

In cadrul etapei din 2012 in IFIN-HH s-a proiectat, construit si testat la vid si in fascicool o camera de reactie dedicata caracterizarilor de materiale prin utilizarea, separat sau simultan a mai multor tehnici IBA: RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry), NRBS (Non-Rutherford Backscattering Spectrometry), ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) utilizind atat fascicole de  $^4\text{He}$  cat si fascicole de ioni grei (HI-ERDA), PIXE (Particle Induced X-ray Emission) si PIGE (Particle Induced Gamma Emission). In Fig. 1 se prezinta proiectul corpului camerei. In Fig. 2 se prezinta o vedere de ansamblu a camerei. Materialul din care s-a executat camera de reactie a constat dintr-un bloc de duraluminiu obtinut prin forjare si apoi controlat sonic pentru a nu contine pori sau fisuri. Din acest bloc s-a executat atat camera de reactie de forma cilindrica cat si cele doua capace superior si inferior. Diametrul exterior al camerei este de 294 mm iar diametrul interior este de 242 mm. Prin capacul superior patrunde in camera un ax cilindric care serveste la fixarea unui brat pentru un detector de Si pentru particule incarcate. Prin interiorul axului cilindric este fixat axul port-tinta. Ambele axe sunt etansate la vid. Tot pe capacul superior s-a montat un cerc gradat, astfel ca unghiul fata de fascicool atat al detectorului cat si al tinteii se pot modifica controlat fara a afecta vidul din camera. In corpul camerei s-au prevazut sase ferestre. Ferestrele de la  $0^\circ$  si  $180^\circ$  servesc pentru intrarea si eventual iesirea fascicolului. Fereastra de la  $160^\circ$  serveste montarii unui al doilea detector fix de Si pentru particule incarcate. Fereastra de la  $45^\circ$  serveste la montarea unui telescop  $\Delta E-E$  sau a unui telescop Time-of-Flight-E. In fine, ferestrele de la  $90^\circ$  si  $270^\circ$  servesc pentru montarea a doua flanse in forma de pahar, prevazute cu ferestre de Be. Aceste flanse servesc la montarea de detectori pentru raze X sau gama aproape de tinta.

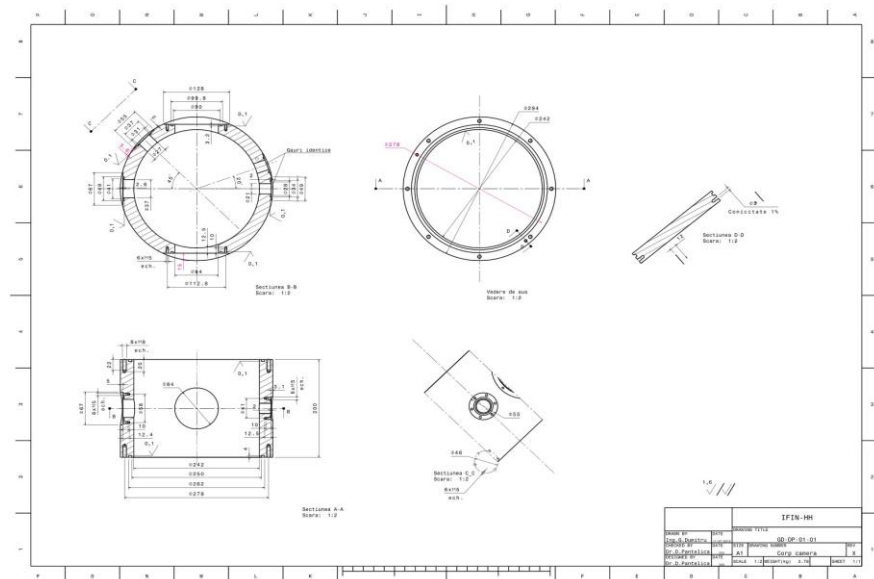


Fig. 1: Proiect corp camera de reactie

Vidarea camerei de reactie este asigurata de doua agregate constand fiecare dintr-o pompa turbomoleculara si o pompa de vid preliminar capabile sa asigure un vid inaintat ( $10^{-7}$  Torr) si curat in camera de reactie. Camera de reactie a fost plasata pe un suport care face posibila alinierea precisa a camerei in fascicol si a fost montata la extensia tubulara nr. 2 a acceleratorului Tandem de 9 MV din IFIN-HH.

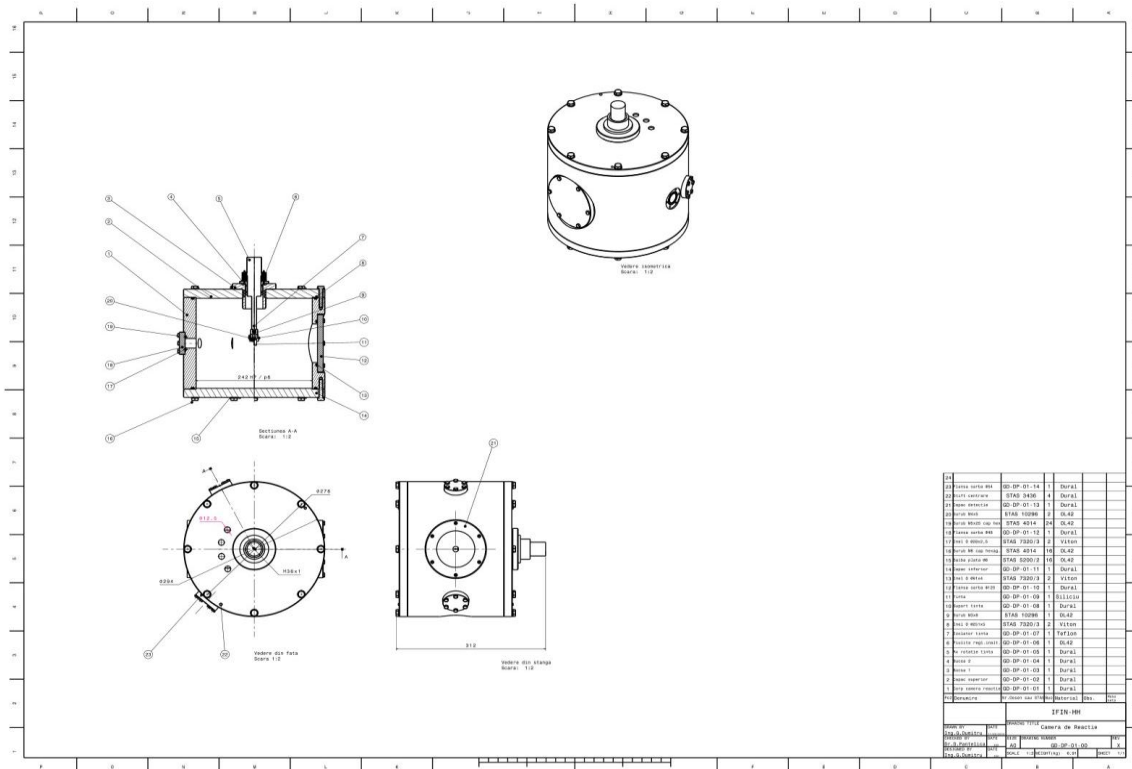


Fig. 2: Vedere ansamblu camera de reactie

Un obiectiv important consta in posibilitatea de a raci tinta in timpul masuratorii. Hidrogenul fiind cel mai usor atom si in general difuzand foarte rapid in materiale, influenta fascicolului asupra distributiei hidrogenului va fi importanta, in special atunci cind se utilizeaza fascicole de ioni grei la energii mari.

Difuzia hidrogenului va fi limitata daca probele continand hidrogen sunt mentinute la temperaturi joase in timpul masuratorilor. Astfel chiar daca initial ionii incidenti pe proba

provoaca difuzia locala a hidrogenului sau a altor elemente usoare atomii difuzati sunt rapid inghetati. Avind in vedere cele de mai sus s-a proiectat si construit un dispozitiv de racire a probelor la temperatura azotului lichid. Dispozitivul al carui proiect este prezentat in Fig. 3 consta intr-un vas Dewar prevazut cu un deget de racire din Cu la capatul caruia se monteaza tinta. Dupa montare si alinere camera a fost testata la vid si in fascicol. Pentru testare s-a folosit o proba etalon de  $H_xC_y/Si$ .

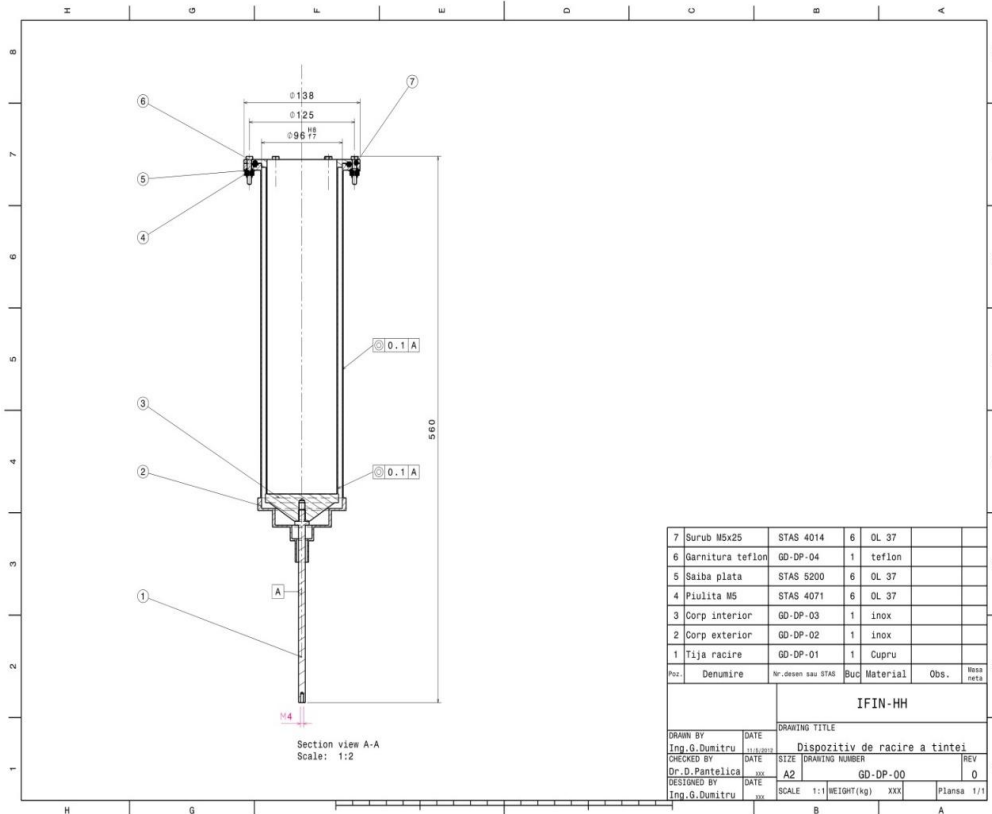


Fig. 3: Dispozitiv de racire a tinte

In cadrul aceleiasi etape, partenerul INFLPR (P1) a realizat probe preliminare (test) de materiale de interes in aplicatii nucleare (filme subtiri de W si de mixturi W/C) continand deuteriu si/sau hidrogen. Filmele test au fost realizate prin metoda de depunere secventiala, destinata depunerii de straturi nanocompozite sau multistraturi de C/W prin tehnici de depunere asistate de plasma, dezvoltata recent in cadrul INFLPR. Aceasta consta in expunerea ciclica a substratului la doua surse de plasma independente, care lucreaza alternativ. Sistemul de depunere este aratat schematic in Fig. 4, o poza a acestuia fiind prezentata in Fig. 5. Componenta metalica a filmului este depusa folosind o sursa de tip magnetron (functionand in Ar), pe cand cea carbonica prin intermediul unei surse PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), care functioneaza in amestec de Ar si  $C_2H_2$ . Substratul este transportat intre cele doua surse de plasma folosind un motor pas cu pas. Intregul proces de depunere este controlat de un computer. Noutatea metodei de depunere consta in faptul ca parametri filmului depus (compozitie, structura) sunt ajustati de parametri temporali ai procesului (duratele de expunere a substratului la fiecare din cele doua surse de plasma, durata transportului acestuia intre sursele de plasma,

numarul de expuneri ale substratului la sursele de plasma), in timp ce parametri de generare ai plasmei sunt pastrati constanti. Detalii suplimentare despre metoda de depunere secventiala se gasesc in [1] si [2].

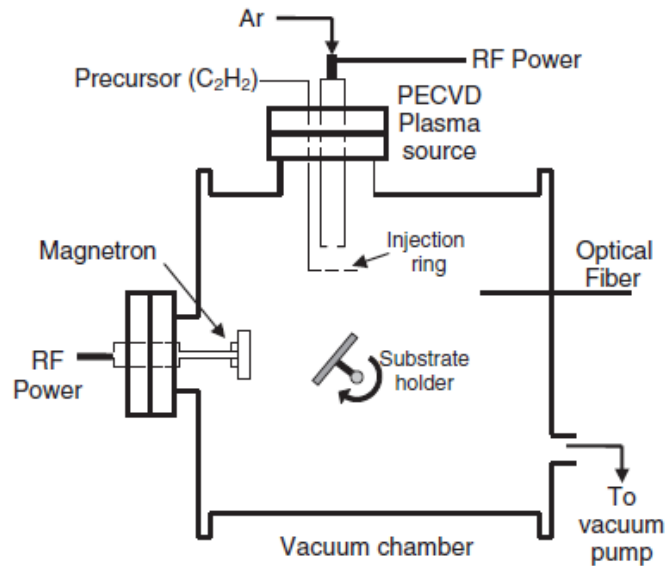


Fig. 4. Reprezentarea schematica a instalatiei de depunere secventiala.

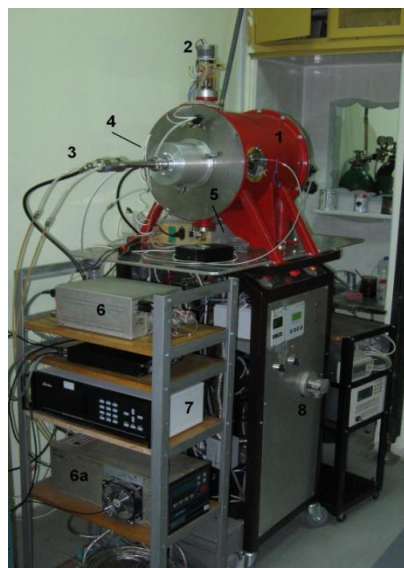


Fig. 5: Imaginea instalatiei de depunere secventiala: 1 – incinta de vid; 2- motor pas cu pas pentru deplasarea substratului; 3- Sursa de plasma tip magnetron; 4- sursa de plasma tip PECVD (nu e vizibila); 5- cutie de control a procesului (interfata cu calculatorul); 6 si 6a – unitate de adaptare a impedantei si generator RF de putere; 7- unitate de reglare a debitului gazelor de proces; 8 – robinet vid (catre pompa turbo moleculara).

Analiza morfologica a probelor s-a realizat de catre partenerul P2 in INCDFM prin microscopie electronica de baleiaj (SEM- Scanning Electron Microscopy) utilizand un microscop EVO 50 Zeiss dotat cu tun electronic de hexaborura de lantan (LaB<sub>6</sub>) care produce un fascicul de electroni cu energii de pana la 30 keV, prezentat in Fig. 6.



Fig. 6: Microscopul electronic de baleiaj Zeiss Evo 50 XVP

Detalii tehnice:

- catod LaB<sub>6</sub> care permite o rezolutie de 2 nm,
- mod dual de operare in vid la presiune inalta si joasa,
- accesoriu EDX, pana la Bohr, rezolutie de 133 eV for Mn K $\alpha$ , moduri de lucru: *spot, line profiles, 2D mapping*,
- accesoriu de catodoluminescenta, 200 – 1300 nm.

*Pentru analiza structurala a materialelor policristaline si amorfe:*

- cu radiatie Cu-K $\alpha$ , lungimea de unda  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ,
- goniometru theta-theta vertical, cel mai mic pas  $(2\theta) = 0.0002^\circ$ ,
- transportator de proba orizontal,
- detector 1-dimensional tip LynxEye.

Probele asa cum au fost preparate au fost fixate pe suporti de Al cu dublu adeziv de C iar scanarea acestora s-a facut cu fasciculul de electroni la o tensiune de accelerare de 20 keV si diametru diferit in functie de marire sau de detectorul utilizat. Pentru o mai buna comparatie, imaginile SEM au fost achizitionate la aceleasi mariri pentru probe diferite. Din imaginile SEM realizate pe probe se observa ca la scanarea probelor cu fascicolul de electroni acestea se incarca, cea mai probabila cauza fiind conductibilitatea slaba a acestora.

Probele au fost caracterizate si din punct de vedere al compozitiei elementale prin analiza EDX (Energy Dispersive X-ray) folosind un accesoriu Quantax Bruker 200 cu detector de raze X racit Peltier, instalat pe microscopul electronic de baleiaj EVO 50 Zeiss. Studiul a fost realizat achizitionand datele in mai multe moduri: spectru, mapping, profil. Prin aceasta tehnica, volumul din care sunt colectate informatiile chimice (volumul de generate a razelor X) este de 0.3 - 3 micrometri cubi. Dezavantajul acestei tehnici este acela ca nu pot fi detectate elementele usoare (hidrogen, deuteriu). Pentru a obtine un semnal bun in acest caz s-a folosit un diametru mare al fascicolului de electroni pentru scanarea probelor. Aceasta analiza a fost realizata pentru toate probele la aceeasi marire, scanand aceeasi suprafata, acelasi diametru si aceeasi tensiune de accelerare a fasciculului de electroni.

Pentru caracterizarea probelor din punct de vedere structural s-au efectuat analize de difractie de raze X (RDX) cu un difractometru tip D8 ADVANCE (BRUKER-AXS Germany), Fig. 7. Cu radiatia Cu-Ka (lungimea de unda  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). Difractogramele au fost colectate de la  $10^\circ$  la  $65^\circ$ .



Fig. 7: Difractometru de raze X, tip D8 ADVANCE (BRUKER-AXS Germany, 2007)

### **Rezultate experimentale:**

Imaginile SEM realizate pe filmele de W (vezi Tabelul 1) arata o crestere uniforma pe suprafete mari cu o morfologie de plachete. Dimensiunile nanoplaketelor la proba WD0 sunt mai mari (~200 nm) decat ale celor din proba WD1 (~100 nm). Din imaginile SEM realizate in sectiune pe aceste probe rezulta o grosime de 1.065  $\mu\text{m}$  a filmului WD0 si 371 nm pentru filmul

de W la proba WD1. De asemenea se observa ca filmele prezinta o crestere columnara in ambele cazuri.

Name	Durata depunere	SEM pe suprafata	SEM pe sectiune transversala	Grosime ( $\mu\text{m}$ )
WD□	2h			1
WD□	1h			0.37

Tab. 1: imaginile SEM pe suprafata si in sectiune transversala ale probelor de W deuterat.

Analiza EDX (Energy Dispersive X-Ray Analysis) realizata pe filmele WD0 si WD1 (Fig. 8(a) si (b)) arata prezenta wolframului dar si faptul ca nu apar impuritati in materialul depus.

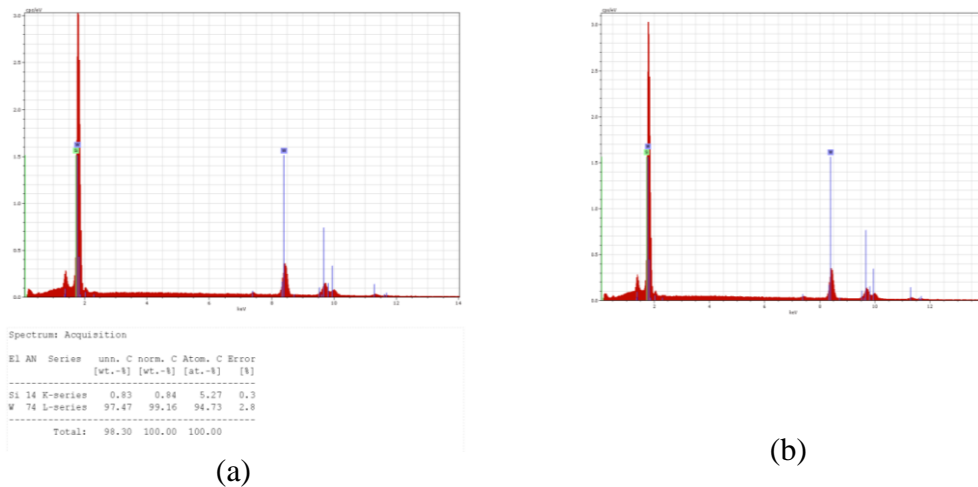
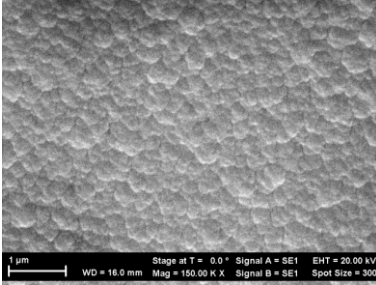
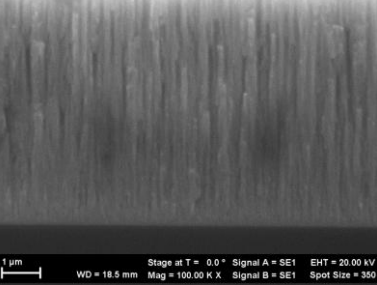
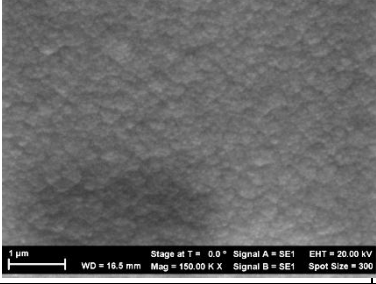
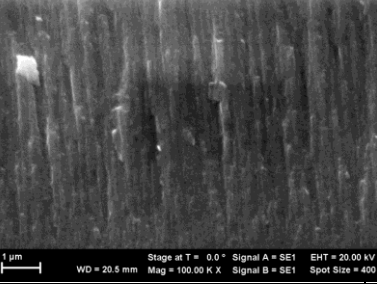
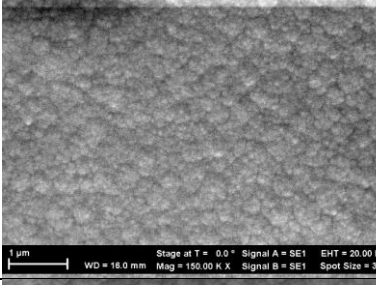
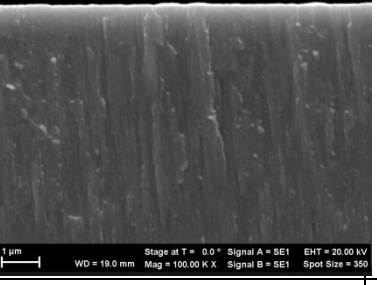
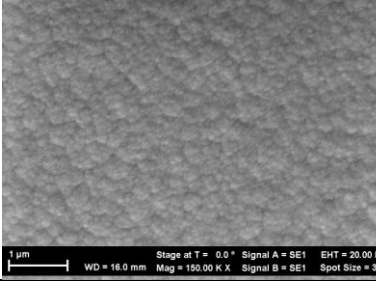
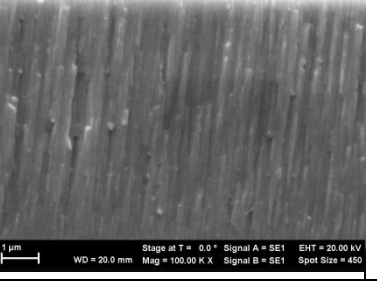


Fig. 8. Analiza EDX pentru probele: (a) WD0 si (b) WD1.

Rezultatele investigatiilor SEM si EDX efectuate pe straturile mixte de W si C sunt prezentate sintetic in Tabelul 2. Imaginile SEM arata o morfologie a suprafetei filmelor mixte

diferita fata de cea a filmelor de W, de cristalite cu dimensiuni sub 100 nm, si un efect de nivelare a suprafetei. Grosimile acestor filme s-au determinat prin SEM realizat pe sectiunea transversala, acestea fiind cuprinse intre 6-7.5  $\mu\text{m}$ . Din imaginile SEM pe sectiune transversala se observa ca filmele prezinta o crestere columnara pentru toate cele patru probe investigate.

Proba	( $t_w$ , $t_c$ ) s.	SEM pe suprafata	SEM pe sectiune transversala	Continut	Grosime ( $\mu\text{m}$ )
<i>WaCH_D2_03</i>	(4,9)			20% W 80% C	6.368
<i>WaCH_D2_01</i>	(7,6)			26% W 74% C	7.522
<i>WaCH_D2_04</i>	(8,5)			27,5% W 72,5% C	7.131
<i>WaCH_D2_05</i>	(10,3)			32% W 68% C	6.887

Tab. 2: Rezultatele investigatiilor SEM si EDX efectuate pe straturile mixte de W si C.

Masuratorile de analiza chimica elementala efectuate pe filmele mixte tip W/a:C:H:D evidentiaza prezenta carbonului si wolframului si faptul ca nu apar impuritati in materialul depus. Toate probele de materiale mixte au fost investigate prin EDX in urmatoarele moduri: spectru; mapping pe suprafata respectiv in sectiune transversala si profil pe sectiune transversala. Fig. 9 prezinta rezultatele acestor investigatii pentru proba *WaCH\_D2\_03* ( $t_w=4\text{s}$ ,  $t_c=9\text{s}$ );



rezultatele investigatiilor pentru celelalte probe test fiind similare din punct de vedere al aspectului grafic, acestea nu mai sunt prezentate. Rezultatul investigatiilor EDX sunt mentionate in Tabelul 2 (coloana *Continut*); se remarca cresterea continutului de W odata cu cresterea timpului de expunere la sursa magnetron.

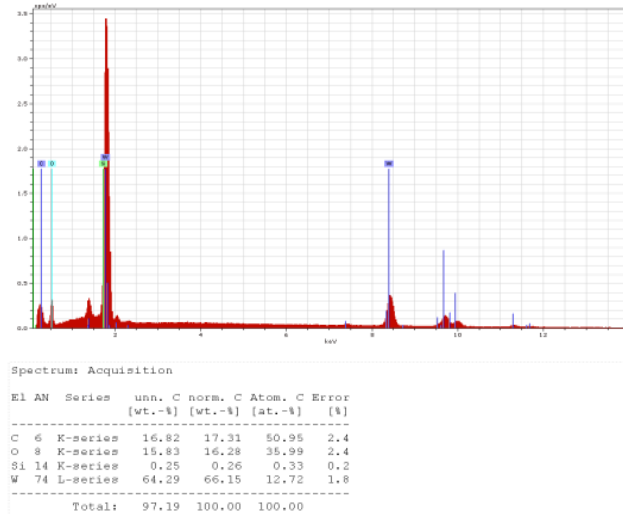


Fig. 9a: Analiza elementala pentru proba WaCH\_D2\_03. Achizitie in modul spectru.

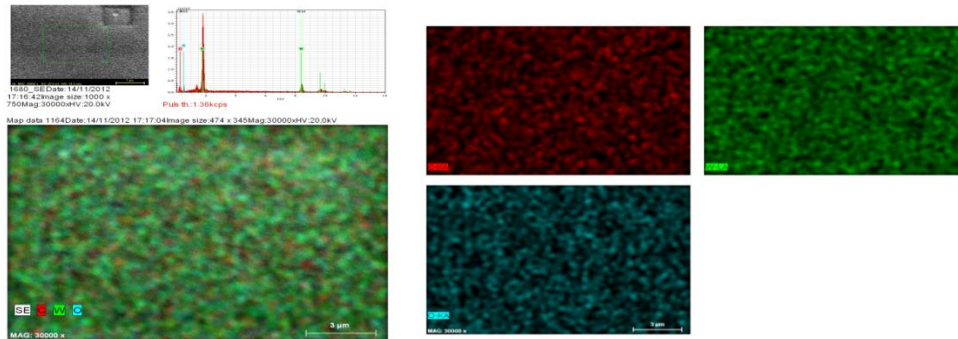


Fig. 9b: Analiza elementala pentru proba WaCH\_D2\_03. Achizitie in: modul mapping pe suprafata.

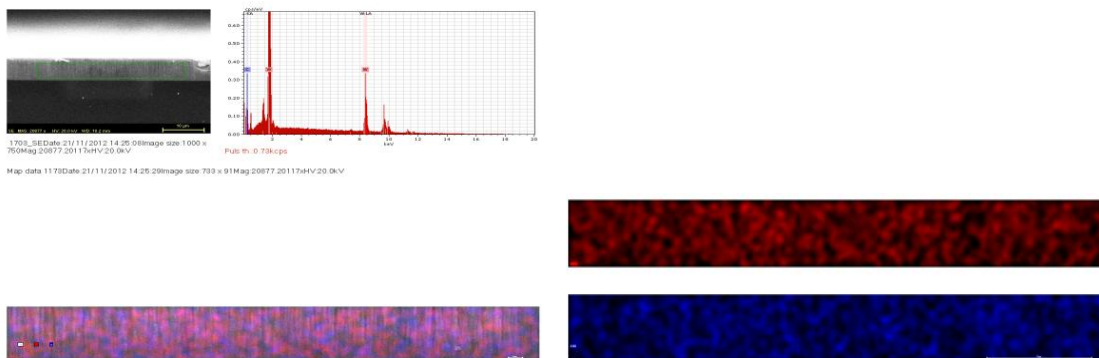
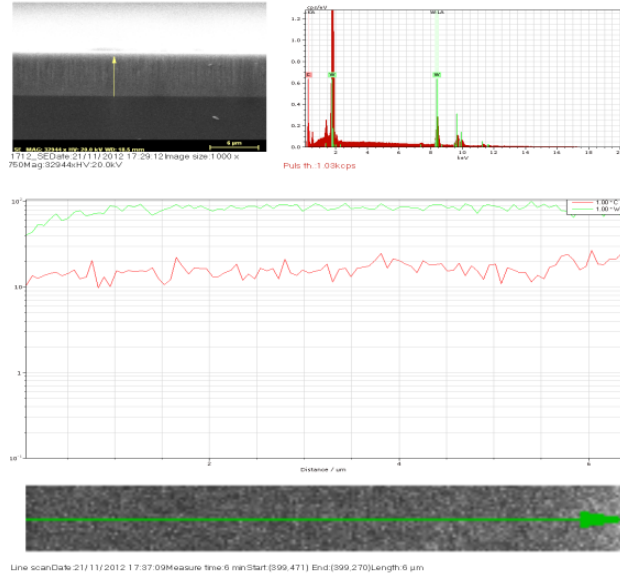


Fig. 9c: Analiza elementala pentru proba WaCH\_D2\_03. Achizitie in modul mapping in sectiune transversala.



(d)  
 Fig. 9d: Analiza elementală pentru proba WaCH\_D2\_03.  
 Achiziție în modul profil pe secțiune transversală.

Pentru toate cele patru probe de materiale mixte de W și C, se observă din analizele EDX realizate în modul *mapping* și modul *profil*, o distribuție uniformă a elementelor atât pe suprafața cât și în secțiunea transversală a filmelor.

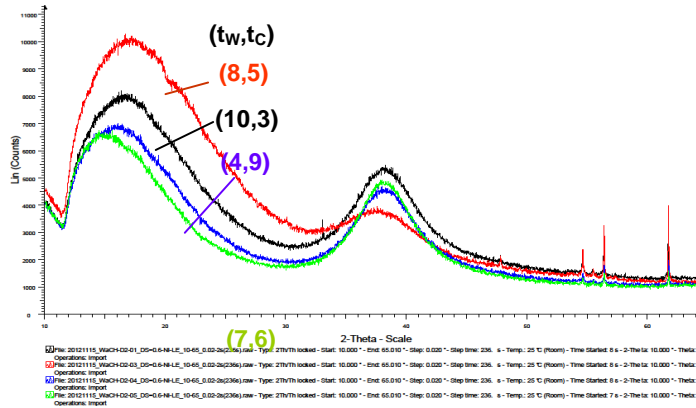


Fig. 10: Difractograme XRD ale probelor de material mixt: ---- WaCH\_D2\_05; ---- WaCH\_D2\_04; ---- WaCH\_D2\_03; ---- WaCH\_D2\_01.

În difractogramele (prezentate în Figura 10) realizate pe cele patru probe de material mixt de W și C depus pe substrat de Si, se observă în afara de *peak*-urile corespunzătoare substratului, două maxime de difracție pronunțate: unul la  $2\theta \approx 40^\circ$ , corespunzător maximului (110) al wolframului, și celălalt la  $2\theta \approx 20^\circ$ , corespunzător carbonului. Ambele maxime sunt extrem de largi datorită structurii dezordonate a materialului. De asemenea se observă deplasarea maximelor față de valorile indexate, aceasta este foarte probabil o consecință a existenței în materialul depus a unor faze secundare ca de exemplu carbura de wolfram ( $W_2C$ ).

Pentru testarea dispozitivului experimental proiectat si construit in IFIN-HH s-au intreprins masuratori prin metoda ERDA folosind fascicole de  $^4\text{He}$ . S-a masurat o proba etalon de  $\text{H}_x\text{C}_y/\text{Si}$  cu compozitie si grosime cunoscute. S-a utilizat un fascicul de  $^4\text{He}^{++}$  avand energia de 4.5 MeV, furnizat de acceleratorul Van de Graaff tandem al IFIN-HH. Proba s-a montat pe axul camerei de reactie. Pentru detectia particulelor incarcate (particule  $\alpha$  imprastiate si/sau nuclee de recul) s-a utilizat un detector de Si avand rezolutia de 18 keV pentru razele  $\alpha$  ale  $^{241}\text{Am}$ . Unghiul solid al detectorului a fost de  $\Omega = 0.86$  msr. S-au facut trei masuratori. In prima masuratoare proba a fost orientata perpendicular pe fascicol. Detectorul de Si a fost plasat la  $167^\circ$  fata de fascicol. Spectrul masurat este prezentat in Fig. 11. Cu linie plina este prezentat rezultatul unei simulari facute cu codul SURFAN, cod dezvoltat in IFIN-HH, departamentul DFN in grupul nostru. Deoarece  $^1\text{H}$  are masa mai mica decat masa nucleelor  $^4\text{He}$  din fascicolul incident pe proba particulele  $\alpha$  imprastiate pe  $^1\text{H}$  nu apar la unghiuri in spate. Deoarece energia fascicolului este de 4.5 MeV sectiunea de imprastiere elastica a particulelor  $\alpha$  pe nucleele de C din strat si pe nucleele de Si din substrat nu mai este Rutherford. In consecinta, s-a incarcat in codul SURFAN sectiunea evaluata pentru imprastierea elastica a particulelor  $\alpha$  pe  $^{12}\text{C}$  folosindu-se baza de date IBANDL a Agentiei pentru Energia Atomica (IAEA) de la Viena. Daca semnalul datorat C este bine reprodus, semnalul datorat substratului de Si este mai putin bine reprodus. Forma spectrului atesta ca la aceasta energie sectiunea de imprastiere elastica pe Si nu mai este Rutherford. Aceasta apare pregnant pe partea de inceput a spectrului, pentru energiile particulelor  $\alpha$  imprastiate pe Si cuprinse intre 2 si 2.5 MeV. Pentru simulare s-a folosit totusi sectiunea Rutherford. Acordul dintre simulare si spectrul experimental este bun.

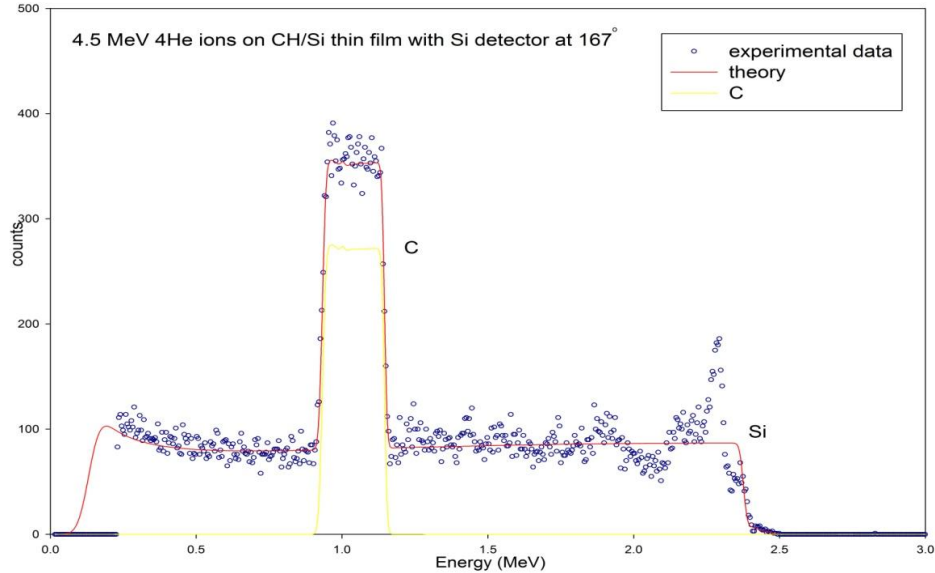


Fig. 11

In cea de a doua masuratoare proba a fost plasata in geometrie grazing, fiind orientata la  $15^\circ$  fata de fascicul. Detectorul de Si a fost plasat la un unghi de  $30^\circ$  fata de fascicol. Spectrul masurat este prezentata in Fig. 12. In acest spectru apar atat particulele  $\alpha$  imprastiate elastic pe

carbonul din strat si pe Si din substrat cat si nucleele de recul. Se pot distinge in spectrul masurat la energii vecine cu energia de 2 MeV nucleele de  $^1\text{H}$  reculata din proba la  $30^\circ$ .

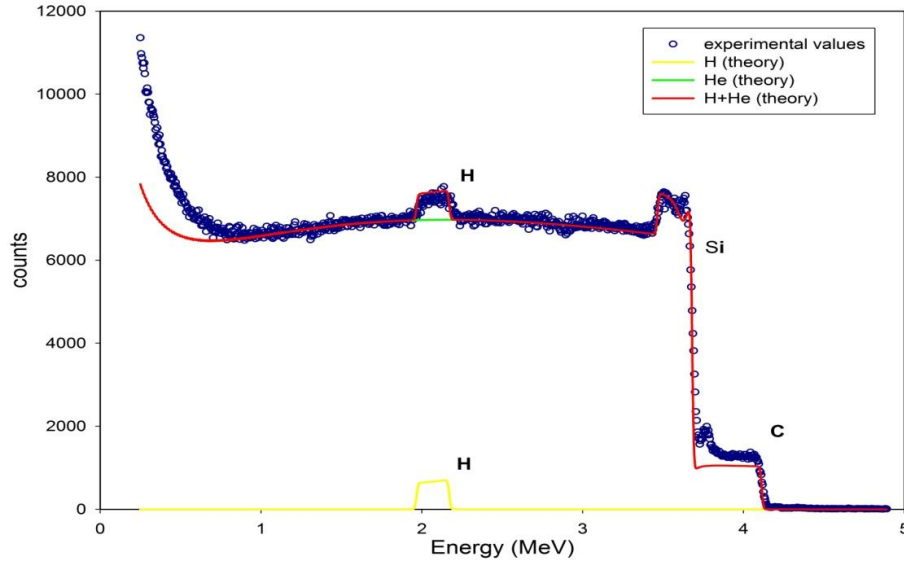


Fig. 12

In cea de a treia masuratoare efectuata in aceeasi geometrie s-a plasat in fata detectorului de Si o folie de mylar avand o grosime de  $24\ \mu\text{m}$ . Grosimea a fost astfel calculata incat sa opreasca atat particulele  $\alpha$  imprastiate elastic cat si nucleele de recul, altele decat cele de  $^1\text{H}$ . Spectrul masurat este prezentat in Fig. 13. In spectru apar numai nucleele de recul de  $^1\text{H}$ . Energia apare diminuata in comparatie cu portiunea corespunzatoare din spectrul masurat in conditii identice dar fara absorbant de mylar datorita pierderii de energie a nucleelor de  $^1\text{H}$  in folia de mylar, iar spectrul apare largit datorata efectului de straggling. Spectrele rezultate din cele trei masuratori au fost evaluate simultan, variindu-se atat compozitia cat si grosimea stratului de  $\text{H}_x\text{C}_y$  deus pe suportul de Si. Rezultatul este 70%C si 30%H pentru compozitie si 500 nm pentru grosime, in excelent acord cu valorile indicate de colectivul care a deus proba etalon.

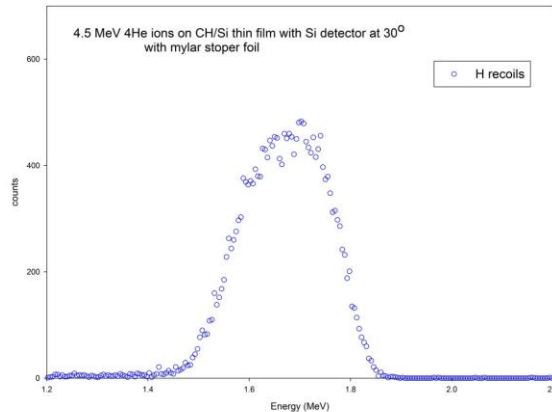


Fig. 13

Inafara de masuratorile intreprinse pe proba etalon  $H_xC_y/Si$  s-au intreprins si masuratori prin metoda ERDA pe cele sase probe depuse in INFLPR. Masuratorile s-au facut utilizind un fascicul de  $^4He^+$  de energie  $E=2.3$  MeV. S-au utilizat doi detectori de Si. Unul dintre detectori a fost plasat la  $165^\circ$  iar cel de al doilea detector la unghiul de  $30^\circ$ . Unghiurile solide subintinse de cei doi detectori au fost de 1.641 si 5.57 msr, respectiv. Rezolutia energetica a fost de aproximativ 18 keV pentru razele  $\alpha$  ale  $^{241}Am$ . In fata detectorului de la  $30^\circ$  s-a plasat o folie de mylar avind o grosime de  $10\mu m$ . Grosimea a fost astfel calculata incat sa opreasca atat particulele  $\alpha$  imprastiate elastic cat si nucleele de recul, altele decat cele de  $^1H$ . Probele au fost fixate pe suportul situat in centrul camerei de reactie si orientate la  $15^\circ$  fata de fascicul. S-au masurat spectre simultan pe ambii detectori. In Fig. 14 se prezinta spectrul masurat pe detectorul plasat la  $165^\circ$  pentru proba WD1 (wolfram deuterat).

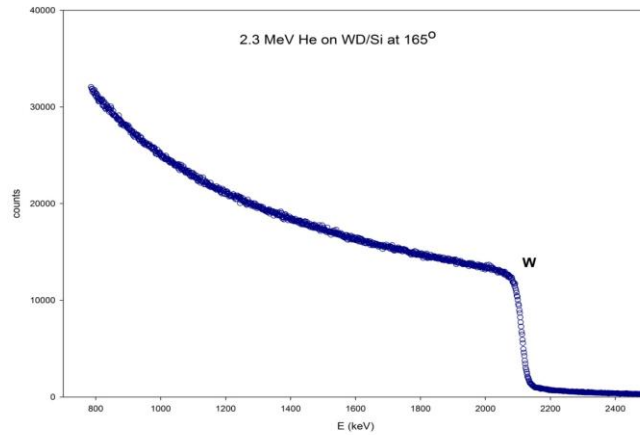


Fig. 14

Deoarece  $^1H$  are masa mai mica decat masa nucleelor  $^4He$  din fascicolul incident pe proba particulele  $\alpha$  imprastiate pe  $^1H$  nu apar la unghiuri in spate. In spectru apar exclusiv particulele  $\alpha$  imprastiate elastic pe W continut in proba. In Fig. 15 se prezinta spectrul masurat cu detectorul plasat la  $30^\circ$ . Calibrarea energetica atesta ca in spectru participa nucleele de recul de D din proba.

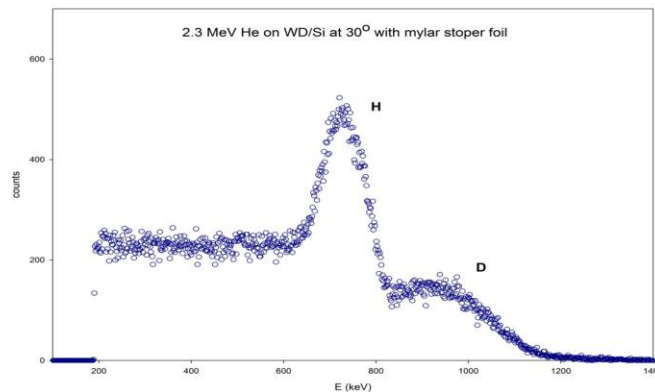


Fig. 15

In Fig. 16 si Fig. 17 se prezinta spectrele masurate la  $30^\circ$  pentru probele WaCH\_D2\_01, WaCH\_D2\_03 si WaCH\_D2\_04, WaCH\_D2\_05 respectiv. Calibrarea energetica atesta prezenta in probe atat a  $^1\text{H}$  cat si a D. Forma spectrelor masurate reflecta sectiunile pentru imprastierea elastica a  $^4\text{He}$  pe  $^1\text{H}$  si D.

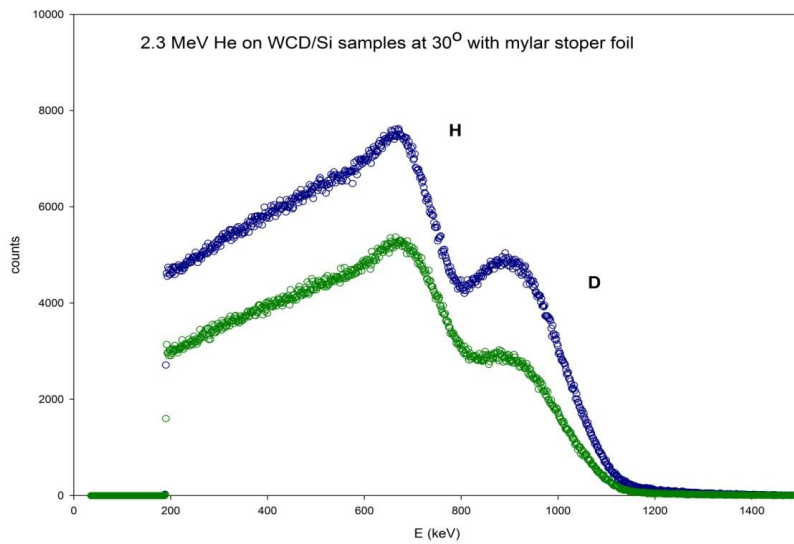


Fig. 16

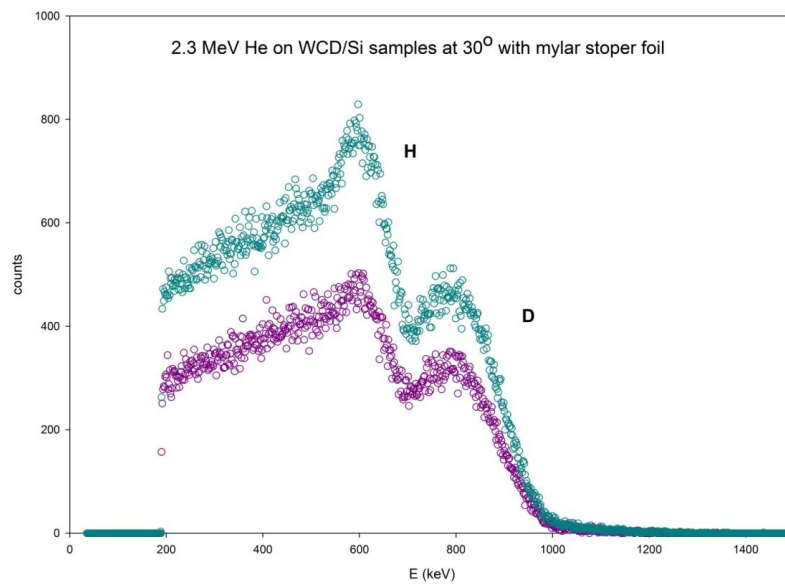


Fig. 17

### **Referinte bibliografice**

- [1] T. Acsente, E.R. Ionita, D. Colceag, A. Moldovan, C. Luculescu, R. Birjega, G. Dinescu, *Properties of composite a-C:H/metal layers deposited by combined RF PECVD/magnetron sputtering techniques*, Thin Solid Films, Volume 519, Issue 12, Carbon- or Nitrogen-Containing Nanostructured Composite Films, 1 April 2011, Pages 4054-4058, ISSN 0040-6090, DOI: 10.1016/j.tsf.2011.01.201.
- [2] T. Acsente, E.R. Ionita, C. Stancu, M.D. Ionita, G. Dinescu, C. Grisolia, *OES monitoring of sequential deposition of C/W layers by PECVD/magnetron sputtering techniques*, Surface and Coatings Technology, Volume 205, Supplement 2, 25 July 2011, Pages S402-S406, ISSN 0257-8972, 10.1016/j.surfcoat.2011.03.085.