

CARR中子深度剖面分析系统设计

唐婵娟¹ 肖才锦¹ 姚永刚¹ 石丛^{1,2} 运威旭^{1,2} 刘旭东¹ 杨竣凯¹ 倪邦发¹

1(中国原子能科学研究院 核物理所 北京 102413)

2(成都理工大学 核技术与自动化学院 成都 610051)

摘要 中子深度剖面分析(Neutron Depth Profiling, NDP)是一种高灵敏、高分辨测量材料近表面深度分布信息的无损检测技术,利用中国先进研究堆(China Advanced Research Reactor, CARR)冷中子束建立了一套中子深度剖面分析系统,该系统真空度优于其他NDP设备,可达到 3.4×10^{-5} Pa。冷中子注量率高是其另一大优势,CARR在15 MW功率下运行时,用金活化法测得中子导管末端的中子注量率约为 $4.8 \times 10^8 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。此外,该系统一次性可以测量6个样品,简单易行。通过测试美国国家标准与技术研究院(National Institute of Standards and Technology, NIST)标准物质SRM-2137评价CARR-NDP系统的性能,测量结果与参考值具有较好的一致性,验证了CARR-NDP系统的可行性。

关键词 中子深度剖面分析,中国先进研究堆,近表面分析

中图分类号 TL99

DOI: 10.11889/j.0253-3219.2019.hjs.42.040402

Development of neutron depth profiling system at CARR

TANG Chanjuan¹ XIAO Caijin¹ YAO Yonggang¹ SHI Cong^{1,2} YUN Weixu^{1,2} LIU Xudong¹
YANG Junkai¹ NI Bangfa¹

1(Nuclear Physics Institute, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

2(College of Nuclear Technology and Automation, Chengdu University of Technology, Chengdu 610051, China)

Abstract [Background] Neutron depth profiling (NDP) is a non-destructive near-surface analysis technique and it is widely used in characterization of polymers, semiconductors, alloys, lithium ion battery materials, photoelectric materials and many other materials. [Purpose] This study aims is to develop NDP system to obtain the depth profiles of several crucial light nuclides (e.g., ^6Li and ^{10}B) in nearly any substrate. [Methods] Based on the cold neutron beam of China advanced research reactor (CARR), a NDP system was developed with vacuum reached 3.4×10^{-5} Pa and neutron flux rate of $4.8 \times 10^8 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. The standard reference material (SRM-2137) sample was used to test the performance of this NDP system. The measured α -particle spectrum was calculated by the inversion iterative algorithm to obtain the depth profiles of crucial elements. [Results] The experimental results show that the simulation results of SRM-2137 agree well with the experimental results. The maximum error is less than 4% at each layer of 5 nm thickness. The peak depth is very close to the reference value (188 nm). The depth accuracy is 0.53%. [Conclusions] Established CARR-NDP system and relevant experiments and data analysis techniques have been verified. The system will be further applied to investigating the lithium ion batteries, multilayer films and high-

国家自然科学基金(No.11275276、No.11475266)资助

第一作者:唐婵娟,女,1994年出生,2016年毕业于成都理工大学,现为硕士研究生,粒子物理与原子核物理专业

通信作者:肖才锦, E-mail: 13811340271@139.com

收稿日期:2018-12-20, 修回日期:2019-03-12

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.11275276, No.11475266)

First author: TANG Chanjuan, female, born in 1994, graduated from Chengdu University of Technology in 2016, master student, major in particle physics and nuclear physics

Corresponding author: XIAO Caijin, E-mail: 13811340271@139.com

Received date: 2018-12-20, revised date: 2019-03-12

temperature alloys, etc.

Key words Neutron depth profiling, CARR, Near-surface analysis

中子深度剖面分析(Neutron Depth Profiling, NDP)是近年来蓬勃发展的一种材料近表面分布的非破坏性检测技术(微米级),主要用于测量一些轻核素(例如: ^3H 、 ^6Li 、 ^7Be 、 ^{10}B 等)在材料近表面的含量和分布。基本原理是基于Li、Be、B等轻元素核素吸收热中子后发生核反应释放出特定能量的带电粒子(例如 α 粒子和质子),出射带电粒子穿过材料时会损失能量,通过反应发生的位置到样品表面的能量损失则可以得到该元素的深度分布。NDP在聚合物、半导体、合金、锂离子电池材料、光电材料和其他许多材料表征方面都具有广泛的应用,与其他表面分析技术相比具有其独特的优势。

1972年Ziegler等^[1]第一次提出中子深度剖面技术,随后Biersack等对这项新技术进行了系统研究。目前,世界上已经建成了几个NDP装置,主要分布于美国和欧洲^[2]。HANARO^[3]和中国工程物理研究院^[4]分别在2014年和2015年也建成了自己的NDP系统。中子深度剖面分析技术由于其高灵敏度、非破坏性和简单易行等优势而得到了进一步的发展和广泛的应用。

本实验利用中国先进研究堆(China Advanced Research Reactor, CARR)冷中子束建立了一套中子深度剖面分析系统,利用CARR-NDP系统测量NIST标准物质SRM-2137来测试系统的性能。

1 CARR-NDP系统简介

中子深度剖面分析系统位于CARR(60 MW)实验大厅中子导管的末端,通过金活化法测得15 MW功率下的中子导管末端中子注量率^[5]为 $4.8 \times 10^8 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$,当CARR满功率运行时冷中子束流能够达到约 $10^9 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。冷中子经过中空含硼聚乙烯块准直,进入真空靶室,与样品反应产生的带电粒子进入探测器,未反应的中子被束流阻止器屏蔽。图1为CARR-NDP系统的框图,A为中子束;B为高Li材料;C为含硼聚乙烯;D为铝窗;E为机械泵;F为分子泵;G为样品;H为 α 探测器;I为真空靶室;J为前置放大器;K为多道分析仪;L为束流阻止器;M为USB连接的计算机。

1.1 中子束准直器

中子束准直的目的是获得高通量的中子束和最小的 γ 干扰^[6],CARR-NDP系统所用的冷中子源位于重水反射层内,利用液态氢作为慢化剂,主要由氢

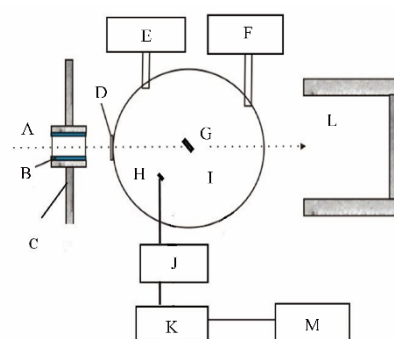


图1 CARR-NDP系统框图
Fig.1 Layout of the CARR-NDP system

循环系统和氦制冷系统构成^[7]。真空靶室的前端放置一个长6 cm、内径为1 cm的环形含硼聚乙烯块来控制中子束斑大小,并减小中子散射的影响。另外,还有几种不同内径的含硼聚乙烯空心圆柱以得到不同大小的中子束斑,例如:1.0 cm、1.5 cm、2.0 cm,满足不同的实验需求。中子束入口周围由实验室自主研发的含锂和含硼屏蔽材料包裹,可以减少两个数量级的散射中子。

1.2 真空靶室

图2为CARR-NDP系统整体示意图,①为真空靶室;②为探测器支架;③为样品控制器;④为铝窗;⑤为分子泵;⑥为机械泵。真空靶室由一个圆柱型腔体和半球型顶盖组成,厚度分别为10 mm和3 mm,靶室外壁上有两个厚度为0.2 mm、直径为3.8 cm的铝窗,其中心和靶室的中心在一条直线上,为中子束的进出口。靠近靶室底部有两个接口分别用于连接机械泵和分子泵,还有其他一些接口用于连接真空计和探测系统。

图3为真空靶室内部图,A为样品,B为探测器支架,C为样品架。样品架厚度为4 mm,一次性可

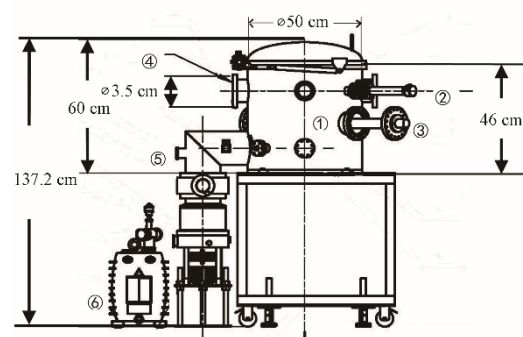


图2 CARR-NDP系统整体示意图
Fig.2 Overall schematic diagram of the CARR-NDP system

以固定6个样品,通过外部的旋转手柄控制,无需打开靶室,即可调节和更换样品,装置简便易行,大大减少了更换样品的实验时间和工作量,避免实验人员遭受更多的辐射。测量时,用两片1 mm厚的空心Teflon片固定样品,样品直径的最大值可以达到40 mm。通过水平激光仪将样品中心与中子束对准,样品表面与探测器表面平行,表1为CARR-NDP系统一些具体的参数。CARR-NDP系统的真空度能够达到 3.4×10^{-5} Pa,更利于样品的测量。

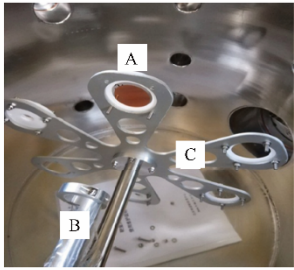


图3 真空靶室内部图
Fig.3 Internal chart of vacuum target chamber

表1 CARR-NDP系统参数
Table 1 CARR-NDP system parameter

系统构成	参数值
System constitution	Parameter values
靶室材料	304 不锈钢
Target chamber material	304 stainless steel
靶室尺寸 Target chamber size	ø50 cm×60 cm
真空度 Vacuum degree	3.4×10^{-5} Pa
样品数量 Number of samples	6
样品表面与中子束角度 Angle between sample surface and neutron beam	45°
中子束斑 Neutron beam spot	ø1.0 cm
样品与探测器距离	10~17 cm
Distance between sample and detector	

1.3 探测系统

探测系统主要由α探测器、前置放大器和数字多道分析仪组成,具体参数如表2所示。这种ORTEC ULTRA 离子注入型探测器对α粒子具有很高的灵敏度和能量分辨率,对探测低能α粒子优势明显,测量²⁴¹Am的5.486 MeV的α粒子的半高宽为13.6 keV,探测器的偏压设定为60 V,使得产生的耗尽层厚度能够完全地收集带电粒子信号,同时又保持着低本底。

2 实验

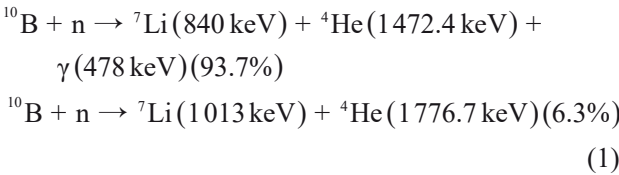
2.1 实验原理

通过NIST标准物质SRM-2137来测试CARR-NDP系统的性能。SRM-2137基底为单晶硅,材料

表2 CARR-NDP探测系统参数
Table 2 Detection system parameters

系统组成	参数值
System composition	Parameter values
探测器型号 Detector type	BU-013-150-300
探测器有效面积 Detector active area	150 mm ²
耗尽层厚度 Depletion layer thickness	300 μm
死层厚度 Dead layer thickness	<50 nm
半高宽 FWHM	13 keV
(Full width at half maximum)	(²⁴¹ Am, 5.486 MeV)

表面注入了同位素¹⁰B。当¹⁰B吸收中子时发生以下核反应^[8]:



生成的α粒子能量为1 472.4 keV和1 776.7 keV,伴随产生的Li离子的能量分别为840 keV和1 013 keV。分析B的深度分布时,选用1 472 keV能量的α粒子作为分析粒子。

从发生反应的位置到样品表面的能损是获得该核素(元素)深度分布的量度。深度X和剩余能量E(x)之间的关系满足以下积分方程^[9]:

$$X = \int_{E(x)}^{E_0} dE/S(E) \quad (2)$$

式中:E₀是出射粒子的初始能量;E(x)是反应产生的出射粒子经过x深度后的剩余能量;S(E)是材料的阻止本领,材料的阻止本领可以通过SRIM程序^[10]获得。

2.2 实验方法

测量之前,用²⁴¹Am和²³⁹Pu标准源对NDP系统进行能量刻度,图4为测量得到的能谱图,刻度完之后测量得到的²³⁹Pu-5.157 MeV^[8]和²⁴¹Am-5.486 MeV^[8]分别为5.155 MeV和5.485 MeV。已知标准源的大小、活度,探测器的尺寸以及标准源距探测器的距离,可以算出探测效率约为0.187%,如表3所示。

测量时,探测器与样品两者相距11 cm,SRM-2137的测量时间为20 837.7 s,死时间为1.09%。

2.3 实验结果

图5为SRM-2137的测量能谱。¹⁰B俘获中子产生的1 472 keV的α粒子分支比大且电子学噪声小,在能谱中可以很清楚地观察到1 472 keV特征峰。反应产生的1 776 keV的α粒子分支比仅为6.3%,导致计数太低,在能谱中未能观察到特征峰。图6是

1 472 keV 的 α 峰放大之后的能谱, ①为原始数据, ②为原始数据扣除本底后光滑的数据。

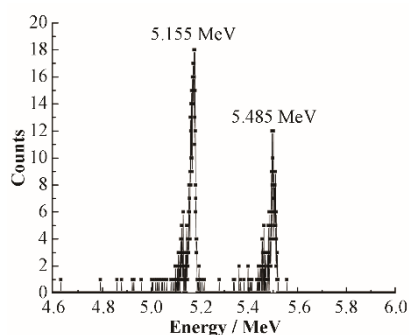


图4 ^{239}Pu - ^{241}Am 标准源能谱
Fig.4 Spectrum of ^{239}Pu - ^{241}Am standard source

表3 标准源相关参数
Table 3 Standard source related parameters

参数名称 Parameter name	参数值 Parameter values
^{241}Am 活度 ^{241}Am radioactivity	$40.5 \text{ s}^{-1} \cdot (2\pi\text{sr})^{-1}$
^{239}Pu 活度 ^{239}Pu radioactivity	$50.3 \text{ s}^{-1} \cdot (2\pi\text{sr})^{-1}$
^{241}Am 源大小 ^{241}Am source size	$\phi 25 \text{ mm}$
^{239}Pu 源大小 ^{239}Pu source size	$\phi 20 \text{ mm}$
探测器大小 Detector size	$\phi 13.82 \text{ mm}$
探测器与标准源距离 Distance between detector and standard source	11 cm
探测效率 Detection efficiency	0.187%

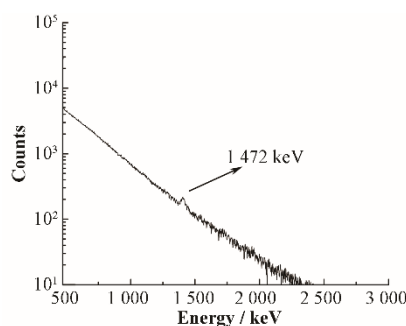


图5 SRM-2137 能谱
Fig.5 SRM-2137 spectrum

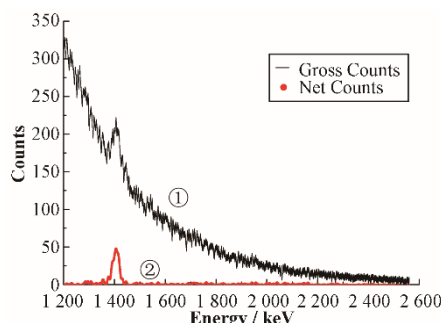


图6 扣除本底光滑后的能谱
Fig.6 The smooth spectrum after subtracting the background

3 结果分析与讨论

将样品在深度方向分层, 各层核反应产生的粒子视为单能粒子源, 该强度分布即是待测元素含量的分布。反演的目的则是根据探测器响应矩阵 P 及测量得到的能谱 C 求解得到粒子源强度分布 $S^{[11]}$, 写成矩阵形式为 $PS=C$ 。 P 可以通过 MCNP 程序和 SRIM 程序计算得到, 由探测器响应函数 P 和测量得到的 SRM-2137 能谱用反演迭代算法计算即可得到 S 。关于反演迭代算法的详细推导过程可参见文献[12]。

理论上, 迭代初值越接近真实源分布, 迭代收敛速度越快。但由于真实的源分布往往是未知的, 而测量到的能谱与真实源分布具有一定的相似度, 故常采用能谱值作为 S 的迭代初值^[11]。

SRM-2137 中 ^{10}B 的深度分布如图 7 所示^[12], 这是迭代 40 次后的归一化浓度深度剖面图, 图 7 中倒三角表示的曲线是把 SRM-2137 实际测得的能谱作为迭代初始值代入反演迭代公式计算得到的, 圆点和三角形表示的曲线是使用 MCNP 和 GEANT4 软件模拟 SRM-2137 的能谱, 再通过相同的迭代公式计算出来的。迭代初期, 相对误差随着迭代次数的增加而减小, 当迭代次数超过一定值后, 相对误差变大, 迭代 40 次能得到较小的相对误差^[12]。从图 7 可以看出, 基于 CARR-NDP 系统用蒙特卡罗程序模拟 SRM-2137 中硼的深度分布得到的能谱与测量得到能谱通过反演迭代公式计算出的结果符合很好, 结果表明: 每层 5 nm 厚度的最大误差不超过 4%。深度分布曲线峰值深度约为 187 nm, 与标准参考值 188 nm 接近, 深度精度达到了 0.53%, 为下一步定量分析工作做好了准备。

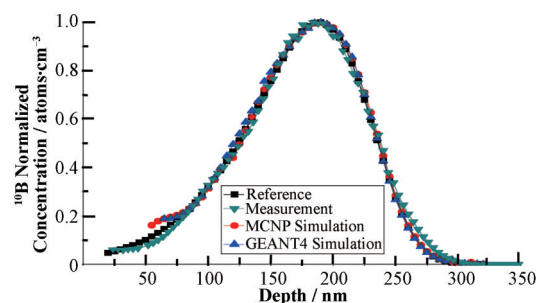


图7 SRM-2137 深度分布图
Fig.7 SRM-2137 depth profile

通过本次实验不仅验证了 NDP 技术对于常规元素 B 元素的可行性分析, 也表明了 CARR-NDP 系统用于分析元素的深度分布也是可行的。

4 结语

利用 CARR 冷中子束建立了一套中子深度剖面分析系统 CARR-NDP, 并运用这套系统开展了相关的实验和数据处理分析工作, 通过测量分析 NIST 标准物质 SRM-2137 对该系统主要的性能进行了测试, 验证了 CARR-NDP 系统的可行性和准确性, 为下一步研究锂电池、多层薄膜分析、高温合金等应用做好了充足的准备。

同时, 系统还有进一步升级改造的空间, 比如增加探测器的数量、实现样品 2D 扫描和旋转功能、实现自动控制分析以及样品中元素的动态分析、增加符合测量方法和降低本底等。

参考文献

- 1 Ziegler J F. Technique for determining concentration profiles of boron impurities in substrates[J]. *Journal of Applied Physics*, 1972, **43**(9): 3809.
- 2 Ryssel H, Glawischnig H. Ion implantation: equipment and techniques[M]. *Ion Implantation: Equipment and Techniques*, 1983.
- 3 Park B G, Sun G M, Choi H D. Development of cold neutron depth profiling system at HANARO[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2014, **752**: 20–26.
- 4 Li R D, Yang X, Wang G B, *et al.* Development of neutron depth profiling at CMRR[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2015, **788**: 1–4.
- 5 姚永刚, 肖才锦, 金象春, 等. CARR 堆冷中子瞬发伽玛活化分析系统及实验研究[J]. *同位素*, 2018, **31**(06): 362–369.
YAO Yonggang, XIAO Caijin, JIN Xiangchun, *et al.* CARR reactor neutron prompt gamma activation analysis system and experimental study[J]. *Isotopes*, 2018, **31**(06): 362–369.
- 6 Kenan ünlü, Wehring B W. Neutron depth profiling at the University of Texas[J]. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section A (Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment)*, 1994, **353**(1–3): 402–405.
- 7 余小玲, 冯全科, 田健, 等. 中国先进研究堆(CARR)冷中子源装置设计[J]. *低温工程*, 2016, (05): 48–52.
YU Xiaoling, FENG Quanke, TIAN Jian, *et al.* Design of cold neutron source device for China Advanced Research Reactor (CARR)[J]. *Cryogenic Engineering*, 2016, (05): 48–52.
- 8 丁大钊, 叶春堂, 赵志祥. 中子物理学: 原理、方法与应用[M]. 北京: 原子能出版社, 2001.
DING Dazhao, YE Chuntang, ZHAO Zhixiang. *Neutron physics: principles, methods and applications*[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 2001.
- 9 Çetiner S M, Ünlü K, Downing R G. Development and applications of time-of-flight neutron depth profiling (TOF-NDP) [J]. *Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry*, 2008, **276**(3): 623–630.
- 10 Ziegler J F, Ziegler M D, Biersack J P. SRIM – the stopping and range of ions in matter (2010)[J]. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research B*, 2008, **268**(11): 1818–1823.
- 11 杨鑫, 李润东, 刘汉刚, 等. 基于概率迭代的 NDP 反演方法[J]. *计算物理*, 2012, **29**(6): 891–900.
YANG Xin, LI Rundong, LIU Hangang, *et al.* NDP inversion method based on probability iteration[J]. *Chinese Journal of Computational Physics*, 2012, **29**(6): 891–900.
- 12 Shi C, Xiao C J, Yao Y G, *et al.* Inverse iteration algorithm for neutron depth profiling[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2018, **317**(1): 81–85.