

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт физико-технический
Направление подготовки 14.03.02 Ядерная физика и технологии
Кафедра прикладной физики

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

Тема работы
Исследование элементного состава фосфат-кальциевых покрытий методом обратного Резерфордского рассеяния

УДК _____

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0A2A	Медведева Елена Андреевна		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
С.н.с. кафедры ТФ ФТИ ТПУ	Сохорева Валентина Викторовна	к.ф.-м.н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент каф. МЕН	Черепанова Наталья Владимировна	к.э.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент каф. ПФ	Гоголева Татьяна Сергеевна	к.ф.-м.н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент каф. ПФ	Вагнер Александр Рудольфович	к.ф.-м.н.		

Томск – 2016 г.

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт физико-технический
Направление подготовки (специальность) 14.03.02 Ядерная физика и технологии/
Радиационная безопасность человека и окружающей среды
Кафедра прикладной физики

УТВЕРЖДАЮ:
Зав. кафедрой

(Подпись) (Дата) Вагнер А.Р.
(Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Бакалаврской работы

Студенту:

Группа	ФИО
0A2A	Медведева Елена Андреевна

Тема работы:

Исследование элементного состава фосфат-кальциевых покрытий методом обратного Резерфордовского рассеяния
Утверждена приказом директора (дата, номер)

Срок сдачи студентом выполненной работы:

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	Проведенные в работе исследования необходимы для дальнейшего контролирования процесса производства эндопротезов с фосфат-кальциевым покрытием.
Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов	Исследование физических основ метода Резерфордовского обратного рассеяния, исследование параметров спектрометрического тракта, определение элементного состава эталонного образца и эксперимент по определению профиля концентрации приповерхностного слоя фосфат-кальциевого покрытия эндопротеза.
Перечень графического материала	
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы	
Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент,	Черепанова Наталья Владимировна

ресурсоэффективность и ресурсосбережение	
Социальная ответственность	Гоголева Татьяна Сергеевна

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	
--	--

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
С.н.с. кафедры ТФ ФТИ ТПУ	Сохорева Валентина Викторовна	к.ф-м.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0A2A	Медведева Елена Андреевна		

Реферат

Выпускная квалификационная работа содержит 75 страниц, 25 рисунков, 13 таблиц, 18 источников.

Ключевые слова: метод Резерфордского обратного рассеяния, фосфат-кальциевое покрытие эндопротезов, моделирование, детектор, эксперимент.

Объектом исследования являются эндопротезы с фосфат-кальциевым покрытием.

Цель работы – исследование профилей концентрации фосфата – кальциевых тонкопленочных покрытий на железе и нержавеющей стали.

В процессе работы проводились исследование физических основ метода Резерфордского обратного рассеяния, исследование параметров спектрометрического тракта, определение элементного состава эталонного образца и эксперимент по определению профиля концентрации приповерхностного слоя фосфат-кальциевого покрытия эндопротеза.

В результате представлена информация, полученная методом Резерфордского обратного рассеяния, о составе фосфат-кальциевых покрытий на эндопротезах, которые находят широкое применение в медицине.

Бакалаврская работа выполнена в текстовом редакторе Microsoft Word, для расчетов использовались пакеты программ MS Excel, Origin Pro 7.0, BS, SRIM, SIMNRA.

<u>ВВЕДЕНИЕ</u>	7
<u>1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ</u>	9
<u>1.1. Ядерно-физические методы исследования поверхностных слоев</u>	9
<u>1.2. Физические основы метода ROP</u>	13
<u>1.2.1. Кинематика обратного рассеяния ионов</u>	13
<u>1.2.2. Сечение рассеяния</u>	15
<u>1.3. Взаимосвязь энергии ионов и глубины их рассеяния</u>	18
<u>1.4. Аналитические характеристики метода</u>	20
<u>1.4.1. Чувствительность метода, предел обнаружения</u>	20
<u>1.4.2. Избирательность метода, массовое разрешение</u>	21
<u>1.4.3. Глубина анализа, разрешение по глубине:</u>	21
<u>2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ</u>	24
<u>3. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА</u>	26
<u>3.1. Калибровка спектрометрического тракта</u>	32
<u>3.2. Определение и выбор чувствительной зоны детектора</u>	34
<u>3.3. Уточнение начальной энергии пучка, а также расчет отсечки</u>	36
<u>3.4. Экспериментальные результаты</u>	38
<u>4. ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ... ОШИБКА!</u>	
<u>4.1 Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения</u>	Ошибка! Закладка не определена.
<u>4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования</u>	Ошибка! Закладка не определена.
<u>4.1.2 Технология QuaD</u>	Ошибка! Закладка не определена.
<u>4.2. Планирование НИР</u>	Ошибка! Закладка не определена.
<u>4.2.1. Планирование этапов и работ по выполнению НИР</u>	Ошибка! Закладка не определена.

[4.2.2. Определение трудоемкости выполнения НИР](#)Ошибка! Закладка не определена

[4.2.3. Разработка графика проведения научного исследования](#)Ошибка! Закладка не определена

[4.2.4 Бюджет научно-технического исследования](#)Ошибка! Закладка не определена

[4.2.5 Основная заработная плата исполнителей темы](#)Ошибка! Закладка не определена

[4.2.6 Отчисления во внебюджетные фонды \(страховые отчисления\)](#)Ошибка! Закладка не определена

[4.2.7 Накладные расходы](#) Ошибка! Закладка не определена.

[4.2.8 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта](#)Ошибка! Закладка не определена

[4.3. Определение ресурсной \(ресурсосберегающей\), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования](#)Ошибка! Закладка не определена

[5. СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ](#)ОШИБКА! ЗАКЛАДКА НЕ ОПРЕДЕЛЕНА

[5.1. Анализ опасных и вредных факторов](#). Ошибка! Закладка не определена.

[5.2 Обоснование и разработка мероприятий по снижению уровней опасного и вредного воздействия и устранению их влияния при работе на ПЭВМ](#)Ошибка! Закладка не определена

[5.2.1. Организационные мероприятия](#) Ошибка! Закладка не определена.

[5.2.2. Технические мероприятия](#) Ошибка! Закладка не определена.

[5.2.3. Условия безопасной работы](#) Ошибка! Закладка не определена.

[5.3 Электробезопасность](#)..... Ошибка! Закладка не определена.

[5.4. Радиационная безопасность](#)..... Ошибка! Закладка не определена.

[5.5 Противопожарная безопасность](#)..... Ошибка! Закладка не определена.

[ЗАКЛЮЧЕНИЕ](#)41

[ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ИСТОЧНИКИ ЛИТЕРАТУРЫ](#)ОШИБКА! ЗАКЛАДКА НЕ ОПРЕДЕЛЕНА

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы огромное внимание уделяется созданию керамических материалов медицинского назначения, предназначенных для использования в качестве эндопротезов при реконструкции дефектов костных тканей, образующихся в результате патологических изменений в организме, обширных хирургических вмешательств или травм. Использование материалов на основе фосфатов кальция, которые характеризуются высокой биологической совместимостью с тканями организма и активностью по отношению к соединению с костной тканью и формированию новой костной ткани, предоставляет уникальные возможности в этом направлении.

Эндопротезы имеют металлическую основу с тонким керамическим покрытием, которое должно обладать высокой прочностью, износоустойчивостью. Тонкие пленки фосфатов кальция с плотной упаковкой, сформированные при магнетронном распылении отвечают таким требованиям. От фазового состава и кристалличности покрытия зависит продолжительность сращивания эндопротеза с костной тканью. Из литературных источников известно, наименьшей биорезорбцией, при достаточно высокой совместимости с костной тканью обладают покрытия, имеющие стехиометрический состав гидроксиапатита (ГА) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Протезы с данным напылением успешно испытываются на собачках.

Следовательно, при разработке технологии магнетронного нанесения покрытий из ГА, важным является контролирование состава нанесенных покрытий ГА, исследование профилей концентрации элементов в пленках и на границе раздела пленка - металл (подложка).

Среди множества методов, применяемых для анализа поверхностных покрытий, наиболее приемлемыми являются ядерно - физические методы, как Резерфордское обратное рассеяние ионов (РОР), резонансное обратное рассеяние ионов (РезОР). Эти методы экспрессные и неразрушающие.

Целью данной выпускной квалификационной работы является исследование профилей концентрации фосфата - кальциевых тонкопленочных покрытий на железе и нержавеющей стали.

Для достижения поставленной цели предполагается решить ряд следующих задач:

- Обзор литературы по методам анализа Резерфордовского обратного рассеяния.
- Изучение физических основ метода обратного Резерфордовского рассеяния.
- Смоделировать процесс обратного Резерфордовского рассеяния на пластинах $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.
- Подобрать оптимальные условия для проведения эксперимента на установке ЭСГ-2,5 МэВ.
- Определить стехиометрический состав пленочных структур $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.
- Сравнить стехиометрический состав пленочной структуры и массивного образца $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.
- Исследовать взаимодиффузию границы раздела пленка - подложка.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1. ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ

Исследования процессов модификации поверхностных свойств материалов при воздействии ионно-плазменных потоков тесно связано с развитием методов исследования свойств поверхности. Свойства модифицированных слоев во многом определяются, однородностью атомного состава, процессами ионного миксинга, типом химических связей, степенью чистоты и структурного совершенства. Поэтому решение некоторых вопросов технологии, связано с применением различных средств контроля, в первую очередь с ядерно-физическими методами элементного и структурного анализа.

Это семейство современных аналитических методов использует монохроматические пучки ускоренных ионов с энергией порядка нескольких МэВ для определения профилей распределения элементов по глубине и исследования состава в поверхностном слое твердых тел. Использование пучков легких ионов (H, ^4He) является наиболее распространенным.

Методы ионно-пучкового анализа (ИПА) очень чувствительны и позволяют обнаружить элементы на уровне десятков и единиц частей на миллион (ppm). Разрешение по глубине обычно находится в пределах от единиц до десятков нанометров. Изучаемая глубина составляет от нескольких десятков нанометров до нескольких десятков микрон. Методы ИПА для всех случаев являются количественными с точностью до нескольких процентов, причем в принципе количественные результаты могут быть получены без использования стандартных образцов сравнения. Методы ИПА обладают высокой селективностью вследствие уникальности свойств атомных ядер. Дозы облучения образцов при проведении анализа, как правило, малы, и потому методы ИПА считаются неразрушающими. На сегодняшний день существует целый ряд разновидностей метода анализа ускоренным ионным пучком, различающихся типом регистрируемых

продуктов взаимодействия и характером взаимодействия ионов с веществом. Область применения методов ИПА очень широка. В ряде случаев они могут дать уникальную информацию о структуре и составе поверхности, в других – служат дополнением к таким, методам, как атомно-силовая и электронная микроскопия, вторичная ионно-ионная спектрометрия; методам, основанным на спектрометрии Оже электронов и рентгеновского излучения и методам химического анализа.

Наиболее популярными являются методы, основанные на спектрометрии Резерфордского обратного рассеяния (Rutherford Backscattering — RBS), гамма-спектрометрии (Particle Induced Gamma Emission — PIGE) и спектрометрии частиц-продуктов ядерных реакции (Nuclear Reaction Analysis — NRA).

Получение информации о профиле распределения элементов из измеренных спектров является некорректной математической задачей. Для решения этой задачи используются различные приемы, и результат зависит от того, как учтены различные эффекты и насколько точно известны базовые константы, а именно: тормозная способность вещества и дифференциальное сечение взаимодействия. Большой интерес представляет учет многократного рассеяния, энергетического размытия пучка, при торможении его в веществе (страгглинг), шероховатости поверхности образца, различных искажений при измерении спектра. Получение количественных результатов методами ИПА достигается с использованием специализированного программного обеспечения для анализа данных. В настоящее время Data Furnace и SIMNRA - наиболее совершенные программы для анализа методами ERD, RBS и NRA. Однако, и в них имеется целый ряд неточностей и приближений.

В методе POP используется мгновенное излучение, которое сопровождает взаимодействие ускоренных частиц с ядрами образца. Ускоренные частицы испытывают рассеяние и/или вступают с ядрами элементов, которые составляют поверхностные слои образца, в ядерные реакции. Вследствие торможения пучка в образце, энергия вылетающих из

образца частиц зависит от глубины, на которой произошло взаимодействие. Помимо этого, энергия зависит от кинематики и характера взаимодействия. Число вторичных частиц определяется сечением взаимодействия. При известной тормозной способности вещества и сечении взаимодействия спектрометрия рассеянных ионов и продуктов ядерных реакций можно определить профиль распределения элементов по глубине и их концентрацию.

Метод ROP позволяет анализировать практически все массы. Однако, для определения легких элементов из-за высокого соотношения сигнал/фон достаточно достоверно определять их количество не представляется возможным. В таком случае применяют метод резонансного обратного рассеяния (РезОР).

В методе РезОР используется упругое ядерное рассеяние, функция возбуждения (зависимость сечения от энергии) которого обладает резонансной структурой, причем в энергетической зависимости сечения предусматривается наличие как изолированного, высокого и узкого пика, так и широкого пика. Сечение резонансного рассеяния в 2–3 раза, а иногда на 2–3 порядка выше, чем сечение Резерфордского рассеяния. Это обстоятельство позволяет определять интегральное содержание и профиль концентрации атомов с массой меньшей массы атомов матрицы, что и нашло применение при анализе азота, углерода и кислорода в образцах среднего и тяжелого атомного состава.

В таблице 1 приводятся особенности методов анализа поверхности ROP и РезОР, их возможности и ограничения в применении.

Таблица 1 – Характеристики методов ROP и РезОР.

Метод	Энергия, МэВ	Анализ. элемент-ы	Исслед. слой, мкм	Разрешение по глубине, мкм	Предел обнаруж., атом/см ²
ROP	0,1 - 5	Средние и тяжелые	0,1 - 5	0,005- 0,03	10 ¹² -10 ¹³
РезОР	0,5 - 25	С, N, O	1 - 10	0,01-0,1	10 ¹³

Рассмотрим более подробно метод Резерфордовского обратного рассеяния(POP).

1.2. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА ROR

1.2.1. Кинематика обратного рассеяния ионов

Кинематика обратного рассеяния ионов поясняется на рисунке 1. Пучок ионов с энергией E_0 направляется на образец под углом φ_1 относительно нормали к его поверхности. На некоторой глубине x в образце ионы испытывают упругое рассеяние и изменяют направление своего движения на угол θ . Ионы, вылетающие с энергией E под углом φ_2 , регистрируются детектором.

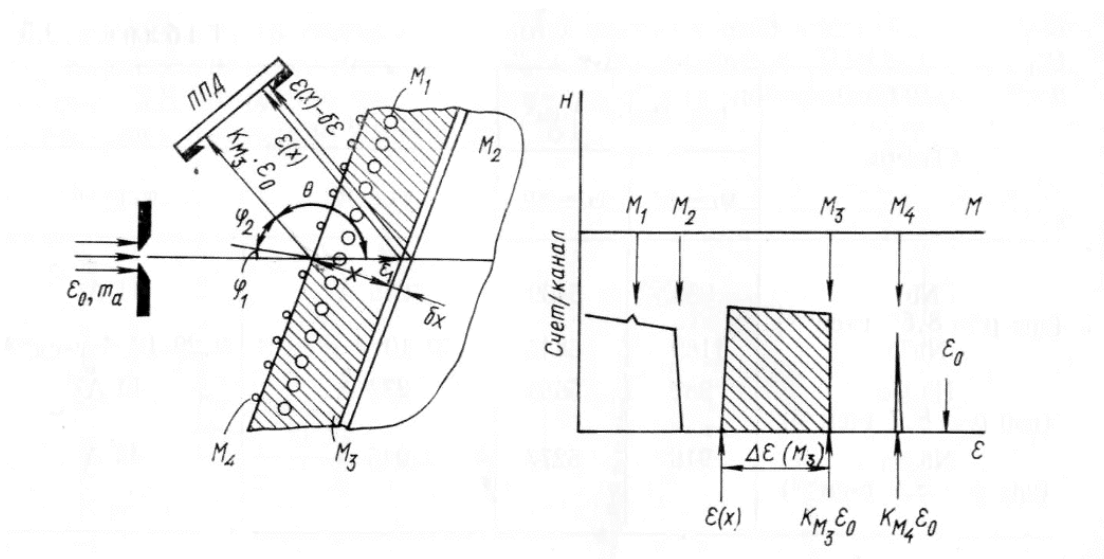


Рисунок 1 – Схема упругого рассеяния и формирование амплитудных спектров: M_1 – легкой примеси внедрения; M_2 – подложки; M_3 – пленки; M_4 – тяжелой адсорбированной примеси на поверхности образца; ППД – полупроводниковый детектор.

В результате соударения налетающего иона со свободным атомом ион изменяет направление своего движения на угол θ и отлетает со скоростью V_1 (рисунок 2).

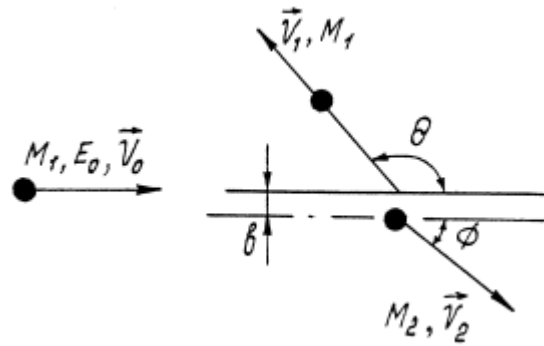


Рисунок 2 – Схема упругого соударения иона с изолированным атомом

(b – прицельное расстояние, Φ – угол отдачи, θ – угол рассеяния)

Атом мишени получает импульс в направлении, определяемом углом отдачи Φ .

Законы сохранения энергии и импульса:

$$M_1 V_0^2 = M_1 V_1^2 + M_2 V_2^2,$$

$$M_1 V_0 = M_1 V_1 \cos \theta + M_2 V_2 \cos \Phi \quad (1.1)$$

$$M_1 V_1 \sin \theta - M_2 V_2 \sin \Phi = 0$$

Они позволяют найти отношение скоростей иона до и после соударения:

$$\frac{V_1}{V_0} = \frac{[\pm(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta]}{(M_1 + M_2)} \quad (1.2)$$

Отношение энергии налетающего иона после соударения к его энергии перед соударением называется кинематическим коэффициентом (K):

$$K = E_1/E_0 \quad (1.3)$$

При $M_1 < M_2$

$$K = \frac{[(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta]^2}{(M_1 + M_2)} \quad (1.4)$$

Кинематический коэффициент зависит от соотношения масс M_1 и M_2 налетающего иона и атома мишени и от угла рассеяния. С увеличением массы рассеивателя величина кинематического коэффициента возрастает, приближаясь к 1 при $M_2 \rightarrow \infty$. Минимальное значение K достигается при рассеянии иона назад ($\theta=180^\circ$).

$$K_{min} = \left(\frac{M_2 - M_1}{M_1 + M_2} \right)^2 \quad (1.5)$$

Измеряя энергию рассеянных ионов и угол рассеяния при известных значениях E_0 и M_1 и используя соотношения (3 – 5), определяют массу рассеивающего атома[1]. Если в состав образца входят атомы двух химических элементов с массами M_i и M_j ($M_i < M_j$), то идентифицировать их возможно при условии, что разность граничных энергий $E_i = K_i E_0$ и $E_j = K_j E_0$ достаточно велика и может быть измерена детектором с энергетическим разрешением δE_∂

$$\Delta E_{ij} = (K_j - K_i) E_0 > \delta E_\partial \quad (1.5)$$

1.2.2. Сечение рассеяния

Дифференциальное сечение $d\sigma/d\Omega$ является основной характеристикой процесса упругого рассеяния ионов и определяется как отношение числа ионов, упруго рассеянных в единицу времени в единичный телесный угол, к потоку падающих ионов. В эксперименте непосредственно измеряется выход обратно рассеянных ионов. В том случае, если образец достаточно тонкий, энергия падающих ионов фиксирована и детектор регистрирует ионы, рассеянные на угол α (Рисунок 3), выход пропорционален полному сечению σ :

$$Y = \sigma(\theta, E) D N_t d\Omega \quad (1.6)$$

σ , D – полное число ионов, падающих на образец; N_t – слоевая концентрация атомов.

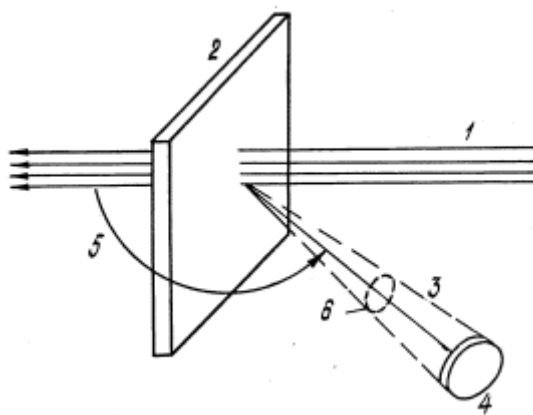


Рисунок 3 – Упрощенная схема эксперимента по рассеянию, иллюстрирующая понятие дифференциального сечения рассеяния. Регистрируются только частицы, рассеянные в пределах телесного угла $d\Omega$, определяемого входным отверстием детектора. 1 – падающий пучок частиц; 2 – мишень; 3 – рассеянные частицы; 4 – детектор; 5 – угол рассеяния θ ; 6 – телесный угол $d\Omega$ захвата детектора

Сечение рассеяния зависит от ряда факторов, а именно – пропорционально квадрату зарядового числа Z_1^2 иона. Из этого следует, что при одинаковых экспериментальных условиях выход обратного рассеяния для ионов гелия в четыре раза выше, чем для протонов. Сечение рассеяния пропорционально Z_2^2 мишени. От угла сечение зависит таким образом, что выход обратно рассеянных ионов быстро уменьшается с увеличением угла θ . Из этого следует, что только малая часть падающих ионов рассеивается в образце на большие углы. Сечение рассеяния зависит только от полярного угла рассеяния и не зависит от азимутального угла Φ , что позволяет расположить детектор в любой плоскости, проведенной через направление падающего пучка ионов.

Для проведения элементного анализа часто используют таблицы энергетических потерь ионов в различных материалах и таблицы тормозной способности и пробегов протонов и ионов гелия во многих веществах в диапазоне энергий от 1 до 100 МэВ. При превышении энергии ионов 1 МэВ наблюдается расхождение между расчетными и экспериментальными

значениями энергетических потерь. Поэтому для повышения точности используются экспериментальные данные потерь энергии.

Для нахождения потерь энергии ионов в многокомпонентных образцах применяется правило Брэгга, согласно которому сечение торможения ионов для молекулы, имеющей состав A_mB_n , определяется выражением

$$\varepsilon(E)_{A_mB_n} = m\varepsilon_A(E) + n\varepsilon_B(E) \quad (1.7)$$

где $\varepsilon_A(E)$ и $\varepsilon_B(E)$ – параметр торможения для атомов химических элементов A и B .

Тормозная способность смеси атомов, входящих в состав образца, определяется

$$S(E) = \sum_{i=1}^n r_i S_i(E) \quad (1.8)$$

где n – число компонент в смеси; r_i – отношение числа атомов i -сорта к общему числу атомов в образце; $S_i(E)$ – тормозная способность атомов i -сорта.

Для определения тормозной способности используются экспериментальные методики, основанные на измерении потерь энергии частиц после прохождения сквозь тонкие пленки.

1.3. ВЗАИМОСВЯЗЬ ЭНЕРГИИ ИОНОВ И ГЛУБИНЫ ИХ РАССЕЯНИЯ

Если известна тормозная способность рассеивающей среды, энергия иона на глубине x в образце определяется из выражения:

$$E(x) = E_0 - \int_0^x S(E) dx \quad (1.9)$$

Переход от энергетической зависимости тормозной способности к зависимости от глубины осуществляется с помощью выражения

$$dx = dE / S(E)$$

Тормозная способность на малых глубинах изменяется незначительно и ее можно считать постоянной и равной $S(E_0)$. Тогда потери энергии иона, проникающего на глубину x , составляют:

$$\Delta E_1 = xS(E_0)/\cos \varphi_1 \quad (1.10)$$

Соответственно энергия иона на глубине x определяется следующим образом:

$$E_1 = E_0 - xS(E_0)/\cos \varphi_1 \quad (1.11)$$

На глубине x образца ион, имеющий энергию E_1 , испытывает упругое рассеяние на атоме с массой M_2 на угол θ , в результате чего энергия иона становится равной $E_2 = KE_1$. Энергетические потери иона при его движении с глубины x к поверхности образца составляют:

$$\Delta E_2 = xS(KE_0)/\cos \varphi \quad (1.12)$$

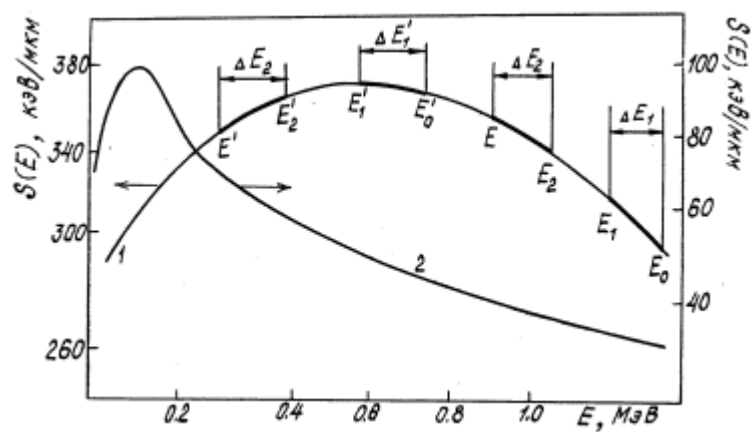


Рисунок 4 – Тормозная способность ионов He^+ (1) и протонов (2) в кремнии

Величины ΔE_1 и ΔE_2 для двух значений начальной энергии ионов гелия указаны на рисунке 4. Энергия иона при его вылете из образца определяется выражением

$$E = KE_1 - \chi S(E_0)/\cos \varphi_2 \quad (1.13)$$

1.4. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТОДА

К основным характеристикам, используемым в аналитической практике, относятся:

- чувствительность и предел обнаружения;
- избирательность и массовое разрешение;
- глубина анализа и разрешение по глубине;
- точность и достоверность результатов анализа.

В совокупности указанные характеристики определяют возможности и ограничения метода, а также области его применения.

1.4.1. Чувствительность метода, предел обнаружения

Под чувствительностью метода понимается его способность обнаружить разницу между близкими концентрациями атомов определяемого элемента. Предел обнаружения характеризует наименьшее содержание элемента, которое можно обнаружить с заданной достоверной вероятностью. Чувствительность метода РОР зависит от массы, порядкового номера и глубины залегания атомов определяемого элемента в матрице[1]. При нахождении предела обнаружения в различных по составу образцах выделяют два случая:

1. Спектр ионов, обратно рассеянных от исследуемых атомов, перекрывается спектром ионов, рассеянных атомами матрицы. Это наблюдается, когда легкие атомы находятся в тяжелой матрице, либо тогда, когда атомы тяжелой примеси находятся на больших глубинах в легкой матрице.
2. Спектр ионов, обратно рассеянных атомами тяжелой примеси, отделяется от спектра ионов, рассеянных атомами легкой матрицы. Выход ионов, рассеянных атомами более тяжелых элементов, в этом случае является фоном, мешающим определению атомов элемента.

Так как выход обратного рассеяния ионов возрастает пропорционально Z_2^2 , то наибольшая чувствительность достигается тогда, когда масса атомов определяемого элемента намного больше, чем масса оставшихся элементов.

Возможность обнаружения небольших количеств атомов примеси в приповерхностных слоях или на поверхности материала зависит от телесного угла детектора, сечения рассеяния ионов на заданный угол, тока первичного ионного пучка. [6-7]. Квадратичная зависимость сечения рассеяния от порядкового номера рассеивающего атома приводит к тому, что метод ROP оказывается малоэффективным при анализе легких примесей в тяжелых матрицах.

1.4.2. Избирательность метода, массовое разрешение

Избирательность является важной характеристикой многоэлементных методов анализа и характеризуется массовым разрешением $\Delta M_2/M_2$, где ΔM_2 - минимальная разница в массе атомов соседних элементов, которые еще можно различить по спектру. Различие в энергии ионов, испытавших обратное рассеяние на атомах заданной массы, увеличивается с ростом M_1 и угла рассеяния θ . Массовое разрешение определяется выражением

$$\frac{\Delta M_2}{M_2} = \frac{\Delta E (M_1 + M_2)^3}{2 E M_1 M_2 (M_1 - M_2) \cos \theta} \quad (1.14)$$

где ΔE – минимальное расстояние по энергетической шкале между двумя линиями (ступеньками) в спектре, при котором эти линии (ступеньки) разделяются между собой.

1.4.3. Глубина анализа, разрешение по глубине:

Глубина анализа $X_{\text{макс}}$ представляет собой максимальную глубину образца, на которой возможно определение его состава. Глубина анализа при

использовании быстрых протонов и ионов гелия составляет 1-10 мкм. Она зависит от тормозной способности вещества, геометрии рассеяния, начальной энергии ионов и массы атомов определяемого элемента. Энергия ионов при этом должна быть выше, чем $0,25E$:

Разрешение по глубине характеризует возможность использования метода для послойного анализа и выражается через энергетическое уширение спектра обратно рассеянных ионов. С учетом всех факторов, способствующих уширению спектра, δE_c можно выразить следующим образом:

$$\delta E_c = [(\delta E_n)^2 + (\delta E_D)^2 + (\delta E_{cm})^2 + (\delta E_\Omega)^2 + (\delta E_{MP})^2]^{1/2} \quad (1.15)$$

где δE_n – энергетический разброс в падающем пучке; δE_D – энергетическое разрешение детектора; δE_{cm} – энергетический разброс за счет страгглинга; δE_Ω – энергетический разброс, связанный с геометрией рассеяния и конечным телесным углом детектирования; δE_{MP} – энергетический разброс, обусловленный многократным рассеянием ионов.

Разрешение метода POP можно значительно улучшить изменением геометрии. Обычно, в нормальной геометрии ($\varphi_I=0$) при разрешении спектрометрического тракта 15кэВ разрешение по глубине в поверхностном слое $\sim 0,1$ мкм не ниже 200 – 300 Å. Такое высокое разрешение по глубине можно получить только на поверхности образца, с глубиной оно резко ухудшается. Более полные исследования показали, что лучшей геометрией является планарная, в которой ось вращения образца, ось пучка и направление регистрации находятся в одной плоскости. Такая геометрия, хотя и не позволяет достичь максимально высокого разрешения, но, значительно улучшая его по сравнению с нормальной геометрией ($\varphi_I=0^\circ$), позволяет анализировать образцы до толщин 0,3 – 0,6 мкм. С ростом глубины анализа увеличивается вклад страгглинга и геометрического разброса, особенно велик геометрический вклад для углов рассеяния, близких к 90° .

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Целью данной выпускной квалификационной работы является исследование профилей концентрации фосфата - кальциевых тонкопленочных покрытий на модельном образце эндопротеза из железа и нержавеющей стали, нанесенных методом магнетронного испарения. Необходимо было также определить стехиометрический состав пленочных структур, сравнить его со стехиометрическим составом массивного образца, а также исследовать взаимодиффузию на границе раздела пленка - подложка.

Исследуемые образцы помещаются в камеру рассеяния на мишенное устройство в виде калиброванной линейки. Рассеянные от исследуемого образца альфа - частицы регистрируются полупроводниковым детектором (ППД). В камере рассеяния создавался вакуум с помощью безмаслянного турбомолекулярного насоса и с использованием азотной ловушки до $6,66 \cdot 10^{-4}$ Па.

Для снятия экспериментальных спектров помещали в камеру рассеяния на держатели мишеней несколько образцов: Al_2O_3 , РОР-стандарт, образец золота на кремнии, а также наши исследуемые образцы – образец из нержавеющей стали с покрытием $Ca_x(PO_4)_y$ и массивный образец $Ca_3(PO_4)_2$.

Анализ исследуемых образцов проводился с помощью пучков ускоренных на ЭСГ-2,5 МэВ альфа-частиц.

Приборы для исследования:

1. Электростатический генератор ЭСГ-2,5
2. Полупроводниковые детекторы
3. Усилители и предусилители
4. Анализатор АН-251

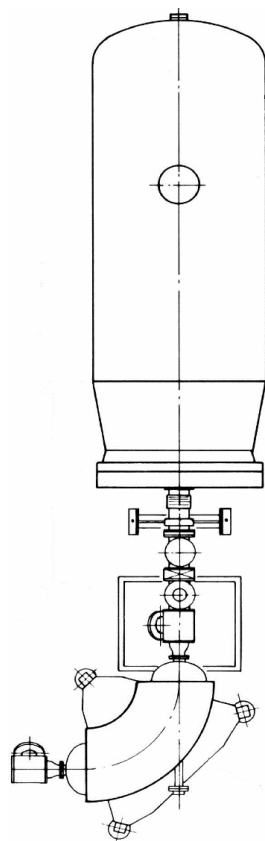


Рисунок 5 – Электростатический генератор (ЭСГ-2,5 МэВ).

Основные параметры: тип ускоряемых частиц – электроны, протоны и ионы любых элементов; диапазон энергий 0,5–2,5 МэВ; ток пучка до 100 мкА; стабильность энергии и тока пучка 0,02%.

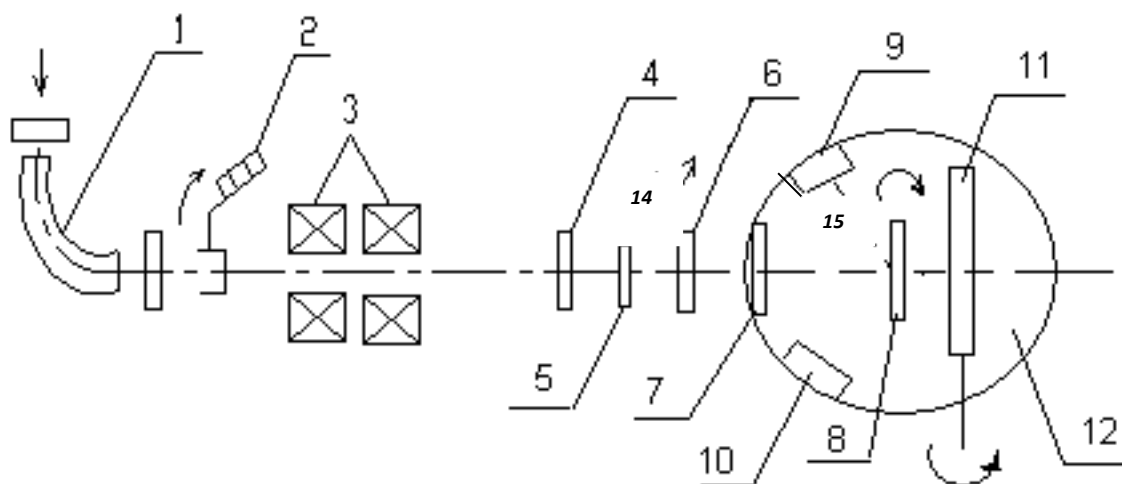


Рисунок 6 – поворотный магнит; 2, 5 – приборы для наблюдения пучка (кварц); 3 – квадрупольные линзы; 4, 6, 7 – диафрагмы; 8 – система мониторинга пучка; 9 – мониторный детектор; 10 – полупроводниковый детектор (основной); 11 – держатель образцов; 12 – экспериментальная камера

Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 6. Источником ионов гелия-4 является электростатический генератор. Пучок ионов из ускорителя проходит магнитный анализатор (1), систему наблюдения пучка и измерения его параметров (2, 7), фокусируется магнитными квадрупольными линзами (3) и через систему диафрагм (6, 8, 10) попадает в камеру монитора (9), а затем – в экспериментальную камеру (15) на образец, закрепленный на держателе мишени (13). Энергия падающих ионов 1,695 МэВ. Диаметр падающего пучка на образце зависит от диаметра диафрагм и изменяется от 1 до 8 мм. Ток пучка изменяется в диапазоне 0,1 – 30 нА. Минимальное угловое расхождение падающего пучка составляет 0,005°. Энергетический разброс ионов первичного пучка не превышает 2,4 кэВ. Вакуумные объемы ионопровода и экспериментальной камеры откачиваются форвакуумными и магниторазрядными насосами. Исследуемые образцы устанавливаются в центре экспериментальной камеры под различными углами относительно направления падающего пучка на многопозиционный держатель в виде калиброванной линейки, который позволяет перемещать их в горизонтальном направлении и устанавливать последовательно каждый образец под пучок ионов. Анализ рассеянных ионов по энергиям производился с помощью спектрометрического тракта, состоящего из кремниевого поверхностно-барьерного детектора, предусилителя, основного усилителя и АЦП с IBM.

3. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.

При проведении анализов образцов методом Резерфордовского обратного рассеяния желательным условием является знание предыстории их формирования, а также условия формирования. Это условие поможет оптимизировать физический эксперимент: определение разрешения по глубине, стехиометрического состава образца.

Методом компьютерного моделирования с использованием программ RBS.

Задаем начальные условия моделирования согласно приведенной таблице данных на рисунке 7.

----- measurement conditions -----		
Type of beam (element name) He		
Mass of the beam	4.003	amu
Energy of the beam	2.0000	MeV
Solid angle of detector	.000652	str
inGoing angle IBM	15.000	deg
inGoing angle Cornell	90.000	deg
scAttering angle	170.000	deg
Detector resolution	15.00	keV
Integrator count	5500.	
Constant of integrator	.2239E+11	
Beam dose	19.729	uC
eneRgy per channel	.00399	MeV
Offset energy	-.22068	MeV

Рисунок 7 – Экспериментальные условия.

где М – масса налетающего иона; Е – энергия иона, S – стягиваемый детектором; N – угол наклона мишени к нормали пучка; C – Корнельский угол (угол поворота мишени, относительно своей оси; A – угол рассеяния; D – энергетическое разрешение спектрометра; I – интегратор тока (учитывает число частиц, упавших на исследуемую мишень); R – калибровка шкалы анализатора; O – значение нуля на энергетической шкале анализатора (аппаратурная отсечка).

Для выполнения первого пункта в специальной программе мы задаем параметры (Type of beam) Тип ускоряемых ионов, а следовательно их массу и заряд. В нашем случае это ионы ${}^4\text{He}$, следовательно заряд равен 2.

- (Mass of the beam) Масса иона в атомных единицах массы.

- (Energy of the beam) Начальную энергию пучка. Энергия пучка нашего ускорителя при каждом включении может варьироваться и в эксперименте она каждый раз уточняется.
- (Solid angle of detector) Угол стягиваемый детектором в стерadiansах.
- (in going angle I BM) Угол наклона мишени к нормали в градусах.
- (scattering angle) Угол рассеяния в градусах.
- (Detector resolution) Энергетическое разрешение детектора в кэВ,
- (Energy per channel) Энергия на канал в кэВ.
- (Offset energy) энергия отсечки в кэВ.

Расчеты проводились при разрешении спектрометра 15 кэВ.

Примерный состав образца представлен в таблице на рисунке 8, в которой задавались толщина слоя (атом/см²) в графе Thickness, а в графе Concentrations задается процентная доля каждого элемента в данном слое. В соответствии с таблицей компьютер строит вид энергетического спектра при заданных нами экспериментальных параметрах. Моделирование проводится в несколько этапов. Моделировали спектры для условия перпендикулярного входа пучка в образец, а также при условии, когда угол наклона образца к пучку ϕ составлял 15 градусов (в случае если толщина пленки сравнима с разрешением по глубине).

No.	Thickness	Concentrations				
		Ca	P	Si	O	C
1	50.0	.022	.058	.020	.636	.263
2	25.0	.041	.116	.081	.481	.280
3	25.0	.051	.145	.079	.374	.351
4	1000.0	0	0	1.000	0	0
5	0	0	0	0	0	0

Рисунок 8 – Фрагмент таблицы, задающий модель энергетического спектра.

На рисунке 9 представлен смоделированный энергетический спектр для образца из кремния с напыленным тонким слоем золота.

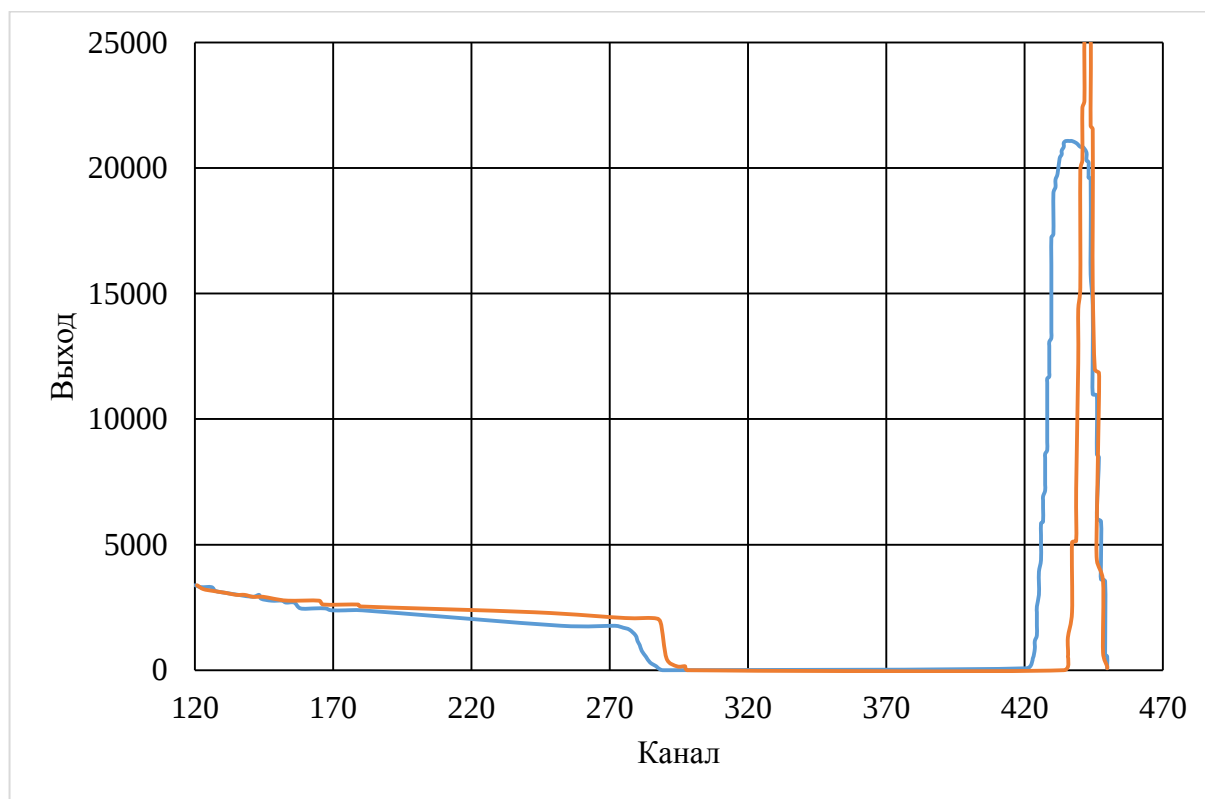


Рисунок 9 – Модель энергетического спектра POP для системы Au/Si.

Энергетический спектр для мишени Au/Si при угле наклона мишени:
1) $\varphi = 15^\circ$; 2) $\varphi = 90^\circ$. В том и другом случае энергия альфа-частиц $E = 1,7$ МэВ.

Для сравнения на следующем рисунке (3.4.) представлен модельный энергетический спектр протонов рассеянных от атомов мишени Au/Si

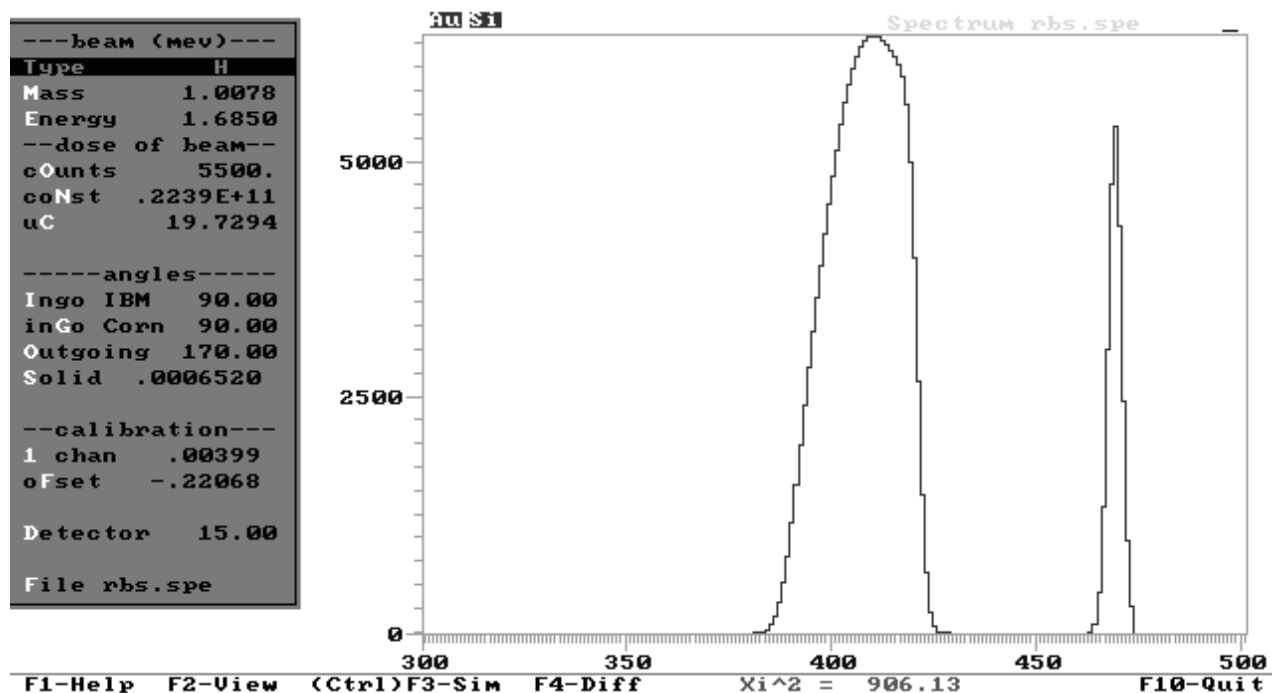


Рисунок 10 – Модель энергетического спектра для системы Au/Si, в качестве ускоренных частиц выбраны протоны.

Из рисунка 10 видно, что в модельном спектре парциальный пик от кремния значительно уменьшился по толщине, в то время как выход рассеяния от золота увеличился, при $\theta = 90^\circ$.

Для уточнения экспериментальных параметров метода POP были рассчитаны модельные спектры для фосфат-кальциевых массивного образца и тонкопленочных покрытий на подложках из железа, стали. На рисунках 11, 12, 13 представлены спектры, смоделированные в программе SIMNRA.

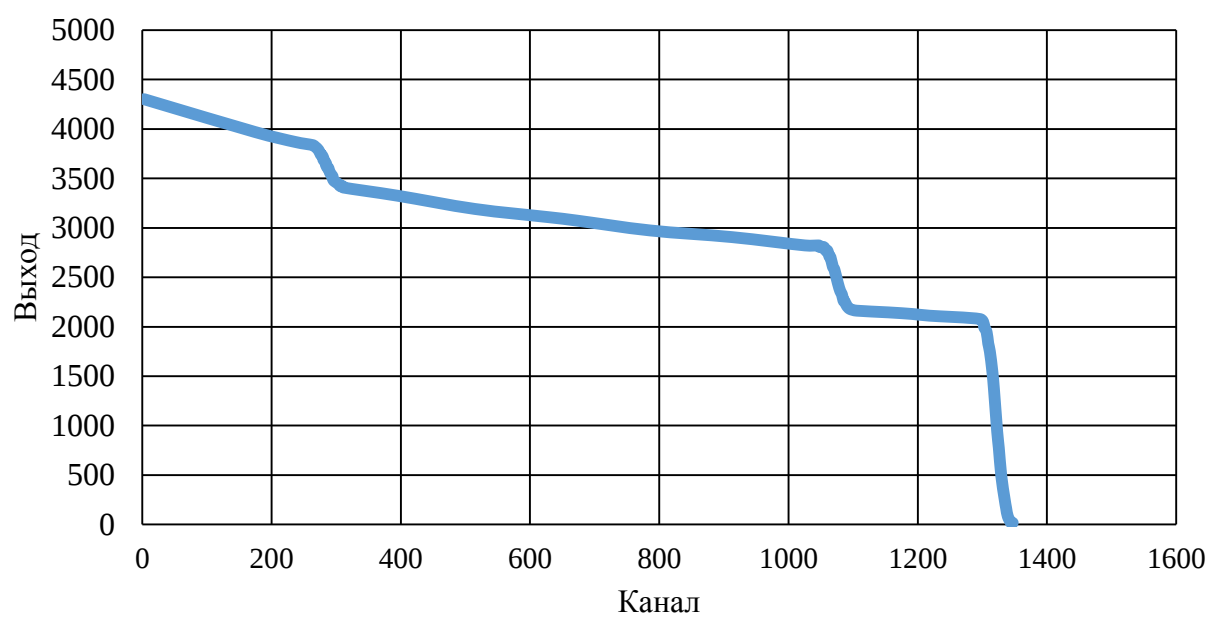


Рисунок 11 – Модельный спектр для фосфат-кальциевого массива.

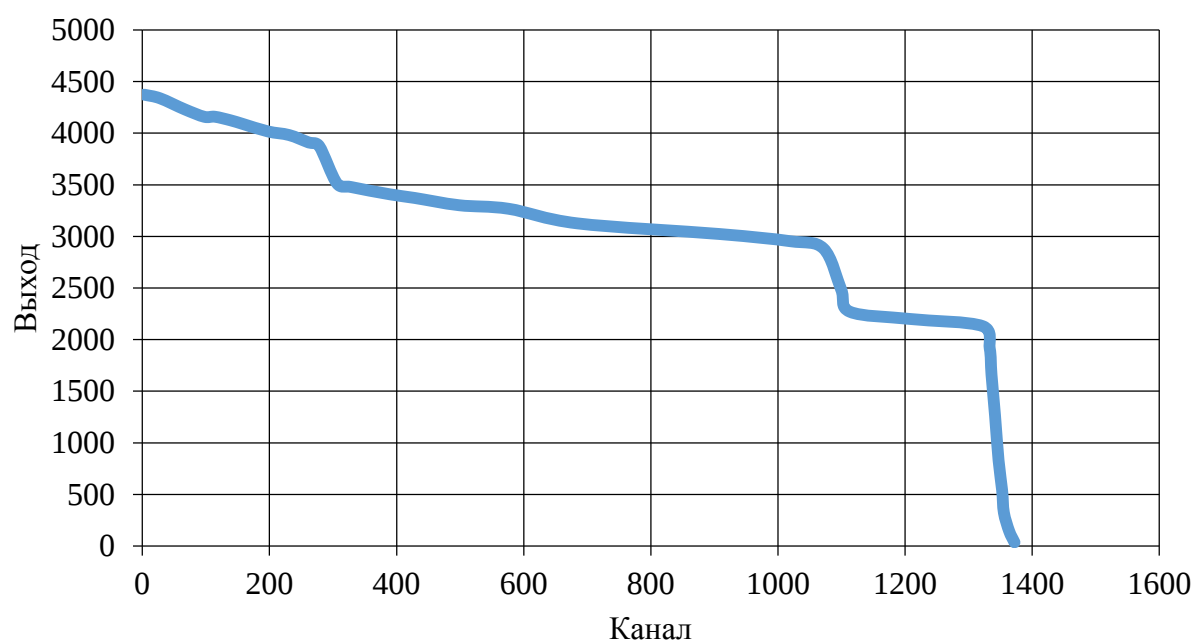


Рисунок 12 – Модельный спектр для фосфат-кальциевого напыления на железе.

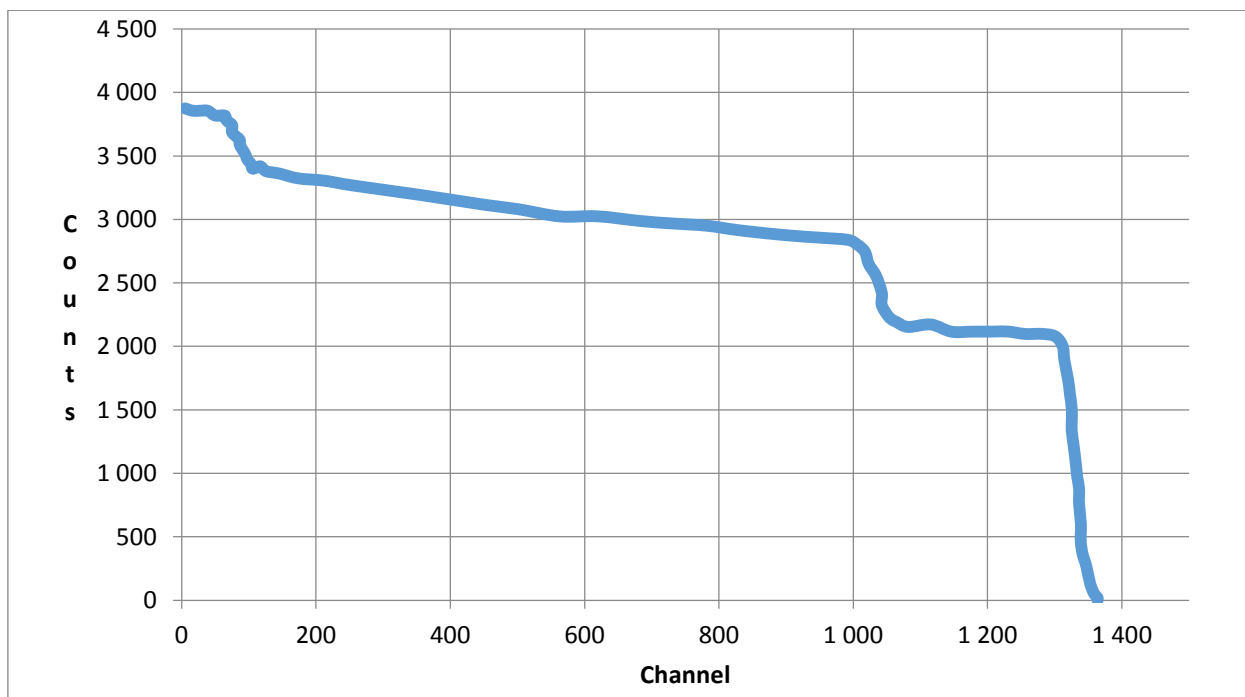


Рисунок 13 – Модельный спектр для фосфат-кальциевого напыления на стали.

3.1. КАЛИБРОВКА СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО ТРАКТА

Перед началом эксперимента проводилась калибровка спектрометрического тракта, определялась цена канала спектрометра в энергетических единицах и энергетическое разрешение ППД.

На рисунке 14 представлена блок-схема спектрометрического тракта.

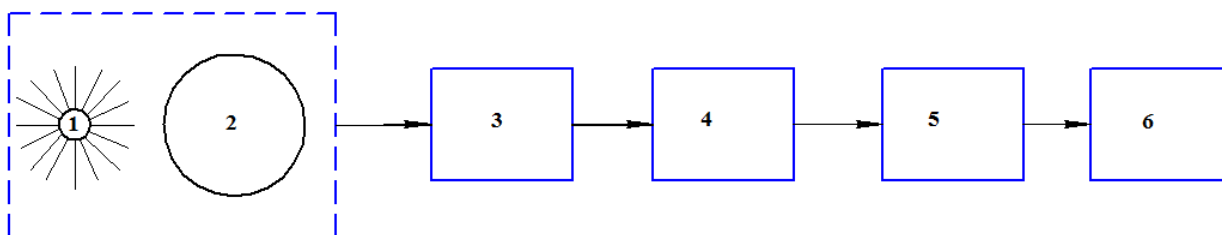


Рисунок 14 – Блок-схема спектрометрического тракта (штриховкой отмечена вакуумная камера)

где 1 – спектрометрический источник α -излучения, 2 – ППД, 3 – предварительный усилитель (предусилитель – для преобразования величины заряда в пропорциональную амплитуду напряжения), 4 – усилитель (для

формирования сигналов по длительности и подавления шумов), 5 – амплитудно-цифровой преобразователь, 6 – компьютер.

В камере дистанционно без нарушения вакуума к основному детектору подводился спектрометрический альфа-источник радий-226, имеющий 4 спектрометрические линии с энергиями: 4747кэВ, 5268 кэВ, 5763 кэВ, 7425 кэВ. На рисунке 15 представлен энергетический спектр радия-226.

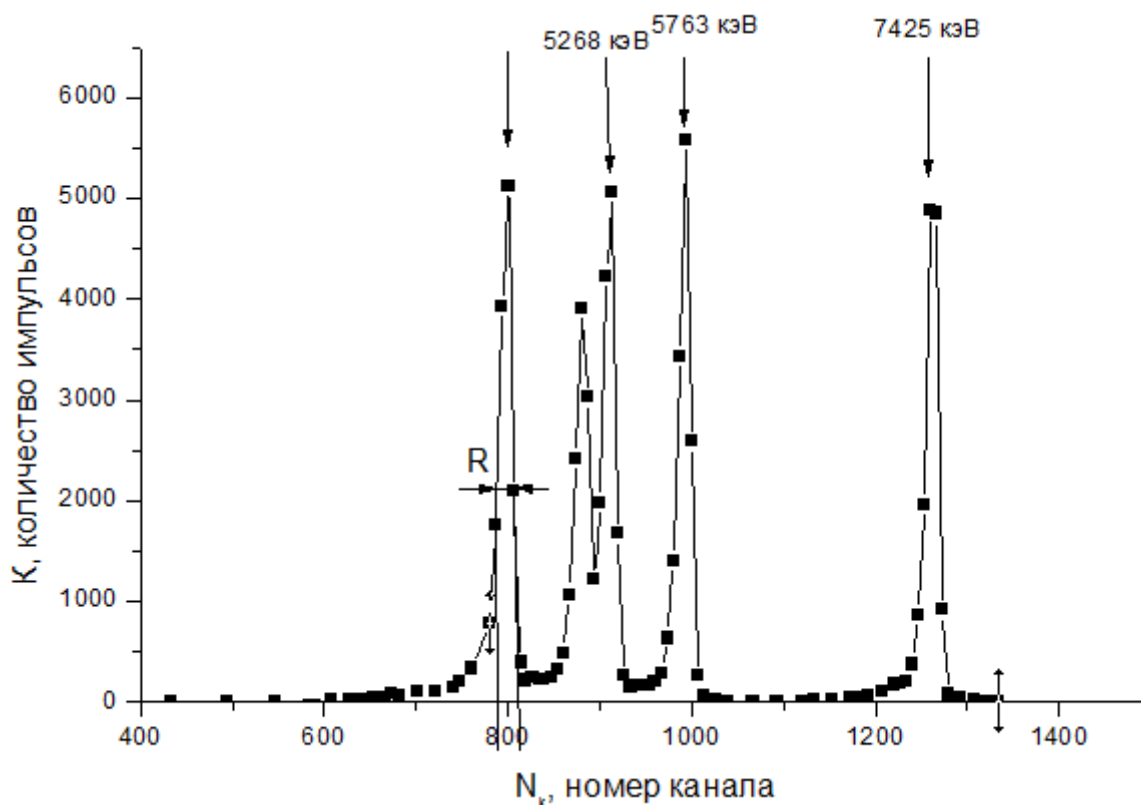


Рисунок 15 – Энергетический спектр ^{226}Ra .

Зная энергии пиков и количество каналов между ними, мы определили цену канала в энергетических единицах 4 кэВ/канал.

Рассчитали пробег альфа-частиц с помощью программы SRIM.

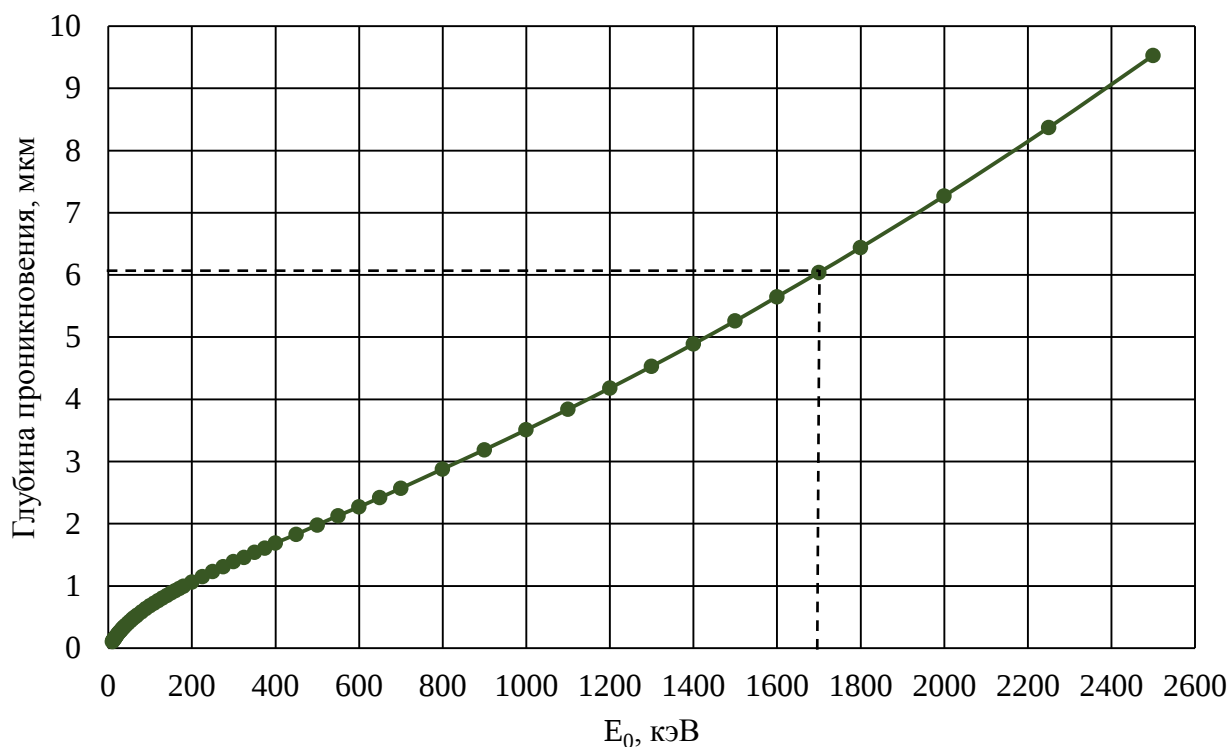


Рисунок 16 – Зависимость длины свободного пробега альфа частицы от ее энергии

Для того чтобы пробег альфа частиц полностью уложился в чувствительной зоне детектора необходимо рассчитать пробег альфа частиц в кремнии при минимальной и максимальной энергиях. При анализе спектра получили, что при энергии $E=1,7$ МэВ глубина проникновения альфа-частиц в кремнии 6,04 мкм. следовательно необходимо подобрать такое смещение детектора чтобы чувствительная зона, в которой будет происходить регистрация частиц была больше глубины проникновения.

3.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ И ВЫБОР ЧУВСТВИТЕЛЬНОЙ ЗОНЫ ДЕТЕКТОРА

В эксперименте применялся Au/Si поверхностно-барьерный детектор, разработанный в лаборатории 16 ФТИ ТПУ. Площадь рабочей зоны составлял 1 см^2 . Подбиралось напряжение смещения детектора для

улучшения разрешения детектора (за счет уменьшения обратных токов ($I = I_{\text{диф}} + I_{\text{ген}} + I_{\text{ут}}$), а также увеличения чувствительной зоны детектора.

В чувствительной зоне детектора должен уложиться полностью пробег альфа-частиц, рассеянных от мишени и зарегистрированных детектором. Зная удельное сопротивление кремния $\rho - 1000 \text{ Ом/см}$, можно определить толщину чувствительной зоны детектора по формуле:

$$w \cong 5,3 * 10^{-5} \sqrt{\rho U_{\text{д}}} \quad (3)$$

где ρ – удельное сопротивление кремния, Ом /см; $U_{\text{д}}$ – напряжение смещения на детекторе, В, $5,3*10^{-5}$ – коэффициент для кремния п-типа.

На рисунке 17 представлена зависимость толщины чувствительной зоны от напряжения смещения, приложенного к детектору.

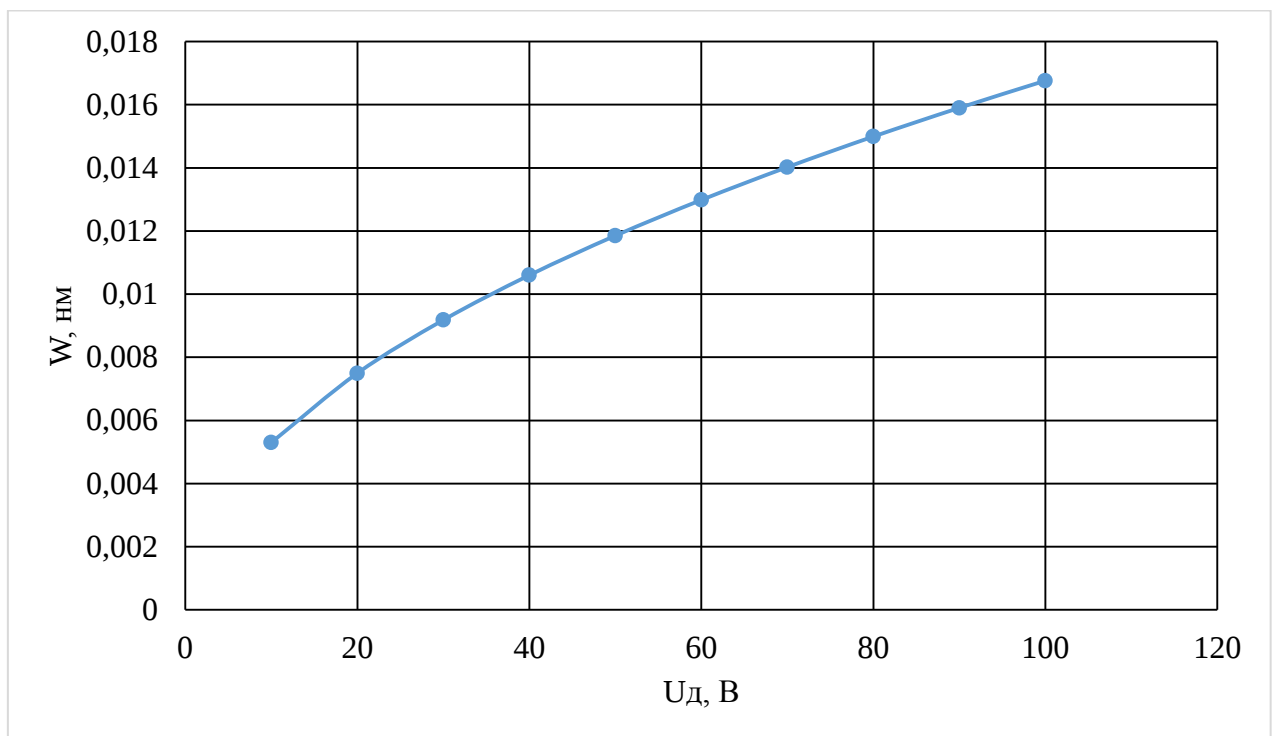


Рисунок 17 – Зависимость толщины чувствительной зоны детектора от напряжения смещения детектора.

Исходя из графика мы выбрали напряжение смещения детектора 60 В. В этом случае чувствительная зона 12 мкм, что вполне достаточно чтобы пробег альфа-частиц полностью уложился в зоне.

3.3. УТОЧНЕНИЕ НАЧАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ ПУЧКА И РАСЧЕТ АППАРАТУРНОЙ ОТСЕЧКИ

Следующий этап – уточнение начальной энергии пучка, а также расчет аппаратной отсечки.

Для этих целей были получены спектры от Si и Au. На рисунках 18 и 19 представлены спектры с указанием номера канала и соответствующего кинематического коэффициента.

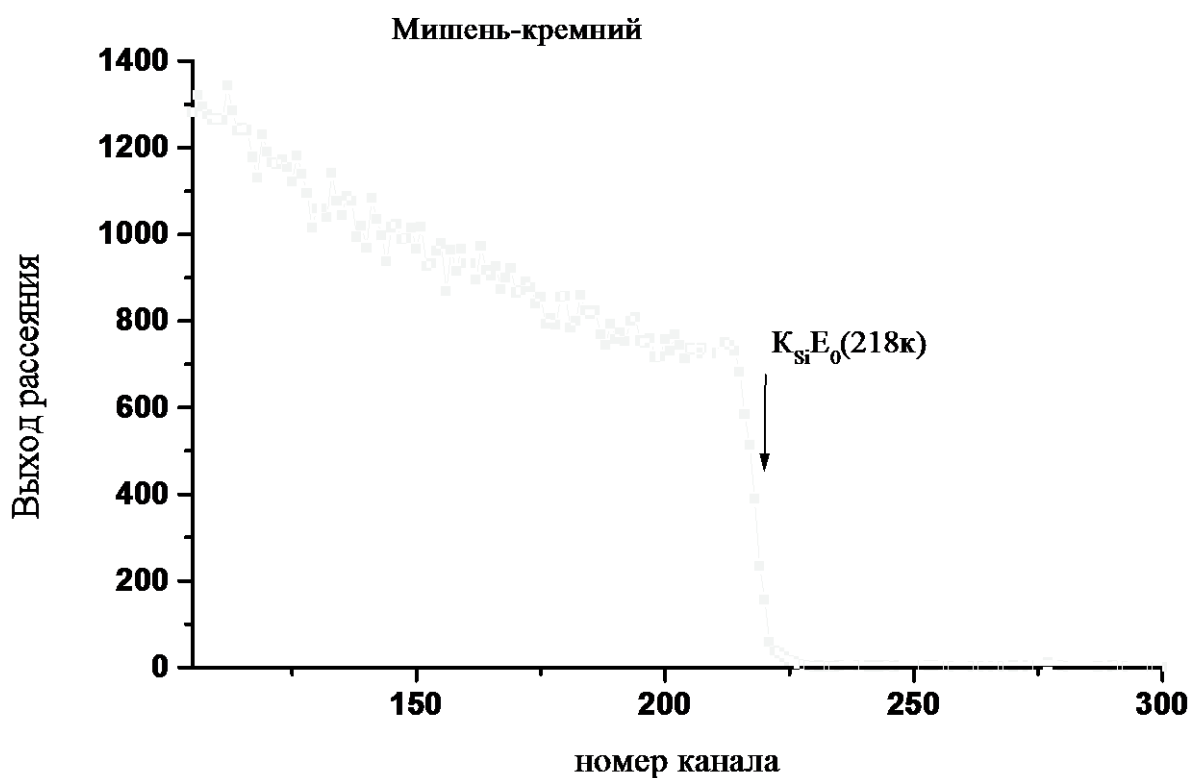


Рисунок 18 – Спектр рассеяния на кремнии (Si).

Зная энергию на канал, номер канала и соответствующий ему кинематический коэффициент, мы можем определить начальную энергию ускорителя по формуле (3.1.)

$$E_p = E_0 \cdot K \quad (3.1)$$

где E_p – энергия регистрации, E_0 – энергия налетающих частиц, K – кинематический коэффициент. E_p определяем из соотношения (3.2)

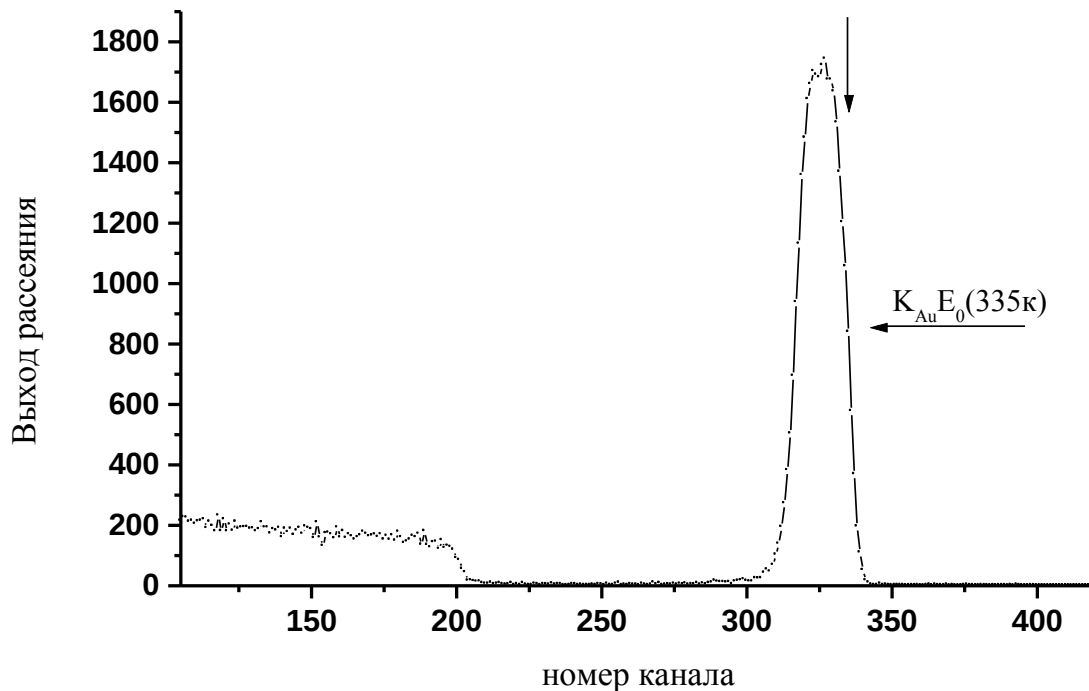


Рисунок 19 – Спектр рассеяния на золоте (Au).

$$E_p = E_1 + \Delta E_1 \quad (3.2)$$

где E_1 – энергия регистрации без учета отсечки, ΔE_1 энергия отсечки. Отсечка вычисляется по формуле (3.3.)

$$\Delta n_m = (n_1 \cdot K_2 - n_2 \cdot K_1) / (K_2 - K_1) \quad (3.3)$$

где n_1 , n_2 – соответственно номера каналов на полу высоте интенсивности Si и Au. С учетом этой поправки энергия регистрации будет определяться соотношением (3.4)

$$E_p = (n_1 \pm \Delta n_M) \cdot \delta E \quad (3.4)$$

где δE кол – во энергии на канал кэВ/канал, знак плюс или минус зависит от АЦП и усилителя. Из рисунков 18 и 19 мы определили номера каналов. Соответствующие кинематические коэффициенты K_{Si} и K_{Au} равны 0,5657 и 0,9225.

По формуле (3.3) определяем $\Delta n_M = 32,62079$. Тогда энергии регистрации E_p кремния и золота соответственно равны 1012,5 и 1485,19 кэВ.

Определили начальную энергию частиц по формуле (3.1) $E_0 = 1,72$ МэВ. Таким образом, мы определили начальную энергию пучка.

Определенное значение отсечки, уточненное значение энергии налетающих ионов далее внесли в данные программы обработки энергетических спектров.

3.4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Проводилось облучение экспериментальных образцов в камере обратного рассеяния, вакуум в камере $6,66 \cdot 10^{-4}$ Па. Рассеянные от исследуемого образца альфа-частицы регистрировались ППД. Сигнал с детектора поступал на предварительный усилитель, причем амплитуда сигнала не превышала 5 В. Далее сигнал усиливался усилителем и поступал в АЦП, а затем в компьютер. В результате были получены профили концентрации (рисунки 20, 21) и энергетические спектры (рисунки 22, 23, 24) для образцов: массивного, эталона, стандарта.

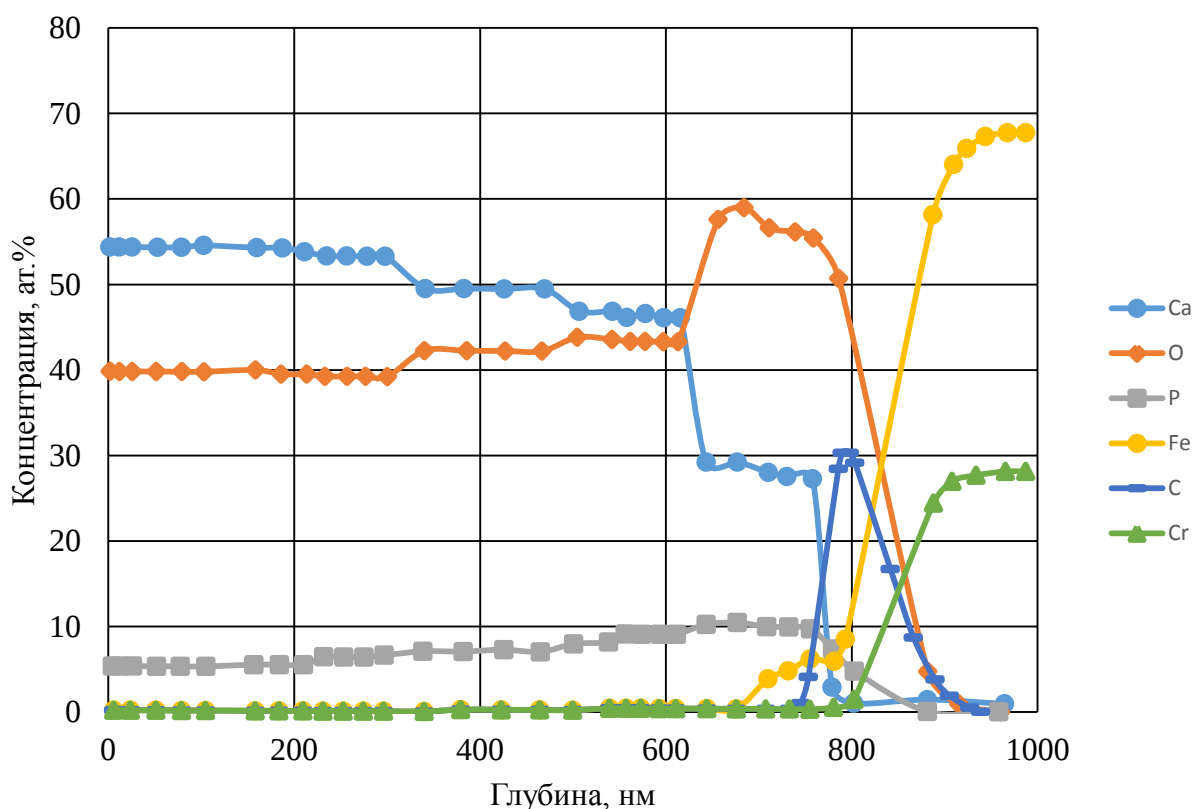


Рисунок 20 – Профили концентрации атомов в образце $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2/\text{нержав.сталь}$.

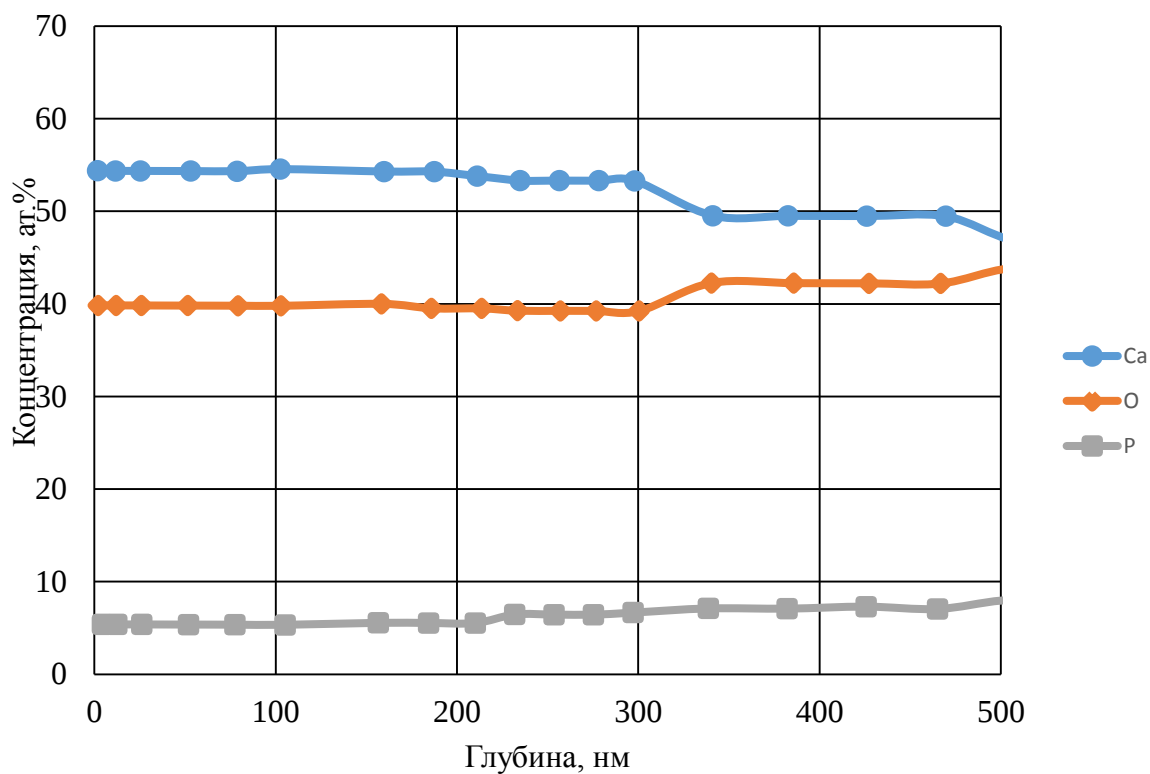


Рисунок 21 – Профили концентрации атомов в массивном образце $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

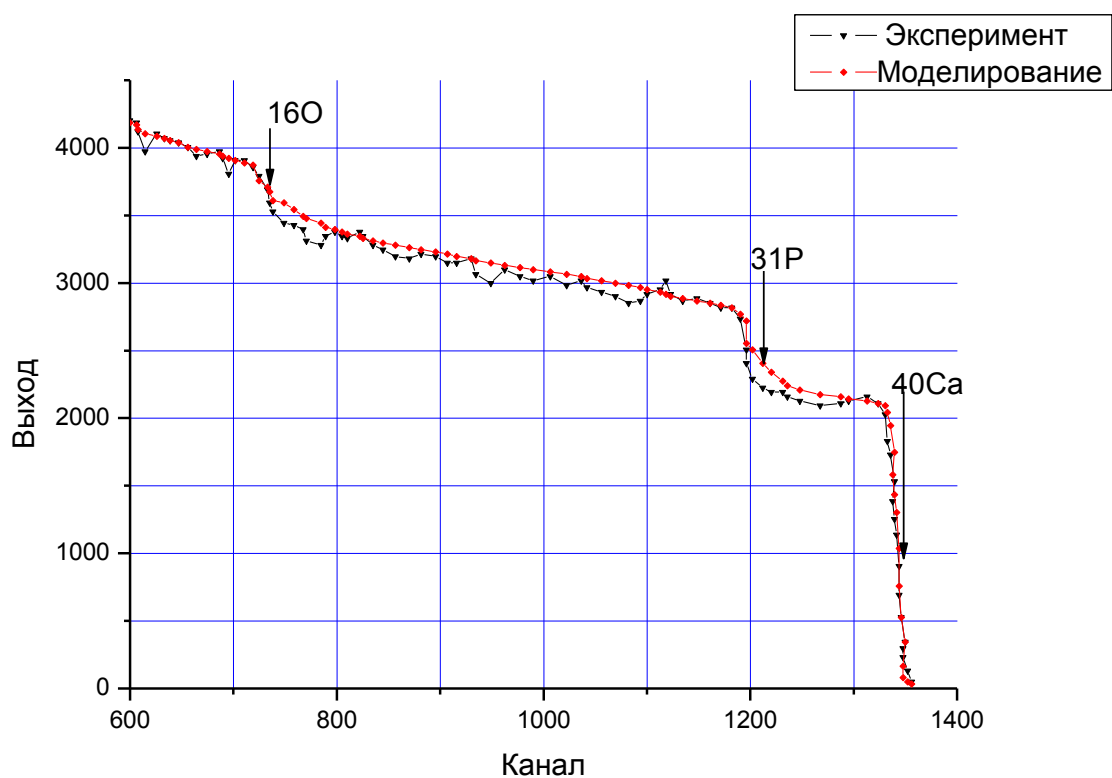


Рисунок 22 – Энергетические спектры массивного образца $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, полученные в результате моделирования и эксперимента.

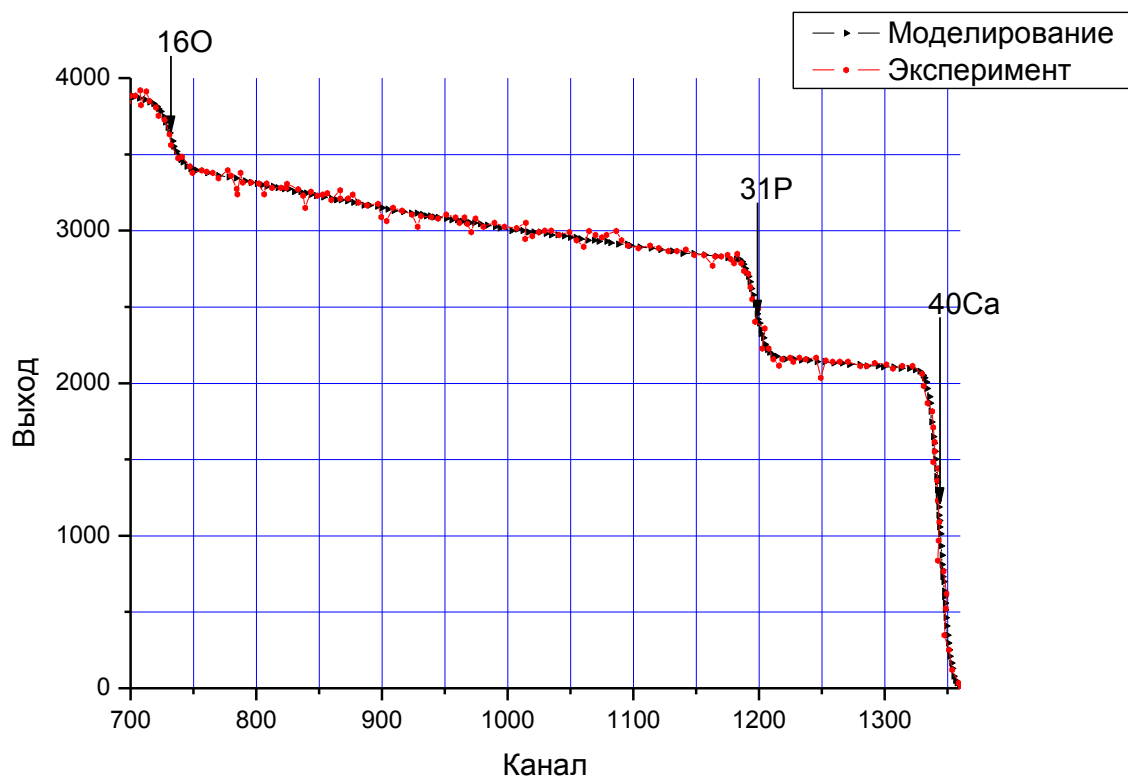


Рисунок 23 – Энергетические спектры образца $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2/\text{Fe}$, полученные в результате моделирования и эксперимента.

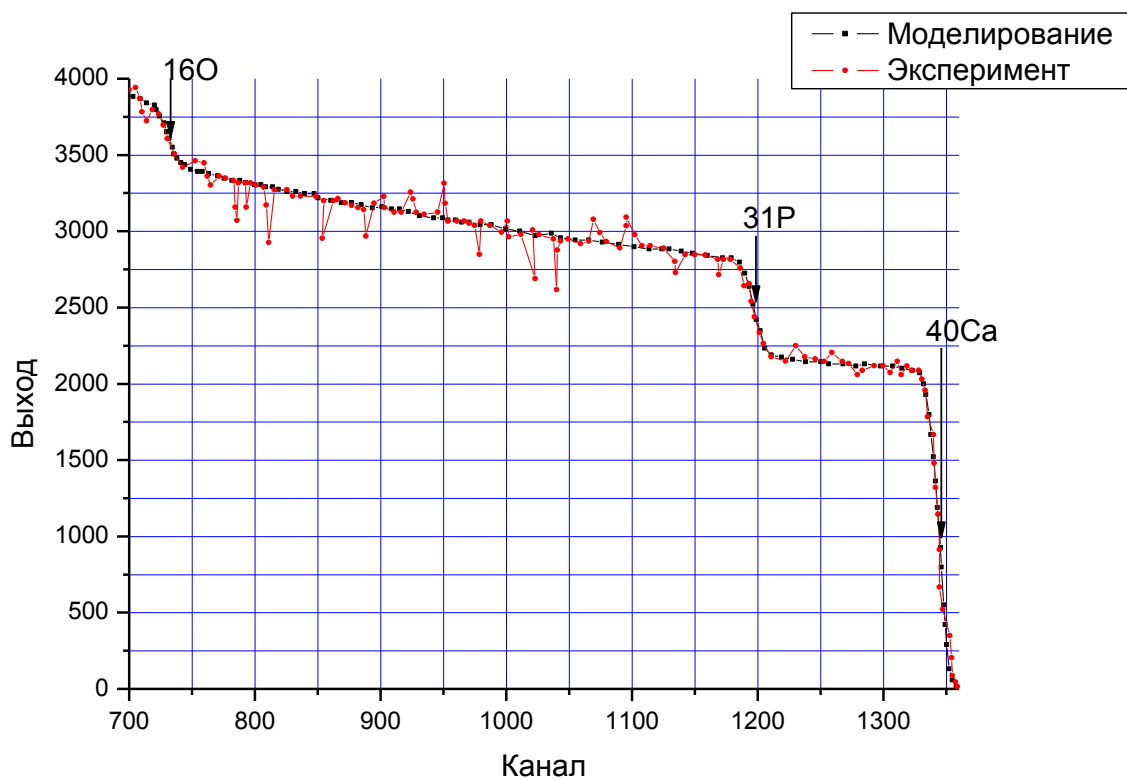


Рисунок 24 – Энергетические спектры образца $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2/\text{нерж.сталь}$, полученные в результате моделирования и эксперимента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При помощи метода Резерфордовского обратного рассеяния ионов $^4\text{He}_2$ исследовались взаимодействия технологических режимов со структурой пленок гидроксиапатита с подложкой из железа и стали.

Были исследованы образцы: массив $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, образец из нержавеющей стали с покрытием $\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_y$ и образец из железа с покрытием $\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_y$.

Стехиометрический состав пленок извлекался из энергетических спектров обратного рассеяния путем сравнения с модельными спектрами методом подгонки. Была достигнута хорошая степень подгонки теоретического спектра к экспериментальным с $\chi^2=1$. Выявлена взаимодиффузия пленки и подложки на границе раздела.

Слой взаимодействия между пленкой и подложкой составил приблизительно 100 нм, следовательно, сцепление пленки и подложки хорошее, что очень важно при изготовлении эндопротезов.

В дальнейшем планируется на базе лаборатории 16 ФТИ ТПУ исследовать методом РОР дальнейшие разработки нанесения фосфат-кальциевого покрытия для эндопротезов.