

ŠTUDIJ KOVINSKIH MATERIALOV Z METODO ERDA

ERDA STUDIES OF METALS

**Benjamin Zorko¹, Miloš Budnar¹, Miran Mozetič², Franc Runovc³,
Primož Pelicon¹, Andrej Pregelj⁴**

¹Institut Jožef Stefan, Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenija

²Inštitut za tehnologijo površin in optoelektroniko, Teslova 30, 1000 Ljubljana, Slovenija

³Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Aškerčeva 12, 1000 Ljubljana, Slovenija

⁴Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko, Teslova 30, 1000 Ljubljana, Slovenija

Prejem rokopisa - received: 1999-04-01; sprejem za objavo - accepted for publications: 1999-05-28

Analizirali smo kemijsko sestavo površin titanovih katodnih trakov, vzeti iz ionske naprševalne črpalke. Vzorci so bili očiščeni s peskanjem s steklenimi kroglicami in z jedkanjem v fluorovodikovi kislini, nekateri pa so bili ogrevani v vodikovi atmosferi. Za analizo smo uporabili metodo RBS, ki omogoča merjenje globinskih koncentracijskih profilov elementov, težjih od He, in metodo ERDA, s katero smo izmerili porazdelitev koncentracije vodika v vzorcih. Ugotovili smo, da je le-ta približno 10 at.%. Po segrevanju vzorcev v atmosferi vodika se je njegova koncentracija zmanjšala.

Ključne besede: jedrske spektroskopske metode, vezava vodika v kovinah

Chemical composition of the surface layer of titanium cathode strips taken from a sputter ion pump was measured. The samples were cleaned by sand blasting with glass spheres and etching in a HF acid. Some samples were also heated in pure hydrogen atmosphere. Depth profiles of the elements heavier than He were measured by the RBS method, whereas for the depth profiling of the hydrogen concentration in the cathode surface layers was performed by the ERDA method. It was found out that the samples contained about 10 at.% hydrogen. After heating of the samples in a hydrogen furnace, the hydrogen concentration decreased by almost half of the primary magnitude.

Key words: ion beam analysis methods, bounding of hydrogen in metals

1 UVOD

Za študij površin in kemijske sestave vzorcev so tudi zelo primerne jedrske spektroskopske metode, kot so spektrometrija prožno odrinjenih jeder-ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis), spektrometrija povratno sipanih delcev-RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry), spektrometrija rentgenskih žarkov, vzbujenih z ioni-PIXE (Particle Induced X-Ray Emission), spektrometrija žarkov gama iz resonančnih reakcij-NRRA (Nuclear Resonance Reaction Analysis), ki temeljijo na sodelovanju pospešenih ionov z atomi v tarči¹. Nabitni delci se pri prodiranju v vzorec sipajo na atomih, jih odrivajo, predvsem pa izbijajo elektrone ali pa jih dvigajo v nezasedena stanja. V sevanjih, ki se pri tem vzbudijo, se izražajo lastnosti merjenega vzorca.

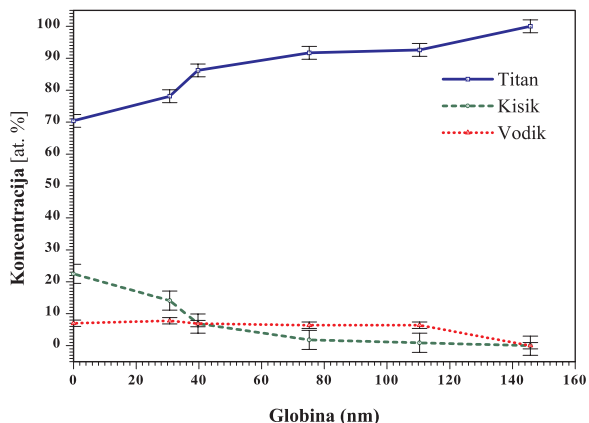
Pri metodi ERDA² gre za prožni trk med nabitim delcem-izstrelkom in jedrom v tarči, pri čemer zaznavamo lahka izbita tarčna jedra. Delci priletijo iz različnih globin vzorca z različnimi kinetičnimi energijami zaradi ustavljanja v snovi (trki z elektroni v snovi). Če merimo kinetične energije izbitih jeder in jih preštejemo v izbranem energijskem intervalu lahko ob poznanju sipalnega procesa izračunamo koncentracijo posameznega elementa v intervalu $x, x+dx$. Sočasno izmerimo globinske porazdelitve koncentracij vseh elementov, ki so lažji od izstrelka. Izstrelke, ki so se sipali na težjih jedrih v smeri prodiranja, ločimo od izbitih lahkih jeder z aluminijevo folijo z debelino nekaj μm .

Z metodo RBS² merimo globinsko porazdelitev koncentracij vseh elementov v vzorcu, ki so težji od izstrelka. Koncentracija nekega elementa je sorazmerna številu povratno sipanih izstrelkov, ki priletijo iz intervala $x, x+dx$. Metoda RBS je zelo občutljiva za elemente z vrstnim številom, večjim od 13, saj je najmanjša merljiva koncentracija manjša od 0,1 at.%. S sočasn timerjenjem spektrov RBS in ERDA dobimo za izbrani vzorec informacijo o njegovi kemijski sestavi v celoti.

2 EKSPERIMENTALNO DELO

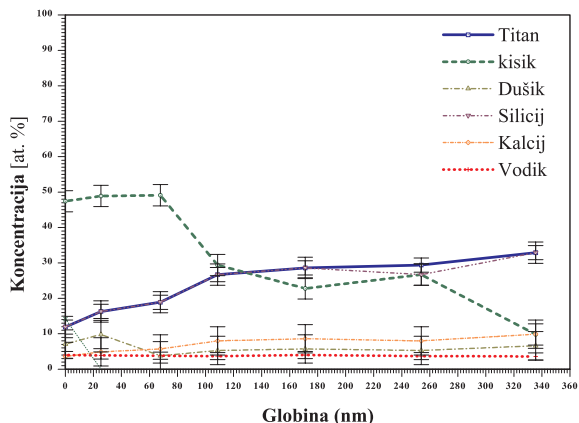
Analizirali smo trakove titanovih katodnih plošč iz triodne ionske črpalke⁵, ki je delovala 10000 ur. Trakove smo očistili s peskanjem s steklenimi kroglicami s premerom 150 μm . Nekatere take vzorce smo nato jedkali v 4% fluorovodikovi kislini približno pol minute. Titanove trakove smo dodatno ogrevali v vodikovi peči pri temperaturi 100°C in tlaku 250 mbar³.

Vzorci smo obstreljevali s curkom ionov $^4\text{He}^+$ s kinetično energijo 1,3 MeV pod kotom 80° glede na smer vpadnega curka. Odrinjene protone smo detektirali pri kotu 24°, povratno sipane izstrelke pa pri kotu 150°. Izstrelki, ki so se sipali v smeri odrinjenih protonov, so bili ustavljeni z aluminijevo folijo debeline 3,6 μm . Premer vpadnega žarka je bil 1 mm. Analizna globina je bila približno 300 nm, pri čemer je globinska ločljivost metode ERDA 36 nm. Posamezna meritev je potekala



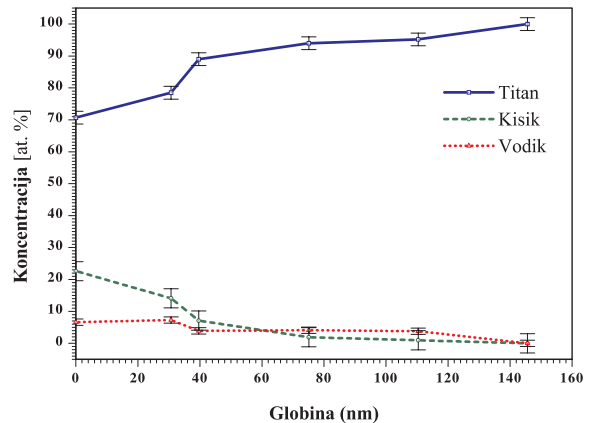
Slika 1: Izračunane globinske porazdelitve koncentracij elementov za neočiščen vzorec titanovega traku

Figure 1: Calculated depth profiles of a titanium strip taken from an ion pump



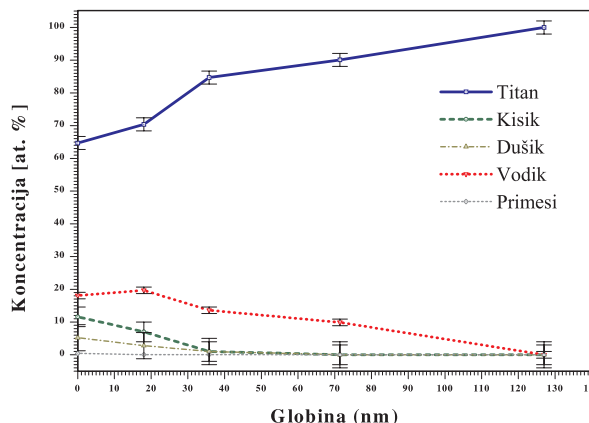
Slika 4: Globinski profili koncentracij za peskan vzorec, ki je bil ogrevan v atmosferi vodika

Figure 4: Results of the measurement by the RBS and ERDA method of the sample blasted by glass spheres and heated in the hydrogen furnace



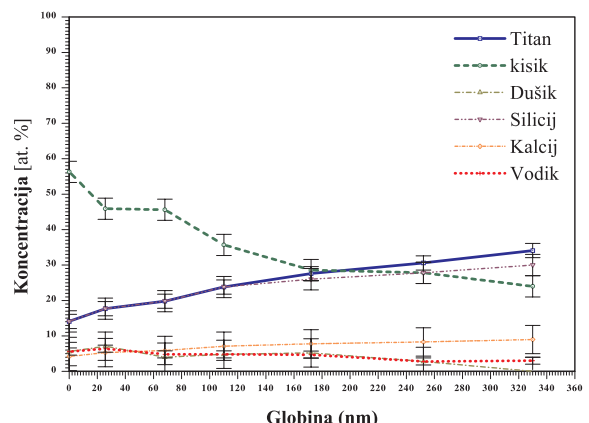
Slika 2: Rezultati meritev z metodama ERDA in RBS za neočiščen vzorec, ki je bil ogrevan v vodikovi atmosferi

Figure 2: Results of the measurement by the ERDA and RBS methods of the sample taken from the ion pump and heated in a hydrogen furnace



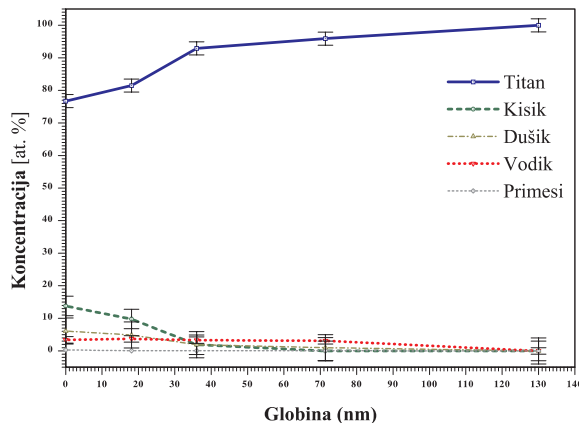
Slika 5: Izračunane globinske porazdelitve koncentracij elementov v vzorcu titanovega traku peskanega s steklenimi kroglicami in jedkanega v fluorovodikovi kislini

Figure 5: Calculated depth profiles of concentration of the titanium strip cleaned by sandblasting with glass spheres and etched in a HF acid



Slika 3: Globinske porazdelitve koncentracij posameznih elementov izračunanih iz spektrov RBS in ERDA, za titanov trak peskan s steklenimi kroglicami

Figure 3: Calculated depth profiles of a titanium strip blasted by glass spheres



Slika 6: Rezultati meritev z metodama RBS in ERDA za vzorec, ki je bil ogrevan v atmosferi vodika

Figure 6: Results of the measurement by the RBS and ERDA method of the sample cleaned by sandblasting and etching. Subsequently, it was heated in a hydrogen furnace

uro in 45 minut pri konstantni gostoti toka vpadlih delcev 40 nA/mm^2 (4).

Izračunane koncentracije elementov za neočiščen vzorec titanovega traku so prikazane na **sliki 1**, rezultati meritev z metodama ERDA in RBS za isti vzorec, ki je bil ogrevan v vodikovi atmosferi, pa so predstavljeni na **sliki 2**. Globinske porazdelitve koncentracij posameznih elementov, izračunanih iz spektrov RBS in ERDA, za titanov trak, peskan s steklenimi kroglicami, prikazuje **slika 3**. Globinski profili koncentracij za isti vzorec, ki je bil ogrevan v atmosferi vodika, so prikazani na **sliki 4**. Izračunane globinske porazdelitve koncentracij elementov v vzorcu titanovega traku, peskanega s steklenimi kroglicami in jedkanega v fluorovodikovi kislini, so predstavljene na **sliki 5**. **Slika 6** prikazuje rezultate meritev z metodama RBS in ERDA za isti vzorec, ki je bil ogrevan še v atmosferi vodika.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Analize z metodo ERDA nam dajo podatek o globinski porazdelitvi koncentracije vodika v vzorcu. Le-ta je okoli 10 at.%, kar pomeni, da je ionska črpalka kar dobro črpala vodik. Zanimivo je, da je koncentracija vodika v plasti nečistoč vselej enaka kot v čistem titanu. Vzorce smo analizirali z metodo ERDA dvakrat. Najprej smo izmerili globinski profil koncentracije vodika v očiščenem (ali neočiščenem) titanovem traku. Nato smo vsak vzorec segreti v vodikovi peči in ga ponovno analizirali. Ugotovili smo, da se je koncentracija vodika v njegovi površinski plasti po segrevanju v čistem vodiku zmanjšala. To smo opazili pri vseh vzorcih, torej tega ni mogoče pripisati nenatančnosti metode ERDA, ki je ± 1 at.%. Koncentracije elementov, težjih od vodika, izračunane iz spektrov RBS, pa so utežene z napakami ± 2 at.% (elementi, težji od silicija) in ± 4 at.% (lažji elementi: ogljik, dušik, kisik).

Na **sliki 1** so prikazane izračunane globinske porazdelitve koncentracij elementov v neočiščenem vzorcu. V globini do 40 nm je atomska koncentracija titana ~ 75 at.%, kisika ~ 15 at.% in vodika ~ 10 at.%. Z globino se koncentraciji kisika in vodika znižata, od globine 140 nm naprej pa opazimo le še čisti titan. Nato je bil vzorec izpostavljen vodikovi atmosferi. S **slike 2** je razvidno, da je razmerje koncentracij titana in kisika enako kot prej, koncentracija vodika pa pade na polovico. Globinske porazdelitve koncentracij elementov za vzorec titana, ki je bil peskan s steklenimi kroglicami, so prikazane na **sliki 3**. Ugotovimo lahko, da je v globini do 100 nm med 30 do 50 at. % kisika, koncentracije titana, silicija in kalcija pa monotonno naraščajo z globino. V večjih globinah (nad 200 nm) je delež kisika vse manjši. Iz izmerjenih spektrov ERDA smo ugotovili, da je koncentracija vodika v globini približno konstantna in je ~ 5 at. %. Po ogrevanju v vodikovi peči so atomske koncentracije posameznih sestavin v vzorcu enake kot prej, koncentracija vodika pa spet pade na polovico

prvotne vrednosti (**slika 4**). Na **sliki 5** so izračunane koncentracije posameznih elementov za vzorec, ki je bil peskan s steklenimi kroglicami nato pa jedkan v fluorovodikovi kislini. V površinski plasti vzorca (do 130 nm) je 70 at.% titana, skoraj 20 at.% vodika, preostali delež pa pripada kisiku in dušiku. Vzorec je bil nato izpostavljen vodikovi atmosferi. Izračunane koncentracije so prikazane na **sliki 6**. Kot lahko ugotovimo, koncentracija vodika pade za red velikosti, zato so relativni deleži drugih sestavin (titana, kisika, dušika in železa), glede na koncentracijo vodika, večji kot prej.

Iz rezultatov meritev z metodama ERDA in RBS⁴ lahko sklepamo, da je bila na neočiščenih titanovih katodnih trakovih plast nečistoč; večinoma so bili titanovi karbidi, nitridi in oksidi. Debelina plasti nečistoč in vsebnost elementov nista bili enakomerno porazdeljeni po površinah vzorcev. S peskanjem s steklenimi kroglicami smo odstranili prvotno plast nečistoč, vendar se je tvorila nova plast, bogata z drobci stekla. Steklene drobce smo uspešno odstranili z jedkanjem v fluorovodikovi kislini. Vsi vzorci so vsebovali znatno koncentracijo vodika ~ 10 at. %. Le-ta je bila v plasti nečistoč v splošnem večja kot v čistem titanu. Ogrevanje in počasno ohlajanje vzorca v vodikovi atmosferi je privedlo do znižanja koncentracije vodika v površinskih plasteh. Ugotovili smo tudi, da porazdelitev koncentracije vodika v katodi ni bila homogena, ampak je bila v površinski plasti znatno večja. Če bi imeli opravka s čistim titanom, te ugotovitve ne bi znali razložiti. Vendar pa je na površini vzorcev plast nečistoč. Vodik se prav tako veže nanje, vendar pa je njegova difuzija skozi plast, bogato z nečistočami, pri sobni temperaturi zanemarljiva. Vodik torej ostane vezan v plasti nečistoč. Lahko tudi difundira v notranjost le pri povišani temperaturi. Rezultati analiz z metodo ERDA po pregrevanju vzorcev v vodikovi peči to napoved tudi potrjujejo. Pri ogrevanju je vodik preprosto difundiral v notranjost vzorca, možno pa je tudi, da se je del vodika desorbiral. Dejstvo, da smo vzorce ogrevali v vodikovi atmosferi, še ne zagotavlja večje koncentracije le-tega. Karbidi, nitridi, oksidi pač ne raztapljajo večjih količin vodika.

4 SKLEP

Z metodo ERDA smo ugotavljali porazdelitev koncentracije vodika v površinskih plasteh titanovih trakov, ki se uporabljajo kot katodne plošče v ionskih naprševalnih črpalkah. Ugotovili smo, da je na površini vzorcev koncentracija vodika približno 10 at.% in se z globino manjša. Če so bili vzorci ogrevani v vodikovi peči pri temperaturi 100°C , se je delež vodika na površini in v globini zmanjšal za polovico.

Rezultati meritev pri teh vzorcih lahko pomembno prispevajo k poznanju mehanizma črpanja vodika v vakuumskih črpalkah in dajejo neposredne napotke za

uspešno regeneracijo ionskih črpalk. Izkazalo se je, da je najustreznejši način regeneracije katod kombinacija peskanja s steklenimi kroglicami, jedkanja v fluoro-vodikovi kislini in končnega pregrevanja v vodikovi atmosferi.

5 LITERATURA

- ¹ M. Budnar, et. al., Vakuunist, 14 (1994) 3, 1
- ² J. R. Tesmer, M. Nastasi, Handbook of modern ion beam materials analysis, MRS Pittsburgh, 1995
- ³ M. Mozetič, S. Spruk, A. Pregelj, B. Zorko, Vakuunist, 18 (1998) 12
- ⁴ B. Zorko, Magistrsko delo, Univerza v Ljubljani, Ljubljana 1998
- ⁵ G. L. Saksaganskii, Getter and Getter-Ion Vacuum Pumps, Harwood Academic Publishers, Amsterdam 1994