

Pro gradu -tutkielma

Hiukkasherätteen röntgen-emissio ohutkalvojen analysoinnissa



Marko Käyhkö

Syksy 2013

JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO
FYSIIKAN LAITOS
Ohjaaja: Timo Sajavaara

Tiivistelmä

Tässä tutkielmassa tavoitteena oli analysoida ohutkalvoja hiukkasheräteisellä röntgen-emissiolla (PIXE) käyttäen apuna takaisinsirontaa. Erityisesti tavoitteena oli selvittää pystytäänkö PIXEllä saamaan lisätietoa tilanteissa, joissa pelkän takaisinsironnan avulla ei saada tarkkaa tietoa. Tähän tarkoitukseen tutkittiin kahta eri tapausta: lähekkäisten alkuaineiden suhteen määrittäminen ja pienten epäpuhtauksien määrittäminen. Lähekkäisten alkuaineiden analysoinnissa käytettiin GeCu-näytettä. Tässä tapauksessa 1,5 MeV:n takaisinsirontaspektristä ei pystytty erottamaan germaniumin ja kuparin piikkejä, mutta se pystyttiin tekemään 3,0 MeV:n energialla. PIXE-mittauksissa germaniumin ja kuparin piikit pystyttiin erottamaan erittäin selkeästi ja lisäksi pystyttiin havaitsemaan ja tunnistamaan rautaepäpuhtaus, jota ei pystytty havaitsemaan takaisinsironnan avulla. Toisaalta germaniumin ja kuparin suhteen määrittäminen onnistui paremmin käyttäen takaisinsirontaa. Takaisinsironnan ja PIXEn havaitsemiskynnyksiä laskettiin teoreettisesti tutkimuksessa käytetyille mittaustilanteille. Havaittiin, että PIXEn avulla saadaan noin kymmenen kertaa parempi havaitsemiskynnys alkuaineille $20 < Z < 40$. PIXE:lle saatu havaitsemiskynnys kyseisellä välillä oli $0,01-0,02 \cdot 10^{15}$ atomia/cm² ja takaisinsironnalle se oli $1-0,1 \cdot 10^{15}$ atomia/cm².

Sisältö

1 Johdanto	1
2 Ionisuihkutekniikoiden fysikaaliset perusteet	3
2.1 Aineen ja energieettisten hiukkasten välinen vuorovaikutus	3
2.1.1 Energian menetys aineessa	3
2.1.2 Hiukkasten siroamisen fysiikka	4
2.1.3 Karakteristisen röntgensäteilyn synty ja vaikutusala	6
2.2 Jarrutussäteily	11
2.3 Ionien ja röntgensäteilyn energian mittaaminen	13
2.3.1 Energieettiset hiukkaset puolijohteessa	13
2.3.2 Puolijohdeilmäsimet	14
2.3.3 Transitioreunailmaisim	16
3 Käytetyt analyysitekniikat	18
3.1 Takaisinsironta	18
3.1.1 Pintatiheys	18
3.2 Havaitsemiskynnys, alkuaineherkkyys ja syvyyserotuskyky	18
3.2.1 Data-analyysi	21
3.3 Hiukkasherätäinen röntgen-emissio ja energiadispersiivinen röntgenspektroskopia	22
3.3.1 Konsentraatio	22
3.3.2 Eri tyyppisten näytteiden analysointi	24
3.3.3 He-herätteen röntgen-emissio	28
3.3.4 Havaitsemiskynnystä ja tarkkuutta rajoittavat tekijät	30
3.3.5 Protoneilla ja elektroneilla indusoidun röntgenemission eroavaisuudet	31
3.3.6 Data-analyysi	32
3.3.7 Muita yleisiä ilmiöitä ja konsepteja röntgenspektroskopiaan liittyen	33
4 Mittauslaitteisto ja kokeelliset menetelmät	35
4.1 Tandemkiihdytin	35
4.2 Pyyhkäisyelektronimikroskoopi (SEM)	35
4.3 RBS- ja PIXE-mittauslaitteisto Leuvenissä	37
4.4 SEM-EDS mittauslaitteisto Leuvenissä (SEM)	39

4.5	RBS- ja PIXE-mittauslaitteisto Jyväskylässä	39
5	Havainnot ja laskut	41
5.1	Germanium-kupariohutkalvot	41
5.1.1	Motivaatio	41
5.1.2	Takaisinsironta-analyysi	41
5.1.3	SEM-EDS-analyysi	48
5.1.4	PIXE-analyysi	49
5.1.5	Yhtäaikaiset PIXE-RBS-mittaukset	50
5.1.6	Johtopäätökset	53
5.2	Havaintorajan määrittäminen ohutkalvonäytteille	54
5.2.1	Takaisinsironta-analyysi	54
5.2.2	PIXE-analyysi	54
5.2.3	Johtopäätökset	55
6	Johtopäätökset	57
	Viitteet	58

Termistö

(Nt)	Areal density, pintatiheys (yksikkö atomia/cm ²)
Ω	Detector solid angle, ilmaisimen avaruuskulma
σ_R	Rutherford cross section, Rutherfordin vaikutusala
σ_Z	Ionization cross section, ionisaatiovaikutusala
σ	Cross section, vaikutusala
K	Kinematic factor, kinemaattinen tekijä
N_{av}	Avogadron vakio
S_M	Stopping cross section (in units m ² eV/kg), jarrutusvaikutusala
Z	Järjestysluku
AB	Atomic bremsstrahlung, atominen jarrutussäteily
BPM	Beam profile monitor, (ioni)suihkuprofilin monitori
EDS/EDX	Energy dispersive X-ray spectroscopy, energiadiispersiivinen röntgenspektroskopia
ERDA	Elastic recoil detection analysis, Elastinen rekyyli analyysi
FWHM	Full width at half maximum, puoliarvoveveys
FWTM	Full width at tenth maximum, kymmenesosa-arvoveveys
HIXE	Helium-Induced X-ray emission, Heliumherätteinen röntgen emissio
HPGe	High-purity germanium, Korkean puhtauden germanium-ilmaisim
IBA	Ion beam analysis (RBS, PIXE, ERDA, NRA, PIGE), ionisuihkutekniikat
LOD	Limit-of-detection, Havaitsemisherkkyyys

NRA Nuclear reaction analysis

PIGE Particle-Induced gamma-ray emission, Hiukkasherätteinen gamma-emissio

PIPS Passivated Implanted Planar Silicon (detector)

PIXE Particle-Induced X-ray emission, Hiukkasherätteinen röntgen-emissio

QFEB Quasi-free electron bremsstrahlung, quasivapaisten elektronien jarrutussäteily

RBS Rutherford Backscattering Spectrometry, Takaisinsironta

SDD Silicon drift detector, Pii drift-ilmaisim

SEB Secondary electron bremsstrahlung, Sekundääristen elektronien jarrutussäteily

SNICS Source of negative ions via cesium sputtering, negatiivisten ioneiden teko cesium sputteroinnilla

TFU Thin film unit. Pintatiheyden yksikkö. $1 \text{ TFU} = 10^{15} \text{ atomia/cm}^2$

1 Johdanto

Tässä tutkielmassa tutkittiin kahta ionisuihkumenetelmää, takaisinsirontaa (engl. Rutherford backscattering spectrometry, RBS) ja hiukkasherätteistä röntgen-emissiota (engl. particle induced X-ray emission, PIXE), ohutkalvonäytteiden analysoinnissa. Lisäksi PIXE-tekniikkaa verrattiin elektronimikroskoopilla tehtyyn energiadiispersiiviseen röntgenspektroskopiaan (energy dispersive X-ray spectroscopy, SEM-EDS).

Hiukkasherätteen röntgen-emissio on ionisuihkumenetelmä, jolla voidaan analysoida näytteen alkuainekoostumus. PIXEllä on jo pitkä historia. Vuonna 1914 Moseley mittasi röntgenspektrejä yksittäisiltä alkuaineilta [1], ja vuonna 1922 Hadding analysoi ensimmäistä kertaa useammasta alkuaineesta koostuvia mineraaleja [2]. Molemmat tutkijat käyttivät elektroneja röntgen-emission indusoi-miseen. Ensimmäistä kertaa protoneja käyttivät Khan ja Potter 1960-luvulla [3]. Tällöin ilmaisimen energiaerotuskyky ei ollut vielä riittävän hyvä erottamaan vierekkäisten alkuaineiden röntgenpiik-kejä toisistaan. Vuonna 1970 Johansson ja kumppanit osoittivat käyttämällä 2 MeV:n protoneita ja Si(Li)-ilmaisinta PIXEn olevan tehokas menetelmä useita alkuaineita sisältävien näytteiden analy-soimiseen [4]. PIXEllä on monia vahvuuksia, jotka tekevät siitä hyödyllisen työkalun. PIXEn avulla saadaan analysoitua samanaikaisesti useita alkuaineita, alkuaineiden tunnistaminen onnistuu helpos-ti, voidaan havaita pieniäkin epäpuhtauksia ja sen avulla on mahdollista saada kvantitatiivista tietoa. PIXE-mittauksia on myös mahdollista tehdä ilmanpaineessa eivätkä ne yleensä vahingoita näytteitä. PIXEn yhtenä heikkoutena on se, että kevyiden alkuaineiden havaitseminen on vaikeaa. PIXEn avulla on mahdollista havaita natrium tai sitä raskaampia alkuaineita [5]. Monesti kuitenkin käytetyt absorbaattorit rajoittavat kevyimpien alkuaineiden havaitsemista eikä piitä kevyempiä alkuaineita pystytä havaitsemaan. PIXEn avulla ei myöskään pysty saamaan suoraan tietoa alkuaineiden sy-vyysjakautumasta, sen avulla ei saa tietoa mahdollisista isotoopeista ja ilman referenssinäytteitä tehtävään kvantitatiiviseen analyysiin tarvittava järjestelmän kalibrointi on haastavaa. [6]

Takaisinsironta on ionisuihkumenetelmä, joka on usein käytetty työkalu ohutkalvonäytteiden ana-lysoinnissa. Takaisinsironnan avulla voidaan selvittää näytteen alkuainekoostumus, mutta alkuainei-den tunnistus on vaikeampaa kuin PIXEllä. Takaisinsironta-analyysistä saadaan tietoa alkuaineiden syvyysjakautumasta, sen avulla saadaan kvantitatiivista tietoa ja se pystyy havaitsemaan pieniäkin alkuainepistoisuuksia, erityisen hyvin voidaan havaita raskaita alkuaineita. Takaisinsironnan avulla ei tosin saavuteta kovinkaan hyvää massaerotuskykyä ja kevyiden alkuaineiden havaitseminen on hankalaa. Joissain tapauksissa raskaiden alkuaineiden piikit voivat peittää alleen kevyimpien alkuai-

neiden piikit, tällöin näiden kevyempien alkuaineiden analysointi on hankalaa. Takaisinsironnan ja PIXEn heikkouksia voidaan jossain määrin kompensoida käyttämällä molempia tekniikoita, jolloin saadaan hieman erilaista informaatiota. [7]

Joissain tilanteissa, kuten kevyiden alkuaineiden havaitsemisessa, sekä PIXE että takaisinsironta ovat voimattomia. Useimmat näistä ongelmista on kuitenkin ratkaistavissa muilla ionisuihkumenetelmillä. Kevyiden alkuaineiden tapauksessa elastinen rekyylialyysi (elastic recoil detection analysis, ERDA) ja erityisesti raskailla ioneilla toteutettu ERDA ovat hyviä menetelmiä. Kaikkia näitä tekniikoita yhdistää se, että niihin tarvitaan kiihdytin, joka saavuttaa megavolttien jännitteen. Täten samaa kiihdytinlaitteistoa voidaan käyttää kaikille yllämainituille tekniikoille, mutta niille tarvitaan erilaiset ilmaisimet. [7]

Työn motivaationa oli käyttää ja optimoida PIXE-tekniikka ohutkalvonäytteen tutkimiseen yhdessä takaisinsirontatekniikan kanssa. Erityisesti haluttiin selvittää voidaanko PIXEn avulla saada tietoa, jota ei voida saavuttaa takaisinsironnalla, pystytäänkö sama informaatio saamaan nopeammin tai pystytäänkö saamaan tarkempaa informaatiota kuin pelkällä takaisinsironnalla.

2 Ionisuihkutekniikoiden fysikaaliset perusteet

2.1 Aineen ja energieettisten hiukkasten välinen vuorovaikutus

2.1.1 Energian menetys aineessa

Kun varattu hiukkanen kulkee aineessa se menettää energiaa kimmottomissa törmäyksissä elektronien kanssa ja kimmoisissa törmäyksissä ytimien kanssa. Kun hiukkasen nopeus v on paljon pienempi kuin Bohrin nopeus v_0 , törmäykset ytimien kanssa dominoivat. Korkeaenergisillä hiukkasilla ($v \gg v_0$) törmäykset elektronien kanssa dominoivat. Jarrutuskyky (stopping force) kuvaa kuinka nopeasti ioni i , jonka kineettinen energia on E_0 , menettää energiaa kulkiessaan aineen m läpi. Jarrutuskyky S määritellään

$$S(E_0) = \left. \frac{dE}{dx} \right|_{E=E_0} \quad (1)$$

ja jarrutusvaikutusala (engl. stopping cross section) S_M määritellään

$$S_M = \rho_m^{-1} S, \quad (2)$$

missä ρ_m on aineen m tiheys. Jos aine koostuu useasta eri alkuaineesta, voidaan käyttää Braggin sääntöä. Kun hiukkanen kulkee yhdisteessä $A_m B_n$ ($n + m = 1$), niin

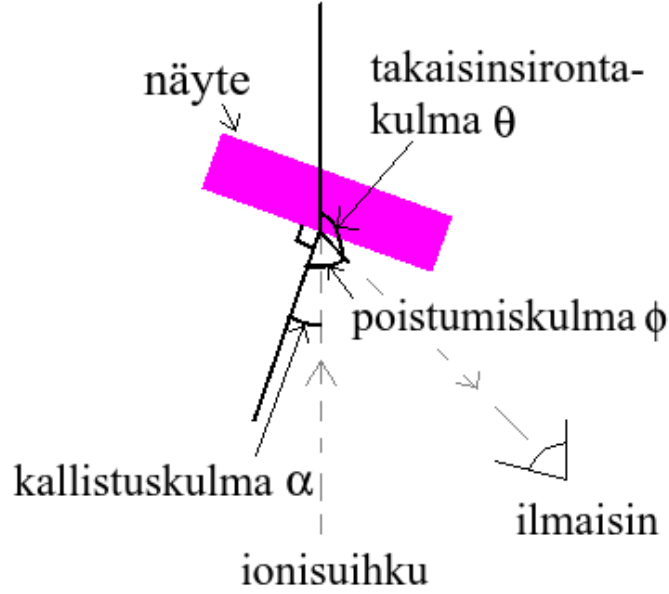
$$S_M^{AB} = m S_M^A + n S_M^B. \quad (3)$$

Tämä yhtälö pätee, kun jarrutusvaikutusala on ilmoitettu pintatiheyden yksikössä [7]. Mitatuista jarrutuskyvyistä on tehty monia taulukoita ja ohjelmia. Esimerkiksi SRIM-ohjelman avulla voidaan laskea jarrutusvaikutusalat eri alkuaineille ja yhdisteille [8].

Kun hiukkassuihku etenee aineessa, energian menetyksen lisäksi hiukkasten energijakauma levenee, ja tätä kutsutaan energiahajonnaksi (engl. energy straggling). Kun hiukkasen energia on paljon suurempi kuin energia, joka siirtyy elektronille törmäyksessä, energiahajonta noudattaa normaalijakaumaa. Tässä tapauksessa Bohr on johtanut yhtälön [9]

$$\Omega_B^2 [\text{keV}^2] = 0,26 \cdot Z_i \cdot Z_t \cdot Nt [10^{18} \text{atomia/cm}^2], \quad (4)$$

missä Ω_B^2 on Bohrin hajontaluku energiahajonnalle (puoliarvoveveys = $2,355\Omega_B$), Z_i on kiihdytetyn



Kuva 1: Takaisinsirontamittauksen geometria, jossa on määritelty takaisinsirontakulma θ , poistumiskulma ϕ ja kallistuskulma α .

hiukkasen atominumero ja Z_t on kohdemateriaalin atominumero. Yhdisteelle $A_m B_n$ hajontaluku on [7]

$$(\Omega^{AB})^2 = (\Omega^A)^2 + (\Omega^B)^2. \quad (5)$$

2.1.2 Hiukkasten siroamisen fysiikka

Kun hiukkanen i nopeudella v_{i0} ja massalla M_i törmää kimmoisasti paikalla olevaan hiukkaseen t , jonka massa on M_t , pätee seuraavat yhtälöt energian- ja liikemäärän säilymlakien perusteella:

$$\begin{cases} M_i v_{i0}^2 &= M_i v_{i1}^2 + M_t v_t^2 \\ 0 &= M_i v_{i1y} + M_t v_{ty} \\ M_i v_{i0} &= M_i v_{i1x} + M_t v_{tx} \end{cases} \quad (6)$$

missä v_{i1} on hiukkasen i energia törmäyksen jälkeen, v_{t1} on hiukkasen t nopeus törmäyksen jälkeen ja x ja y viittaavat x- ja y-koordinaatteihin. Olkoon θ takaisinsirontakulma, kuten on määritelty kuvassa 1. Nyt

$$v_{i1x} = \sin(\theta) v_{i1} \quad (7)$$

ja

$$v_{i1y} = \cos(\theta) v_{i1}. \quad (8)$$

Ratkaisemalla nyt yhtälöryhmän (6) kahdesta alemmasta yhtälöstä v_{ty} ja v_{tx} ja sijoittamalla ylimpään yhtälöön $v_t = \sqrt{v_{ty}^2 + v_{tx}^2}$, saadaan

$$M_i v_{i0}^2 = M_i v_{i1}^2 + \frac{M_i^2}{M_t} (v_{i0}^2 - 2 \cos(\theta) v_{i1} v_{i0} + v_{i1}^2). \quad (9)$$

Merkitään $x \equiv \frac{v_{i1}}{v_{i0}}$ ja siirrellään termejä, jolloin saadaan seuraava toisen asteen yhtälö

$$x^2 (M_t + M_i) - x (2M_i \cos(\theta)) + (M_i - M_t) = 0, \quad (10)$$

mistä saadaan ratkaistua

$$x = \frac{M_i \cos(\theta) \pm \sqrt{M_i^2 \cos^2(\theta) - M_i^2 \sin^2(\theta) + M_t^2 - M_i^2}}{M_t + M_i}. \quad (11)$$

Määritellään kinemaattinen tekijä $K \equiv \frac{E_{i1}}{E_{i0}} = x^2$, missä E_{i0} on hiukkasen i energia ennen törmäystä ja E_{i1} energia törmäyksen jälkeen. Koska täytyy olla $K > 0$, saadaan

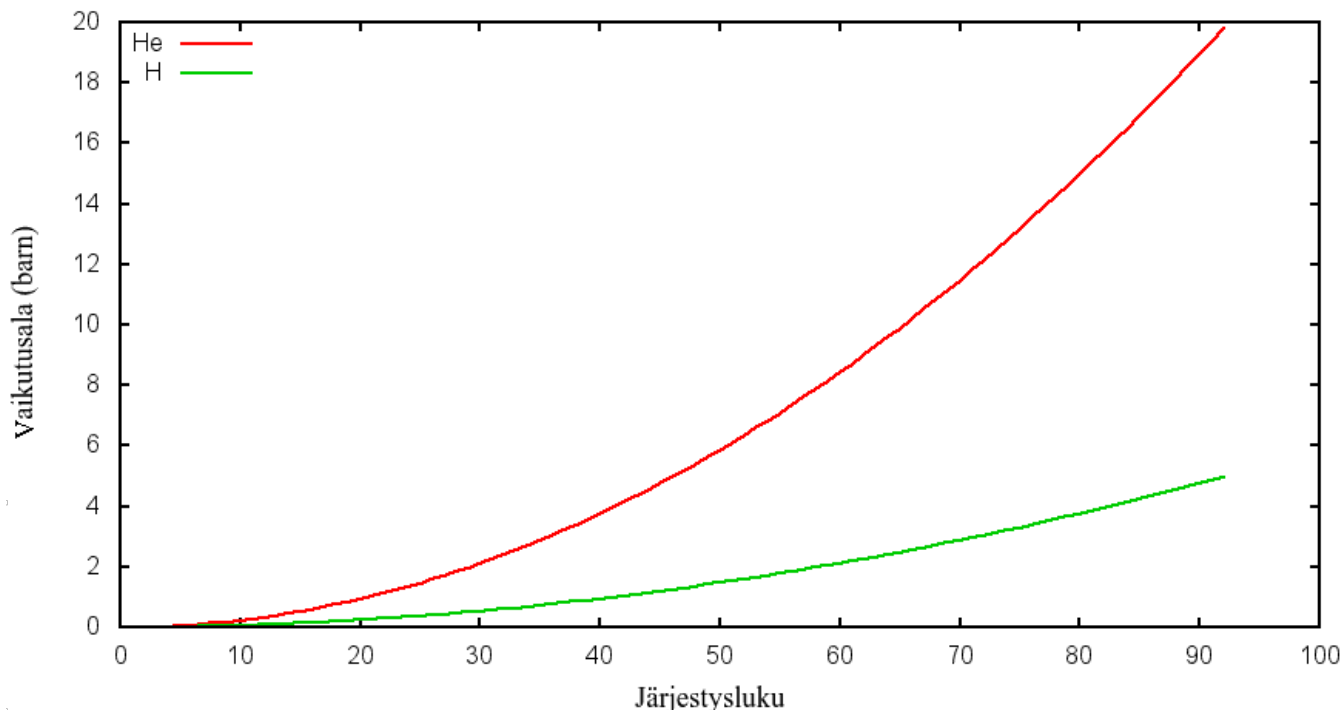
$$K = \left[\frac{M_i \cos(\theta) + \sqrt{M_t^2 - M_i^2 \sin^2(\theta)}}{M_t + M_i} \right]^2. \quad (12)$$

Vaikutusala kuvaa miten todennäköisesti hiukkanen siroaa tiettyyn kulmaan. Jos vuorovaikutus on puhtaasti Coulombinen, niin vaikutusala on

$$\sigma_R(E, \theta) = \left(\frac{Z_i Z_t e^2}{4E} \right)^2 \cdot \frac{4 \left[\sqrt{M_t^2 - M_i^2 \sin^2 \theta} + M_t \cos \theta \right]^2}{M_t \sin^4 \theta \sqrt{M_t^2 - M_i^2 \sin^2 \theta}}. \quad (13)$$

Rutherfordin vaikutusala, kun energia on 1,5 MeV, $\theta = 165^\circ$ ja kun $i = \text{H}$ tai He on esitetty kuvassa 2.

Mitatuista vaikutusaloista ollaan havaittu, että ne eroavat Rutherfordin vaikutusaloista sekä matalilla että korkeilla energioilla. Matalilla energioilla elektronit varjostavat kiihdytetyn hiukkasen näkemää ytimen varausta. Korkeilla energioilla lyhyet ydinvuorovaikutukset aiheuttavat poikkeaman Rutherfordin vaikutusalaan. Muutamia semiempiirisiä korjauksia on tehty huomioimaan näitä



Kuva 2: Rutherfordin sirontavaikutusala 1,5 MeV:n heliumille ja protonille järjestysluvun funktiona, kun takaisinsirontakulma on $\theta = 165^\circ$. Vaikutusalan yksikkönä on barn ($1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^{-2}$).

ilmiöitä. Matalan energian alueella, kun takaisinsirontakulma $\theta > 90^\circ$, voidaan käyttää yhtälöä

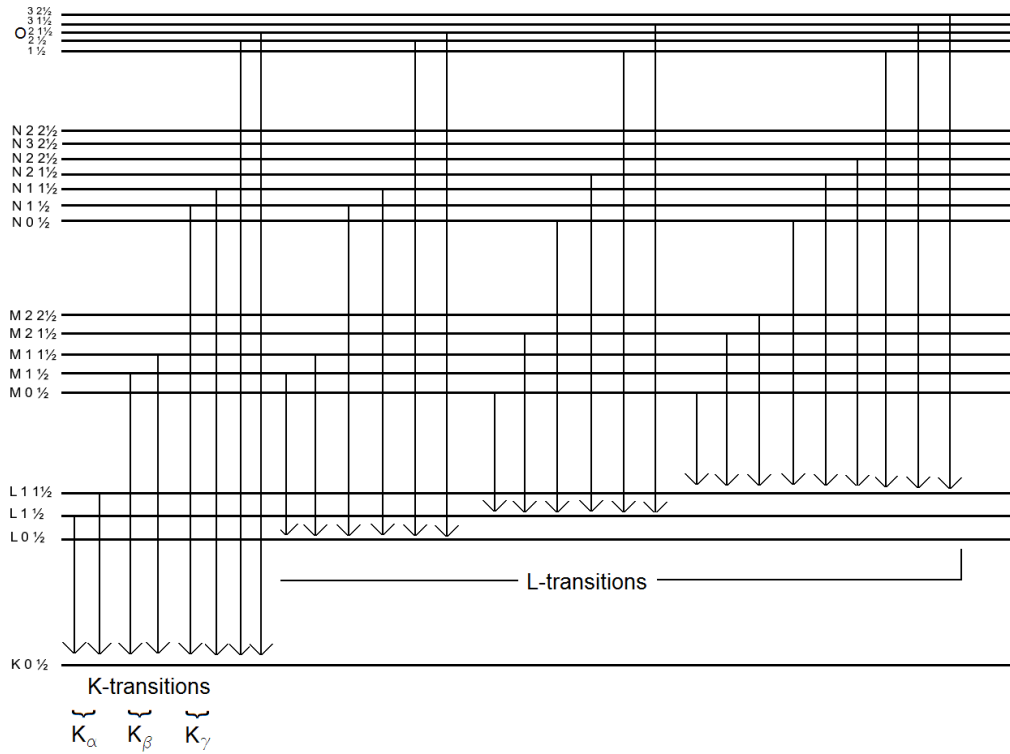
$$\frac{\sigma}{\sigma_R} = 1 - \frac{0.049 \cdot Z_i Z_t^{A/3}}{E_{CM}}, \quad (14)$$

missä E_{CM} on systeemin massakeskipisteen kineettinen energia yksikössä keV [10]. Korkean energian alueella käytetään yleensä empiirisesti määritettyjä vaikutusaloja. Energia E_{NR} , jonka jälkeen Rutherfordin vaikutusalat poikkeavat yli 4% mitatuista vaikutusaloista, voidaan arvioida yhtälöllä [11, 12, 13]

$$E_{NR} [\text{MeV}] = \begin{cases} \frac{M_i + M_t}{M_t} \frac{Z_i Z_t}{8} & , \text{ kun } i > 1 \\ \frac{M_i + M_t}{M_t} \frac{Z_t}{10} & , \text{ kun } i = 1. \end{cases}$$

2.1.3 Karakteristisen röntgensäteilyn synty ja vaikutusala

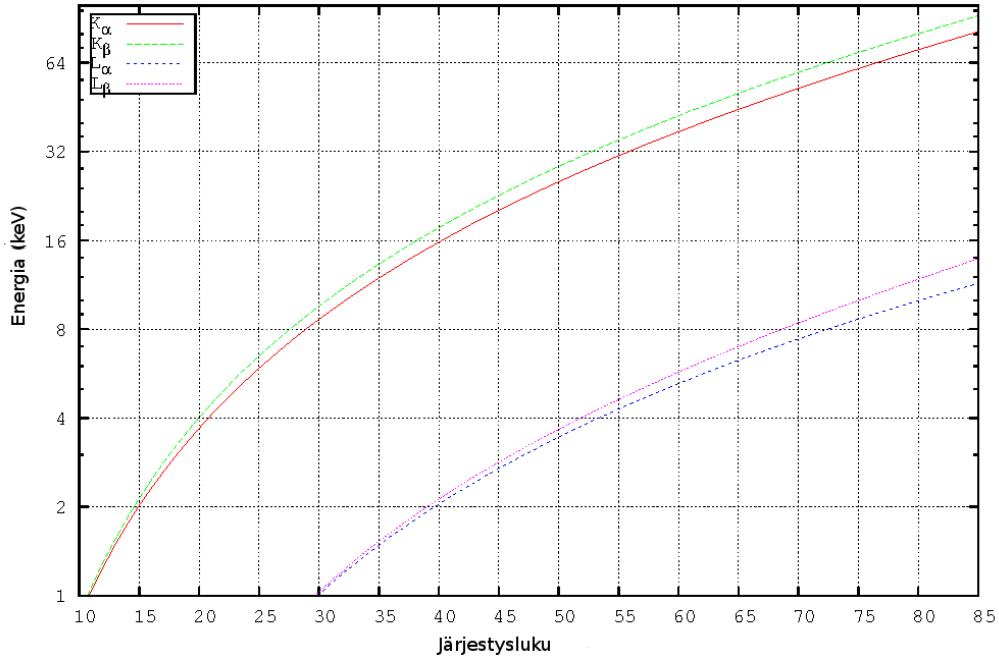
Kun atomilla on elektroniaukko alemmalla energiakuorella, niin jokin korkeamman energian elektroni siirtyy tähän alemman energian aukkoon. Samalla vapautuu fotoni, jonka energia on yhtä suuri kuin näiden kahden elektronikuoren energiaero. Tämä elektronikuorien energiaero on jokaiselle alkuaineelle tyypillinen, ja mittaamalla siirtymien energioita voidaan tunnistaa alkuaine. Tällaisen



Kuva 3: Sallitut K- ja L-siirtymät O-kuorelle asti, eli sallitut K- ja L-siirtymät ksenonille ($Z=54$) ja kevyemmille alkuaineille. Jokaiselle elektronikuorelle on esitetty elektronikuoren nimi eli pääkvanttiluku $n = 1$ (K), 2 (L), \dots , sivukvanttiluku $l = 0, \dots, n - 1$ ja kokonaiskulmaliikemäärän kvanttiluku $j = |l - s|, \dots, |l + s|$, missä s on spinquanttiluku, joka voi saada elektronille arvot $-\frac{1}{2}$ ja $\frac{1}{2}$. Vain siirtymät, joissa $\Delta l = \pm 1$, $\Delta j = 0, \pm 1$ ja $\Delta n > 0$ ovat sallittuja.

elektroniaukon voi aiheuttaa esimerkiksi korkeaenerginen hiukkanen, kuten elektroni ja protoni tai fotoni. [6]

Siirtymiä, joissa energia-aukko on K-kuorella kutsutaan K-siirtymiksi, L-kuorella olevan energia-aukon siirtymiä kutsutaan L-siirtymiksi ja niin edelleen. Kun elektroniaukon täyttävä elektroni tulee yhtä kuorta ylempää on kyseessä α -siirtymä, jos se tulee kahta ylempää on kyseessä β -siirtymä ja jos kolmea ylempää on kyseessä γ -siirtymä. Esimerkiksi siirtymiä M-kuorelta K-kuorelle kutsutaan K_β -siirtymiksi. Mahdolliset K- ja L-siirtymät ksenoniin asti ($Z=54$) on esitetty kuvassa 3. Eri siirtymien energioita on mitattu kokeellisesti sekä laskettu teoreettisesti. Molemmilla tavoin saadut energiat on taulukoitu esimerkiksi NISTin internetsivuilla [14]. NISTin taulukoiden teoreettiset K_α -, K_β -, L_α - ja L_β -siirtymien arvot on esitetty kuvassa 4. Voidaan havaita, että L-siirtymien energiat ovat paljon alhaisempia kuin K-siirtymien. On myös huomattavaa, että vierekkäisten alkuaineiden siirtymien erot ovat sitä suurempia, mitä raskaampia alkuaineet ovat. Täten raskaammat alkuaineet on helpompi erottaa toisistaan kuin kevyet, jos käytetään karakteristisia röntgeneitä alkuaineiden tunnistamiseen. [6]



Kuva 4: K_{α} -, K_{β} -, L_{α} - ja L_{β} -siirtymien energiat järjestysluvun funktiona. Arvot on otettu lähteestä [14]. Kuvajasssa energia-akseli logaritminen.

Todennäköisyyttä, että ioni aiheuttaa elektronisiirtymän, josta vapautuu fotoni, kuvaa vaikutusala σ_x ja se voidaan kirjoittaa muodossa

$$\sigma_x = \sigma_k \cdot \omega_k, \quad (15)$$

missä σ_k on ionisaatiovaikutusala ja ω_k on fluoresenssisuhde. Ionisaatiovaikutusala kuvaa todennäköisyyttä, että ioni aiheuttaa aukon jollekin alemmalle elektronikuorelle. Kun elektroniaukko täyttyy, niin energia voi vapautua joko fotonina tai elektronina (ns. Augerin elektroni). Fluorenssi-vaikutusala on todennäköisyys, että siirtymästä aiheutuu havaittava fotoni. Fluorenssisuhteelle on sovitettu semiempiirinen yhtälö

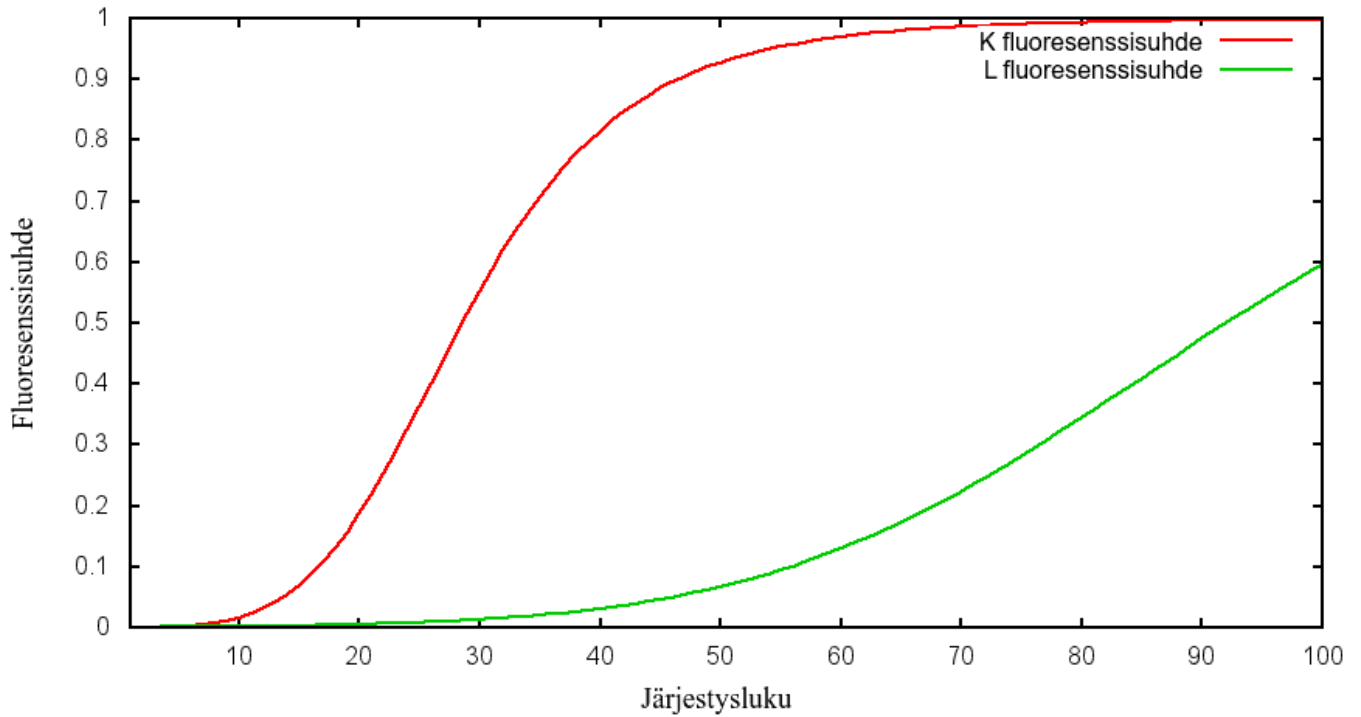
$$\left(\frac{\omega_k}{1 - \omega_k} \right)^{1/4} = \sum_{i=0}^3 Z^i C_i, \quad (16)$$

missä C_i on kokeellisesti määritetty parametri ja Z on alkuaineen järjestysluku. Tämän yhtälön on sovittanut mm. Bambynek [15, 16], ja sovitetut arvot parametrille C on esitetty taulukossa 1 (K-siirtymät on sovittanut Bambynek ja L-siirtymät Cohen) [17, 16]. Näiden arvojen mukaisesti lasketut fluoresenssisuhteet on esitetty kuvassa 5. Voidaan havaita, että mitä raskaampi alkuaine, sitä suurempi fluoresenssisuhde ja K-siirtymillä on korkeampi fluoresenssisuhde kuin L-siirtymillä.

Ionisaatiovaikutusalan laskemiseen on olemassa teoreettisia malleja. Näitä ovat mm. Bornin taso-

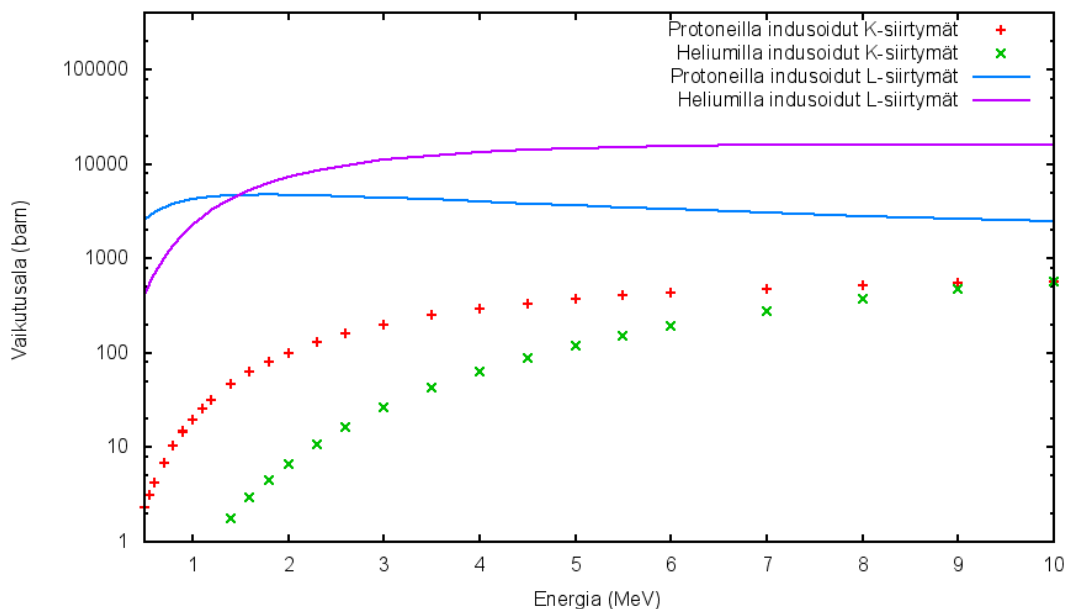
Taulukko 1: Yhtälön (16) parametrin C_i kokeellisesti määritetyt arvot K- ja L-siirtymille [17, 16].

i	K-siirtymä	L-siirtymä
0	$0,0370 \pm 0,0052$	0,177650
1	$0,03112 \pm 0,00044$	0,00298937
2	$(5,44 \pm 0,11) \cdot 10^{-5}$	$8,91297 \cdot 10^{-5}$
3	$-(1,250 \pm 0,070) \cdot 10^{-6}$	$-2,67184 \cdot 10^{-7}$

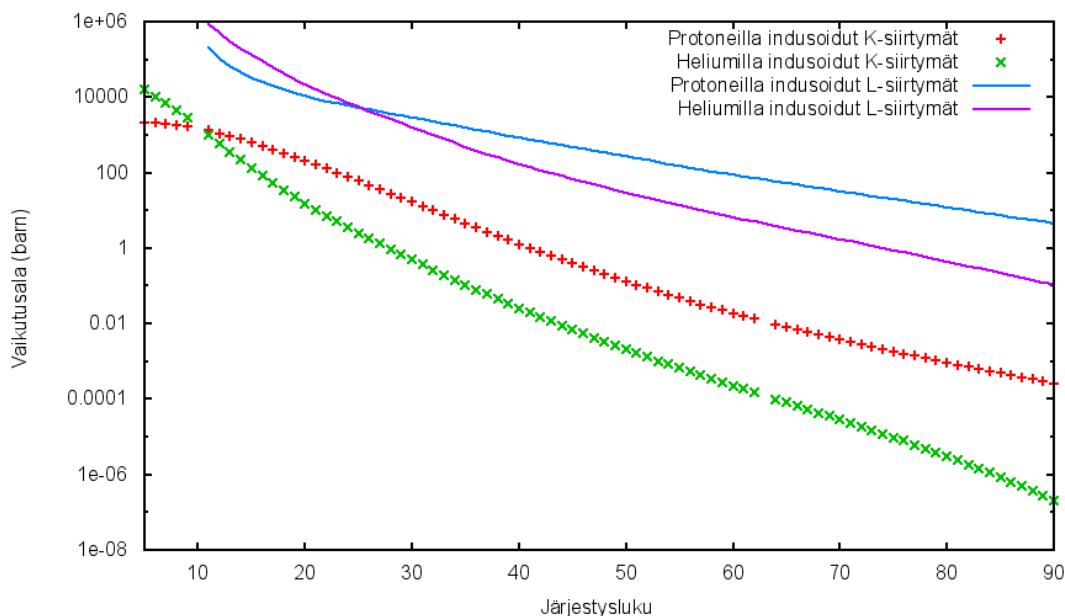


Kuva 5: Fluoresenssisuhde K- ja L-siirtymille yhtälön (16) mukaisesti järjestysluvun funktiona.

aalto approksimaatio (PWBA) ja ECPSSR-teoria variaatioineen [18, 19, 20, 21]. Erityisesti ECPSSR-teoria on hyvin sopusoinnussa kokeellisten tulosten kanssa. Koska ionisaatiovaikutusala riippuu sekä ionisoivasta hiukkasesta, sen energiasta ja kohdealkuaineesta, on sitä hankala visualisoida. Kuvis- sa 6 ja 7 on kaksi kuvaajaa kokonaisvaikutusalaista, jossa joko energia (1,4 MeV) tai kohdealkuaine (rauta) pysyy samana. Kummassakin tapauksessa ionisoiva hiukkanen on protoni. Ionisaatiovaiku- tusalan arvot on otettu Geant4-ohjelman [22, 23] tiedostoista, joissa se on laskettu ECPSSR-teorian mukaisesti käyttäen ISICS-koodia [24, 25]. Fluoresenssisuhteen arvot on laskettu yhtälön (16) mu- kaisesti. Vaikka L-siirtymillä on suurempi vaikutusala kuin K-siirtymillä, käytetään K-siirtymiäkin paljon. Myös M-siirtymät voivat olla hyödyllisiä joissain tilanteissa. Se mitä siirtymiä voidaan havaita mistäkin alkuaineesta riippuu käytetystä tekniikasta, käytetyn ilmaisimen ominaisuuksista, jarrutus- säteilytaustasta ja käytetyistä absorbaattoreista.



Kuva 6: Vaikutusala raudan karakterististen K- ja L-siirtymien röntgentuotolle indusoivan ionin energian funktiona. Vaikutusala on laskettu ECPSSR-teorian ionisaatiovaikutusalan ja semiempiirisen fluo- resenssisuhteen (yhtälö (16)) avulla.



Kuva 7: Vaikutusala karakterististen K- ja L-siirtymien röntgentuotolle käytettäessä 1,4 MeV:n He-ioneita tai protoneita. Ionisaatiovaikutusala on laskettu käyttäen ECPSSR-teoriaa ja fluoresenssisuhde käyttäen yhtälöä (16).

2.2 Jarrutussäteily

Jarrutussäteilyä syntyy varatun hiukkasen kiihtyessä/hidastuessa, ja se aiheuttaa jatkuvan röntgenjakauman. Jarrutussäteilyn intensiteetti on kääntäen verrannollinen kiihtyvän hiukkasen massan toiseen potenssiin. Täten protonin ja elektronin kohdatessa yhtäsuuren Coulombisen voiman on jarrutussäteilyn intensiteetti eri. Protoni on noin 1840 kertaa raskaampi kuin elektroni. Täten elektronien synnyttämä jarrutussäteily on intensiteetiltään noin 3,4 miljoonaa kertaa suurempi kuin protoneilla.

Tarkastellaan seuraavaksi jarrutussäteilyä silmälläpitäen tekniikoita, joissa näytettä pommitetaan elektroneilla tai ioneilla. Pommitettaessa näytettä elektroneilla lähes kaikki jarrutussäteily aiheutuu pommittavista elektroneista. Tämän säteilyn maksimienergia on kiihdytettyjen elektronien energia. Pommitettaessa näytettä raskailla ioneilla aiheuttaa puolestaan näytteen sisäiset elektronit suurimman osan jarrutussäteilystä. Tämä jarrutussäteily on jaettavissa kolmeen pääluokkaan: sekundäärielektronien jarrutussäteilyyn (engl. secondary electron background, SEB), kvasivapaiden elektronien jarrutussäteilyyn (engl. quasi-free electron background, QFEB) ja atomiseen jarrutussäteilyyn (engl. atomic bremsstrahlung, AB) [26, 27, 28]. SEB aiheutuu sekundäärielektronien ja ytimen välisestä Coulombisesta vuorovaikutuksesta. QFEB aiheutuu elektronien ja pommittavan ionin Coulombisesta vuorovaikutuksesta. AB aiheutuu pommittavan hiukkasen aiheuttamasta kohdeatomin dipolimomentin muutoksesta. [6]

Sekundäärielektroneja syntyy kiihdytetyn ionin ja vapaiden elektronien törmäyksissä sekä kun pommittava ioni ionisoi kohdeatomien elektroneja atomiorbitaalilta. Sekundäärielektronien jarrutus-
säteilyn maksimienergia on sekundäärielektronien suurin kineettinen energia. Tälle hyvä approximaatio on maksimienergia, jonka pommitettava ioni voi luovuttaa elektronille kimmoisessa törmäyksessä. Energian ja liikemäärän säilymlakien avulla voidaan johtaa arvo tälle energialle, T_m ,

$$T_m = 4E_0 \frac{m_e}{m_{ion}}, \quad (17)$$

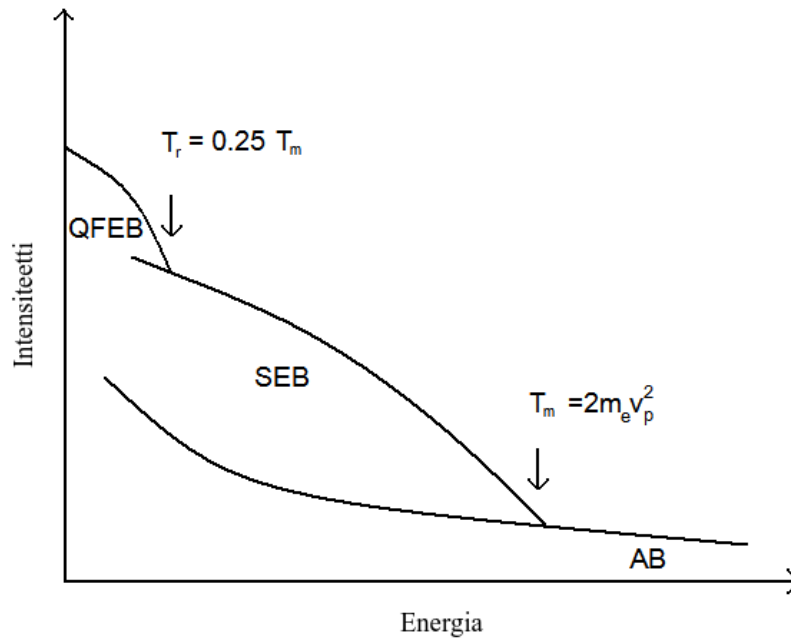
missä m_e on elektronin massa, m_{ion} on pommittavan hiukkasen massa ja E_0 on pommittavan hiukkasen kineettinen energia. Tämä arvo on noin 6,5 keV:ia 3 MeV:n protonilla ja 0,82 keV:ia 1,5 MeV:n helium-ionille. SEB syntyy näiden sekundäärielektronien ja kohdealkuaineen ytimien välisestä vuorovaikutuksesta. Lisäksi sekundäärielektronien tuottaman jarrutussäteilyn intensiteetti vaihtelee riippuen kulmasta. Jarrutussäteilytausta on suurin 90° asteen kulmassa pommittavan ionin liikkeen suhteen. [26]

Kun pommittavan ionin nopeus on paljon suurempi kuin atomiorbitaaleilla olevien elektronien nopeus, voidaan orbitaalelektroneja pitää vapaina ja levossa olevina. Kvasivapaiden elektronien jarrutussäteilyä karakterisoi relatiivinen kineettinen energia, T_r [27]

$$T_r = \frac{1}{2}m_e v_p^2 = \frac{1}{4}T_m, \quad (18)$$

mikä kuvaa orbitaalelektronin kineettistä energiaa massakeskipistekoordinaatistossa. Kvasivapaiden elektronien jarrutussäteily aiheutuu näiden orbitaalelektronien ja pommittavan ionin välisestä vuorovaikutuksesta.

Atomisen jarrutussäteily on tärkeä erityisesti korkeilla energioilla ja se aiheutuu kohdeatomien dipolimomentin muutoksesta, jonka aiheuttaa varattu pommitettava ioni [28, 29]. Atomisessa jarrutussäteilyssä kohdeatomien elektronipilvi liikkuu johtuen sen ja pommitettavan ionin välisestä Coulombisesta vuorovaikutuksesta. Tämä aiheuttaa dipolimomentin muutoksen kohdeatomille, mikä aiheuttaa havaittavan röntgensäteilytaustan. Hahmoteltu kuva elektronisen taustasäteilyn eri tekijöistä on esitetty kuvassa 8.



Kuva 8: Hahmoteltu kuva PIXE-mittauksen jarrutussäteilytaustasta logaritmisella asteikolla. Kuvassa QFEB on kvasivapaiden elektronien jarrutussäteily, SEB on sekundäärielektronien aiheuttama jarrutussäteily ja AB on atominen jarrutussäteily.

2.3 Ionien ja röntgensäteilyn energian mittaaminen

2.3.1 Energeettiset hiukkaset puolijohteessa

Eriste on aine, jolla lämpötilassa $T = 0 \text{ K}$ kaikki elektronit ovat niin sanotulla valenssivyöllä ja johtavuusvyö on tyhjä. Valenssivyön ylimmän energiatilan ja johtavuusvyön alimman energiatilan erotusta kutsutaan energia-aukoksi, ϵ_g . Sekä johtavuusvyön elektronit että valenssivyön aukot ovat vastuussa sähkönjohtavuudesta. Puolijohteen on määritelty olevan eriste, jolle $\epsilon_g < 3 \text{ eV}$. Kun lämpötila kasvaa ja terminen energia kasvaa, puolijohteen johtavuus kasvaa sillä yhä useammalla elektronilla on tarpeeksi lämpöliikkeestä johtuvaa energiaa, joka on energia-aukkoa suurempi, ja elektronit virittyvät johtavuusvyölle. [30]

Puolijohdet voidaan jaotella seostettuihin (engl. doped) ja luonnollisiin (engl. intrinsic) puolijoh-teisiin. Luonnollisissa puolijoh-teissa ei ole epäpuhtauksia, mutta käytännössä luonnollisissakin puoli-joh-teissa on vähän epäpuhtauksia. Seostetuissa puolijoh-teissa puolestaan jotkin atomit ovat korvau-tuneet toisilla atomeilla. Näillä korvaavilla atomeilla on eri määrä uloimpia elektroneita. Esimerkiksi piillä on neljä valenssielektronia (tämä ei viittaa valenssivyön elektroneihin vaan valenssikuoren elekt-roneihin), jotka tekevät neljä kovalenttista sidosta naapuriatomeihin. Kun yksi piiatomi korvataan esimerkiksi booriatomilla, jolla on kolme valenssielektronia, on hilaan tullut yksi aukko eli puuttuva elektroni ja kyseessä on p-tyypin puolijohde. Jos korvaava atomi on esimerkiksi fosfori, jolla on viisi

valenssielektronia, on hilaan tullut yksi ylimääräinen elektroni ja kyseessä on n-tyyppin puolijohde. Sekä aukot että elektronit voivat toimia varauksenkuljettajina. Tämän ansiosta seostamalla voidaan vaikuttaa merkittävästi puolijohteen sähkönjohtavuuteen. [30]

Energeettinen hiukkanen (kuten elektroni, protoni tai fotoni) tullessaan puolijohteeseen voi luovuttaa osan energiastaan valenssivyön elektroneille, jolloin ne pääsevät johtavuusvyölle. Tällöin johtavuusvyölle on tullut ylimääräisiä elektroneja ja valenssivyölle ylimääräisiä aukkoja. Nämä syntyneet elektronit ja aukot ohjataan sähkökentän avulla kohti elektrodeja, missä ne aiheuttavat virtapulssin, joka voidaan mitata. [30]

Yleisin tapa havaita energettisiä hiukkasia on käyttää estosuuntaan kytkettyä diodia. Tällöin diodiin syntyy tyhjennysalue, eli siellä ei ole aukkoja eikä johtavia elektroneja. Energeettisten hiukkasten tullessa tyhjennysalueelle ne voivat synnyttää elektroni–aukko-pareja, jotka havaitaan. Jos diodia ei kytkettäisi ulkoiseen jännitteeseen, voisi se toimia ilmaisimena, mutta sen toiminta ei olisi tehokasta. Tällöin tyhjennysalueen luonnollisen potentiaalinvaihtelun vaikutuksesta varauksenkuljettajien liike olisi paljon hitaampaa. Tämän takia aiheutuu enemmän rekombinaatioita, varaukset voivat jäädä ansaan ja varauksen kerääminen elektrodeille kestää kauemmin. Kaikki näistä ilmiöistä vaikeuttavat ilmaisimen toimintaa. [30]

2.3.2 Puolijohdeilmaisimet

Energeettisten ionien ja röntgensäteilyn havaitsemisissa käytetään usein puolijohdeilmaisimia. Kaikkien puolijohdeilmaisimien toiminta perustuu energettisten hiukkasten tai fotonien aiheuttamiin elektroni–aukko-parien muodostumisiin puolijohdeissa, mistä keskusteltiin kappaleessa 2.3.1. Tässä kappaleessa tutustutaan miten eri tyyppiset ilmaisimet eroavat toisistaan ja minkä takia.

Energeettisten ionien havaitsemiseen tarkoitetuilla ilmaisimilla pyritään havaitsemaan MeV:ien energioita. Monesti fysikaalisista ilmiöistä johtuen energiapiikit ovat sen verran leveitä, että kymmenien keV:ien erotuskyky on riittävä. Tähän tarkoitukseen yleisiä ilmaisimia ovat pintaeste-ilmaisimet (engl. silicon surface barrier, SSB) ja modernimmat passivated implanted planar silicon (PIPS™) ilmaisimet. Canberran mukaan PIPS™-ilmaisimet korvaavat SSB-ilmaisimet useimmissa sovelluksissa. PIPS™-ilmaisimien ominaisuuksia ovat esimerkiksi ioni-implantoidut kontaktit, jotka takaavat hyvän erotuskyvyn alfa-hiukkasille, vuotovirta PIPS™-ilmaisimissa on pienempi kuin SSB-ilmaisimissa, ikkunan kuolleen kerroksen paksuus on pienempi kuin SSB-ilmaisimissa, ikkuna on stabiili ja sitä voidaan pyyhkiä aiheuttamatta vahinkoa ilmaisimelle [31].

Röntgensäteilyilmaisimissa pyritään havaitsemaan fotoneita, joiden energia on tyypillisesti välil-

lä 1–25 keV. Vanhimmat röntgenilmaisimet ovat Si(Li), Ge(Li) ja korkean puhtauden Ge-ilmaisim (HPGe). Jokainen näistä ilmaisimista vaatii nestetyyppijäähdytyksen toisin kuin SSB- ja PIPSTM- ilmaisimet. Tämä sen takia, koska röntgenilmaisimilta vaaditaan paljon parempaa energiaerotuskykyä ja mitattavat energiat ovat pieniä. Röntgensäteilyn mittaamisessa käytettävien ilmaisimien tulee myös olla paksampia kuin SSB-ilmaisimien, että ne pystyisivät absorpoimaan ilmaisimelle tulleet fotonit. Tämän takia myös vuotovirta on suurempi ja sen minimoimiseksi ilmaisim tulee pitää hyvin jäähdytettynä. Ge-ilmaisimet eroavat pii-ilmaisimista erityisesti sillä, että niillä on korkeampi tehokkuus korkean energian fotoneille. Tämä voi olla hyvä asia, jos halutaan havaita korkeaenergiisiä piikkejä. Toisaalta se voi olla myös huono asia, koska Ge-ilmaisimet ovat tällöin alttiimpia gammasäteilytaustalle. Ge-ilmaisimilla on myös vahvempi pakopiikki kuin piillä, mikä vaikeuttaa kvantitatiivista analyysiä mitattaessa germaniumia raskaampia alkuaineita. [6, 30]

Myös modernimpia röntgenilmaisimia on saapunut markkinoilla, kuten SDD- (Silicon Drifted Detector), Si-PIN- ja PIPSTM-ilmaisimet [32, 33, 34]. H.P. Garnir kollegoineen on vertaillut SDD, Si-PIN, PIPSTM- ja HPGe-ilmaisimia [32]. Kaikilla ilmaisimilla oli hyvä tehokkuus energiavälillä 3–17 keV. Kolmen ensimmäisen ilmaisimen vahvuutena on, että niihin ei tarvita nestetyyppijäähdytystä, mikä tekee niistä helpompikäyttöisiä ja edullisempia ylläpidettäviä.

Si-PIN- ja SDD-ilmaisimilla on hyvin samanlainen toimintaperiaate. Molemmat ilmaisimet perustuvat fotodiodiin. Ilmaisimen katodin ja anodin välillä luodaan sähkökenttä siten, että diodi on estosuunnassa. Ilmaisimien ero johtuu katodi/anodi rakenteesta. Si-PIN ilmaisimessa kaksi suurta levyä luovat homogeenisen sähkökentän. SDD-ilmaisimessa anodi(+) on pieni ja sitä ympäröi monta elektrodi-rengasta(-). SDD-ilmaisimen katodi on kuin Si-PIN ilmaisimessa. Tämä rakennelma luo sähkökentän joka vetää elektronit kohti pientä anodia. Tämän avulla kapasitanssi saadaan pieneksi. Koska suuri kapasitanssi lisää ilmaisimen kohinaa, saadaan näin kohina pienemmäksi. [32, 35]

Ilmaisimia voidaan karakterisoida useiden parametrien avulla. Näitä ovat mm. puoliarvoveveys (FWHM, full-width at half-maximum), tehokkuus, maksimaalinen mittaustaaajuus, ilmaisimen pinta-ala ja signaali-kohinasuhde (PTB, peak-to-background). Puoliarvovevyyden arvo on yleisesti energia-riippuvainen ja mitä pienempi energia, sitä pienempi puoliarvoveveys. Yleisesti on tapana ilmoittaa puoliarvoveveys arvo Mn K_{α} -siirtymästä, joka saadaan mitattua helposti käyttäen radioaktiivista rauta-55 isotooppia sisältävää lähdettä. Mitä pienempi puoliarvoveveys, sitä paremmin eri röntgenpiikit erottuvat toisistaan ja sitä paremmin ne myös erottuvat mahdollisesta tasaisesta taustasta, kuten jarrutussäteilytaustasta. Mitä suurempaa mittaustaaajuutta ilmaisim pystyy käyttämään, sitä enemmän tapahtumia voidaan havaita ilman virheitä. Tosin riippuen näytteestä, ionisuihkun voi-

Taulukko 2: Eri ilmaisintyyppien vertailuja. Ominaisuudet vaihtelevat hieman eri valmistajien ja mallien välillä. Puoliarvoveveys (FWHM) arvo on ilmoitettu Mn K_{α} -siirtymälle. PTB (peak-to-background) on havaittavan piikin pinta-alan suhde ilmaisimesta syntyvän kohinasignaalin pinta-alaan.

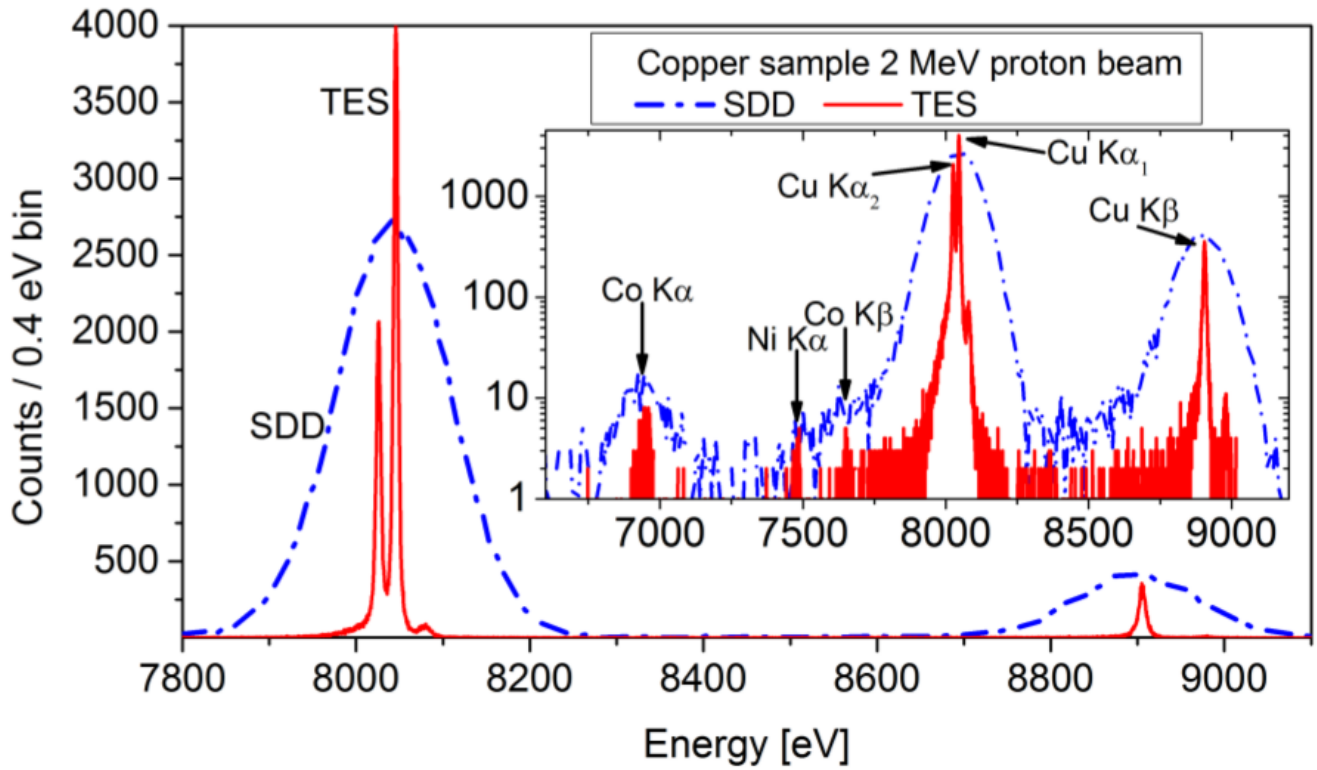
Ilmaisim	Energiaerotuskyky (eV)	Havaittavat energiat		Ilmaisimen pinta-ala (mm^2)
Si(Li)	150–160	1 – 50 keV		10 – 80
HPGe	135–160	0,3 – 300 keV		10 – 100
PIPS TM	<150	1 – 30 keV		15
SDD	123–140	0,25 – 30 keV		10 – 150
Si-PIN	145–210	1,5 – 25 keV		6–25
Ilmaisim	Laskentataajuus	PTB	Jäähdytys	Lähteet
Si(Li)	10k	10000–20000	nestetyppi	[36, 37, 38]
HPGe	\approx 300k	?	nestetyppi	[39]
PIPS TM	200k–600k	> 4000	sisäinen Peltier	[34]
SDD	560k	8200–20000	sisäinen Peltier	[40, 41, 42, 43, 44, 45]
Si-PIN	300k	3600	sisäinen Peltier	[33, 35]

makkuudesta ja muista tekijöistä, ei välttämättä päästä lähelle maksimaalista mittaustaaajuutta. Tehokkuus, ilmaisimen pinta-ala ja ilmaisimen etäisyys lähteestä määräävät, kuinka suuri osa lähteestä saapuvasta röntgensäteilystä on mahdollista havaita.

Taulukossa 2 on vertailtu erilaisia röntgenilmaisimia. Kuten voidaan havaita yksikään ilmaisim ei ole paras kaikilla osa-alueilla. Kaikilla ilmaisimilla on samankaltainen puoliarvoveveys. HPGe-ilmaisimella pystyy havaitsemaan hyvin myös korkeaenergisia fotoneita, sillä germanium absorboi korkeaenergiaa fotoneita paremmin kuin pii. HPGe-ilmaisimen heikkoutena on tarve nestetyypin jäähdytykselle, mitä ei tarvita esimerkiksi SDD-ilmaisimissa.

2.3.3 Transitioreunailmaisim

Transitioreunailmaisim (TES, transition edge sensor) on uusi ilmaisintyyppi, joka mahdollistaa röntgenien havaitsemisen jopa alle 2 eV erotuskyvyllä [46]. TES-ilmaisimissa röntgensäteily absorboidaan ja energia muuttuu lämmöksi, joka mitataan. TES-ilmaisimissa lämpömittarina toimii metalli, joka on suprajohtavan tilan ja normaalitilan välissä. Tässä tilassa pienikin muutos lämpötilassa aiheuttaa suuren muutoksen metallin vastuksessa, josta aiheutuva virran muutos mitataan, mikä mahdollistaa erinomaisen erotuskyvyn. Tämä antaa TES-ilmaisimelle kaksi tärkeää etulyöntiasemaa: energias- sa lähekkäin olevat röntgenpiikit erottuvat helpommin toisistaan (ja täten pystytään havaitsemaan piikkejä, joita ei pystytä havaitsemaan puolijohdeilmaisimilla) ja röntgenpiikit erottuvat helpommin taustasta. TES-ilmaisimen heikkouksia on sen vaatima herkkä toiminta-alue, joten sen käyttäminen ei ole yhtä yksinkertaista kuin modernien puolijohdeilmaisimien. Kuvassa 9 on TES- ja SDD-



Kuva 9: Kuvassa on esitetty Jyväskylän yliopistossa 2 MeV:n protoneilla tehty PIXE-mittaus käyttäen TES-ilmaisinta ja SDD-ilmaisinta [47].

ilmaisimella mitattu spektri samasta kuparinäytteestä [47]. Kuvasta havaitaan selkeästi paremman erotuskyvyn tuoma hyöty PIXE-mittauksissa.

3 Käytetyt analyysitekniikat

Tässä luvussa käydään läpi käytettyjen analyysitekniikoiden perusteita ja minkälaisia rajoituksia niillä on.

3.1 Takaisinsironta

3.1.1 Pintatiheys

Jos kiihdytetään Q kappaletta ionia i näytteeseen, jossa on alkuainetta t , voidaan pintatiheys Nt_i määrittää yhtälöstä

$$Nt_i = \frac{A_i \cos(\alpha)}{Q\Omega\sigma_i(E, \theta)}, \quad (19)$$

missä A_i ilmaisimelle takaisinsironneiden ionien lukumäärä, α on kallistuskulma (määritelty kuvassa 1), θ on takaisinsirontakulma, Ω on ilmaisimen avaruuskulma, σ on vaikutusala ja E on kiihdytetyn ionin energia [7]. Jos tutkitun näytteen tiheys on tunnettu, saadaan paksaus pintatiheyden avulla yhtälöstä

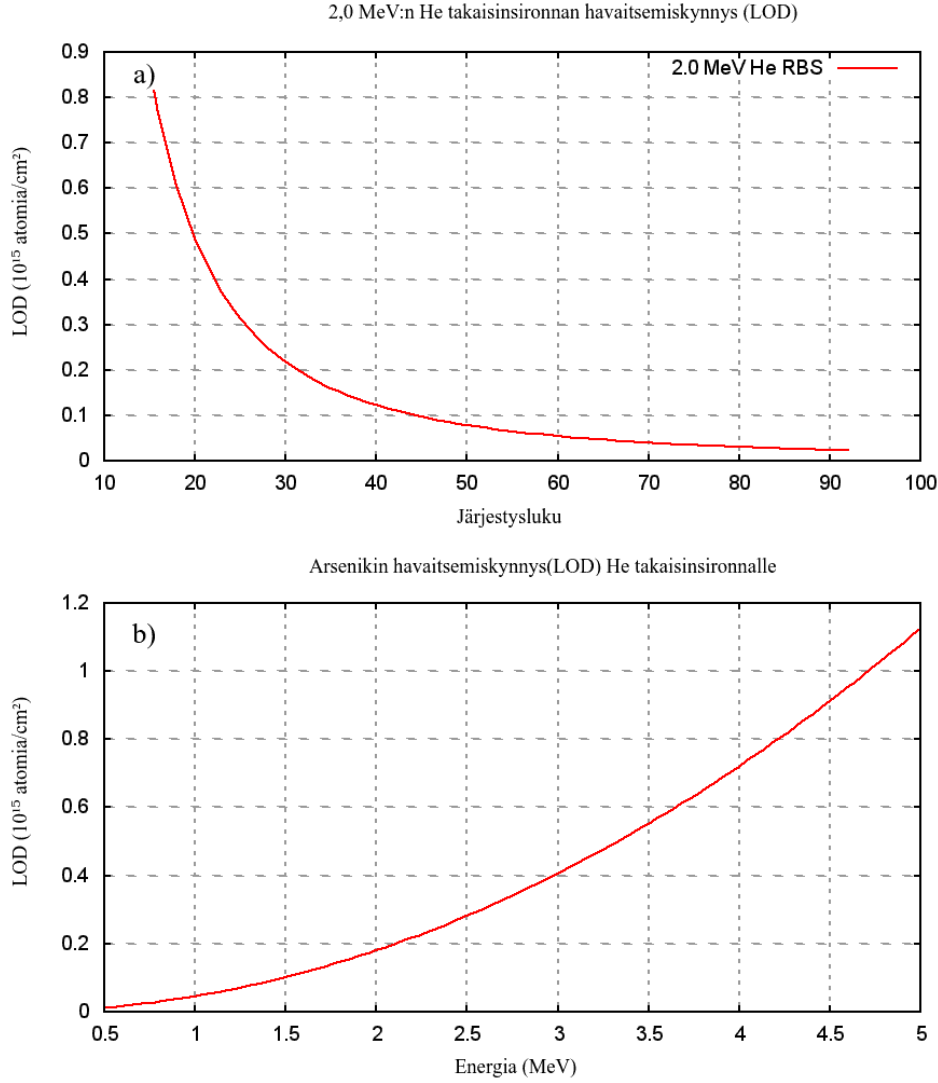
$$t = \frac{(Nt) M_Z}{N_{av}\rho_Z}, \quad (20)$$

missä M_Z on tutkittavan aineen Z molekyyli massa, N_{av} on Avogadron vakio ja ρ_Z on tutkittavan aineen tiheys. On kuitenkin huomattava, että ohutkalvojen tiheyttä ei usein tunneta tarkasti.

3.2 Havaitsemiskynnys, alkuaineherkkyys ja syvyyserotuskyky

Seuraavaksi tutkitaan takaisinsironnan analyysin rajoitteita kolmesta eri näkökulmasta: havaitsemiskynnys, alkuaineherkkyys ja syvyyserotuskyky.

Määritellään alkuaineen olevan havaittavissa, jos piikissä havaitaan 3σ kappaletta tapahtumia, missä σ on taustasignaalin tapahtumien lukumäärän neliöjuuri piikin puoliarvovevyydellä. Jos puolestaan ei ole havaittavissa taustasignaalia tai se on erittäin pieni, määritellään että alkuaineen havaitsemiseen tarvitaan vähintään kymmenen tapahtumaa. Alkuaineen havaitsemiskynnys (engl. limit-of-detection, LOD), kun varaus on $10 \mu\text{C}$, ilmaisimen avaruuskulma on $4,1 \text{ msr}$, takaisinsirontakulma on 170 astetta ja ionisuihkuna toimii $2,0 \text{ MeV:n}$ He-suihku, on [48]

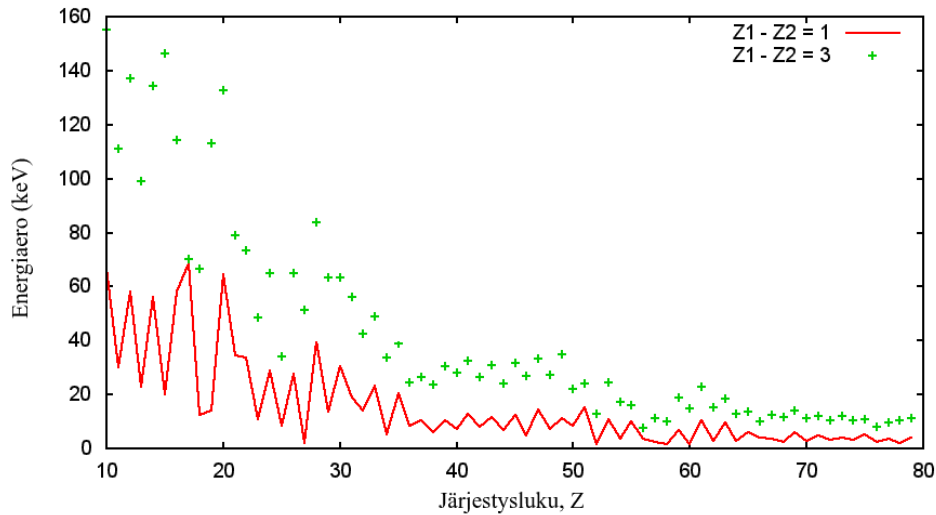


Kuva 10: Takaisinsironnan havaitsemiskynnys a) järjestysluvun funktiona, kun $E = 2,0$ MeV:ia ja b) energian funktiona, kun $Z_t = 33$. Molemmissa tapauksissa $Q = 10 \mu\text{C}$, $\Omega = 0,42$ msr ja takaisinsirontakulma on 170° .

$$\text{LOD} \approx \left(\frac{Z_{\text{substrate}}}{Z_{\text{impurity}}} \right)^2 \cdot 10^{14} \text{ atomia/cm}^2. \quad (21)$$

Yhtälöiden (19) ja (13) perusteella havaitsemiskynnys on verrannollinen termiin E^{-2} . Kuvassa 10 havaitsemiskynnys energian ja havaittavan aineen atominumeron suhteen on ennakoitu tutkimuksessa käytetyille mittauslaitteistolle (katso luku 4.3). Kuvasta voidaan havaita, että mitä pienempi energia tai mitä raskaampi alkuaine, sitä parempi herkkyys.

Alkuaineherkkydellä tarkoitetaan, kuinka hyvin lähekkäin olevat alkuaineet saadaan erotettua toisistaan. Kahden eri alkuaineen energiaerotus 1,5 MeV:n He-suihkulle, kun $\Delta Z = 1$ ja $\Delta Z = 3$ on esitetty kuvassa 11 olettaen, että molemmat alkuaineet esiintyvät vain pinnalla. Kuvasta voidaan



Kuva 11: Kahden vierekkäisen alkuaineen energiaero ($\Delta Z = 1$) ja kahden alkuaineen energiaero, joille $\Delta Z = 3$. Tyypillisen ilmaisimen energiaerotuskyky on noin 20 keV ja alkuaineiden erottaminen alkaa hankaloitumaan, kun energiaero on alle 40 keV.

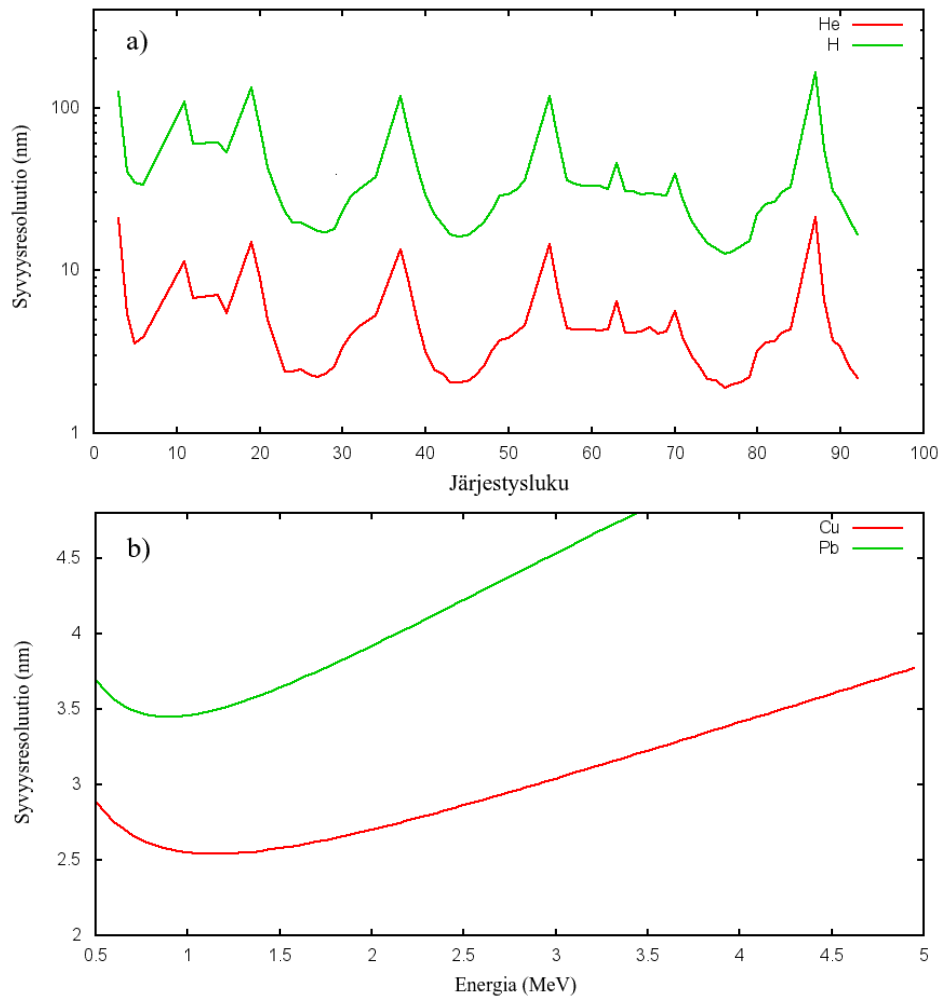
havaita, että raskaammat alkuaineet on vaikeampi erottaa toisistaan kuin kevyemmät alkuaineet. Alkuaineiden erottaminen toisistaan vaikeutuu myös, kun alkuaineet ovat paksummassa kerroksessa eli havaittavat piikit ovat leveämpiä, alkuaineiden konsentraatioissa on suuri ero tai jos alkuaineet eivät ole pinnan läheisyydessä, jolloin energiahajonta on suurempaa.

Syvyysherkkyydellä, tai syvyyserotuskyvyllä, tarkoitetaan pienintä havaittavaa muutosta syvyysprofiilissa. Lasketaan aluksi havaittavien signaalien energiaero ΔE alkuaineelle Z , kun toinen signaali tulee pinnalta ja toinen syvyydestä t . Kun kallistuskulma on α ja poistumiskulma on ϕ , saadaan

$$\Delta E = K_Z \cdot E_0 - \left(\left(E_0 - \left(\frac{dE}{dx} \right)_{in,Z} \cdot \frac{t}{\cos \alpha} \right) \cdot K - \left(\frac{dE}{dx} \right)_{out,Z} \cdot \frac{t}{\cos \phi} \right) \quad (22)$$

$$\Delta E = t \cdot \left(K \cdot \left(\frac{dE}{dx} \right)_{in} \cdot \frac{1}{\cos \alpha} + \left(\frac{dE}{dx} \right)_{out} \cdot \frac{1}{\cos \phi} \right) \equiv [S] \cdot t, \quad (23)$$

missä $[S]$ on energiahäviötekijä, K on kinemaattinen tekijä ja E_0 on kiihdytetyn ionin energia. Oletetaan, että pienin havaittava energiaero on 20 keV:ia (lähellä oikean ilmaisimen energiaerotuskykyä), jolloin voidaan laskea pienin havaittava syvyysero, t_0 . Käyttämällä kallistuskulmaa $\alpha = 45^\circ$, poistumiskulmaa $\phi = 85^\circ$ sekä käyttämällä termille $\left(\frac{dE}{dx} \right)$ arvoja SRIM-ohjelmasta [8], voidaan lasku toteuttaa. Lasketut syvyyserotuskyvyt käyttäen kiinteän aineen tiheyksiä ja ottamatta huomioon kaasumaisia aineita, on esitetty kuvassa 12. Tästä kuvasta voidaan tehdä joitakin havaintoja. Syvyyserotuskyky käyttäen He ionia on 1–10 nm suurimmalle osasta alkuaineita ja välillä 10–100 nm,



Kuva 12: Syvyyserotuskyky takaisinsironnalle, kun kallistuskulma on $\alpha = 45^\circ$ ja poistumiskulma on $\phi = 85^\circ$. Pysäytysvaikutusalat on saatu käyttämällä SRIM-ohjelmaa [8] ja käyttämällä kiinteiden aineiden tiheyksiä. Kaasumaiset aineet on jätetty pois analyysistä. Syvyyserotuskyky on esitetty a) järjestysluvun ja b) He-ionin energian funktiona.

jos käytetään protoneita. Kuvassa suuret piikit ovat jalokaasujen vieressä. Lisäksi kiihdytetyn ionin energia vaikuttaa energiaerotuskykyyn ja optimaalinen energia alue on 0,8–1,5 MeV (kuparille ja lyijylle, kun käytetään He-suihkua).

3.2.1 Data-analyysi

Tehtäessä analyysiä takaisinsirontamittauksista täytyy tehdä enegiakalibraatio käytetylle ilmaisimelle. Energiakalibrointi on yleensä lineaarinen, joten tarvitaan vähintään kaksi piikkiä, joiden energiat tiedetään, mutta useammalla piikillä saadaan aikaan parempi kalibraatio. Kalibrointiin voidaan käyttää näytettä, jossa on kahta eri alkuainetta ohuena kerroksena, jolloin energiahäviö on pieni ja alkuaineiden energiat tiedetään tarkasti. Näiden kahden eri alkuaineiden piikeistä saadaan määritettyä

nollakanavan energia sekä kahden eri kanavan energiaero eli kulmakerroin.

Myös näytteeseen tulleiden ionien määrä eli annos tulee määrittää tehtäessä kvantitatiivista analyysiä. Annoksen kalibrointi voidaan yleensä tehdä sovittamalla näytteestä jokin osa, jonka koostumus tiedetään. Monessa tapauksessa näyte on piin päällä, jolloin annos voidaan kalibroida käyttämällä piitä. Myös ilmaisimen puoliarvoleveys voidaan kalibroida. Tämän tekemiseen voidaan käyttää näytettä, joka sisältää radioaktiivista ^{241}Am -lähdettä ja mittaamalla syntyneiden α -hiukkasten energia.

Takaisinsirontaspektrit analysoidaan yleensä käyttämällä tietokoneohjelmia, kuten RUMP [49, 50, 51], NDF [52] tai Simnra [53]. Takaisinsironta-analyysiohjelmat jakautuvat kahteen päätyyppiin: sovitushjelmiin ja simulaatio-ohjelmiin. Rump ja Simnra käyttävät perinteistä simulaatiolähestymistapaa, ja NDF käyttää kehittyneitä sovitusrutiineita parhaimman ratkaisun löytämiseen.

RUMP- ja Simnra-ohjelmissa arvataan mahdollinen rakenne, jonka jälkeen parametreja vaihdetaan joko käsin tai automaattisesti, kunnes simuloitu spektri ja mitattu spektri vastaavat toisiaan. Tällä tavalla käytetty ohjelma ei anna käyttäjälle aina suoraan tietoa epätarkkuudessa ja suuri osa tästä työstä jää käyttäjän vastuulle. Myös useiden eri spektrien käyttö samasta näytteestä on työlästä.

NDF-ohjelmassa ainoastaan näytteessä olevat alkuaineet annetaan parametrina. Tämän jälkeen ohjelma kokeilee useita eri rakenteita ja vertaa niiden tuottamia spektrejä mitattuun. Useiden eri rakenteiden simuloinnin takia ohjelman suorittaminen on hitaampaa verrattuna esimerkiksi Simnra-ohjelmaan. Ohjelman etuina on se, että se voi käyttää useita spektrejä samasta näytteestä ja muodostaa niiden perusteella yhden ratkaisun ja se antaa virhearvion.

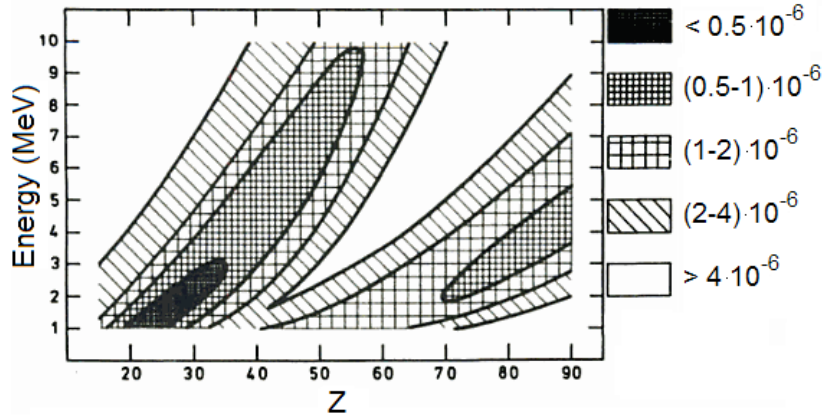
3.3 Hiukkasherättäinen röntgen-emissio ja energiadiispersiivinen röntgen-spektroskopia

3.3.1 Konsentraatio

Karakteristen röntgen-energioiden intensiteetti, Y_Z , ja konsentraatio, C_Z , ilmaistuna moolisuhteena ($C_Z = \frac{M_Z}{M_{total}}$), alkuaineelle, Z , on

$$Y(Z) = \frac{N_{av}\omega_Z b_Z t_Z \varepsilon_Z (\Omega/4\pi)}{A_Z} N_P C_Z \int_{E_0}^{E_f} \frac{\sigma_Z(E) T_Z(E)}{S_M(E)} dE. \quad (24)$$

missä N_{av} on Avogadron vakio, ω_Z on fluoresenssisuhde, b_Z on karakterisen siirtymän jakautumistekijä (engl. branching fraction), esim. K_α :n osuus K-sarjasta, t_Z on ilmaisimen ja näytteen välillä



Kuva 13: PIXEn havaitsemiskynnys energian ja järjestysluvun funktiona orgaaniselle näytteelle. Kuva on otettu lähteestä [6].

olevien absorbaattorien läpäisevien fotonien osuus, Ω on ilmaisimen avaruuskulma (yksikössä sr), ε on ilmaisimen tehokkuus (välillä 0–1), A_Z on alkuaineen atomimassa, N_P on törmäävien ionien määrä, E_0 on törmäävien ionien energia ennen näytteeseen tuloa, E_f on näytteen läpi menneiden ionien energia, σ_Z on ionisaatiovaikutusala ja $S_M(E)$ on pysäytysvaikutusala näytteelle ($S_M(E) = \frac{dE}{dx} \cdot \rho^{-1}$). Integraalitermi on niin sanottu matriisikorjaus, mikä voidaan määrittää mikäli näytteen pääalkuaineet tunnetaan ja se huomioi näytteen sisällä tapahtuvan absorptioon. T_Z on kalvon läpi päässeiden fotonien osuus ja se on

$$T_Z(E) = \exp \left[- \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_M \frac{\cos \alpha}{\sin \theta_{TO}} \int_{E_0}^E \frac{dE}{S_M(E)} \right], \quad (25)$$

missä $(\mu/\rho)_M$ konsentraatiolla painotettu summa matriisialkuaineiden massavaimennuskertoimista (engl. mass attenuation coefficients), α on kallistuskulma (näytteen normaalin ja hiukkassuihkun välinen kulma) ja θ_{TO} on röntgensäteen poistumiskulma ($0^\circ < \theta_{TO} \leq 90^\circ$). Pitää myös huomioida, että yhtälö (24) ei huomioi näytteessä tapahtuvaa sekundääristä fluoresenssia. Tällä viitataan tapahtumiin, joissa korkeamman energian röntgen aiheuttaa matalaenergisen röntgensuuttimen. [6]

Kuvassa 13 havaitsemiskynnys on esitetty eri alkuaineille käyttäen eri protonienergioita. Havaitsemiskynnökseen vaikuttavat energian lisäksi vaikutusala, jarrutusasteilytausta, ilmaisimen ominaisuudet ja käytetyt absorbaattorit. Kuvan 13 perusteella voidaan sanoa, että 2–3 MeV:n protonisuihku on melko hyvä suurimmalle osasta alkuaineista. [6]

3.3.2 Eri tyyppisten näytteiden analysointi

Tässä luvussa käydään läpi eri tyyppisten näytteiden analysointia käyttäen PIXE-menetelmää.

Ohut näyte

Ohut näyte on yleinen tapaus monella eri alalla kuten materiaalfysiikassa, puolijohdeteollisuudessa ja biologiassa. Tämä on myös yksinkertaisin näytetyyppi PIXElle. Ohuella näytteellä tarkoitetaan sellaista näytettä, jossa analysoitavaa ainetta sisältävässä osassa tapahtuva protonisuihkun energiahäviö on pieni ($E_f \approx E_0$ yhtälössä 24). Tätä lähestymistapaa voidaan käyttää kaikille ohuille näytteillä tai näytteille, joissa tutkittua alkuainetta on vain lähellä pintaa (esimerkiksi ohut metallikalvo piisirulla). Nyt integraali termissä $S_M = \rho^{-1} \frac{dE}{dx}$, $T_Z = 1$ ja ionisaatiovaikutusalan laskemisessa voidaan käyttää energiaa E_0 . Integraali antaa nyt $\frac{t}{\cos \alpha}$, missä t on paksuus ja intensiteetti on

$$Y(Z) = \frac{N_p N_{av} \sigma_Z(E_0) \omega_Z b_Z t_z \mathcal{E}_z^i \left(\frac{\Omega}{4\pi}\right) C_Z \rho t}{A_Z \cos \alpha}. \quad (26)$$

Pintatiheydes, m_a , voidaan ilmaista joko yksikössä g/cm^2

$$m_a(Z) = C_Z \rho t \quad (27)$$

tai sitten yksikössä atomia/cm^2

$$A_a(Z) = m_a(Z) \cdot \frac{N_{av}}{A_Z}. \quad (28)$$

Vaikka yhtälössä esiintyykin paksuus t täytyy huomata, ettei se kuitenkaan anna minkäänlaista tietoa alkuaineiden syvyysjakaumasta. Esimerkiksi $10^{15} \text{ atomia/cm}^2$ titaania ($C_Z = 1$, $A_a = 10^{15} \text{ atomia/cm}^2$) antaa samankorkuisen piikin kuin kolminkertainen määrä TiO_2 :a ($C_Z = 1/3$, $A_a = 3 \cdot 10^{15} \text{ atomia/cm}^2$). Vaikka olisi etukäteen tiedossa kerroksen koostumus, kuten takaisinsironnan kanssa myös PIXEn kanssa tulee olla varovainen muuttaessa pintatiheyttä paksuudeksi, sillä ohuissa näytteissä tiheyttä ei yleensä tiedetä.

Yksi keskeinen kysymys on, milloin ohutnäytearviota voi käyttää. Tähän ei ole yksiselitteistä vastausta vaan se riippuu käytetystä ionisuihkusta ja tutkittavasta materiaalista. Tämän arvion hyvyttä tutkittiin laskemalla numeerisesti teoreettisen tarkan arvon (yhtälö 24) ja likimääräisen arvon ero tietyille homogeenisille näytteille. Likimääräisessä arviossa jätetään huomioimatta ionisaatiovaikutusalan ja pysäytysvaikutusalan energiariippuvuus sekä näytteen sisällä tapahtuva absorptio.

Likimääräistä ja tarkkaa arvoa testattiin numeerisesti käyttäen pientä määrää kevyttä, keskiraskasta ja raskasta alkuainetta kevyessä, keskiraskaassa tai raskaassa matriisissa. Testattiin myös arvion toimivuutta ohuille metallikalvoille. Samanlainen vertailu tehtiin myös takaisinsironnalle. Takaisinsironnassa vain vaikutusala on energiariippuvainen, joten laskemalla se tarkasti tai pinnalla saadaan arvion virhe. Näissä laskuissa arvot termille $(\mu/\rho)_M$ saatiin lähteestä [54], arvot pysäytysvaikutusaluealle saatiin SRIM2008-ohjelmalla [55], takaisinsironnan vaikutusalueina käytettiin Rutherfordin vaikutusalueja [7]. Laskettu maksimipaksuus, jolla likimääräisesti lasketun arvon eroa alle 1% tarkasti lasketusta arvosta, on esitetty taulukossa 3.

Jotta saatuja tuloksia voitaisiin tulkita paremmin myös likimääräisesti laskettujen arvojen (näytteen sisäinen absorptio, ionisaatiovaikutusala ja pysäytysvaikutusala) osuudet arvioitiin erikseen. Tämä tehtiin laskemalla arvot aluksi hiukkassuihkun energialla näytteen pinnalla ja laskemalla ne myös energian arvolla, jotka vastasivat taulukossa 3 esitettyjen paksuuksien aiheuttamia energiahäviöitä. Esimerkiksi tapauksessa, jossa matriisina on PMMA ja analysoitavana alkuaineena kloori, saatiin eroiksi näillä kahdella eri energian arvolla (3,0 MeV ja 2,9898 MeV) transmissiolle 1,6%, ionisaatiovaikutusaluealle 0,2% ja pysäytysvaikutusaluealle 0,003%. Samanlaista käyttäytymistä havaittiin muissakin esimerkin tapauksissa, poikkeuksena rauta tai lyijy PMMA-matriisissa, jolloin ionisaatiovaikutusalan merkitys oli suurin. Kuvassa 14 on esitetty massavaimennuskertoimien arvot usealle eri alkuaineelle (absorbaattorille) energiavälillä 0–30 keV. Tästä kuvaajasta havaitaan, kuinka raskaammat alkuaineet absorboivat säteilyä tehokkaammin ja kuinka korkeaenergisten fotonien absorboiminen on vähemmän tehokasta. Tämä selittää suurelta osin taulukossa 3 saatuja lukuja: mitä raskaampi matriisi ja mitä matalaenergisiä fotoneita tarkastellaan, sitä huonommin arvio toimii.

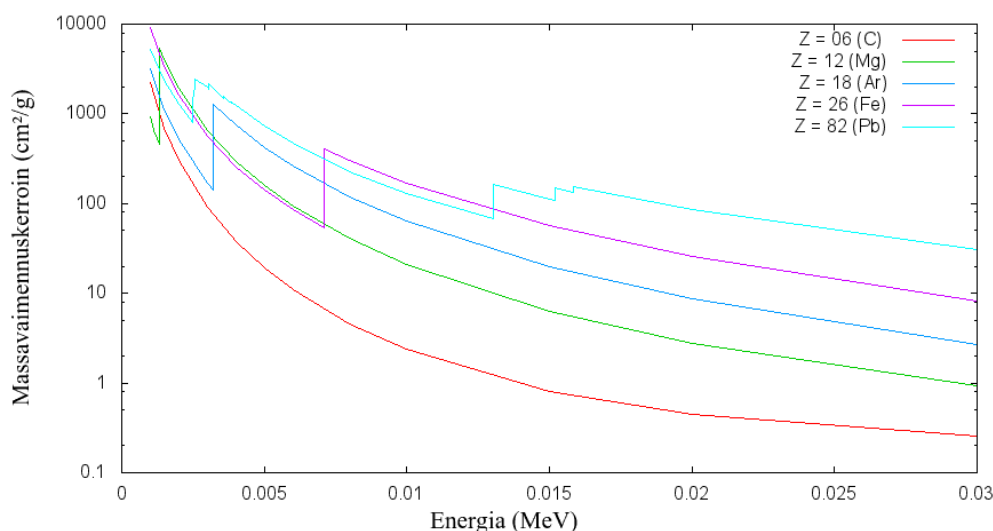
Tehtäessä PIXEä He-ioneilla, oli ionisaatiovaikutusalan merkitys suurin, paitsi erittäin matalaenergisille energioille absorptio matriisissa oli dominoiva tekijä. Tämän selittää se, että He-ionit menettävät energiaa nopeammin kuin protonit (ks. taulukko 4). Kun He-ionit pääsevät yhtä syvälle kuin protonit, on energian menetys suurempaa ja ionisaatiovaikutusala He-ioneilla muuttuu enemmän kuin protoneilla. Matriisin aiheuttama absorptio on kuitenkin sama protoneille ja He-ioneille. Täten ionisaatiovaikutusala on dominoiva tekijä paitsi tapauksissa, joissa matriisin aiheuttama absorptio on poikkeuksellisen suurta.

Takaisinsironnan yhteydessä ohutnäytearviossa vain mitattava matriisi vaikuttaa laskuun. Matriisi aiheuttaa He-ioneille energiahäviötä, minkä takia vaikutusalan arvo muuttuu. Toisin kuin PIXE:ssä, takaisinsironnan spektristä saadaan viitteitä onko järkevää käyttää ohutnäytearviota. Jos mitattavan piikin muoto on normaalijakautunut, on turvallista käyttää ohutnäytearviota, mutta jos piikki

Taulukko 3: Arvioitu maksimipaksuus, jolloin ohutnäytearviolla laskettu pintatiheys eroaa alle 1%:n tarkasti lasketusta pintatiheydestä. Kaikissa tapauksissa esimerkkinäytteet ovat homogeenisia, matriisiin sisältyy lähes kaikki materiaali ja analysoitava aine on jokin pieni epäpuhtaus (jakautuneena tasaisesti).

Matriisi	Analysoitava aine	3,0 MeV	5,0 MeV	1,5 MeV
		H PIXE	He PIXE	He RBS
PMMA	Cl	822 nm	349 nm	93 nm
PMMA	Fe	1864 nm	364 nm	93 nm
PMMA	Pb	1294 nm	301 nm	93 nm
Cu	Cl	12 nm	11 nm	24 nm
Cu	Fe	117 nm	54 nm	24 nm
Cu	Pb	62 nm	36 nm	24 nm
HfO ₂	Cl	13 nm	11 nm	15 nm
HfO ₂	Fe	97 nm	42 nm	15 nm
HfO ₂	Pb	114 nm	41 nm	15 nm
Cu	Cu	159 nm	60 nm	24 nm

levenee ei arvio enää päde.



Kuva 14: Massavaimennuskertoimet viidelle eri alkuaineelle (C, Mg, Ar, Fe, Pb) energiavälillä 0–30 keV [54]. Kuvaajassa olevat “piikit” vastaavat ionisaatioenergioita eri elektronikuorilta.

Paksu näyte

Jos ionisuihku ei pääse näytteestä läpi (eli $E_f = 0$ yhtälössä 24), näyte on paksu. Se, kuinka paksu näytteen tulee olla pysäyttääkseen hiukkassuihkun riippuu suihkun energiasta, kiihdytetystä ionista sekä itse näytteen koostumuksesta. Taulukossa 4 on esitetty neljälle eri alkuaineelle tarvittava paksuus 3 MeV:n protonisuihkun sekä 1,5 MeV:n He-suihkun pysäyttämiseen [55]. Tässä tapauksessa piikin intensiteetti voidaan laskea suoraan, jos näytteen yleisimmät alkuaineet tiedetään tai voidaan määrittää spektristä.

Taulukko 4: Paksuus, joka vaaditaan pysäyttämään 3 MeV:n protoni tai 1,5 MeV:n He-ioni, neljälle eri alkuaineelle.

Materiaali	Kiihdytetty ioni	Paksuus(μm)
Hiili, grafiitti	3 MeV protoni	74
Alumiini	3 MeV protoni	80
Hopea	3 MeV protoni	36
Pii	3 MeV protoni	92
Hiili, grafiitti	1,5 MeV He	4,0
Alumiini	1,5 MeV He	4,8
Hopea	1,5 MeV He	2,5
Pii	1,5 MeV He	5,3

Keskipaksu näyte

Jos näyte ei ole tarpeeksi paksu pysäyttääkseen ionisuihkua, mutta on niin paksu, että ohutnäytarvio ei päde, on kyseessä keskipaksu näyte. Tässä tapauksessa oletetaan, että näyte on homogeeninen ja kerroksen läpi tulevien ionien energia tulee tietää, mikä voidaan selvittää esimerkiksi käyttäen takaisinsirontaa. Kun nämä tiedetään voidaan soveltaa yhtälöä 24.

Monikerroksinen näyte Monikerroksinen eli epähomogeeninen näyte on kaikista monimutkaisin tapaus, mutta se on myös yleinen tapaus materiaalfysiikassa. Tämän menetelmän käyttäminen täytyy tietää näytteen kerrosrakenne, joka voidaan tietää valmistusprosessista tai esimerkiksi takaisinsirontamittauksista. Tässä menetelmässä aloitetaan ratkaisu päällimmäisestä kerroksesta, joka voidaan ratkaista esimerkiksi ohutnäytetarviolla. Tämän jälkeen ratkaistaan 2. kerros, jolloin päällimmäinen kerros toimii absorbaattorina, jonka koostumus nyt tiedetään ja sisääntulevien ionien energia saadaan vähentämällä 1. kerroksessa menetetty energia alkuperäisen hiukkassuihkon energiasta. Samaa prosessia toistetaan, kunnes kaikki kerrokset on ratkaistu. Monimutkaisemmissa tapauksissa, esimerkiksi jos samaa alkuainetta on useassa eri kerroksessa, ratkaisun saaminen on haastavaa. Tällaisiin tapauksiin on kehitetty avoimen koodin libCPIXE [56], joka perustuu vanhempaan DATPIXE-koodiin [57, 58]. LibCPIXE-koodia hyödyntää esimerkiksi NDF-ohjelma, jonka avulla voidaan yhdistää useita eri ionisuihkutekniikoiden (esim. PIXE ja RBS) spektrejä yhtenäiseksi ratkaisuksi [52, 59].

Monikerroksisen näytteen ratkaisuun voidaan käyttää yhtälöä

$$N_{ij} = \Omega/4\pi \cdot \epsilon_j N \sum_l \left[T_{jl} X_{il} \int_{E_{l,out}}^{E_{l,in}} \frac{\tau_{lj}(x(E))}{S_l(E)} \sigma_{ij}(E) dE \right] \quad (29)$$

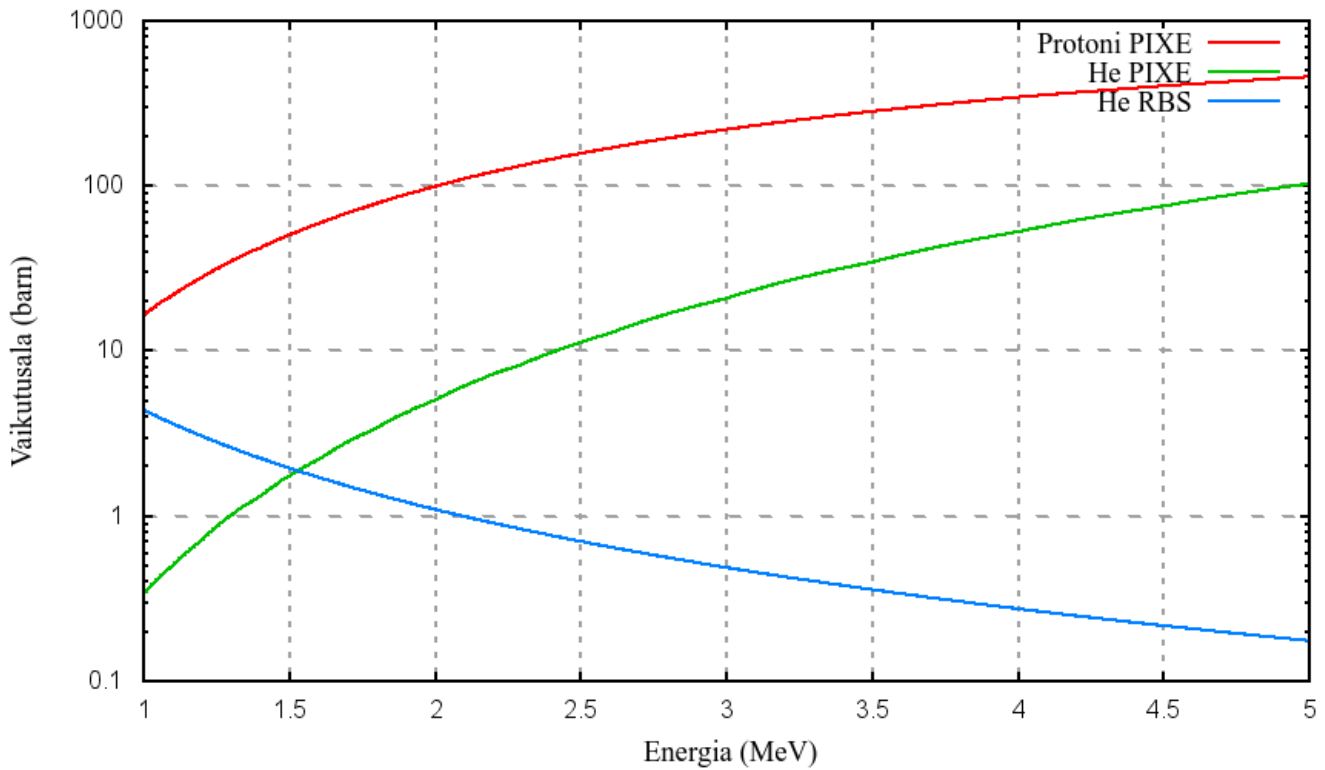
missä N_{ij} havaittujen tapahtumien lukumäärä alkuaineelle i johtuen siirtymästä j , Ω on ilmaisimen avaruuskulma, ϵ_j on ilmaisimen tehokkuus siirtymää j vastaavalla energialla, N on kiihdytettyjen ionien lukumäärä. T_{jl} on ilmaisimen ja kerroksen l välillä olevien absorbaattorien läpäisevien fotonien osuus, X_{il} on alkuaineen i konsentraatio kerroksessa l , τ_{lj} on kerroksessa l ja syvyydeltä x tulevien fotonien läpäisyvyys. S_l on pysäytysvoima kiihdytetyille ioneille kerroksessa l , σ on vaikutusala, $E_{l,out}$ on ionin energia poistuessa kerroksesta l ja $E_{l,in}$ on ionin energia saapuessa kerrokseen l .

3.3.3 He-herätteinen röntgen-emissio

Protonien sijasta myös He-ioneita voidaan käyttää indusoimaan röntgensäteitä näytteessä. Tämän menetelmän etuna on se, että samaan aikaan pystytään mittaamaan hyvä takaisinsirontaspektri (takaisinsironnan syvyiserotuskyky paljon parempi He-ioneilla kuin protoneilla). He-ionien käyttäminen voi johtaa myös pienempään jarrutussäteilytaustaan. Jos kiihdytetyn ionin järjestysluvun ja massaluvun suhde on $1/2$, niin ensisijainen jarrutussäteily vaimentuu. Myös sekundäärielektronien aiheuttama jarrutussäteily siirtyy matalammille energioille yhtälön (17) mukaisesti. Näiden ansiosta havaitsemiskynnys voidaan saada alhaiseksi monille alkuaineille. Esimerkiksi Beck ym. ovat pystyneet puolittamaan Mg havaitsemiskynnyksen kalsiitissa käyttämällä 1,4 MeV:n heliumioneja protonisuihkun sijasta. Johansson ym. ovat tehneet vertailua He-ionien ja protonien välillä [60]. He huomasi tutkimuksessaan, että 5 MeV:n He-ionit olivat optimaalisia korkean vaikutusalan vuoksi. Korkeammilla energioilla saavutettiin korkeampi vaikutusala, mutta ne aiheuttivat taustasignaalia johtuen (α, γ) ja ($\alpha, n\gamma$) reaktioista alkuaineissa C, N ja O. Tutkimuksessa havaittiin, että 5 MeV:n He-suihkulla saavutettiin matalampi havaitsemiskynnys kuin 3 MeV:n protonisuihkulla alkuaineille $Z < 35$ ja $Z > 60$. Tutkimuksessa havaitsemiskynnys saatiin mittaamalla taustasignaali orgaaniselle näytteelle ja laskemalla teoreettisesti havaitsemiskynnys tätä taustaa vastaan.

Vaikka He-ioneilla voidaan saavuttaa edellä mainittuja etuja, on niiden käyttö kuitenkin melko harvinaista. Syitä tähän ovat mm. vähemmän tunnetut vaikutusalojen arvot, vaatimukset korkeammille energioille (monet pienemmät kiihdyttimet saavuttavat vain 3 MeV:n energian, jolloin vaikutusala on pienempi) ja monissa tapauksissa protoni-PIXEn tarkkuus riittää.

Energian valitseminen samanaikaisissa PIXE- ja takaisinsirontamittauksissa Kuvassa 15 on esitetty vaikutusalat kuparille kolmessa eri tapauksessa: He PIXE, He RBS ja protoni PIXE. Kuvaajasta voidaan havaita, että He PIXEn vaikutusala 1,5 MeV:n energialla (normaali energia takaisinsirontamittauksille) on 50 kertaa pienempi kuin normaalilla 2 MeV:n protoni PIXEllä.



Kuva 15: Vaikutusalat He-PIXElle, protoni-PIXElle ja He-takaisinsironnalle, kun kohdemateriaali on kupari.

Vastaavasti 5 MeV: energialla He PIXEn vaikutusala on yhtä hyvä kuin 2 MeV:n protoni PIXEllä, mutta takaisinsironnan vaikutusala on tippunut kymmenesosaan 1,5 MeV:sta. Puolestaan 2,5 MeV:n energialla PIXEn vaikutusala on noin kymmenen kertaa pienempi kuin 5 MeV:n energialla ja takaisinsironnalle se on noin kolme kertaa pienempi kuin 1,5 MeV:n energialla.

Pieni 1,5 MeV:n energia sopii hyvin pelkkiin takaisinsirontamittauksiin, mutta PIXEn heikko vaikutusala tekee tästä energiasta huonon vaihtoehdon samanaikaiseen PIXE-RBS-analyysiin. Keskiuuri 2,5 MeV:n energia voi olla hyödyllinen samanaikaiseen PIXE-RBS-analyysiin. Esimerkiksi näytteet, joissa takaisinsirontaspektrin piikit menevät päällekkäin ja joissa ei tarvita erinomaista syvyserotuskykyä sopivat tälle energialle. Suuri 5,0 MeV:n energia voi sopia hyvin tilanteisiin, joissa halutaan hyvä havaitsemiskynnys, mutta ei tarvita tarkkaa syvyserotuskykyä takaisinsirontaspektistä. Tämä on hyvä menetelmä erityisesti laboratorioissa, jossa käytetään pääasiassa He-ioneita. Tällöin voidaan saada hyvä PIXE-spektri ilman että tarvitsee vaihtaa ionilähdettä.

3.3.4 Havaitsemiskynnystä ja tarkkuutta rajoittavat tekijät

PIXE-analyysin tarkkuutta rajoittaa neljä tekijää: epätarkkuus käytetyissä arvoissa (vaikutusalat, jne.), statistinen epätarkkuus, datan sovituksen aiheuttama epätarkkuus (pällekkäiset piikit, piikin muodot) ja mittauslaitteistosta aiheutuva epätarkkuus (ilmaisimen ominaisuudet, varauksen kalibrointi, jne.). Riippuen mitattavasta näytteestä dominoiva tekijä epätarkkuudessa vaihtelee.

Statistinen epätarkkuus on aina läsnä kokeellisessa fysiikassa. Tämä on dominoiva epätarkkuuden aiheuttaja, kun aineen pitoisuus on lähellä havaitsemiskynnystä. Alkuaineilla, joiden määrä on huomattavasti suurempi kuin havaitsemiskynnys, statistinen epätarkkuus on pieni.

Spektrin sovituksesta aiheutuva epätarkkuus riippuu käytetystä ohjelmistosta. Tähän epätarkkuuteen kuuluu piikin sovitus, taustasignaalin käsittely, pällekkäisten piikkien käsittely, käytetyt approksimaatiot jne. Eri ohjelmat käsittelevät näitä eri tavalla ja on käyttäjän vastuulla osata tulokita ohjelmiston antamia tuloksia ja niiden virherajoja.

Epätarkkuus mittauslaitteistossa sisältää epävarmuuden ionisuihkun energiassa, ilmaisimen avaruuskulmassa ja mittauslaitteiston geometriassa. Joissain tapauksissa, kuten käytettäessä suuria kallistuskulmia, voi mittauslaitteistosta aiheutuva epätarkkuus olla merkittävä. Tämän epätarkkuuden minimoimiseksi on tärkeää tuntea oma mittauslaitteisto mahdollisimman tarkasti.

Epätarkkuutta tulee myös kokeellisesti määritetyistä arvoista, kuten fluoresenssisuhteesta, ionisaatiovaikutusalasta, karakteristisen siirtymän jakautumistekijästä ja Coster–Kronig siirtymistä. Tämä epätarkkuus vaihtelee myös eri alkuaineille, ioneille, siirtymille ja energioille. Yleensä tarkkuus fluoresenssisuhteessa ja karakterisen siirtymän jakautumistekijässä K- ja L-siirtymille on parempi kuin 1% [61, 62, 63, 64].

Ionisaatiovaikutusala on monimutkainen, sillä se riippuu energiasta, mitattavasta alkuaineesta, kiihdytetystä ionista ja tutkittavasta siirtymästä. Käytettäessä K-siirtymiä protoneille tarkkuus on yleensä 1–3%, mutta huonompi keveille alkuaineille ($Z < 20$) [65]. He-ioneille tarkkuus on yleensä hieman heikoimpi kuin protoneille, noin 2–4%, mutta keveille alkuaineille tarkkuus on parempi kuin protoneilla [66]. Käytettäessä L-kuoren siirtymiä Coster-Kronigin siirtymät monimutkaistavat tilannetta entisestään ja tarkkuus on huonompi [67, 68]. Esimerkiksi Orlicin ym. tekemässä tutkimuksessa tarkkuus L_{α} -siirtymien vaikutusaloille alkuaineille Ag, In, Sn, Sb, Te ja Ce käyttäen 1 MeV:n He-ioneita oli 7,1–7,7% [68].

Havaitsemiskynnyksen parantaminen Alkuaineen havaitsemiskynnykseksi (LOD, limit of detection) määritellään, että mitattavan piikin puoliarvovevyydellä olevien tapahtumien määrä on

kolme kertaa suurempi kuin tällä alueella havaittavien taustasta johtuvien tapahtumien määrän neliöjuuri [6]. Täten on vain kolme mahdollista tapaa alentaa havaitsemiskynnystä: vähentämällä taustaa, lisäämällä tapahtumia tai pienentämällä puoliarvoveveyttä (ilmaisimen erotuskykyä). [6]

Havaitsemiskynnyksen määritelmästä seuraa suoraan, että lisäämällä tapahtumia x kertaiseksi, saadaan havaitsemiskynnys pieneneväksi tekijällä \sqrt{x} . Tapahtumien määrää voidaan kasvattaa lisäämällä näytteen saamaa annosta, mikä voidaan toteuttaa mittaamalla pidempään tai käyttämällä suuremman intensiteetin hiukkassuihkua. Voidaan käyttää suurempaa ilmaisimen avaruuskulmaa sijoittamalla ilmaisimien lähemmäksi tai käyttämällä isompaa ilmaisinta. Jos mitattavaa ainetta on vain pinnan läheisyydessä, voidaan käyttää suurempaa kallistuskulmaa. Tapahtumia voidaan lisätä myös optimoimalla vaikutusala käyttämällä optimaalista hiukkassuihkua.

Taustasignaalin minimoimiseksi voidaan käyttää ilmaisinta, jolla on pieni puoliarvoveveys (hyvä erotuskyky) tai käyttämällä erilaista hiukkassuihkua. Jos ilmaisimen puoliarvoveveys saadaan pieneneväksi tekijällä x , pysyy alkuaineesta tulleiden tapahtumien määrä samana, mutta tausta pienenee tekijällä x . Täten käyttämällä ilmaisinta, jonka puoliarvoveveys on x kertaa pienempi on havaitsemiskynnys pudonnut tekijällä \sqrt{x} olettaen, että ilmaisimet ovat muilta ominaisuuksiltaan samanlaiset. Jos käytetään protonien sijasta He-suihkua, voidaan saada pienempi jarrutussäteilytausta ja saada parempi havaitsemiskynnys, kuten Johansson ym. osoittivat tutkimuksessaan [60].

Pitää myös muistaa, että hyvä havaitsemiskynnys ja hyvä tarkkuus eivät välttämättä kulje käsi kädessä. Pienentämällä havaitsemiskynnystä statistinen virhe saadaan pienemmäksi, mutta muut virhelähteet saattavat kasvaa. Esimerkiksi käyttämällä suurta tulokulmaa saadaan pienempi havaitsemiskynnys, mutta geometriasta syntyvä epätarkkuus ja mahdollisesti käytetystä ohutnäytearviosta syntyvä epätarkkuus kasvavat.

3.3.5 Protoneilla ja elektroneilla indusoidun röntgenemission eroavaisuudet

Raskaampien ionien sijasta on hyvin yleistä käyttää myös elektroneja aiheuttamaan karakteristisiä röntgensiiroituksia. Käytettäessä elektroneita suurimmat erot ovat jarrutussäteilytausta, elektronit pysähtyvät näytteeseen nopeammin kuin protonit ja kiihdytettyjen elektronien energia on pienempi kuin protoneilla. Jarrutussäteilytaustaa käytiin läpi luvussa 2.2. Toisin kuin protoneilla, nyt dominoiva tausta johtuu kiihdytettävän hiukkasen (elektronin) jarrutussäteilystä.

Elektronit kiihdytetään yleensä energialla 5–40 keV, kun taas protoneille käytetään yleensä 2–3 MeV:n energioita. Tämän takia elektronit pysähtyvät jo paljon lähempänä pintaa. Lisäksi elektronit siroavat näytteessä paljon helpommin, minkä takia pienelle alalla kohdistettu elektronisuihku levi-

ää näytteen pinnan alapuolella laajemmalle alueelle. Käyttäessä matalaenergisiiä elektroneja täytyy myös muistaa, että esimerkiksi 20 keV:n elektronit eivät voi aiheuttaa 22 keV:n siirtymiä, jolloin jotkin alkuaineet voivat jäädä havaitsematta. [69]

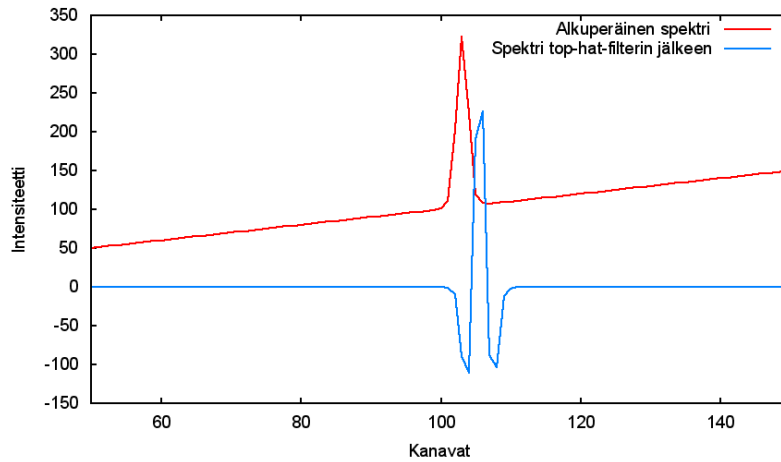
Elektronien käyttämisen etuna on se, että se toimii yhdessä muiden elektronisuihkutekniikoiden kanssa, näistä varmasti kiinnostavimpana pyyhkäisyelektronimikroskooppi (SEM), jonka avulla saadaan kuvattua näyte. Täten, jos näytteessä on jotain mikrorakenteita voidaan mittausalue rajata esimerkiksi mielenkiintona olevaan alueeseen (täytyy kuitenkin muistaa huomioida elektronien siroaminen), mikä ei onnistuisi PIXEllä. Käytettäessä elektroneja ei myöskään tarvitse käyttää absorbaattoreita, sillä takaisinsironneet elektronit voidaan ohjata pois ilmaisimen luonta käyttäen magneetteja. Tämän ansiosta matalaenergisiiet fotonit ja erityisesti kevyet alkuaineet on helpompi havaita käyttettäessä elektroneja. [69]

3.3.6 Data-analyysi

PIXE-analyysin tekemiseen käytetään siihen suunniteltuja tietokone-ohjelmia, kuten Gupixia [70]. Analyysin tekemiseen tarvitaan tiedot mittausgeometriasta: kallistuskulma, ilmaisimen paikka, käytetty ioni ja sen energia. Lisäksi tarvitaan tietoa minkätyyppinen näyte on kyseessä: onko kyseessä paksu homogeeninen näyte, ohutnäyte vai kenties jotain muuta (ks. osio 3.3.2). Tämän lisäksi tarvitaan tietoa ilmaisimen ominaisuuksista, käytetyistä absorbaattoreista ja mittauksessa käytetystä ioniannoksesta.

Kuten takaisinsironta-analyysissä myös PIXE-analyysissä täytyy aluksi tehdä annoskalibraatio ja energiakalibraatio kvantitatiiviseen analyysiin. Energiakalibraation tekeminen on yleensä helppoa, sillä karakteristiset röntgen-energiat tunnetaan hyvin ja useimmissa spektreissä on monia piikkejä, joiden tiedetään kuuluvan tietylle alkuaineelle. Annoskalibraatio on tosin haastavaa. Jos kyseessä on paksu näyte, on osuudet tapana ilmoittaa yksikössä ppm (parts-per-million), jolloin voidaan normalisoida annos siten että kaikkien alkuaineiden summasta tulee 1000000 ppm. Tämä toimii tosin vain, jos näytteessä ei esiinny alkuaineita, joita ei voi havaita, kuten vety, tai jos niiden osuus tiedetään etukäteen. Ohutkalvonäytteiden tapauksessa on mahdollista esimerkiksi normalisoida annos, jos tiedetään jonkin analysoitavan alkuaineen pitoisuus ennestään, esimerkiksi takaisinsironta-analyysistä. Muussa tapauksessa annos voidaan kalibroida tarkkailemalla hiukkassuihkua mittauksen aikana. Tämä voidaan toteuttaa esimerkiksi katkaisemalla hiukkassuihku hetkittäin käyttämällä pyörivää metall kiekkoa ja mittaamalla metalliekon tuottama takaisinsirontaspektri.

PIXE-spektreissä oleva jarrutusäteilytausta on lisäksi yksi tekijä, joka on otettava huomioon



Kuva 16: Esimerkki top-hat-filterin toiminnasta teoreettiselle spektrille. Muokatussa spektrissä tasainen taustasignaali on saatu hävitettyä ja alkuperäisen piikin tilalle on tullu kaksi negatiivista ja yksi positiivinen piikki. Muokatun spektrin positiivisen piikin pinta-ala vastaa nyt alkuperäisen piikin pinta-alaa.

analyysissa. Tämä toteutetaan yleensä siten, että poistetaan jarrutussäteilytausta käyttäen tietokonealgoritmeja. Esimerkiksi Gupix-ohjelmisto käyttää ns. top-hat-filter algoritmia [71]. Ajatuksena tässä algoritmista on muokata spektri muotoon, jossa hitaasti muuttuvat osa eli jarrutussäteilytausta saadaan nolnaan ja nopeasti muuttuvat piikit pysyvät ennallaan. Tämä toteutetaan siten, että alkuperäisestä spektristä muokataan uusi spektri. Muokatussa spektrissä kanavan x korkeus lasketaan käyttäen sitä ympäröiviä kanavia alkuperäisestä spektristä. Hieman kanavan ala- ja yläpuolella olevat kanavat lisätään negatiivisina ja kanavan x ympärillä olevat kanavat lisätään positiivisina siten, että summaan tulee yhtä monta negatiivista ja positiivista kanavaa. Esimerkki top-hat-filterin toiminnasta teoreettiselle spektrille on esitetty kuvassa 16. Esimerkissä kanavan x laskussa positiivisesti summattiin kanavat $x - 1$ ja x , ja kanavat $x - 2$ ja $x + 1$ lisättiin summaan negatiivisesti.

3.3.7 Muita yleisiä ilmiöitä ja konsepteja röntgenspektroskopiaihin liittyen

- Pakopiikit

- Jos ilmaisimelle tulevan fotonin energia on tarpeeksi suuri, voi se aiheuttaa karakteristisen röntgenin. Jos syntynyt röntgen ei absorpoidu ilmaisimessa, havaitaan alkuperäistä energiaa matalampi energia. Esimerkiksi pii-ilmaisimien aiheuttaa noin 1,75 keV:n energiahäviön. Tällöin mitattaessa esimerkiksi 5,75 keV:n energioita havaitaan 5,75 keV:n energian lisäksi pienempi piikki 4,00 keV:n kohdalla. Tämän ilmiön huomioon ottaminen on tärkeää sekä kvalitatiivisessa että kvantitatiivisessa tutkimuksessa. [6]

- Coster–Kronig siirtymät
 - Coster–Kronigin siirtymässä elektronin pääkvanttiluku pysyy samana, mutta sivukvanttiluku muuttuu. Tällainen siirtymä voi tapahtua kaikilla muilla paitsi alimmalla energiakuorella (K-kuorella), sillä K-kuorella on vain yksi mahdollinen sivukvanttiluku. Tämä täytyy täten ottaa huomioon mitattaessa L-kuoren tai korkeamman energiakuoren siirtymiä. [6]

- Pinoutuminen
 - Kun kaksi fonia saapuu ilmaisimelle lähes samanaikaisesti, ei ilmaisimella eroteta niitä erillisiksi tapahtumiksi, vaan se tulkitsee, että ilmaisimeen saapui yksi fotoni, jonka energia on kahden erillisen fotonin energioiden summa. [6]

- Ilmaisimen kuollut aika
 - Kun ilmaisimella rekisteröidään tapahtuman, ei se pysty rekisteröimään uutta tapahtumaa kuin vasta tietyn hetken päästä. Aikaa, jonka ilmaisimella vaatii tapahtumasta palautumiseen, kutsutaan ilmaisimen kuolleeksi ajaksi. Tämä täytyy ottaa huomioon mitattaessa suurilla laskentataajuuksilla. [6]

4 Mittauslaitteisto ja kokeelliset menetelmät

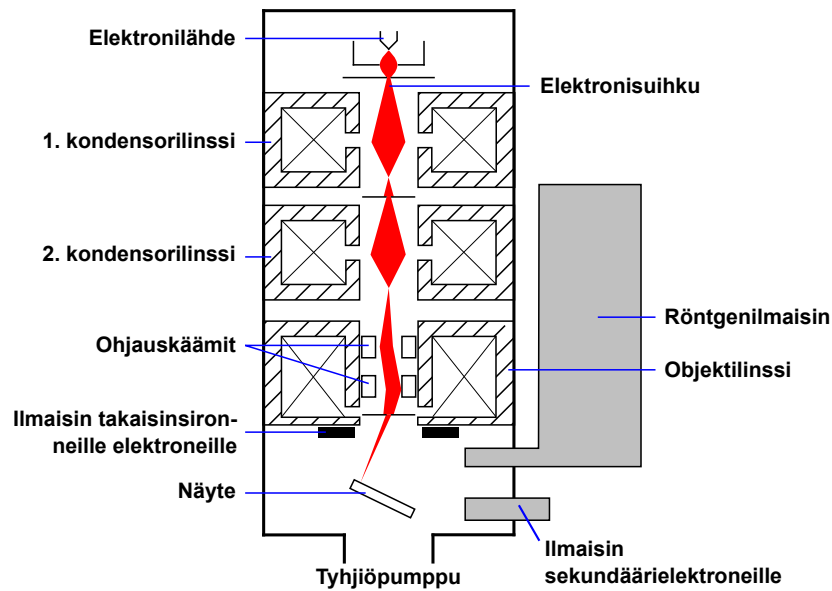
4.1 Tandemkiihdytin

Tutkimuksessa käytetyt hiukkaskiihdyttimet olivat tandemkiihdyttimiä. Tandemkiihdyttimissä generoidaan aluksi negatiivisia ioneja, jotka kiihdytetään kiihdyttimen keskellä olevaan terminaalijännitteeseen. Tämän jälkeen käytetään ns. stripperkaasua, joka vie ioneilta elektroneja tehden niistä nyt positiivisia ioneja. Tämän jälkeen positiiviset ionit kiihdytetään kohti näytettä. Tandemkiihdyttimen etuna on se, että pienemmällä jännitteellä saadaan suurempi energia sillä ionit kiihdytetään kahteen kertaan. Esimerkiksi käyttäen 1,0 MeV:n jännitettä voidaan protonit kiihdyttää 2,0 MeV:n energiin. Työssä protonisuihku saatiin aikaan käyttämällä SNICSiä (negatiivisten ionien lähde käyttäen cesium sputterointia, engl. source of negative ions via cesium sputtering) ja PELLIS:tä (pelletron light ion source) ja He^- -ionit saatiin tehtyä Alphasross-ionilähteellä.

4.2 Pyyhkäisyelektronimikroskooppi (SEM)

Pyyhkäisyelektronimikroskooppimenetelmät perustuvat kiihdytettyjen elektronien ja pommitettavan materiaalin välisiin vuorovaikutuksiin. Elektronien osuessa näytteeseen syntyy tuloksena mm. [69]

1. Sekundäärielektronit: Havainnoimalla sekundäärielektroneja näytteen pinnan rakenteesta saadaan muodostettua kuva. Havaittavien sekundäärielektronien määrä on ionisuihkun ja näytteen välisen kulman funktio. Hiukkassuihkun osuessa kohtisuorasti näytteeseen vain harva sekundäärinen elektroni pääsee pakenemaan aineesta, kun taas hiukkassuihkun osuessa kaltevaan tasoon on määrä suurempi. Tällä tavoin päästään erotuskykyyn, joka on paljon parempi kuin optisella mikroskoopilla saatu.
2. Takaisinsironneet elektronit: Havainnoimalla takaisinsironneita elektroneja saadaan tietoa näytteen pinnan alkuainekoostumuksesta. Takaisinsironneet elektronit on kiihdytettyjä elektroneita, jotka ovat törmänneet kimmoisasti. Jos näytteessä on raskaita alkuaineita, on kimmoiset törmäykset yleisempiä ja havaitaan enemmän takaisinsironneita elektroneja. Tällä tavoin saadaan mitattua kuva, jossa kirkkaat kohdat vastaavat raskaita alkuaineita ja tummat kohdat kevyitä alkuaineita.
3. Röntgensäteet: Havainnoimalla karakterisia röntgensäteitä saadaan tietoa näytteen alkuainekoostumuksesta. Verrattuna takaisinsironneisiin elektroneihin, karakterisia röntgensäteitä mit-



Kuva 17: Pyyhkäiselektronimikroskoopin rakenne. Elektronit tuotetaan elektronilähteessä, josta ne ohjataan kondensorilinssien ja ohjaukäämien kautta näytteeseen. Kuvassa on myös esitetty ilmaisimien paikat takaisinsironeille elektroneille, sekundäärielektroneille ja röntgensäteille. [72]

taamalla saadaan tietoa syvemmltä näytteestä.

Elektronimikroskoopin tärkeimmät komponentit ovat elektronilähde ja linssisysteemi. Kaksi yleisintä tapaa elektronien tuottamiseen ovat lämpöemissio ja kenttäemissio. Lämpöemissiossa elektroneja saadaan tuotettua lämmittämällä elektronilähdettä. Yleisiä elektronilähteitä ovat hiusneulaflamentti (tehty volframista) ja LaB_6 . Kenttäemissiossa korkealla jännitteellä aiheutetaan suuri potentiaaligradieni, mikä aiheuttaa elektronien kenttäemission. Filamenttina voi toimia esimerkiksi kylmä katodi, joka on tehty yksittäisestä volframhilasta. Eri filamentteilla on eri ominaisuuksia, kuten erotuskyky, stabiilisuus, käyttöikä, jne. [69]

Kun elektronilähteellä ollaan saatu tuotettuja elektroneja, ne kiihdytetään haluttuun jännitteeseen (yleensä 5–20 keV). Tämän jälkeen elektronit menevät läpi linssisysteemistä. Aluksi elektronit menevät läpi kondensorilinssistä. Sitten ne menevät läpi ohjaukäämistä, jonka avulla ohjataan mihin kohtaan näytettä suihku osuu. Tämän jälkeen suihku menee läpi objektiivilinssistä, jotka yhdessä kondensorilinssien kanssa fokusoi elektronisuihkun näytteeseen [69]. Elektronimikroskoopin rakenne on esitetty kuvassa 17.

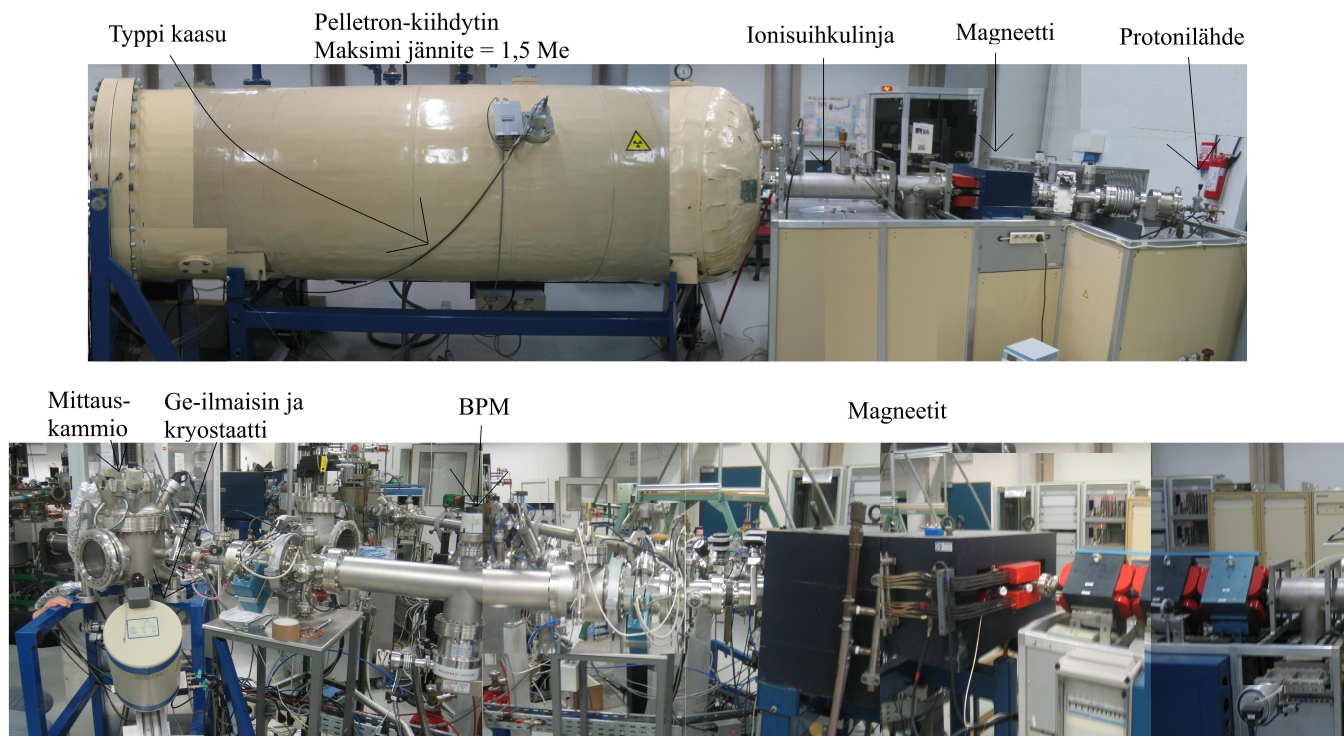
Elektronimikroskooppi ei kuitenkaan sovi kaikkien näytteiden kuvaamiseen. Ensimmäiseksi näytteen pitää kestää tyhjiötä, sillä elektronimikroskooppi tarvitsee toimiakseen tyhjiön elektronien siirron minimoimiseksi. Jotkin näytteet eivät myöskään välttämättä kestä elektroneilla pommitusta. Pitää myös huolta, ettei näyte varaudu, sillä muuten elektronien liikerata muuttuu

näytteen läheisyydessä, eikä havainnot ole odotetunlaisia. [69]

4.3 RBS- ja PIXE-mittauslaitteisto Leuvenissä

Leuvenin yliopiston mittauslaitteisto on esitetty kuvassa 18. PIXE-mittaukset suoritettiin Leuvenin yliopistossa Zhao Qiangin avustuksella ja RBS-mittaukset tehtiin IMECin ionisuihkulaboratoriossa Johan Meersschautin ja Luc Greenenin avustuksella. IMECin ionisuihkulaboratoriossa käytettiin 6SDH tandemkiihdytintä (National Electrostatics Corporation) ja Leuvenin yliopistolla käytettiin 5SDH-2 tandemkiihdytintä (National Electrostatics Corporation).

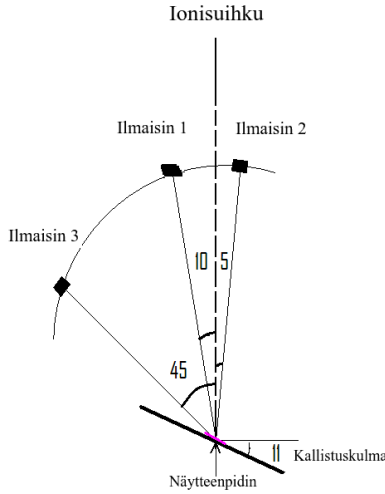
PIXE-mittauksissa käytettiin Ge-ilmaisinta, jonka ominaisuudet on esitetty taulukossa 5. Ge-ilmaisim jähdytettiin nestetypellä ennen käyttöä ja mittauksissa käytettiin -500 V bias-jännitettä. Lisäksi käytettiin Canberran esivahvistinta (2008BEF), Canberran vahvistinta ja MCA:ta (multichannel analyzer) analogisen signaalin siirtämisessä digitaaliseen muotoon. Ilmaisimen etäisyyttä näytteestä voitiin muuttaa ja se ei ollut sama kaikissa mittauksissa.



Kuva 18: PIXE ja takaisinsirontamittauksissa käytetty mittauslaitteisto Leuvenin yliopistossa. Kuvassa nähdään mm. mittauskammio, Ge-ilmaisim ja sen kryostaatti, ionisuihkuprofilin tarkkailija (beam profile monitor, BPM), Pelletron-kiihdytin ja protonilähde.

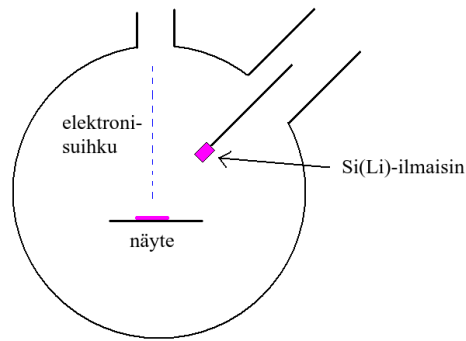
Taulukko 6: IMECissä käytettyjen PIPSTM-ilmaisimien ominaisuudet

Parametri	Ilmaisim 1	Ilmaisim 2	Ilmaisim 3
Avaruuskulma (msr)	0,42	0,50	0,34
Ilmaisimenkulma (astetta)	10,0±0.1	-5,0±0.1	45±2
Energiaerotuskyky (keV)	23±1	25±1	20±1

**Kuva 19:** IMECissä tehdyissä takaisinsirontamittauksissa käytetty geometria.**Taulukko 5:** Leuvenin yliopistolla käytetyn Ge-ilmaisimen ominaisuudet

Ominaisuus	Yksikkö	Arvo
Ilmaisimmalli	-	Canberra ULEGe-ilmaisim (GUL0035)
Ilmaisimen pinta-ala	mm ²	30,0
Kiteen paksuus	mm	5,0
Kiteen etäisyys ikkunasta	mm	5,0
Ikkunamateriaali	-	Be
Ikkunan paksuus	μm	25,4
Shaping time	μs	8,0
Ilmaisimen kuollut aika	μs	33
Tehokkuus	1	ei kalibroitu
Energiaerotuskyky (Cu K _α)	eV	147

RBS-mittauksissa käytettiin kolmea PIPSTM-ilmaisinta (ilmaisimet 1–3) ja PIXE-mittauksien yhteyksissä käytettiin lisäksi yhtä PIPSTM-ilmaisinta RBS-spektrin keräämiseen (ilmaisim 4). PIPSTM-ilmaisimien ominaisuudet on esitetty taulukossa 6. RBS-mittauksissa käytetyn kammion geometria on esitetty kuvassa 19.



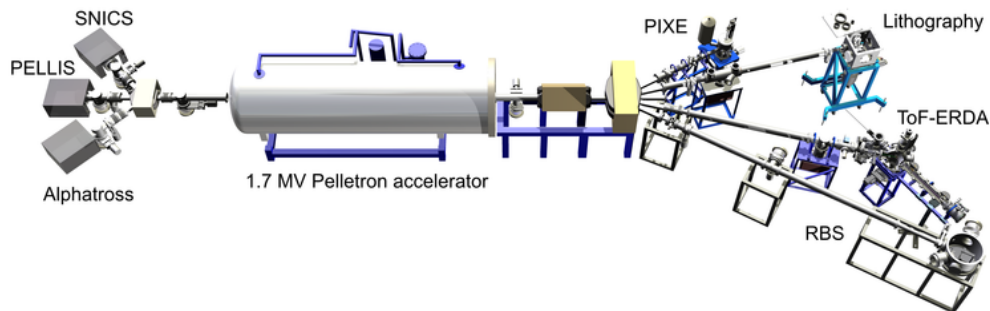
Kuva 20: Hahmoteltu kuva SEM-kammioista, jota käytettiin SEM-EDS-mittauksissa.

4.4 SEM-EDS mittauslaitteisto Leuvenissä (SEM)

SEM-EDS-mittaukset tehtiin IMECissä, Leuvenissä Kai Arstilan ohjauksessa. Mittauksessa käytettiin pyyhkäiselektronimikroskooppia (INCAEnergy 350 Microanalysis system) ja Si(Li)-ilmaisinta (INCA Pentafet-x3 30 mm² Si(Li) detector). Hahmoteltu rakenne mittauskammioista on esitetty kuvassa 20.

4.5 RBS- ja PIXE-mittauslaitteisto Jyväskylässä

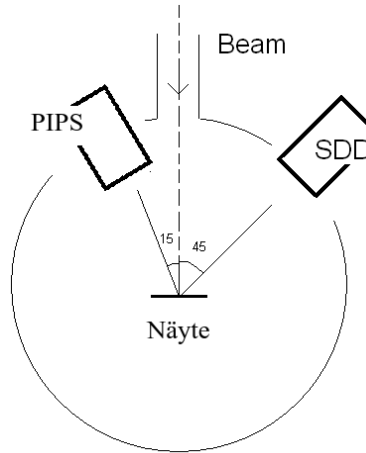
Jyväskylän yliopistolla suoritetuissa mittauksissa käytettiin 1,7 MV:n NEC Pelletronia ja kiihdytinlaitteisto on esitetty kuvassa 21. PIXE-mittauksissa käytettiin Amptekin SDD X-123 ilmaisinta [40] ja takaisinsirontamittauksissa käytettiin Canberran PIPSTM-ilmaisinta. Kokeelliset parametrit on esitetty taulukossa 7. PIXE-kammion geometria on esitetty kuvassa 22. Kaikissa PIXE-mittauksissa käytettiin absorbaattoria, jossa oli 60 μm Mylaria (lähempänä ilmaisinta) ja 12 μm alumiinifoliota. Kaikkia näytteitä mitattiin noin 20 minuuttia.



Kuva 21: Jyväskylän yliopiston kiihdytinlaboratorio. Kuvassa nähdään kolme käytössä olevaa ionilähdettä, Pelletron-kiihdytin sekä neljä käytössä olevaa mittauskammiota.

Taulukko 7: Jyväskylässä tehdyissä PIXE-mittauksissa käytetyt kokeelliset parametrit.

Parametri	Mittaus 1	Mittaus 2	Mittaus 3
Ioni	He ²⁺	He ⁺	H ⁺
Energia (keV)	5115	2515	2310
Ionilähde	Alphatross	Alphatross	PELLIS [?]
Kallistuskulma	0	0	0



Kuva 22: Hahmoteltu kuva Jyväskylän yliopiston Pelletron-laboratorion PIXE-kammiosta. SDD-ilmaisinta käytetään PIXE-mittauksissa ja PIPSTM-ilmaisinta käytetään takaisinsirontamittauksissa.

5 Havainnot ja laskut

5.1 Germanium-kupariorhutkalvot

5.1.1 Motivaatio

GeCu_3 on yhdiste, joka voi olla mahdollinen korvaaja kuparille mikropiireissä [73]. GeCu_3 :n etuna kupariin nähden on, että sen resistiivisyys on pienempi, kun mennään erittäin pieneen mittakaavaan. Näytteet oli valmistettu kasvattamalla germaniumkerros käyttäen CVD:tä (chemical vapor deposition) ja sen jälkeen kasvattamalla kuparikerros sputteroimalla. Tämän jälkeen näyte oli lämpökäsitelty käyttäen kolmea eri lämpötilaa (250, 300 ja 350 astetta Celsiusta). Lämpökäsittelyllä pyrittiin löytämään oikeat olosuhteet GeCu_3 -faasin muodostumiselle. Oletettu poikkileikkaus näytteestä on esitetty kuvassa 23.

Kun näytteessä olevien alkuaineiden massat ovat lähellä toisiaan, on analyysi haastavaa käyttäen takaisinsirontaa, sillä eri alkuaineiden piikit menevät päällekkäin. Tällaisessa tapauksessa takaisinsironnan apuna voidaan käyttää PIXE-tekniikkaa selvittämään alkuaineiden keskinäiset suhteet ja yhdistettynä tämä tieto takaisinsironnan spektriin, saadaan aikaan hyvä arvio näytteen koostumuksesta. Yksi esimerkki tällaisesta näytteestä on GeCu_3 , joka analysoitiin käyttämällä takaisinsirontaa, PIXEä ja SEM-EDS:ää. Koska tutkimuksen tavoitteena oli nimenomaan tekniikoiden vertaileminen, keskityttiin analyyseissä pääasiassa lämpökäsittelmättömän näytteen analysointiin.

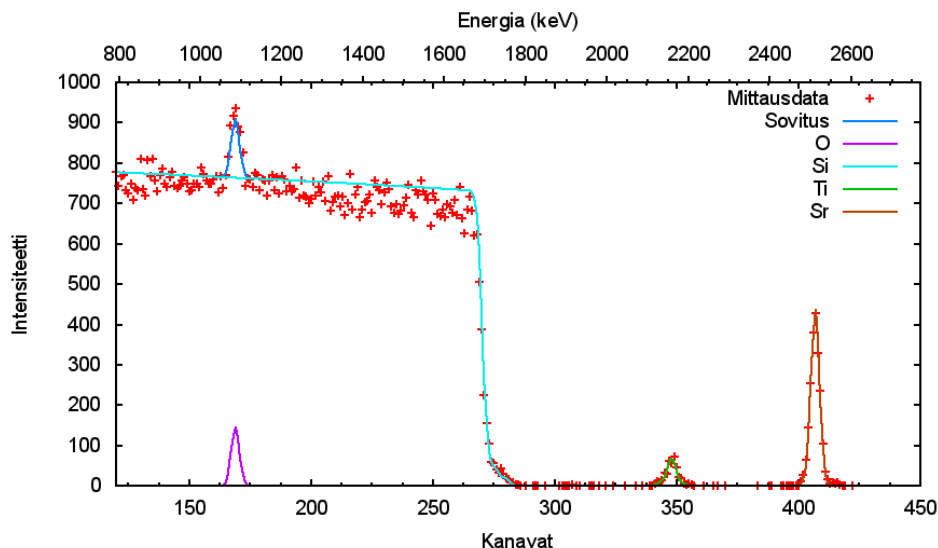


Kuva 23: Oletettu poikkileikkaus GeCu -näytteille.

5.1.2 Takaisinsironta-analyysi

Takaisinsirontamittaukset tehtiin kolmella eri energialla ja mittauksien kokeelliset parametrit on esitetty taulukossa 8. Kaikissa mittauksissa käytettiin He^+ hiukkassuihkua. Datan analysointi tehtiin käyttäen Simnra-ohjelmistoa [53].

Takaisinsironta-analyysi tehtiin kolmessa vaiheessa: aluksi tehtiin ilmaisimen energiakalibraatio, sitten annoskalibraatio ja lopuksi varsinainen datansovitus. Ilmaisimen energiakalibraatio tehtiin mittaamalla näyte, joka koostui SrTiO_3 ohutkalvosta piisirun päällä. Jokaiselle ilmaisimelle tehtiin



Kuva 24: Takaisinsironnassa energiakalibraation käytetty spektri ilmaisimelle 1 mittauksessa 3, kun hiukkassuihkun energia oli 3,02 MeV. Spektrissä näkyvät piikit vasemmalta oikealle ovat: happi, titaani ja strontium. Energiakalibraatio tehtiin sovittamalla titaanin ja strontiumin keskinäiset paikat käyttäen Simnra-ohjelmistoa.

lineaarinen energiakalibraatio kerran jokaista mittaussessiota kohden käyttäen strontiumin ja titaanin piikkejä. Esimerkki saadusta energiakalibraation sovituksesta on esitetty kuvassa 24. Sovituksissa saadut energiakalibraation arvot ovat esitetty taulukossa 9. Energiakalibraation virhe määritettiin käyttäen Simnra-ohjelmistoa.

Annoskalibraatioissa määritetään, kuinka monta kiihdytettyä ionia saapui näytteeseen. Tämä täytyi tehdä erikseen jokaiselle mitatulle näytteelle ja ilmaisimelle. Annos kalibroitiin sovittamalla piisignaali mitattuun spektriin. Sovitus tehtiin alueelle, jossa ei ollut happea ja alueelle, jossa mitatun ja simuloidun spektrin muodot vastasivat hyvin toisiaan, eli sovituksessa ei käytetty kaikkein matalimpia energioita. Analyysissa saatu annos on yksikössä hiukkasta \cdot sr, eli siihen sisältyy ilmaisimen avaruuskulma ja täten sen arvo on eri kaikille ilmaisimille. Analyysissä käytettiin aiemmin tehtyä energiakalibraatiota. Saadut tulokset sekä Simnra-ohjelmiston laskemat virheet on esitetty taulukossa 10.

Sovituksessa käytettiin viisikerroksista rakennetta, jonka kerrokset päällimmäisestä pohjimmaiseen ovat: Cu, $\text{Cu}_x\text{Ge}_{1-x}$, Ge, SiO_2 ja Si. Tämän rakenteen ideana oli, että germanium ja kupari ovat

Taulukko 8: GeCu-näytteen analysoinnissa käytettyjen takaisinsirontamittauksien parametrit

Parametri	Mittaus 1	Mittaus 2	Mittaus 3
Energia (MeV)	$1,523 \pm 0,004$	$2,42 \pm 0,01$	$3,02 \pm 0,01$
Kallistuskulma	$11 \pm 0,1$	$11 \pm 0,1$	$11 \pm 0,1$
Mittausaika	22 min	22 min	47 min

Taulukko 9: GeCu-näytteiden analysoinnissa käytetyt energiakalibraation arvot takaisinsirontamittauksissa. Sovituksen kulmakerroin on yksikössä keV/kanava ja nollakohta yksikössä keV.

Mittaus	Ilmaisoin	Kulmakerroin	Nollakohta
1 (512 kanavaa)	1	$2,831 \pm 0,006$	70,5
2 (512 kanavaa)	1	$2,655 \pm 0,014$	73,8
3 (1024 kanavaa)	1	$5,99 \pm 0,04$	74,5
1 (512 kanavaa)	2	$3,04 \pm 0,03$	53,60
2 (512 kanavaa)	2	$2,67 \pm 0,03$	61,2
3 (1024 kanavaa)	2	$6,462 \pm 0,009$	53,4
1 (512 kanavaa)	3	$2,971 \pm 0,007$	46,4
2 (512 kanavaa)	3	$2,458 \pm 0,009$	57,6
3 (1024 kanavaa)	3	$6,698 \pm 0,014$	58,8

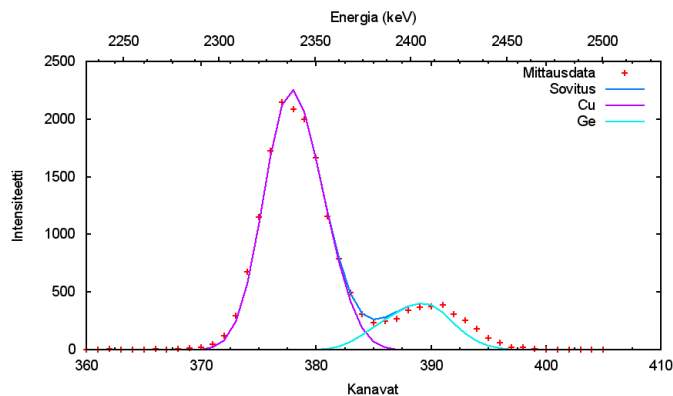
Taulukko 10: Simnra-analyysissä käytetyt varaukset GeCu-näytteille.

Mittaus	Kalibroidut varaukset (10^{10} hiukkasta \cdot sr)		
	Ilmaisoin 1	Ilmaisoin 2	Ilmaisoin 3
1	$2,365 \pm 0,014$	$1,726 \pm 0,012$	$1,676 \pm 0,013$
2	$1,70 \pm 0,02$	$1,267 \pm 0,011$	$1,255 \pm 0,010$
3	$16,28 \pm 0,05$	$12,81 \pm 0,04$	$12,89 \pm 0,04$

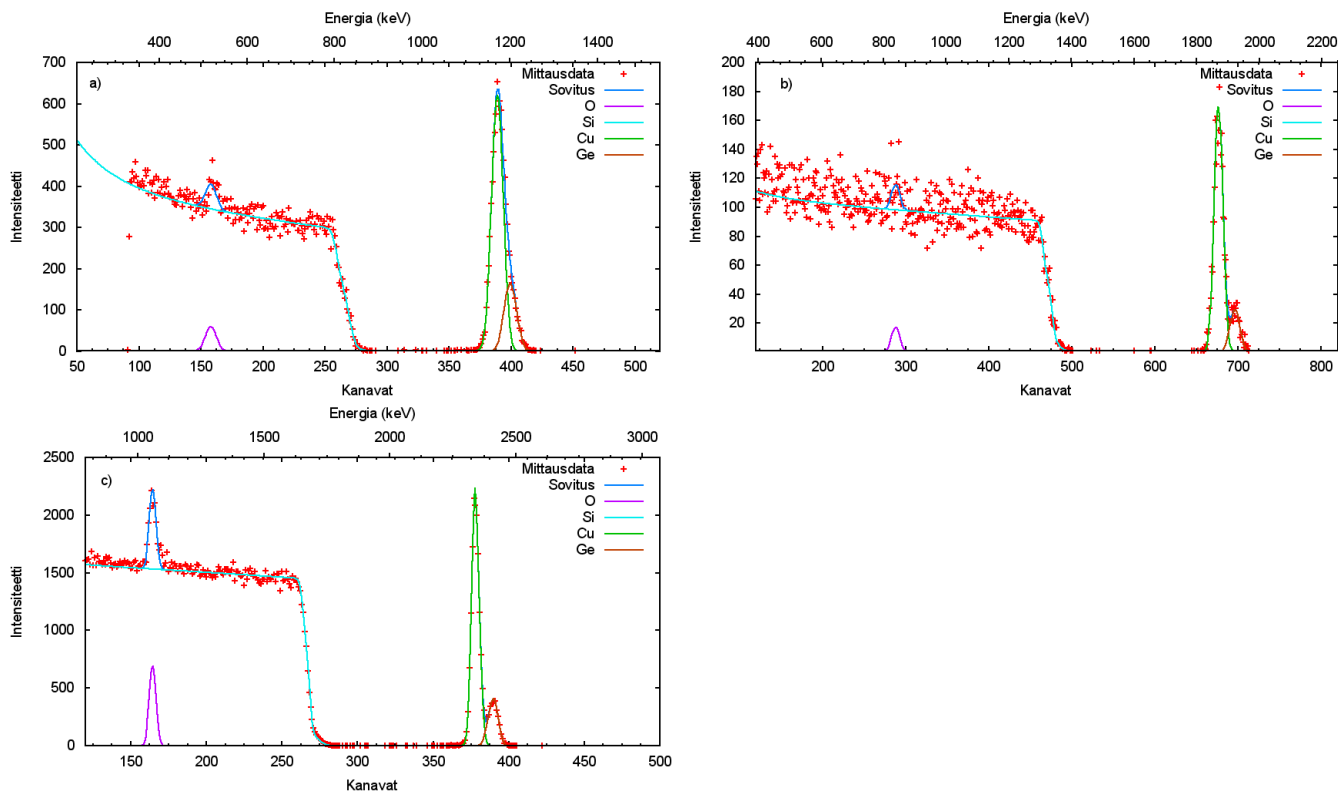
sekoittuneet niiden rajapinnan läheisyydessä ja osa kuparista ja germaniumista on pysynyt puhtaan. Kyseessä ollut näytettä ei oltu lämpökäsitelty, minkä takia voidaan olettaa, ettei sekoittuminen ole täydellistä. Toisaalta jonkinasteinen sekoittuminen on hyvin todennäköistä, sillä simuloitu sekoittumaton germanium-kupari näyte ei vastaa hyvin mitattua spektriä, kuten nähdään kuvassa 25. Kyseisessä simuloinnissa huomataan, että pinnalla olevan kuparin piikki on oikeassa kohdassa, mutta syvemmällä olevan germaniumin piikki on väärässä kohdassa. Tämä viittaa siihen, että germaniumia on lähempänä pintaa kuin mitä oletettiin. Tähän voisi olla syynä kerroksien sekoittuminen tai epätasaisuus kuparikerroksessa. Kuparikerroksen epätasaisuutta testattiin simuloimalla eikä sen avulla saatu tuotettua mitatunlaista spektriä. Täten todennäköisimpänä vaihtoehtona pidettiin germanium- ja kuparikerroksien todellista sekoittumista.

Saadut sovitukset ilmaisimelle 1 kaikilla käytetyillä energioilla on esitetty kuvassa 26. Kuvassa 27 on 3,02 MeV:n energialla tehdyille mittaukselle saadut sovitukset kaikille ilmaisimille. Lisäksi kuvassa 28 on esitetty tehty analyysi lämpökäsitellylle näytteelle. Kuvasta havaitaan selkeästi, että rakenne on muuttunut lämpökäsittelyn aikana ja kuparia on siirtynyt lähemmäksi pintaa. Tehty simulaatio osoittaa, että sekoittuminen on lähes täydellistä.

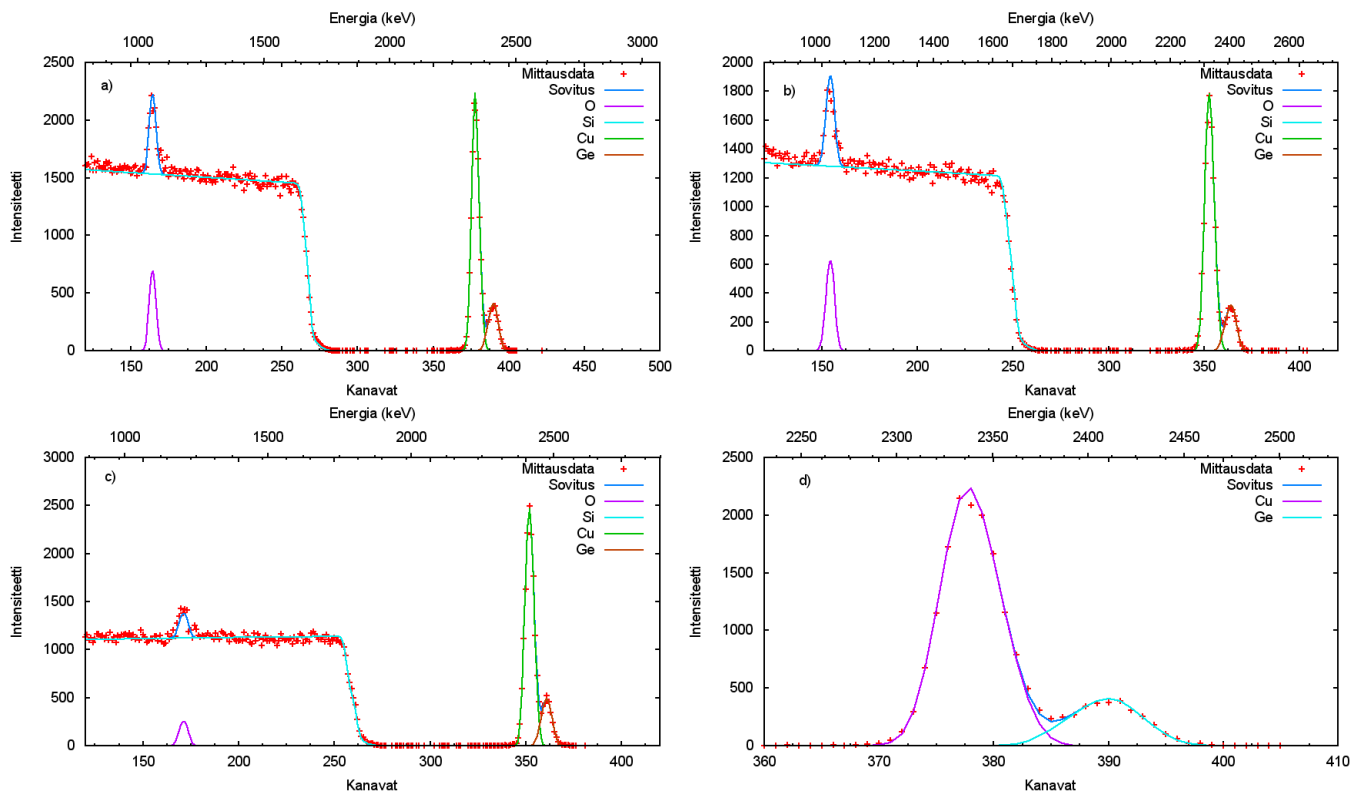
Sovituksen virhe voidaan laskea käyttäen χ^2 -testiä. Määritellään



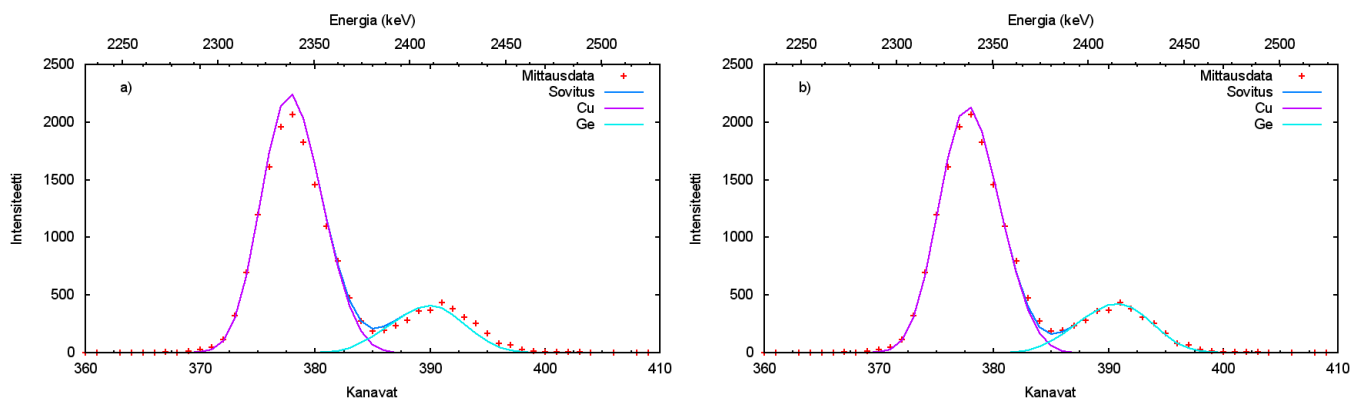
Kuva 25: Germanium-kupari näytteestä saatu sovitus ilmaisimelle 1 käyttäen 3,02 MeV:n He-suihkua. Simuloinnissa on oletettu, että kupari- ja germaniumkerrokset ovat puhtaita. Kuparikerroksen lisättiin simuloinnissa myös paksuusvaihtelua demonstroimaan, ettei se aiheuta kyseisenlaista spektriä. Sovituksessa havaitaan, että pinnalla ollut kupari on oikeassa kohdassa, mutta pohjemmalla ollut germanium ei ole. Tämä viittaa siihen, että germaniumia on myös lähempänä pintaa eli germanium- ja kuparikerrokset ovat sekoittuneet. Kyseisessä mittauksessa energia oli 3,02 MeV ja analysissä käytettiin ilmaisinta 1.



Kuva 26: GeCu-näytteelle sovitetut spektrit Simnra-analyysistä, kun energia on a) 1,523 MeV, b) 2,42 MeV ja c) 3,02 MeV. Kaikki spektrit on mitattu ilmaisimelle 1.



Kuva 27: Simnra-analyysistä saadut spektrit GeCu-näytteelle, kun hiukkassuihkun energia oli 3,02 MeV. Kuvassa on spektrit ilmaisimille a) 1, b) 2, c) 3 ja d) 1 (tarkennettu kuva).



Kuva 28: Simnra-analyysistä saadut takaisinsirontaspektrit GeCu-näytteelle, joka oli lämpökäsitelty 300°C-asteessa. Hiukkassuihkuna käytettiin 3,02 MeV:n He-suihkua ja analyysi on tehty ilmaisimelle 1. Kuvassa a) on verrattu mitattua spektriä lämpökäsittelemättömälle näytteelle saatuun simulaation ja kuvassa b) on tehty sovitus olettaen, että sekoittuminen on täydellistä.

$$\chi^2 = \sum_i \frac{(N_{exp}(i) - N_{sim}(i))^2}{\sigma_i^2},$$

missä N_{exp} on mittauksessa saatu data kanavalle i , N_{sim} on simuloinnissa saatu arvo kanavalle i ja σ_i on statistinen virhe, mikä on $\sigma_i = \sqrt{N_{exp}(i)}$, jos $i > 4$ ja muulloin $\sigma_i = 2$. Nyt normaali 1σ tarkkuus saadaan, muuttamalla optimaalista ratkaisua, kunnes χ^2 on kasvanut yhdellä [74]. Tällä tavalla saatiin virheet varaukselle ja energiakalibraatiolle automaattisesti käyttäen Simnra-ohjelmistoa. Sovituksen virhe germaniumin ja kuparin määrälle ei onnistu suoraan käyttäen Simnra-ohjelmistoa, sillä alkuaineita on kahdessa eri kerroksessa, jolloin laskettaessa virhettä ensimmäisen kerroksen kuparille oletetaan toisessa kerroksessa olevan kuparin määrä eksaktiksi, mikä ei pidä paikkaansa. Tämän takia sovituksen virhe laskettiin itse numeerisesti. Optimaaliratkaisu saatiin Simnra-ohjelmistosta ja virheen määrittämisessä muutettiin germaniumin tai kuparin määrää suhteellisesti saman verran jokaiselle kanavalle.

Analyysissa saadut tulokset pintatiheyksille on esitetty taulukossa 11 ja analyysissa saadut kerrosrakenteet on esitetty taulukossa 13. Pintatiheyksien virheissä on otettu huomioon epävarmuudet annoskalibraatiossa, energiakalibraatiossa, statistiikassa ja sovituksessa. Energiakalibraatio ei vaikuta suoraan pintatiheyteen, sillä sitä ei esiinny yhtälössä (19). Energiakalibraation kulmakerroin vaikuttaa kuitenkin tehtyyn annoskalibraatioon. Jos energiakalibraation kulmakerroin on kaksinkertainen, on myös silloin yhdessä kanavassa havaittujen tapahtumien määrä noin kaksinkertainen, sillä se sisältää nyt tapahtumat suuremmalta energia-alueelta. Laskettaessa germaniumin ja kuparin suhdetta otettiin huomioon vain statistinen epävarmuus ja sovituksen epävarmuus. Tämä siitä syystä, että yhtälön (19) mukaisesti vain alkuaineiden vaikutusalat ja havaittujen tapahtumien lukumäärä vaikuttavat kahden alkuaineen suhteeseen. Lopullinen suhteellinen virhe muotoa $x = \prod_i y_i$ olevalle muuttujalle on [75]

$$\frac{\sigma_x}{x} = \sqrt{\sum_i \left(\frac{\sigma_{y_i}}{y_i}\right)^2}.$$

Esimerkiksi mittauksessa 1 ilmaisimelle 1 saatiin annokselle suhteelliseksi virheeksi 0,5919%, energiakalibraation kulmakertoimen suhteelliseksi virheeksi 0,2048%, sovituksen suhteelliseksi virheeksi 0,60511% ja statistiseksi virheeksi 1,1691%. Lopullinen virhearvio on siis

$$\frac{\sigma_{(Nt)Cu}}{(Nt)Cu} = \sqrt{(1,1691\%)^2 + (0,5919\%)^2 + (0,2084\%)^2 + (0,60511\%)^2} \approx 1,458\%,$$

Taulukko 11: Takaisinsironnasta saadut tulokset GeCu-näytteiden germaniumin ja kuparin määrille, sekä kuparin ja germaniumin suhteelle.

Mittaus	Ilmaisoin	Ge (10^{15} atomia/cm ²)	Cu (10^{15} atomia/cm ²)	Cu/Ge
1	1	36,8±1,1	160±3	4,35±0,13
2	1	27±3	176±5	6,4±0,5
3	1	33,1±0,9	183±3	5,4±0,15
1	2	39,5±0,9	159±3	4,03±0,13
2	2	31±3	171±6	5,6±0,5
3	2	30,3±0,7	178±2	5,71±0,15
1	3	29,2±0,9	185±3	6,33±0,2
2	3	35±2	173±5	5,0±0,4
3	3	32,0±0,9	170±2	5,26±0,14

ja absoluuttinen arvio epätarkkuudelle on

$$\sigma_{(Nt)_{Cu}} = 0,01458 \cdot 160,05 \cdot 10^{15} \text{ atomia/cm}^2 = 2,34 \cdot 10^{15} \text{ atomia/cm}^2 \approx 3 \cdot 10^{15} \text{ atomia/cm}^2.$$

Mittauksessa 1 saatu arvio kuparin pintatiheydelle käyttäen ilmaisinta 1 on

$$(Nt)_{Cu} = (160 \pm 3) \cdot 10^{15} \text{ atomia/cm}^2.$$

Lopullinen arvio saadaan yhdistämällä yksittäisistä analyyseistä saadut tulokset. Tällöin lopullinen arvio saadaan painotettuna keskiarvona. Mittaukselle x käytetään painona arvoa $\frac{1}{\sigma_x^2}$, missä σ_x on mittauksessa x saatu epävarmuus [75]. Lopullinen arvio epävarmuudelle on [75]

$$\sigma_{tot} = \frac{1}{\sqrt{\sum \frac{1}{\sigma_x^2}}}. \quad (30)$$

Mittauksessa 1 saadut tulokset poikkeavat selkeästi mittauksissa 2 ja mittauksissa 3 saaduista tuloksista, joten nämä tulokset jätettiin huomiotta lopullisissa tuloksissa.

Taulukko 12: Takaisinsironta-analyysissä saadut lopulliset arviot kuparin ja germaniumin pintatiheyksille sekä kuparin ja germaniumin suhteelle. Tuloksissa on käytetty ilmaisimille 1,2 ja 3 analysoituja tuloksia mittauksista 2 ja 3.

Ge (10^{15} atomia/cm ²)	Cu (10^{15} atomia/cm ²)	Cu/Ge
31,2 ± 0,5	173,3 ± 1,0	5,45 ± 0,08

Taulukko 13: Simnra-analyysissa saadut kerrosrakenteet mittauksessa 3. Tuloksissa “∞” tarkoittaa, että kerros oli riittävän paksu pysäyttämään hiukkassuihkun.

Kerroksen paksuus (10^{15} atomia/cm ²)	Ge (%)	Cu (%)	O(%)	Si(%)
Ilmaisin 1				
20,093	0	100	0	0
183,916	12,0924	87,9076	0	0
11,234	100	0	0	0
401,549	0	0	54,1491	45,8509
∞	0	0	0	100
Ilmaisin 2				
48,449	0	100	0	0
149,320	16,5397	83,4603	0	0
5,603	100	0	0	0
455,783	0	0	56,4156	43,5844
∞	0	0	0	100
Ilmaisin 3				
24,929	0	100	0	0
164,943	12,7443	87,2557	0	0
11,105	100	0	0	0
369,876	0	0	58,3464	41,6536
∞	0	0	0	100

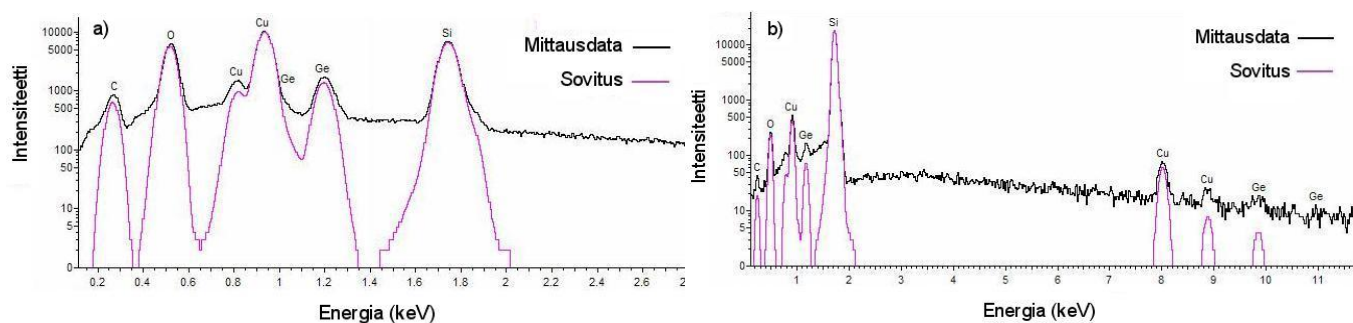
5.1.3 SEM-EDS-analyysi

SEM-EDS-analyysi tehtiin käyttäen Oxford Instrumentsin thinfilmID- ja INCA-ohjelmistoja [76, 77]. Aluksi mitattiin referenssinäyte, joka oli hyvin puhdasta piitä. Tämän vaiheen tarkoituksena oli kalibroida elektronisuihkunvirta, joka tarvitaan kvantitatiiviseen analyysiin. Tämän jälkeen mitattiin näytteet aluksi 5 keV:n energialla, jonka jälkeen elektronisuihkun energia nostettiin 20 keV:iin. Virran kalibrointi tehtiin myös uudella energialla, jonka jälkeen tehtiin mittaukset. Jokainen näyte mitattiin kahdesta eri kohtaa mahdollisten epähomogeenisuuksien takia.

SEM-EDS-analyysin tekeminen oli erittäin yksinkertaista, sillä käytetty mittausohjelmisto (INCA) ja käytetty analyysiohjelma (thinfilm ID) kommunikoivat keskenään hyvin ja kaikki mittausparametrit siirtyivät automaattisesti ohjelmasta toiseen. Analyysiohjelmalle annettiin vain tieto, että näytteen päällimmäinen kerros koostuu germaniumista ja kuparista ja näiden alla on paksu kerros piitä. Analyysistä saadut tulokset on esitetty taulukossa 14 ja mitattu spektri on esitetty kuvassa 29 sekä 5 keV:n että 20 keV:n energioille.

Taulukko 14: SEM-EDS-analyysin tulokset GeCu-näytteelle

Energia	Mittausaika	Cu (10^{15} atomia/cm ²)	Ge (10^{15} atomia/cm ²)	Cu/Ge
5 keV	600 s	249,2±1,1	32,9±1,0	7,6 ± 0,3
5 keV	120 s	251±3	34±3	7,3 ± 0,5
20 keV	120 s	223±6	14±6	16 ± 6
20 keV	120 s	214±3	21±3	10,2 ± 1,1

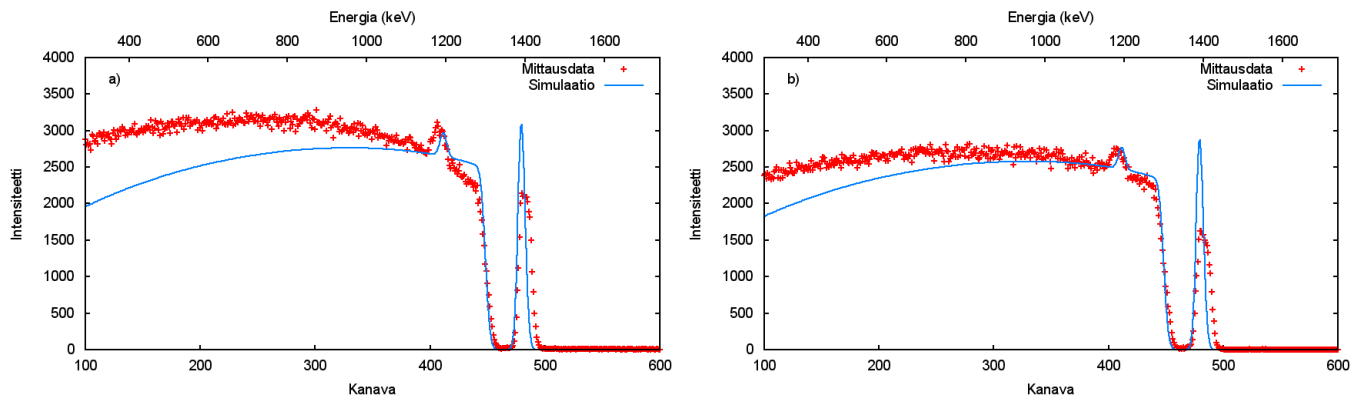


Kuva 29: SEM-EDS-mittauksissa saatu spektri ja sovitus energioille a) 5 keV b) 20 keV. Sovituksessa jarrutussäteilytausta on poistetty tietokonealgoritmeilla ja sovitus on tehty pelkille piikeille.

5.1.4 PIXE-analyysi

PIXE-analyysiä varten täytyi aluksi kalibroida käytetty annos. Absoluuttisen annoksen mittaaminen suoraan on ongelmallista ja takaisinsironnan tapaan piisignaaliin vertaaminen ei onnistu, sillä ilmaisimen tehokkuus ja käytetyt absorbaattorit vaikeuttavat piisignaalin tarkkaa analysointia PIXE-mittauksessa. Aluksi annos yritettiin sovittaa samanaikaisesti mitatun takaisinsirontaspektrin avulla. Tämä ei onnistunut, sillä mitatut spektrit eivät vastanneet simulaatiossa saatuja spektrejä (kuva 30). Lopulta päädyttiin käyttämään kuparia referenssisignaalinä. Aikaisemmasta takaisinsirontaanalyysistä saatiin kuparin määräksi $173,3 \cdot 10^{15}$ atomia/cm² ja annos asetettiin siten, että PIXE-analyysissä kuparin määrä on sama.

Mitattu PIXE-spektri käyttäen 1,5 MeV:n protoneita ja 78 μ m paksua Mylar absorbaattoria on esitetty kuvassa 31. Näytteessä havaittiin germaniumin ja kuparin lisäksi myös pieniä määriä rautaa ja kromi epäpuhtauksia, joita ei pystytty huomaamaan takaisinsironnan tai SEM-EDS:n avulla. Yksi mahdollinen selitys raudan ja kromin havaitsemiselle on, että hiukkassuihku osui jossain vaiheessa mittausta näytteenpitimeen tai että takaisinsironneet hiukkaset osuessaan mittauskammion seinämiin aiheuttivat sekundääristä fluoresenssia. Näiden mittausten perusteella ei kuitenkaan voi vielä varmasti sanoa johtuiko raudan ja kromin piikit mittausrakenteesta, vai oliko näytteessä aidosti rautaa ja kromia. Eri PIXE-mittauksissa saadut tulokset on esitetty puolestaan taulukossa 15. Analyysi tehtiin käyttäen Gupix-ohjelmaa [70]. Näytteiden analysoinnissa oletettiin näytteiden olevan ohuita.



Kuva 30: Kaksi PIXE-mittausten aikana kerättyä takaisinsirontaspektriä GeCu-näytteelle käyttäen 1,5 MeV:n protonisuihkua. Mittausten välillä takaisinsirontan geometria pysyi samana.

Taulukko 15: PIXE-analyysissä saadut tulokset GeCu-näytteelle. Kaikki pintatiheyden arvot (Ge, Cu) on yksikössä 10^{15} atomia/cm². Analyysissä käytetty annos normalisoitiin siten, että kuparin määrä vastasi takaisinsironta-analyysistä saatua arvoa $173,3 \cdot 10^{15}$ atomia/cm².

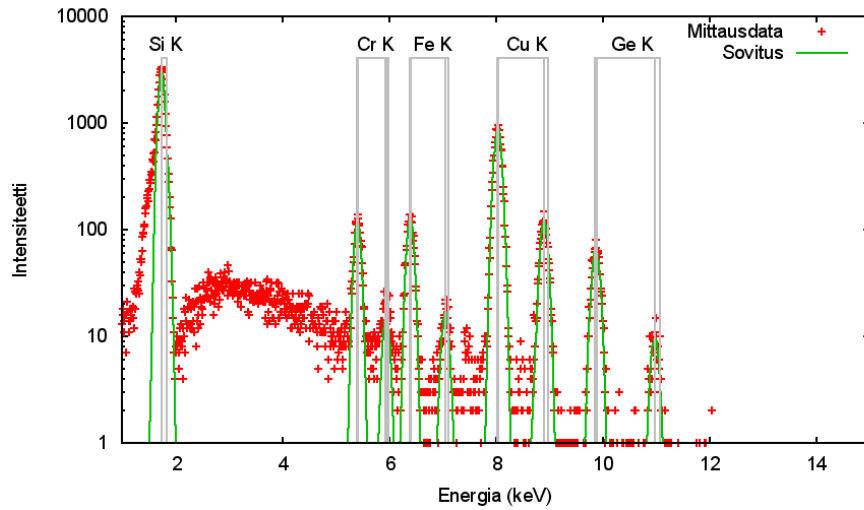
	PIXE 1,5 MeV	PIXE 1,5 MeV	PIXE 2,3 MeV
Absorbaattori	78 μ m Mylar	30 μ m Al	30 μ m Al
Ge	29 \pm 2	27 \pm 3	26,1 \pm 0,8
Cu	173,3	173,3	173,3
Cu/Ge	6,1 \pm 0,4	6 \pm 1	6,6 \pm 0,3
Mittausaika	16 min	39 min	37 min

Statistinen virhe ja sovituksen virhe saatiin analyysiohjelmasta (Gupix) ja lisäksi otettiin huomioon annoskalibraation virhe sekä ionisaatiovaikutusalan virhe [78]. Suurin yksittäinen virhelähde oli statistinen virhe germaniumille.

5.1.5 Yhtäaikaiset PIXE-RBS-mittaukset

GeCu-näyte mitattiin Jyväskylän yliopistolla käyttäen kolmea eri hiukkassuihkua: 2310 keV:n protoneita, 5115 keV:n He²⁺-ioneita ja 2515 keV:n He⁺-ioneita. PIXE-spektrien ja takaisinsirontaspektrien analyysit tehtiin tavalla kuin aikaisemmat analyysit. Takaisinsironta-analyyseissä käytetyt annos- ja energiakalibraatioiden arvot on esitetty taulukossa 16. Analyyseissä saadut tulokset on esitetty taulukossa 17 ja analyyseissä saadut sovituksia on esitetty kuvissa 32,33 ja 34.

Myös näissä mittauksissa havaittiin rautaa PIXE-mittauksissa ja mahdollinen kromi piikki on paljon pienempi verrattuna Leuvenissä tehtyihin mittauksiin. Myös takaisinsirontamittauksissa on havaittavissa jotain kuparin alapuolella, mikä viittaa siihen että näytteeseen on päätyntä rautaepäpuhtautta jossain vaiheessa. Toisaalta kromia ei pystytty havaitsemaan näissä mittauksissa, mikä viittaa siihen, että Leuvenissä tehdyissä mittauksissa havaittu kromi ei ollut peräisin itse näytteestä.



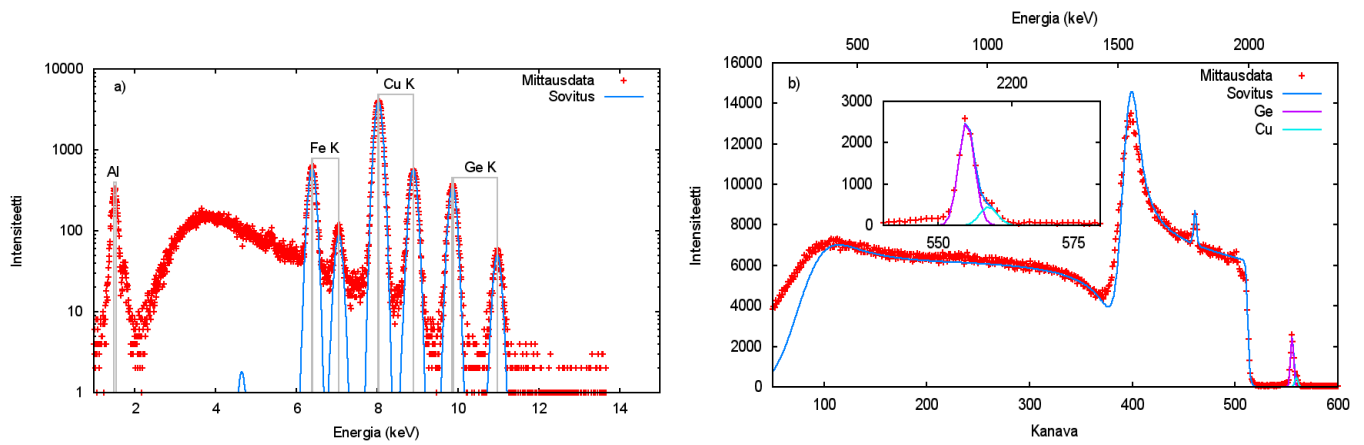
Kuva 31: 1,5 MeV:n protonisuihkulla saatu PIXE-spektri, kun käytettiin 78 μm paksuista Mylar absorbaattoria. Sovituksessa jarrutussäteilytausta on poistetty tietokone algoritmeilla ja sovitus on tehty pelkille piikeille.

Taulukko 16: GeCu-näytteiden analysoinnissa käytetyt energia- ja varauskalibraatiot Jyväskylän yliopistolla tehdyille mittauksille. Energiakalibraation kulmakerroin on yksikössä keV/kanava ja nollakohta yksikössä keV.

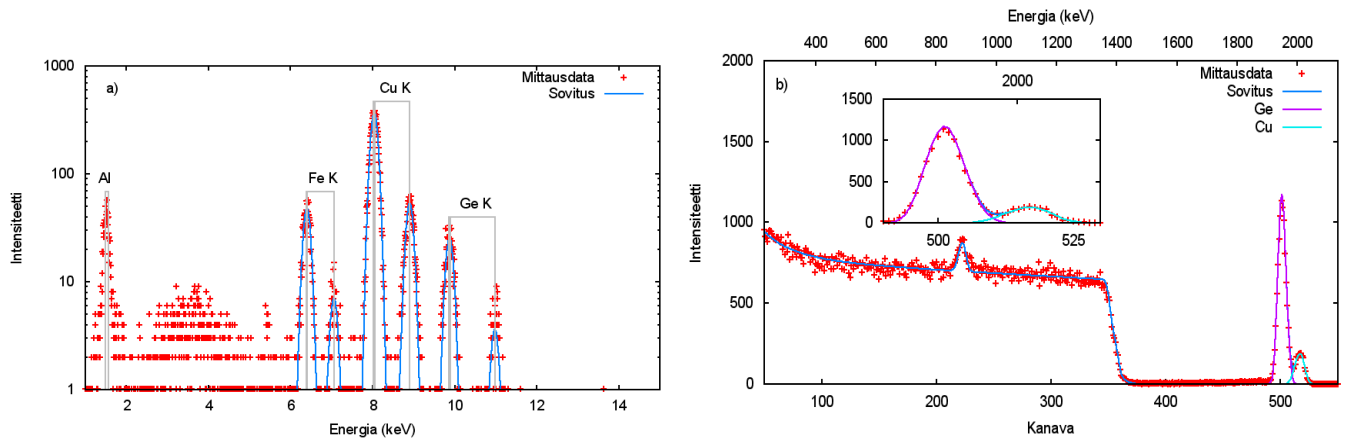
	Annos (10^{10} hiukkasta \cdot sr)	Kulmakerroin	Nollakohta
2320 keV H	$22,65 \pm 0,04$	$3,95 \pm 0,01$	-21,2
2515 keV He	$8,70 \pm 0,04$	$3,81 \pm 0,01$	39
5115 keV He	$11,43 \pm 0,06$	$3,84 \pm 0,01$	0

Taulukko 17: Samanaikaisesti tehdyissä PIXE-RBS-mittauksissa saadut tulokset GeCu-näytteille.

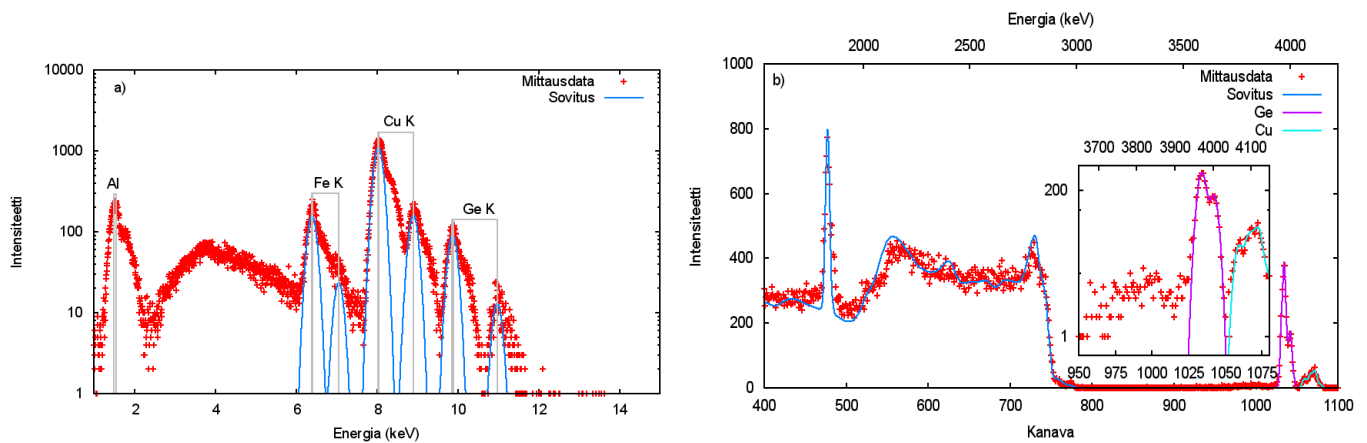
Tekniikka	Ionisuihku	Ge	Cu	Cu/Ge
PIXE	5115 keV He	$30,3 \pm 1,3$	174 ± 4	$5,7 \pm 0,3$
PIXE	2515 keV He	28 ± 3	174 ± 6	$6,2 \pm 0,6$
PIXE	2310 keV H	$28,6 \pm 0,8$	174 ± 5	$6,1 \pm 0,2$
Takaisinsironta	5115 keV He	$33,8 \pm 1,4$	185 ± 4	$5,46 \pm 0,15$
Takaisinsironta	2515 keV He	$25,4 \pm 0,7$	161 ± 2	$6,3 \pm 0,2$
Takaisinsironta	2310 keV H	$30,9 \pm 1,1$	194 ± 3	$6,3 \pm 0,3$



Kuva 32: Samanaikaisesti tehdyssä PIXE-RBS mittauksessa saadut sovitukset GeCu-näytteelle, kun käytettiin 2310 keV:n protonisuihkua. Kuvassa a) on sovitettu PIXE-spektri ja kuvassa b) on sovitettu takaisinsirontaspektri.



Kuva 33: Samanaikaisesti tehdyssä PIXE-RBS mittauksessa saadut sovitukset GeCu-näytteelle, kun käytettiin 2515 keV:n He-ionisuihkua. Kuvassa a) on sovitettu PIXE-spektri ja kuvassa b) on sovitettu takaisinsirontaspektri.



Kuva 34: Samanaikaisesti tehdyssä PIXE-RBS mittauksessa saadut sovitukset GeCu-näytteelle, kun käytettiin 5115 keV:n He-ionisuihkua. Kuvassa a) on sovitettu PIXE-spektri ja kuvassa b) on sovitettu takaisinsirontaspektri.

Taulukko 18: Yhteenveto GeCu-näytteille saaduista tuloksista

Tekniikka	Ammus	Mittauspaikka	Cu/Ge suhde
RBS	2,3 MeV + 3,0 MeV He	IMEC, Leuven	$5,45 \pm 0,08$
SEM-EDS	5 keV e ⁻	IMEC, Leuven	$7,6 \pm 0,3$
PIXE	2,3 MeV H	Leuvenin yliopisto	$6,6 \pm 0,3$
RBS	5,1 MeV He	Jyväskylän yliopisto	$5,46 \pm 0,15$
RBS	2,5 MeV He	Jyväskylän yliopisto	$6,3 \pm 0,2$
RBS	2,3 MeV H	Jyväskylän yliopisto	$6,3 \pm 0,3$
PIXE	5,1 MeV He	Jyväskylän yliopisto	$5,7 \pm 0,3$
PIXE	2,5 MeV He	Jyväskylän yliopisto	$6,2 \pm 0,6$
PIXE	2,3 MeV H	Jyväskylän yliopisto	$6,1 \pm 0,2$

5.1.6 Johtopäätökset

Taulukossa 18 on esitetty yhteenvetona aiemmin saadut tulokset. Näytteessä oltiin havaittu aiemmissa röntgendiffraktiomittauksissa sekä GeCu₃- että Ge₃Cu₁₇-rakenteita, joille Cu/Ge suhteet ovat puolestaan 3,0 ja 5,66. Tarkimmat tulokset kuparin ja germaniumin suhteelle saatiin käyttäen takaisinsirontaa ja tämä tulos sopii myös hyvin aiempiin mittauksiin, joissa havaittiin sekä GeCu₃- että Ge₃Cu₁₇-rakenteita. Jyväskylässä tehdyt PIXE-mittaukset ovat kohtalaisen hyvin sopuoinnussa saatuihin takaisinsirontamittauksien tuloksiin. Leuvenissä tehdyissä PIXE-mittauksissa saatu suhde oli puolestaan liian suuri. Yksi mahdollinen syy tälle on absorbaattorin paksuuden määrittäminen. Jos käytetyn absorbaattorin paksuus oli arvioitu liian suureksi, aiheuttaisi tämä liian suuren kupari/germanium suhteen. Myös SEM-EDS-mittauksissa saatiin suurempi suhde verrattuna muihin mittauksiin. Tähän ei ole selvillä selkeää syytä. Yksi mahdollinen selitys voisi olla näytteen epähomogeenisuus. Ionisuihkutekniikoissa käytetty ionisuihku oli fokusoitu monta kertaluokkaa epätarkemmin kuin käytetty elektronisuihku. Täten SEM-EDS-mittauksessa saatiin statistiikkaa vain hyvin pieneltä alueelta verrattuna ionisuihkutekniikoihin. Täten, jos näytteessä esiintyy epähomogeenisuuksia, ne tuskin vaikuttavat ionisuihkutekniikoiden tuloksiin, mutta voivat olla hyvinkin merkittävässä roolissa SEM-EDS-tulosten analysoinnissa. Toisaalta PIXE-mittauksien perusteella näytteessä havaittiin pieni määrä rautaa. SEM-EDS-mittauksissa havaitun kuparin matalaenergisen piikin energia menee päällekkäin raudan korkeaaenergisen ja korkeamman intensiteetin piikin kanssa [14]. Täten on mahdollista, että osa tapahtumista, jotka oletettiin tulleen kuparista, olivatkin todellisuudessa peräisin raudasta, mikä on voinut vääristää Cu/Ge suhdetta.

5.2 Havaintorajan määrittäminen ohutkalvonäytteille

Valmistustekniikoiden monimutkaistuessa myös rakenteet pienenevät koko ajan, jolloin on tärkeää pystyä havaitsemaan pienimpiäkin pitoisuuksia. Lisäksi pienien pitoisuuksien havaitseminen ei ole mahdollista kuin harvoilla tekniikoilla ja kvantitointi on sitäkin vaikeampaa. Näissä mittauksissa tavoitteena oli erityisesti verrata PIXEn ja takaisinsironnan havaitsemiskynnyksiä.

5.2.1 Takaisinsironta-analyysi

Takaisinsironnalle voidaan laskea teoreettiset havaintorajat käyttäen yhtälöä (21). Yhtälössä (21) oletettiin avaruuskulmaksi 4,1 msr ja varaukseksi 10 μC . Leuvenissa tehdyissä takaisinsirontamittauksissa avaruuskulma oli 0,42 msr ja 10 μC varauksen keräämiseen kuluu aikaa n. 30-60 minuuttia. Täten olettaen tunnin mittausaika, on havaitsemiskynnys tämän tutkimuksen mittauslaitteistolle kymmenen kertaa huonompi kuin yhtälön (21) antama havaitsemiskynnys.

5.2.2 PIXE-analyysi

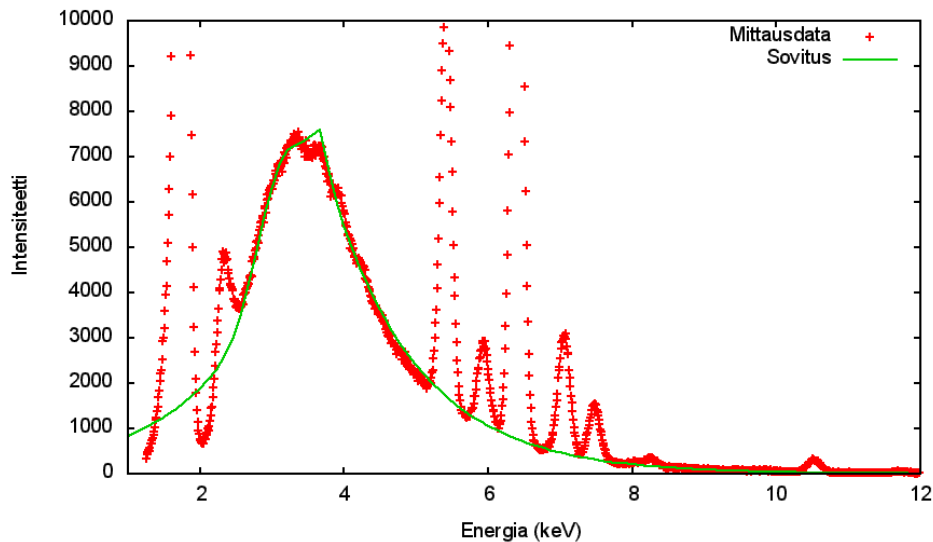
Havaintorajan määrittäminen PIXE-tekniikalla toteutettiin sovittamalla jarrutussäteilytausta kokeellisesti mitattuun spektriin ja laskemalla teoreettisten arvojen perusteella havaintoraja. Kokeellisena spektrinä käytettiin suuren kallistuskulman geometriaa, koska tällä geometrialla ollaan saatu pienimmät havaintorajat. Mitattu spektri, jota käytettiin ja siihen sovitettu funktio on esitetty kuvassa (35). Kyseisessä mittauksessa käytettiin absorbaattorina 30 μm :n paksuista Al-kalvoa. Jarrutussäteilytaustan sovituksiksi saatiin

$$bg(E) = 4 + 7240 \cdot e^{-0.82^{1/\text{keV}} \cdot |E - 3,65 \text{ keV}|} + 2200 \cdot e^{-5^{1/(\text{keV})^2} (E - 3,1 \text{ keV})^2}.$$

Havaintorajan määrittämisessä käytettiin K-siirtymiä alkuaineille fosforista ($Z=15$) tinaan ($Z=50$) ja raskaammille alkuaineille ($Z>50$) käytettiin L-siirtymiä. Apuna käytettiin Gupixia, jonka avulla saatiin energiakalibraatio ja ilmaisimen puoliarvoleveyskalibraatio

$$\text{puoliarvoleveys}(E) = 2 \cdot \sqrt{57,6133 (\text{keV})^2 + 814,2 \text{ keV} \cdot E}. \quad (31)$$

Näiden tietojen avulla määritettiin puoliarvoleveys halutulla energialla, integroitiin taustasignaali puoliarvoleveyden levyiseltä alueelta halutulla energialla ja käyttäen havaitsemiskynnyksen määrittämää saatiin tarvittavien tapahtumien lukumäärä, joka lopuksi muunnettiin pintatiheyden yksiköksi

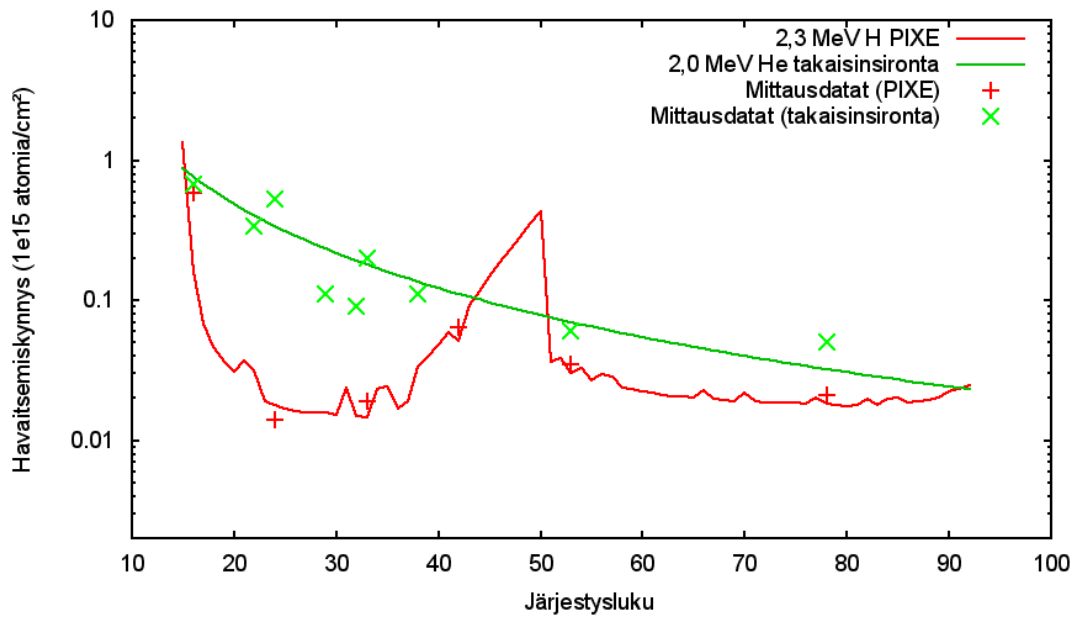


Kuva 35: Jarrutussäteilytaustaan sovitettu eksponentiaalifunktio, jota käytettiin PIXEn havaitsemisrajojen laskemisessa.

laskemalla yhtälö (26) (ohutnäytearvio) Gupixin avulla.

5.2.3 Johtopäätökset

Kuvassa 36 on esitetty havaitsemiskynnykset Leuvenissä käytetyille takaisinsirontalaitteistolle ja PIXE-mittauslaitteistolle. Takaisinsironnan havaitsemiskynnys on sitä parempi, mitä raskaampi alkuaine on kyseessä. PIXEn kohdalla käyttäytyminen on kuitenkin erilaista. Mitä matalampi energia, sitä korkeampi vaikutusala, mutta toisaalta sitä suurempi jarrutussäteilytausta ja sitä suurempi absorptio. Tämän takia PIXEn kohdalla havaitsemiskynnys paranee energian kasvaessa tiettyyn pisteeseen asti, kunnes jarrutussäteilytaustan ja absorption pieneneminen ei enää paranna sitä. Tämän takia PIXElle havaitaan paraabelin muotoiset havaitsemiskynnykset sekä K- että L-siirtymille ja näiden yhdisteestä saadaan havaitunlainen käyrä. Verrattaessa PIXEn ja takaisinsironnan havaitsemiskynnystä, havaitaan että PIXEn potentiaali tulee parhaiten esiin alkuainevälillä $20 < Z < 40$. PIXEn hyödyt takaisinsirontaan nähden tulevatkin täten parhaiten esiin tällä välillä. Myös raskaammilla alkuaineilla PIXE voi olla hyödyllinen erityisesti silloin, kun näytteessä on monta raskasta alkuainetta. Tällöin takaisinsirontaspektrissä eri alkuaineiden piikit menevät usein päällekkäin ja havaitsemiskynnys huononee.



Kuva 36: Takaisinsironnan ja PIXEn havaitsemiskynnys alkuaineille, $14 \leq Z \leq 92$. Takaisinsironnan teoreettinen käyrä on laskettu yhtälön (21) mukaisesti. PIXEn herkkyys on laskettu käyttäen teoreettisia vaikutusalan arvoja ja kokeellisesti mitattua jarrutussäteilytaustaa fotoresistiä sisältävän näytteen (As 5/15) mittauksesta. Lisäksi on kuvajaahan on merkitty muutama piste, jotka vastaavat käytännön mittauksista saatuja tuloksia.

6 Johtopäätökset

PIXE-tekniikka on tämän tutkimuksen kohteena olevien näytteiden tapauksessa osoittautunut hyödylliseksi työkaluksi ohutkalvonäytteiden analysoinnissa. PIXEn vahvuuksiin kuuluu erityisesti hyvä havaitsemiskynnys, erityisesti alkuaineille välillä $20 < Z < 40$, jolloin saatiin takaisinsirontaan verrattuna yli kertaluokkaa parempi havaitsemiskynnys. PIXEn vahvuuksiin kuuluu myös erinomainen alkuaineiden tunnistamis- ja erottelukyky. PIXEn huonoina puolina on, ettei sen avulla pystytä havaitsemaan kevyitä alkuaineita, kvantitatiiviseen analyysiin tarvittava järjestelmän kalibrointi on monimutkaista eikä sen avulla saada tietoa alkuaineiden syvyysjakautumasta. PIXEn mahdollisia käyttökohteita ohutkalvonäytteiden kohdalla voisi olla esimerkiksi vierekkäisten alkuaineiden suhteiden määrittäminen tai pienten epäpuhtauksien määrittäminen. PIXE voi olla myös hyödyllinen mitattaessa näytteitä, jotka on kasvatettu raskaamman alustan, kuten germaniumin päälle. Tällaisessa tapauksessa takaisinsironnan avulla on erittäin haastavaa saada tietoa alustaa kevyemmistä alkuaineista, sillä tällöin kaikki germaniumia kevyemmät alkuaineet menevät päällekkäin germaniumin kanssa. PIXEn kanssa samaa ongelmaa ei ole, mutta tällaisessa tapauksessa käytetyn absorbaattorin ja hiukkassuihkun valinta on erityisen tärkeää, että saadaan minimoitua alustasta aiheutuva signaali.

Viitteet

- [1] H. Moseley. *Phil. Mag.*, page 703, 1914.
- [2] A. Hadding. Mineral analysis by x-ray spectroscopic methods. *Z. anorg. chem*, 122:195–200, 1922.
- [3] J. M. Khan, D. L. Potter, 133, A890 (1964). *Phys. Rev.*, 133:A890–A894, 1964.
- [4] T. B. Johansson, K. R. Axelsson, S. A. E. Johansson. *Nucl. Instr. Meth*, 84:141, 1970.
- [5] A. D. Barnabas J. Mesjasz-Przybylowicz W. J. Przybylowicz, C. A. Pineda. Micro-pixe mapping of sodium and chlorine in selected seagrasses. *Nucl. Instr. Meth. B*, 150:282–290, 1999.
- [6] Sven A.E. Johansson. *Particle-Induced X-ray Emission Spectrometry (PIXE)*. Wiley & Sons, 1995.
- [7] Yongqiang Wang, Michael Nastasi. *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*. Materials Research Society, 2 edition, 2009.
- [8] Stopping and range of ions in matter (srim2005).
- [9] N. Bohr. *Mat. Fys. Medd. K. Dan. Vidensk. Selsk.*, 18(8):24(19), 1948.
- [10] J. L'Ecuyer, J. A. Davies, N. Matsunami. How accurate are absolute rutherford backscattering yields. *Nucl. Instr. Meth.*, 160:337, 1979.
- [11] M. Bozoian, K. M. Hubbard, M. Nastasi. Deviations from rutherford-scattering cross sections. *Nucl. Instr. Meth. B*, 51:311, 1990.
- [12] M. Bozoian. Deviations from rutherford backscattering for $z = 1, 2$ projectiles. *Nucl. Instr. Meth. B*, 58:127, 1991.
- [13] M. Bozoian. A useful formula for departures from rutherford backscattering. *Nucl. Instr. Meth. B*, 82:602, 1993.
- [14] K. Olsen, R. A. Dragoset R. D. Deslattes, E. G. Kessler Jr., P. Indelicato, L. de Billy, E. Lindroth, J. Anton, J. S. Coursey, D. J. Schwab, C. Chang, R. Sukumar. X-ray transition energies, 2005. <http://physics.nist.gov/XrayTrans> (käyty 30.10.2013).

- [15] W. Bambynek, B. Crasemann, R. W. Fink, H. U. Freund, H. Mark, C. D. Swift, R. E. Price, P. Venugopalo Rao. *Revs. Mod. Phys*, 44:716, 19772.
- [16] W. Bambynek,. *Proc. X-ray and Inner-Shell Processes in Atoms, Molecules and Solids*. 1984.
- [17] D. D. Cohen. *Nucl. Instr. Meth. B*, 22:55–58, 1987.
- [18] E. Merzbacher, H. Lewis. *Handbuch der Physik*, 34:166–192, 1958.
- [19] W. Brandt, G. Lapicki. Energy-loss effect in inner-shell coulomb ionization by heavy charged particles. *Phys. Rev. A*, 23:1717–1729, 1981.
- [20] G. Lapicki. Scaling of analytical cross sections for k-shell ionization by nonrelativistic protons to cross sections by protons at relativistic velocities. *J. Phys. B*, 41:115–201, 2008.
- [21] G. Lapicki. The status of theoretical k-shell ionization cross sections by protons. *X-ray Spectrom.*, 34:269–278, 2005.
- [22] M. Sudhakar, A. Zoglauer M. G. Pia, G. Weidenspointner, M. Augelli, L. Quintieri, P. Saracco. Pixe simulation with geant4. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 56:3614–3649, 2009.
- [23] S. Agostinelli et al. Geant4—a simulation toolkit. *Nucl. Instr. Meth. A*, A506:250–303, 2003.
- [24] Z. Liu, S. J. Cipolla. Isics: A program for calculating k-, l-, and m-shell cross sections from ecpsr theory using a personal computer. *Comput. Phys. Commun.*, 97:315–330, 1996.
- [25] S. J. Cipolla. An improved version of isics: a program for calculating k, l, and m-shell cross sections from pwba and ecpsr theory using a personal computer. *Comp. Phys. Comm.*, 176:157–159, 2007.
- [26] K. Ishii, S. Morita, H. Tawara. Bremsstrahlung induced by proton and ^3he -ion bombardments in the 1-4-mev/amu energy range. *Phys. Rev. A*, 13:131–138, 1976.
- [27] A. Yamadera, K. Ishii, K. Sera, M. Sebata, S. Morita. Quasifree-electron bremsstrahlung induced by the projectile field. *Phys. Rev. A*, 23:24–33, 1981.
- [28] M. Ya. Amusia. *Comments At. Mol. Phys.*, 11:123, 1982.
- [29] M. Ya. Amusia. Atomic bremsstrahlung: retrospectives, current status and perspectives. *Radiation Physics and Chemistry*, 75:1232–1250, 2006.

- [30] G. F. Knoll. *Radiation Detection and Measurement*. Wiley, 3rd edition, 1999.
- [31] Canberra. <http://www.canberra.com/products/detectors/pips-detectors-xray.asp> (käyty 30.11.2013).
- [32] H. P. Garnir, G. Weber, D. Strivay. Resolution and efficiency of silicon drift detectors (sdd) compared with other solid state x-ray systems. http://www.ipnas.ulg.ac.be/garnir/publications/2006xray_detectors.pdf (käyty 30.10.2013).
- [33] Amptek. <http://www.amptek.com/x123.html> (käyty 30.11.2013).
- [34] Canberra. <http://www.canberra.com/products/detectors/pips-detectors-standard.asp> (käyty 30.10.2013).
- [35] Amptek. <http://www.amptek.com/xr100cr.html> (käyty 30.10.2013).
- [36] Canberra. <http://www.canberra.com/products/detectors/pdf/SiLi-Det-for-X-ray-Spect-C40120.pdf> (käyty 30.10.2013).
- [37] IXRF Systems. <http://www.ixrf.com/images/sili-detectors.pdf> (käyty 30.10.2013).
- [38] Oxford instruments. <http://www.oxford-instruments.com/Campaigns/microanalysis/eds/detectors/sili-detector/Pages/incapentafet-x3.aspx>.
- [39] Canberra. <http://www.canberra.com/products/495.asp> (käyty 30.10.2013).
- [40] Amptek. <http://www.amptek.com/x123sdd.html> (käyty 30.10.2013).
- [41] Princeton Gamma-Tech. <http://www.pgt.com/item/sahara-ii.html> (käyty 09.12.2011).
- [42] Ketek. <http://www.ketek.net/products/vitus-sdd/> (käyty 30.10.2013).
- [43] Bruker. <http://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-diffraction/components/xrd-components/detectors/xflashr-sd.html> (käyty 30.10.2013).
- [44] Oxford instruments. <http://www.oxford-instruments.com/products/microanalysis/energy-dispersive-x-ray-systems-eds-edx/eds-for-sem/sdd> (käyty 30.10.2013).
- [45] IXRF Systems. <http://www.ixrf.com/images/sili-detectors.pdf> (käyty 30.10.2013).
- [46] S. R. Bandler et al. *J. Low. Temp. Phys.*, 151:400, 2008.

- [47] T. Sajavaara, W. B. Doriese, J. Fowler, C. Reintsema, D. Swetz, D. Schmidt, J. Ullom, I. J. Maasilta M. R. J. Palosaari, K. M. Kinnunen, J. Julin, M. Laitinen, M. Napari. Transition-edge sensors for particle induced x-ray emission measurements. *Journal of Low Temperature Physics*. <http://arxiv.org/abs/1310.1733>.
- [48] Wei-Kan Chu. *Backscattering spectrometry*. ACADEMIC PRESS, 1978.
- [49] L. R. Doolittle. <http://www.genplot.com/> (käyty 30.10.2013).
- [50] L. R. Doolittle. Algorithms for the rapid simulation of rutherford backscattering spectra. *Nucl. Instr. Meth. B*, 9:344–351, 1985.
- [51] L. R. Doolittle. A semiautomatic algorithm for rutherford backscattering analysis. *Nucl. Instr. Meth. B*, 15:227–231, 1986.
- [52] N. P. Barradas, C. Jeynes, R. P. Webb. *Appl. Phys. Lett.*, 71:291, 1997.
- [53] M. Mayer. Simnra user’s guide, technical report ipp9/113. Technical report, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching, Germany, 1997.
- [54] J. H. Hubbell, S. M. Seltzer. Tables of x-ray mass attenuation coefficients and mass energy-absorption coefficients (version 1.4), 2004. <http://physics.nist.gov/xaamdi>.
- [55] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, M. D. Ziegler. The stopping and range of ions in solids, 2008. <http://www.SRIM.org> (käyty 30.10.2013).
- [56] C. Pascual-Izarra, N. P. Barradas, M. A. Reis. Libcpixe a pixe simulation open-source library for multilayered samples. *Nucl. Instr. Meth. B*, 249:820–822, 2006.
- [57] M. A. Reis, L. C. Alves. *Nucl. Instr. Meth. B*, 68:300, 1992.
- [58] M. A. Reis, L. C. Alves, A. P. Jesus. *Nucl. Instr. Meth. B*, 134:109–110, 1996.
- [59] C. Pascual-Izarra, M. A. Reis, N. P. Barradas. Simultaneous pixe and rbs data analysis using bayesian inference with the datafurnace code. *Nucl. Instr. Meth. B*, 249:780–783, 2006.
- [60] S. A. E. Johansson. *Int. J. PIXE*, 2:33, 1992.
- [61] J. H. Scofield. *Atom Data Nucl. Data Tables*, 14:121, 1974.

- [62] M. O. Krause. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 8:307, 1979.
- [63] J. H. Hubbell. Technical Report NISTIR 89-4144, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 1989.
- [64] Campbell, Wang. *At. Data Nucl. Data Tables*, 43:281, 1989.
- [65] H. Paul, J. Sacher. *At. Data Nucl. Data Tables*, 42:105, 1989.
- [66] H. Paul, O. Bolik. *At. Data Nucl. Data Tables*, 54:75, 1993.
- [67] D. D. Cohen. *Nucl. Instr. Meth. B*, 49:1, 1990.
- [68] I. Orlic, T. Osipowicz, C. H. Sow. *Nucl. Instr. Meth. B*, 136-138:184–188, 1998.
- [69] L. Sawyer, J. Michael J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Micro- analysis, 3rd Ed.* Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2002.
- [70] J. A. Maxwell, W. J. Teesdale, J. L. Campbell. *Nucl. Instr. Meth. B*, 95:407, 1995.
- [71] J. A. Maxwell, J. L. Campbell. Improvements to the top-hat filter approach for pixe background removal. *Nucl. Inst. Meth. B*, 189:143–147, 2002.
- [72] [http://en.wikipedia.org/wiki/File:Schema_MEB_\(en\).svg](http://en.wikipedia.org/wiki/File:Schema_MEB_(en).svg) (käyty 12.12.2013).
- [73] S. Dhar, T. Som, Y. N. Mohapatra, V. N. Kulkarni. *Appl. Phys. Lett.*, 67:1700–1702, 1995.
- [74] Matej Mayer. Simnra user's guide. Max-Planck-Institut für Plasma- physik (2008).
- [75] John R. Taylor. *An Introduction to Error Analysis*. University Science Books, 2 edition, 1997.
- [76] Oxford instruments. Thinfilmid software version 1.2.0.
- [77] Oxford Instruments. *INCA Energy Operator Manual*, 2006.
- [78] H. Paul, J. Sacher. Fitted empirical reference cross sections for k-shell ionization. *At. Data Nucl. Data Tables*, 42:105, 1989.