \frac{dE_i}{dx} \frac{1}{N\Omega\sigma(E_i)}. \quad (3)$$

在实验的近似范围内,有  $\frac{dE_i}{dx} = [S]$ 。(3)式中  $N, \Omega, [S]$  在实验中都是确定的,  $y(E_i)$  可从 ERD 谱中得出,只要知道  $\sigma(E_i)$  即可求出氢的深度分布  $C(x)$ 。

### (2) 相对测量

把一个已知氢含量的标准样品与待测样品在相同的实验条件下测反冲能谱,即让探测器张角  $\Omega$  相同,使入射束流的积分电荷  $N$  归一,入射粒子的能量一样,又都是测氢,因而  $\sigma(E_i)$  相同,于是标准样品和待测样品之间就有下列关系:

$$C(x) = \frac{y}{y_{st}} \frac{[S]}{[S]_{st}} C(x)_{st}. \quad (4)$$

这里下标  $st$  表示标准样品的量。实验中可测得  $y$  和  $y_{st}$ , 利用表面近似可以算出  $[S]$  和  $[S]_{st}$ , 这样由  $C(x)_{st}$  利用(4)式就可得出氢的深度分布  $C(x)$ 。

很明显,在这种测量中,实验精度直接依赖于标准样品的深度分布  $C(x)$  的准确性。这种方法的优点在于巧妙的绕过了反冲截面的问题。

#### 4. ERD 的现状和可能的改进

ERD 从提出发展到现在,已经相当成熟。通常都是利用几个 MeV 的  $\alpha$  粒子作入射粒子,入射角  $\alpha$  在  $15^\circ$  左右,反冲角  $\varphi$  在  $30^\circ$  左右获得能谱,探测器为金硅面垒型,分辨率在  $10-30\text{keV}$ ,张角被准直在  $\text{msr}$  量级,ERD 的含量分辨率可达  $0.1\%$ ,深度分辨率在  $100-1000\text{\AA}$  范围。

由 ERD 能谱得出含量分布这一解谱工作是繁琐的,但蒙特利尔大学 K. Oxorn 等人的工作给人们带来了方便,他们发展了专门的 ERD 计算机软件包来解谱<sup>[5]</sup>。

重离子入射可在一定程度上提高分辨率,还可把测量的范围扩展到  $Z \leq 8$ <sup>[6]</sup>。但这受实验条件的约束,同时重离子对靶的辐照损伤肯定会比  $\alpha$  粒子更严重,从而影响实验结果的准确性。

## 二、ERCS 分析方法

在 ERD 实验中要求掠角入射和掠角出射,并且要求被准直的探测器张角为  $\text{msr}$  量级,这就限制了这一技术的灵敏度。1988 年美籍学者朱唯干提出以时间符合方式同时测量反冲的轻元素和  $\alpha$  粒子的能谱,这种测量方法称为 ERCS 方法<sup>[7]</sup>。它能允许很大的测量立体角,而大立体角导致的深度分辨率的下降由时间符合方式避免了。

### 1. ERCS 的实验原理和测量

ERCS 的实验原理示于图 3 中,它是 RBS 和 ERD 实验的有机组合。RBS 部分用来测量散射的  $\alpha$  粒子,不再局限于大角散射,ERD 部分用来测量反冲的靶粒子。散射的  $\alpha$  粒子服从 RBS 运动学规律:

$$E_\alpha = K_R E_0 - K \int_0^{x/\cos\theta} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{\text{out}} dx \quad (5)$$

$$E_2 = K E_0 - K \int_0^{x/\cos\varphi} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{\text{in}} dx \quad (6)$$

反冲的靶粒子服从 ERD 运动学规律

$$E_2 = K E_0 - K \int_0^{x/\cos\varphi} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{\text{in}} dx \quad (6)$$

(5), (6) 两式中  $K_R$  为 RBS 运动学因子,  $K$  为 ERD 运动学因子,  $\frac{dE}{dx}$  的下标表明是进入靶还是离开靶,以上标表明是  $\alpha$  粒子还是靶粒子。从

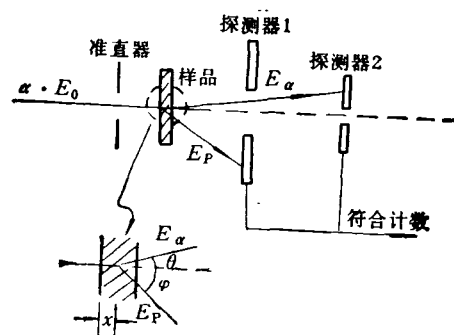


图 3 ERCS 实验示意图

样品是自支撑的薄膜,厚度  $d < 2\mu\text{m}$ ,探测器 1 测反冲氢粒子,是 ERD 部分,探测器 2 测散射的  $\alpha$  粒子,是 RBS 部分,探测器为中空环形

(5)和(6)式中可以看到  $E_\alpha$ ,  $E_2$ ,  $\theta$ ,  $\varphi$  和  $x$  五个含量是紧密相关的,知道其中的任何两个就可推知其他三个。在 RBS 分析中就是测量  $E_\alpha$  和  $\theta$ , 在 ERD 分析中就是测量  $E_2$  和  $\varphi$ , 而在 ERCS 分析中,测量满足时间符合关系的能量对  $(E_\alpha, E_2)$ 。要求时间符合的意义在于测得的能量对确实是发生碰撞的这对粒子的能量。因而时间符合条件对粒子起了甄别作用,从而在本实验中不再需要专门的粒子甄别器了。

在图 3 中探测器的安排是根据弹性碰撞的预期结果来安排的。探测器 1 测量  $^1\text{H}$ , 其张角  $\varphi$  分布在  $33^\circ$  和  $69^\circ$  之间,探测器 2 测散射的  $\alpha$  粒子,它的张角  $\theta$  对应于  $\varphi$  分布在  $6^\circ$  和  $15^\circ$  之间。若测  $^2\text{D}$  时,只须移动探测器 2 使其  $\theta$  角分布在  $12^\circ$  和  $30^\circ$  之间即可。每次计数是关于时间上符合的能量对  $(E_\alpha, E_P)$  的计数。这一计数记录了深度  $x$  处的一次碰撞  $(E_\alpha, E_P)$  的信息<sup>[8]</sup>。

这样收集的数据组成一个三维图象(如图4所示)。

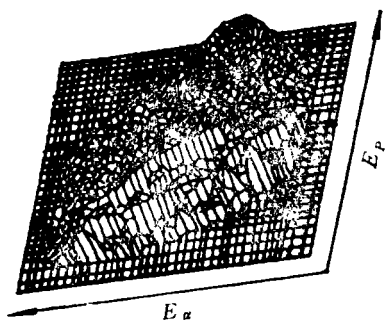


图4 ERCS的测量能谱

$E_\alpha$  为散射 $\alpha$ 粒子的能量;  $E_p$  为反冲氢的能量; 竖轴为在时间上符合的能量对  $(E_\alpha, E_p)$  的计数

ERCS的定量分析包括两个步骤: 第一步, 从二维的能量空间, 把数据转化到一维的深度空间; 第二步, 把符合计数转化成浓度。这一工作仍然要借助计算机来完成。计算所用的理论依据仍然是产额、浓度、能量和深度的函数关系。从符合计数转化成的浓度还不是真实的浓度, 需用角度展宽数据加以修正<sup>[9]</sup>。

## 2. ERCS 方法的推广

由弹性碰撞可知, 当 $\alpha$ 粒子的散射角在 $70^\circ$ 左右时,  $Z = 3-8$ 的轻粒子可有 $50^\circ$ 左右的反冲角, 因而反冲粒子仍可获得较大的能量。于是可在这两个角度处放置探测器, 就可测量自支撑薄膜中的各轻元素的含量了<sup>[9]</sup>。

## 三、RBS, ERD 和 ERCS 实验方法的比较

由上述介绍可知, 三种实验方法都是利用了原子的弹性碰撞这一基本过程, 都是通过记

录出射粒子的能量及其数量来反映待测粒子的浓度分布, 所不同的是:

1. RBS 应用于  $Z > 8$  的元素的测量, ERD 和 ERCS 应用于轻元素的测量, 尤其是氢的测量。

2. RBS 和 ERD 的探测器立体角在 msr 量级。ERCS 在 sr 量级, 即大三个数量级, 积累数据非常快, 可减少靶的辐照损伤, 这是 ERCS 的最大优点。

3. ERCS 采用时间符合测量技术, 实验中噪声大为减少。

4. ERCS 用时间符合技术完成了对粒子的甄别, 不需要专门的粒子甄别器。

5. ERCS 要求样品是自支撑的薄膜, 且厚度不超过  $2\mu\text{m}$ , 因为 ERCS 测量的是透过靶的粒子。这一要求限制了 ERCS 的应用范围。

衷心感谢我校材料科学与工程系教授柳百新先生, 他在本文成稿过程中给予我很多有益的教导。

- [1] J. L'Ecuyer et al., *J. Appl. Phys.*, **47** (1976), 881.
- [2] J. L'Ecuyer et al., *Nucl. Instr. and Meth.*, **149** (1978), 271.
- [3] G. G. Ross et al., *J. Nucl. Mater.*, **128/129** (1984), 730.
- [4] 李先德, 核技术在材料科学中的应用, 科学出版社, (1986).
- [5] K. Oxorn et al., *Nucl. Instr. and Meth. B*, **45** (1990), 166.
- [6] D. J. O'connor et al., *Nucl. Instr. and Meth. B*, **36** (1989), 178.
- [7] W-K. Chu et al., *Nucl. Instr. and Meth. B*, **34** (1988), 145.
- [8] J. S. Forster et al., *Nucl. Instr. and Meth. B*, **45** (1990), 176.
- [9] H. C. Hofsaess et al., *Nucl. Instr. and Meth. B*, **45** (1990), 151.