

Študij interakcije med vodikom in titanom z jedrsko spektroskopsko metodo ERDA (I. del)

Benjamin Zorko¹, Miloš Budnar¹, Heinz Dieter Carstanjen², Iztok Čadež¹, Matjaž Žitnik¹

¹Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, SI-1000 Ljubljana, Slovenija

²Max-Planck-Institut, Heisenbergstrasse 1, D-70569 Stuttgart, Nemčija

Study of interaction between hydrogen and titanium by means of ERDA method (Part I)

ABSTRACT

For studying the system of hydrogen and titanium the ion beam analytical method ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) was used. The time evolution of hydrogen depth profiles in thick titanium samples were measured. The samples were etched in a solution of different acids and annealed in a vacuum chamber at 600 °C. Afterwards the samples were heated up to a certain temperature from 20 °C to 400 °C and exposed to the hydrogen molecules for 2000 seconds. The pressure in the vacuum chamber was changed from 10^{-6} mbar to 10 mbar. The escape of the hydrogen atoms from the samples was monitored at 380 °C for several hours. From results of the measurements with ERDA method the diffusion coefficient of hydrogen in cleaned titanium in the order of 10^{-12} cm²s⁻¹ was determined by suitable modeling. This value is many orders smaller than the value of the diffusion coefficient of hydrogen in pure titanium. The difference between the values show up that a thin layer of carbon and oxygen adsorbed on the surface of the sample slow down the mobility of hydrogen atoms in the sub-surface region. The amount of oxygen and carbon atoms in the sample were determined by means of the NRA (Nuclear Reaction Analysis) method.

POVZETEK

Za študij interakcije med vodikom in titanom je bila uporabljena jedrska spektroskopska metoda ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis). Izmerili smo časovno odvisnost globinske porazdelitve koncentracije vodika v vzorcih, ki so bili kemijsko očiščeni in pregreti v vakuumu pri temperaturi 600 °C. Vzorci očiščenega titana so bili najprej segreti na izbrano temperaturo med 20 ° in 400 °C, nato pa okrog 2000 sekund v stiku z molekulami vodika. Tlak vodika v komori smo spreminjali od 10^{-6} mbar do 10 mbar. Na koncu priprave smo vzorec segreti na temperaturo 380 °C, pri kateri smo potem več ur spremljali zmanjševanje koncentracije vodika v njem. Iz rezultatov meritev z metodo ERDA smo izračunali, da je difuzijski koeficient vodika v očiščenem titanu reda velikosti 10^{-12} cm² s⁻¹, kar je za nekaj redov velikosti manj, kot je značilna vrednost difuzijskega koeficienta za vodik v čistem titanu. Opaženo razliko je mogoče razložiti s predpostavko, da je difuzija atomov vodika na površini očiščenega titana počasna zaradi adsorbiranih atomov kisika in ogljika na površini. Prisotnost teh nečistoč v vzorcu smo potrdili z meritvami z metodo NRA (Nuclear Reaction Analysis).

1 Uvod

Za doseganje in vzdrževanje ultravisokega vakuumu (UVV) se največ uporabljajo ionsko naprševalne črpalke. Odlikujejo jih nizek končni tlak (pod 10^{-10} mbar), znatna črpalna hitrost (reda 100 l/s za aktivne pline in 10 l/s za žlahtne pline), dolga doba trajanja (več 10000 ur pri tlaku 10^{-6} mbar ali manj), majhna poraba energije (reda 10 W) in izredna zanesljivost delovanja. Ionsko naprševalne črpalke ne uporabljajo nikakršnih pogonskih tekočin ali maziv, zato ustvarjajo zelo čist vakuum. Atmosfera, ki v dobro očiščenem in pregretem vakuumskem sistemu ostane po črpanju z ionsko črpalco, vsebuje le sledove vodika, ogljikovega monoksida, metana, dušika in kisika. Navadno prevladuje vodik, ki v sistem prihaja iz vakuumskih elementov, izdelanih iz nerjavnega jekla. V vakuumsko tesnih sistemih zato z ionsko črpalco črpamo pretežno

vodik. Drugačne so razmere v vakuumskih sistemih, ki niso popolnoma tesni, ali pa v sistemih, kjer je bilo predčrpanje opravljeno nestrokovno. V takih primerih ionska črpalca črpa pretežno kisik in dušik, pa tudi vodno paro in ogljikovodike.

Da bi prispevali k boljšemu razumevanju črpanja vodika z ionsko črpalco, smo se lotili študija interakcije med atomi vodika in titana. Uporabili smo vzorce očiščenega titana. Vzorci so bili jedkani in pregrevani do 600 °C. Z jedkanjem v raztopini kislina HF in HNO₃ je bila s površine titana odstranjena plast oksida. S pregrevanjem pa so površino zapustili radikali in druge sestavine, ki so tam ostale pri jedkanju. Tako pripravljene vzorce pri kontrolirani temperaturi so bili v stiku z molekulami vodika pri različnih tlakih. Z zaporednimi meritvami z metodo ERDA v daljšem časovnem intervalu smo nato opazovali spreminjanje koncentracij vodika v očiščenem titanu.

Vodik močno vpliva na fizikalne, kemijske in mehanske lastnosti kovin. Vplivi so posledica sprememb v elektronski strukturi kovin in faznih prehodov v sistemu vodik-kovina. Zaradi preproste atomske zgradbe, majhne mase in majhne velikosti, je vodik zelo zanimiv s stališča njegove difuzije v snovi. Če vodik vstopi v kovino, lahko pride do nastanka razpok in tvorbe plinskih mehurčkov, zmanjša se plastičnost in poveča krhkost. Kinetika interakcije vodika s kovino in njegov prehod skozi kovinske plasti sta pomembni pri reševanju ekoloških in tehničnih problemov, povezanih s fuzijo, ter pri razvoju raketnih motorjev, kjer bi se kot gorivo uporabljal vodik. Proces prehoda vodika skozi snov lahko razvrstimo v več stopenj, kot so adsorpcija, raztapljanje, difuzija in tvorba hidrida. Vsak izmed teh procesov je lahko kompleksen. Adsorpcijo vodika ob prisotnosti nečistoč na površini kovine lahko spremljajo katalitične reakcije, ki lahko bistveno vplivajo na pretok atomov skozi snov. Če želimo opisati kinetiko prehoda vodika skozi kovino, moramo poznati, kako so karakteristične konstante za posamezni proces vezave vodika na površino odvisne od tlaka, temperature in koncentracije. Pri tem sta značilna podatka tudi difuzijski koeficient in topnost vodika v določeni kovini. Če procesi, kot so adsorpcija, raztapljanje, difuzija in tvorba hidrida, pri prehodu vodika v kovino potekajo zaporedoma, je hitrost prehoda določena z najpočasnejšim izmed teh procesov.

Za določanje kemijske sestave materialov so zelo primerne jedrske spektroskopske metode, ki temeljijo na interakciji pospešenih ionov z atomi v snovi [1]. Nabiti delci se pri prodiranju v vzorec sipajo na atomih, jih odvajajo, predvsem pa iz atomov izbijajo elektrone ali pa jih dvigajo v nezasedena stanja. V sevanjih, ki pri tem nastanejo, se izražajo lastnosti merjenega vzorca, kot so njegova kemijska sestava, koncentracija posameznih elementov, kristalna struktura itd. Metode s pospešenimi ioni omogočajo predvsem študij površin, saj je globina prodora ionov v snov reda veli-

kosti nekaj deset mikrometrov. Pri določanju koncentracij elementov v vzorcih je v uporabi *spektrometrija rentgenskih žarkov, vzbujenih z nabitimi delci* (Particle Induced X-ray Emission, PIXE). Če želimo raziskovati globinske porazdelitve koncentracij kemijskih elementov v vzorcu, si pomagamo s *spektrometrijo odrinjenih jeder* (Elastic Recoil Detection Analysis, ERDA), *spektrometrijo povratno sipanih izstrelkov* (Rutherford Backscattering Spectrometry, RBS), *spektrometrijo emitiranih delcev* (Nuclear Reaction Analysis, NRA) in *spektrometrijo izsevanih žarkov gama* (Nuclear Resonance Reaction Analysis, NRRRA). Kadar je pomembna tudi mikrostruktura vzorca, uporabimo ionski mikrocurek, s katerim lahko opazujemo sestavo vzorca na področju, velikem le nekaj mikrometrov.

2 Analizna metoda ERDA

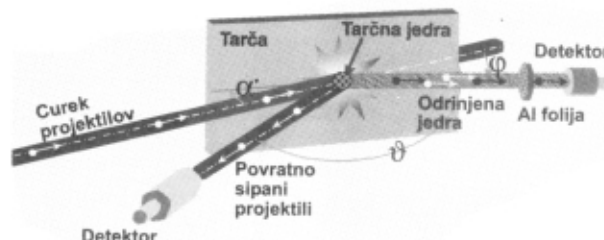
2.1 Osnove metode ERDA

Jedrsko spektroskopska metoda ERDA se je izkazala kot uspešna pri merjenju globinskih porazdelitev koncentracij lahkih elementov, še posebej vodika in njegovih izotopov. Občutljivost metode ERDA za vodik, tj. najmanjše količine vodika, ki jo lahko izmerimo, je pod 0,1 at. % za ione ${}^4\text{He}^+$ z energijo reda velikosti 1 MeV. Analizirana globina pri metodi ERDA je približno 500 nm za ione ${}^4\text{He}^+$ z energijo 3 MeV. Globinska ločljivost za vodik na površini tarče do globine 500 nm je od 25 do 50 nm za ione ${}^4\text{He}^+$ z energijami okrog 1 MeV.

Leta 1976 je J. L'Ecuyer s sodelavci /2/ izmeril globinsko porazdelitev koncentracije vodika in drugih lahkih elementov v vzorcu, pri čemer je tarčo obstreljeval s curkom ionov ${}^{35}\text{Cl}^{3+}$ s kinetično energijo 35 MeV. Leta 1979 sta B. L. Doyle in A. Peercy za merjenje globinske porazdelitve koncentracije vodika uporabila ione ${}^4\text{He}^+$ z energijo 2 MeV /3/. V zadnjem času so metodo ERDA še izpopolnili. K temu je prispeval tudi razvoj novih materialov ter potreba po globljem razumevanju njihovih površin. Metodo ERDA smo leta 1995 uspešno vpeljali tudi na Mikroanalitskem centru na Institutu "Jožef Stefan" v Ljubljani /4/. Najprej smo izmerili globinsko porazdelitvi koncentracij vodika v polimerni foliji kaptona in amorfnem siliciju, kot projektele pa smo uporabili ione ${}^4\text{He}^+$ z energijo 1,45 MeV.

Metoda ERDA temelji na prožnem trku med vpadlim projektilom in jedrom v tarči, pri čemer izstrelke izbije tarčno jedro iz vzorca. Shematsko je to prikazano na sliki 1. Z merjenjem izgub kinetičnih energij nabitih delcev v snovi in merjenjem njihovih kinetičnih energij lahko ugotovimo, kje v tarči se je izbrani atom nahajal. Pri tem si pomagamo z znanjem o sipalnem procesu, ki ga opišemo z diferencialnim sipalnim presekom. V prvem približku se zadovoljimo z Rutherfordovim zapisom, ki upošteva, da med nabitima točkastima delcema deluje elektrostatična sila. Za natančnejše račune upoštevamo še vpliv jedrske sile med projektilom in tarčnim jedrom ter senčenje zaradi Coulombskega potenciala. V nekaterih primerih, kot na primer pri sipanju helijevih ionov z energijami nekaj MeV na vodik, pridejo do izraza tudi resonančne jedrske reakcije. Za analizo izmerjenih spektrov je treba poznati tudi razmazanost kinetične energije projektilov in izbitih jeder v snovi ter statistično naravo trkov, pri katerih nabiti delci izbijajo elektrone iz atomov. K energijski razmazanosti delcev po prehodu le-teh skozi snov

največ prispevajo končna energijska ločljivost detektorja, statistični pojavi v snovi, nedoločenost geometrijskih parametrov v eksperimentalni postavitvi in večkratno sipanje nabitih delcev na drugih nabitih delcih.



Slika 1: Odbojna geometrija pri metodi ERDA

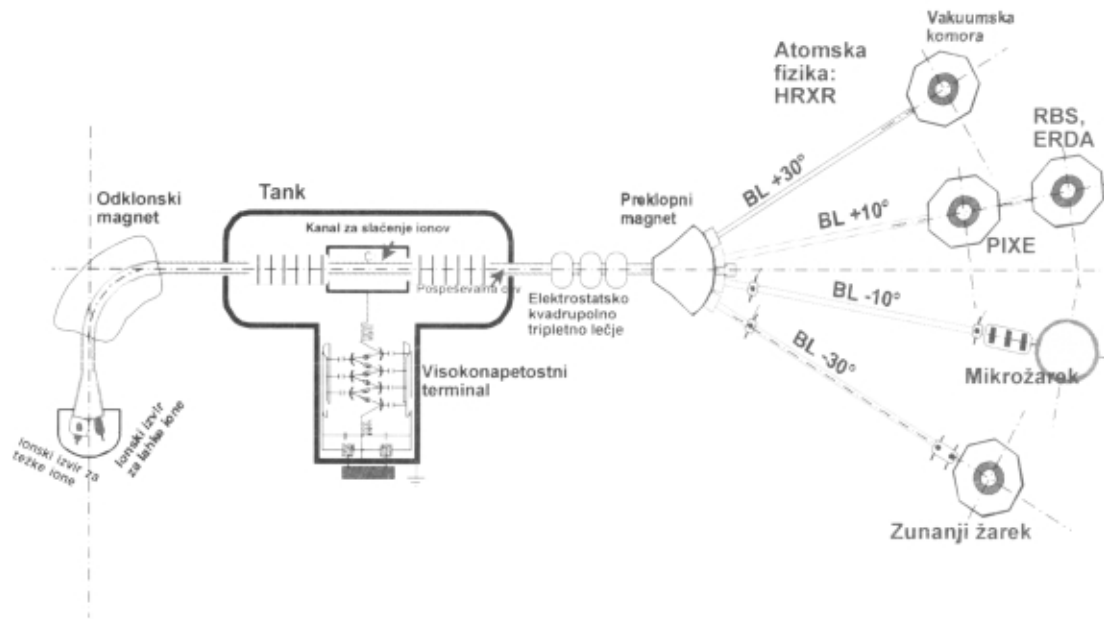
Z metodo ERDA sočasno določimo globinske porazdelitve koncentracij vseh elementov v tarči, ki so lažji od projektila. Kot projektele lahko uporabljamo ione, kot so: He, Li, C, N, O, Si, Ni, Au, z energijami nekaj MeV in gostoto toka nekaj 10 nA/mm^2 . Vpadni kot projektilov glede na normalo na tarčo je med 70° in 85° , če detektiramo odrinjena jedra v odbojni geometriji. Detekcijski kot za odrinjena jedra je med 10° in 40° glede na prvotno smer ionskega curka. Projektili, ki se v tarči sipajo v smeri naprej, izločimo z aluminijevo folijo z debelino nekaj μm (za 3 MeV ione ${}^4\text{He}^+$ potrebujemo $14 \mu\text{m}$ debelo Al-folijo). Namestimo jo tik pred detektor za odrinjena jedra. Število vpadlih delcev izračunamo iz sočasno merjenega spektra RBS /5/. Za določanje števila vpadlih delcev pa so na razpolago tudi druge rešitve. V laboratoriju na Institutu Max-Planck (MPI) v Stuttgartu, na primer, merijo tok projektilov tako, da štejejo projektele, ki zadevajo lopatice vetrnice, ki se vrtili z določeno frekvenco.

Metoda RBS je komplementarna metodi ERDA. Pri metodi RBS prav tako veljata ohranitev gibalne količine in energije delcev. Razlika je le v tem, da namesto odrinjenih jeder detektiramo povratno sipane projektele. Rezultat meritve so globinske porazdelitve koncentracij elementov, ki so težji od projektila.

2.2 Opis eksperimenta

Za določanje globinske porazdelitve koncentracije vodika v vzorcih titana, ki so bili obogateni z atomi vodika, smo uporabili analizo metodo ERDA. Del meritve je bilo opravljenih v laboratoriju v Mikroanalitskem centru (MiC) na Institutu »Jožef Stefan« (IJS) v Ljubljani, večina pa v laboratoriju na institutu v Stuttgartu (MPI).

Najprej si oglejmo postavitev eksperimenta, s kakršnim razpolagamo na IJS. Merilna oprema je sestavljena iz tandemskega pospeševalnika (sliki 2 in 3), ki rabi kot izvir curka enkrat nabitih ionov s kinetično energijo do 4 MeV, vakuumске komore z goniometrom in detekcijskega sistema, ki je prikazan na sliki 4. Curek vodimo po pospeševalni cevi skozi zaporedje optičnih elementov v vakuumsko celico s spektrometrom, ki je name-

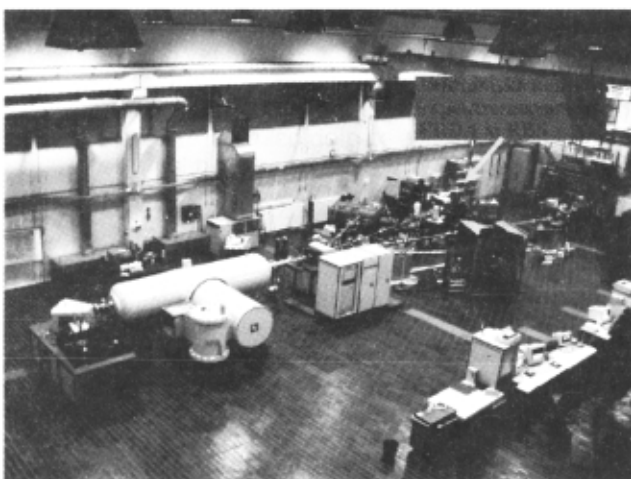


Slika 2: Shematski prikaz tandemskega pospeševalnika z žarkovnimi linijami

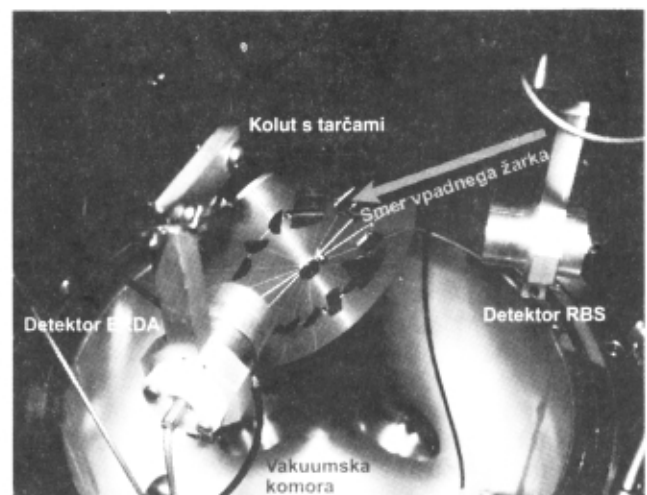
ščen na koncu žarkovne linije, kot je shematsko predstavljeno na sliki 2. Vakuumsko komoro izčrpavamo z vakuumskim sistemom, ki omogoča, da v njej dosežemo tlak do 10^{-7} mbar. Goniometer, ki se nahaja v vakuumski komori, sestoji iz mehanizma za upravljanje tarče in mehanizma za vrtenje detektorjev (slika 4). Kolut s tarčami lahko vrtimo okoli glavne osi tako, da kot med normalo na površino tarče ter smerjo projektila določa vpadni kot α . Kolut pa lahko vrtimo tudi okoli osi, ki je pravokotna na glavno os, kar omogoča zaporedne meritve na različnih tarčah. Za spektrometrijo sipanih projektilov ter odrinjenih jeder imamo na razpolago detektorja (RBS in ERDA), kot je razvidno na sliki 4. Detektorja, ki sta opremljena z zaslonko,

sučemo v izbrani razdalji okoli glavne osi. Meritev toka projektilov je zadovoljiva le pri dobro prevodnih tarčah, s tem da izmerimo naboj, ki se na tarči zbere med meritvijo.

Laboratorij na MPI je opremljen z elektrostatskim pospeševalnikom 6 MV, s katerim lahko pospešujejo različne ione do energij nekaj 10 MeV. Na koncu žarkovne cevi, ki je glede na središčnico zamaknjena za kot 30° , je vakuumska komora s spektrometrom. Sestavljen je iz goniometra, ki omogoča premikanje tarče v smeri koordinatnih osi x, y in z, ter ustreznega detekcijskega sistema. S sukanjem tarče izberemo najbolj prikladen vpadni kot projektilov. Vakuumsko komoro lahko izčrpamo do tlaka, nižjega od 10^{-9} mbar. Za merjenje naboja, ki se med meritvijo zbere na tarči, so zgradili zelo precizen sistem. Takoj za vhodno zaslonko se z izbrano frekvenco vrtil vetrnica, ki je zvezana z merilnikom toka. Na ohišje vetrnice je pritisnjena dodatna napetost -200 V, ki prepreči sekundarnim elektronom, da bi odleteli iz vetrnice.



Slika 3: Slika tandemskega pospeševalnika 2 MV na Institutu »Jožef Stefan« s štirimi žarkovnimi linijami, na katere so priključeni spektrometri za metode PIXE, ERDA in RBS, NRA, mikro-RBS, mikro-ERDA, mikro-PIXE, visokoločljivostno rentgensko spektroskopijo in PIXE z zunanjim žarkom.



Slika 4: Spektrometer za detekcijo odrinjenih in sipanih delcev

2.3 Spekter ERDA

Z opisanim spektrometrom, ki je prikazan na sliki 1, merimo energijske spektre odrinjenih jeder (ERDA) za določeno tarčo v odbojni geometriji, kar je shematsko prikazano na sliki 5. Detekcijska sistema za ERDA in RBS sta polprevodniška detektorja s pripadajočo elektroniko. Nabit delce v plasti detektorja, kjer ni nosilcev naboja, tvori pare elektron-vrzel /6/. Pri tem steče skozi detektor kratkotrajen tok v prevodni smeri. Na izhodu iz detektorja dobimo sunek, katerega višina je sorazmerna s številom nastalih ionskih parov in s tem tudi z energijo, ki jo je snov prejela od nabitih delcev. Sunke zazna nabojno občutljivi predojačevalnik. Analogni signal se ojači in preoblikuje v ojačevalniku tako, da je primeren za nadaljnjo obdelavo v analogno-digitalnem pretvorniku (ADC). Ta višini sunka priredi ustrezno številko kanala in poveča njegovo vsebino za ena. Tako je v izbranem kanalu zapisan podatek o energiji nabitega delca, ki ga je zaznal detektor. Iz spektra ERDA tako odčitamo število sunkov v izbranem energijskem intervalu, ki določa širino kanala Δg . Spekter ERDA pa je dejansko vsota števila sunkov pri izbranih kinetičnih energijah odrinjenih jeder, pomnoženih z ločljivostno funkcijo, ki določa razmazanost kinetične energije delcev v snovi. V spektru so prispevki odrinjenih jeder s kinetičnimi energijami od največje, ki jo imajo delci, ki priletijo v detektor s površine, do najmanjše, ki jo lahko še detektiramo. To energijo imajo delci po prehodu skozi folijo, ki jo preletijo iz določene globine, potem ko jih je vpadni projektil izbil iz tarče.

2.4 Globinska porazdelitev koncentracije določenega elementa v snovi

Oglejmo si, kako iz izmerjenega spektra določimo globinsko porazdelitev koncentracije elementa v snovi. S homogenim curkom ionov z ostro ($\pm 0,01\%$) določeno kinetično energijo E_0 obstreljujemo tarčo pod kotom α glede na normalo na tarčo. Projektil interagira z jedri in elektroni atomov-sipalcev v snovi. Zaradi velikega števila trkov z elektroni se projektil ustavlja v snovi. V globini x je njegova kinetična energija $E_0' = E_0 - S_1 x \cos\alpha$. Tu je S_1 zavorna sila snovi za projektil. Predpostavimo, da je globinska porazdelitev sipalcev konstantna v delu tarče debeline dx . Pri elastičnem trku v določeni globini projektil odleti pod kotom δ s kinetično energijo $K_{RBS}E_0'$, tarčno jedro pa pod kotom φ glede na začetno smer projektila s kinetično energijo $K_{ERDA}E_0'$. S K_{RBS} označimo kinematski faktor za projektil, s K_{ERDA} pa za odrinjeno jedro. Do površine tarče izbito jedro preleti še pot $x / \cos(\varphi - \alpha)$. Z detektorjem, ki ga postavimo pri kotu φ , lahko izmerimo njegovo kinetično energijo E_d . Sorazmerna je z globino, iz katere je delce priletel. Tako je $E_d = K_{ERDA}E_0' - S_{ef,ERDA} x$. Efektivna zavorna sila $S_{ef,ERDA}$ (enačba (6)) je enaka vsoti zavorne sile snovi za projektil S_1 in zavorne sile snovi za odrinjeno jedro S_2 . Izraz je pomnožen še s faktorjem, ki določa zaustavljanje odrinjenih delcev v foliji. Z detektorjem preštejemo tudi število odrinjenih jeder v energijskem intervalu $(E, E + \Delta E)$, ki ustreza globinskemu intervalu $(x, x + \Delta x)$. Pridetek odrinjenih jeder je sorazmeren z gostoto atomov izbrane vrste v snovi (enačba 3).

Projektili imajo v času meritve t , v delu tarče, na razpolago $dN_k(x)$ sipalcev ene vrste. Število odrinjenih jeder iz dela tarče v prostorski kot 4π je enako:

$$dN(x) = \sigma(E_0'(x)) j_p t dN_k(x) \tag{1}$$

Z j_p označimo številsko gostoto toka projektilov, to je število vpadlih projektilov N_0 na prečni presek curka A . Sorazmernostni koeficient $\sigma(E'(x))$ je celotni sipalni presek. Z detektorjem, ki ga postavimo v razdalji L od površine tarče pri fiksnem kotu φ , detektiramo le delce, ki se sipljejo v prostorski kot $\Delta\Omega$ detektorja. Če upoštevamo, da o sipanju v določen prostorski kot odloča diferencialni sipalni presek, enačbo prepišemo v obliko:

$$dN(x) = \left(\frac{N_0}{\cos\alpha} \right) \left(\frac{d\sigma(E_0'(x), \varphi)}{d\Omega} \right) \Delta\Omega n_k(x) dx \tag{2}$$

Tu smo z $n_k(x)$ označili številsko gostoto tarčnih jeder v globini x . Ker z detektorjem dejansko izmerimo število sipanih odrinjenih jeder, ki imajo določene kinetične energije, enačbo pretvorimo v energijsko skalo. Če merimo le pridelke odrinjenih jeder, pred detektor postavimo folijo, s katero izločimo projekte, sipane v smeri naprej. Zavorna sila snovi za projekte je namreč večja kot za lažje delce, kar omogoča, da jih s folijo iz sipnega curka odstranimo v celoti. Folije so največkrat iz aluminija z debelino nekaj μm . Pridetek, $P_k(E)$, odrinjenih jeder elementa k na energijski interval $(E, E + dE)$, kateri pripada plast $(x, x + dx)$, je konvolucija sipalnega preseka $d\sigma/d\Omega$, porazdelitve koncentracije $C_k(x)$ elementa in efektivne zavorne sile snovi $S_{ef,ERDA}$:

$$P_k(E) = \frac{dN}{dE} = \Lambda \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{ERDA} \Delta\Omega C_k(x) S_{ef,ERDA}^{-1} \tag{3}$$

Pri tem predpostavimo, da je izkoristek detektorja za detekcijo nabitih delcev enak ena. Z Λ označimo konstanto, ki je povezana z merskimi parametri, kot so število vpadlih projektilov v času meritve N_0 , številska gostota snovi $n_{vz}(x)$ in vpadni kot α :

$$\Lambda = \frac{N_0 n_{vz}(x)}{\cos\alpha} \tag{4}$$

s $C_k(x)$ definiramo atomsko koncentracijo elementa k v snovi kot kvocient številske gostote $n_k(x)$ določenega elementa v snovi in številske gostote snovi:

$$C_k(x) = \frac{n_k(x)}{n_{vz}(x)} \tag{5}$$

Efektivna zavorna sila snovi za odrinjeno jedro je merilo za to, koliko energije izgubi delce, če opravi v snovi pot dx :

$$S_{ef,ERDA} = \left[\frac{K_{ERDA} S_1 |_{E_0'}}{\cos\alpha} - \frac{S_2 |_{E_2}}{\cos(\alpha - \varphi)} \right] \frac{S_2 |_{E_2} S_{2,AI} |_{E_d}}{S_2 |_{E_2} S_{2,AI} |_{E_2}} \tag{6}$$

Tu je:

- $S_1 |_{E_0'}$ zavorna sila snovi za projektil pri kinetični energiji E_0' ,

- $S_2|KERDAE^0$ zavorna sila snovi za odrinjena jedra pri kinetični energiji $E_2 = KERDAE^0$,
- $S_2|E_2$ zavorna sila snovi za odrinjeno jedro pri kinetični energiji E_2 , ki jo delec ima ob izstopu iz tarče
- $S_{2,A}|E_d$ in $S_{2,A}|E_2$ pa sta zavorni sili aluminija za odrinjeno jedro pri kinetičnih energijah ob izstopu in vstopu v folijo.

Globinska ločljivost, tj. najmanjša razdalja med točkama, ki ju lahko še ločimo med seboj, je nekaj atomskih plasti, zato računamo s povprečno koncentracijo elementa v izbranem intervalu ($x, x + \Delta x$). To pomeni, da enačbo integriramo v ustreznem energijskem območju ($E, E + \Delta E$):

$$A(E) = \int_E^{E+\Delta E} P_k(E) dE \quad (7)$$

Povprečno porazdelitev koncentracije izbranega kemijskega elementa v intervalu ($x, x + \Delta x$) izrazimo kot:

$$C_k(x) = P_k(E) \Lambda^{-1} \frac{d\sigma^{-1}}{d\Omega_{ERDA}} \Delta\Omega^{-1} S_{ef,ERDA} \quad (8)$$

V tem izrazu še ne upoštevamo razmazanosti energije zaradi končne energijske ločljivosti števca, sipalnega procesa in geometrijskih parametrov.

2.5 Modeliranje z numeričnim programom

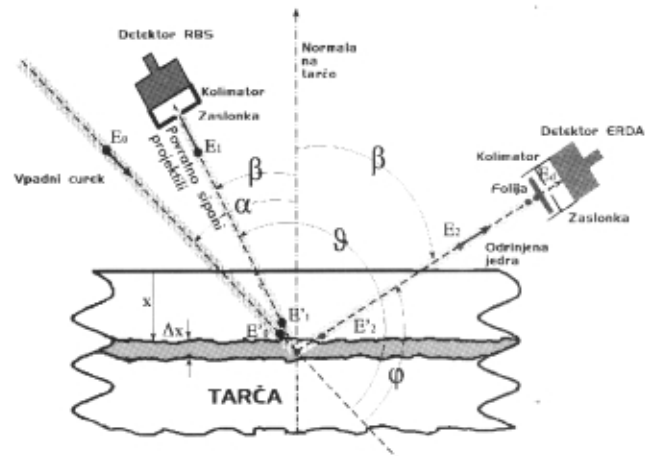
Za obdelavo izmerjenega spektra ERDA je treba poznati zvezo med kinetično energijo delcev in kanalom, v katerega ADC zapisuje pripadajoče sunke. Energijsko umeritev detektorja lahko dokaj dobro naredimo s metodo RBS. Pri tem tarče z znanimi kemijskimi sestavami obsevamo z različnimi energijami protonov in helijevih ionov. Iz visokoenergijskih robov v spektru odčitamo točke kanal-energija. Skozi točke, po metodi najmanjših kvadratov, potegnemo umeritveni premici za protone in helijeve ione.

Pri modeliranju spektra ERDA smo si pomagali z numeričnim programom "RBX" [7]. Ta razdeli tarčo na enako debele rezine v globinski skali. Z vhodnimi podatki opišemo sestavo tarče, stehiometrijska razmerja za posamezne dele tarče ter njihove atomske gostote.

Pri izbrani eksperimentalni geometriji, ki jo določata odrivni kot ϕ in vpadni kot α program izračuna kinetično energijo E_0' projektilov pred vstopom v posamezno plast, kinetično energijo E_2' odrinjenih protonov ter kinetično energijo E_2 , ki jo ti delci odložijo v števcu. Za zavorno silo snovi za odrinjena jedra numerični program upošteva enačbo (6). Pri energijah E_0' izračuna diferencialni sipalni presek. Za modeliranje spektra ERDA imamo na razpolago več interpolacijskih izrazov. Pri modeliranju spektrov navadno uporabljamo Quilletov izraz. Nato program naredi navidezni večkanalni analizator. Širina kanala Δg je določena z naklonom umeritvene premice. Z enačbo (3) program v vsakem kanalu izračuna pridelek odrinjenih protonov. Za ΔE uporabi izraz, ki določa energijsko ločljivost metode ERDA.

Tako dobljeni modelski spekter prilagajamo izmerjenemu, pri čemer spreminjamo prosti parameter $C_k(x)n_{vz}$. Kakovost prilagajanja temelji na iskanju najmanjšega

reduciranega hi-kvadrata, ki izraža razliko med vrednostmi modelskega in izmerjenega spektra glede na število prostih parametrov. Če je razlika med modelskim in izmerjenim spektrom majhna, je vrednost reduciranega hi-kvadrata blizu ena.

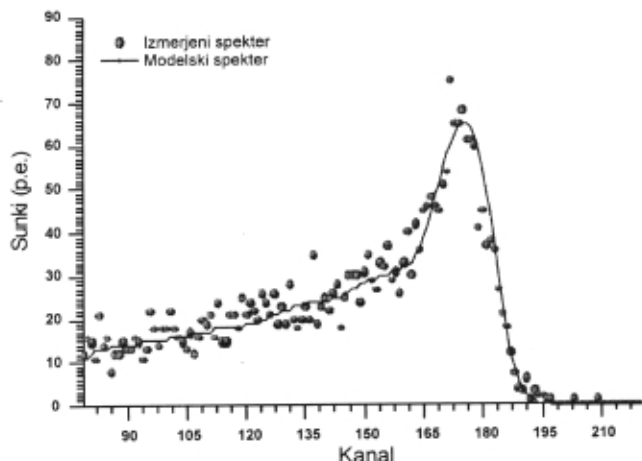


Slika 5: Odbojna geometrija pri ERDA in RBS

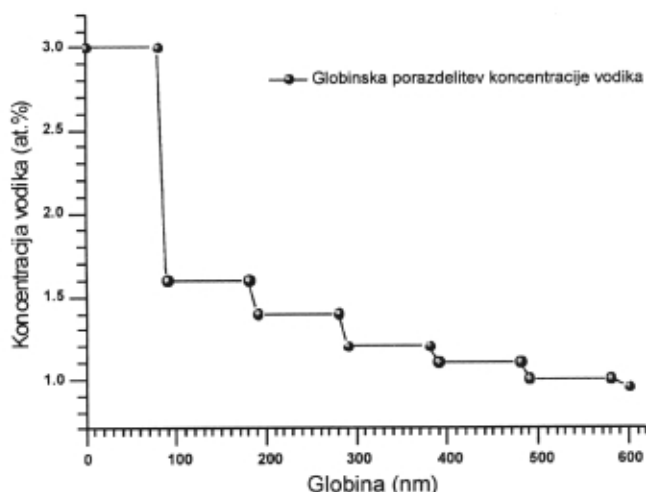
Metodo ERDA smo uporabili na primer tudi za merjenje globinske porazdelitve koncentracije vodika v kristalih litijevega niobata $LiNbO_3$ [8]. Material se uporablja za optične vodnike. Pri tem je pomembna dobro določena kemijska sestava, saj je od tega odvisen lomni količnik snovi. Študirali smo, kako se spreminja globinska porazdelitev koncentracije vodika v kristalih litijevega niobata pri različnih postopkih priprave. Če ga pripravijo tako, da atome litija nadomestijo z vodikom, se poveča lomni količnik. Na sliki 5 sta prikazana izmerjeni in modelski spekter odrinjenih protonov za kristal litijevega niobata, ki je bil pripravljen tako, da smo ga izpostavili staranju 1,5 ure in postopku »protonske izmenjave« (proton exchange) 5 minut. Tarčo, ki je bila zasukana za 75° glede na smer vpadnega curka, je bila obsevana s curkom helijevih ionov s kinetično energijo 3 MeV. Odrinjene protone smo detektirali pri kotu 30° , projektili, sipani v smeri naprej, pa so bili izločeni z aluminijevo folijo z debelino $14 \mu m$. Meritev je potekala 2600 s, gostota toka vpadnih delcev je bila $J = 10^{15} \text{ mm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, ki smo jo izračunali iz sočasno merjenega spektra RBS za litijev niobat. Detekcijski kot za povratno sipana helijeva jedra na jedrih atomov litija, kisika in niobija je bil 150° . Na sliki 7 je prikazana izračunana globinska porazdelitev koncentracije vodika v litijevem niobatu do globine 600 nm.

2.6 Uporaba Fourierove analize pri računanju globinske porazdelitve koncentracije

Globinsko porazdelitev koncentracije elementa v snovi lahko izračunamo tudi z normalizacijo izračunane globinske porazdelitve koncentracije istega elementa, ki je lahko dobro poznana, ali pa izračunana za primer, ko ima spekter dobro statistiko. Pri računanju si pomagamo s Fourierovo analizo. Pridelek odrinjenih jeder, $P_k(E)$ (enačba (7)) je enak konvoluciji instrumentalne funkcije $N(E)$ - opisuje parametre, kot sta efektivna



Slika 6: Izmerjeni in modelski spekter odrinjenih protonov za kristal LiNbO_3 , ki je bil 300 sekund izpostavljen izmenjavi atomov litija z atomi vodika in 1,5 ure na $T = 300^\circ\text{C}$



Slika 7: Globinska porazdelitev vodika v kristalu LiNbO_3 , ki je izračunana iz spektra, prikazanega na sliki 6

zavorna sila $S_{\text{ef,ERDA}}$ in diferencialni sipalni presek za odrinjena jedra $d\sigma / d\Omega_{\text{ERDA}}$ - ter globinske porazdelitve koncentracije $C_k(x)$ elementa k v snovi:

$$P_k(E) = N(E) * C_k(x) \tag{9}$$

Upoštevamo izrek o konvoluciji [9], ki pravi, da je Fourierova transformiranka konvoluirane funkcije enaka produktu Fourierovih transformirank posameznih funkcij. Fourierovo transformiranko pri poljubni funkciji $f(z)$, zapišemo kot:

$$\hat{f}(K) = \int_{-\infty}^{\infty} f(z) \exp(iKz) dz \tag{10}$$

Tu je z poljubna spremenljivka v realnem prostoru Re . Če naredimo Fourierovo transformacijo funkcij $P_k(E)$, $N(E)$ in $C_k(x)$, se Fourierova transformiranka zapiše kot:

$$\hat{P}_k(K) = \hat{N}(K) \hat{C}_k(K) \tag{11}$$

Izračunati želimo še globinsko porazdelitev koncentracije elementa iz spektra, izmerjenega za vzorec z neznano porazdelitvijo koncentracije. Fourierovo transformiranko pridela za poljuben spekter zapišemo potem:

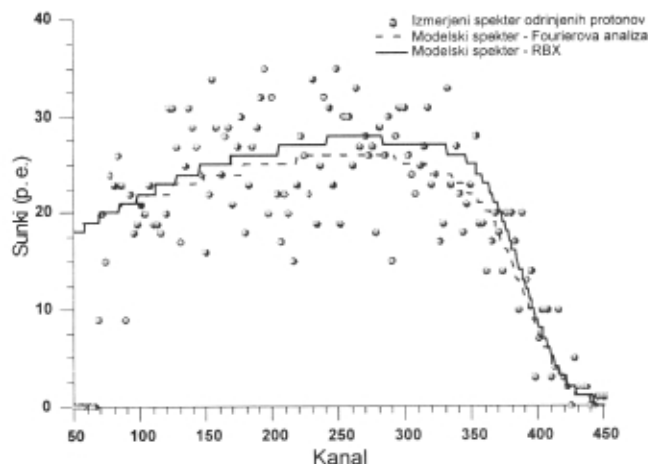
$$\hat{P}_{k,1}(K) = \hat{N}(K) \hat{C}_{k,1}(K) \tag{12}$$

Ker gre za navaden produkt, enačbi (11) in (12) lahko preprosto združimo in Fourierovo transformiranko porazdelitve iskane koncentracije $C_k(K)$ zapišemo kot:

$$\hat{C}_{k,1}(K) = \hat{C}_{k,1}(K) \frac{\hat{P}_{k,1}(K)}{\hat{P}_k(K)} \tag{13}$$

Če smo opravili meritve za enake tarče pri enakih eksperimentalnih parametrih, smo privzeli, da je prenosna funkcija v enačbi (15) ves čas enaka. Če naredimo obratno Fourierovo transformacijo funkcije $C_{k,1}(K)$, pridemo globinsko porazdelitev koncentracije elementa v realnem prostoru $C_1(x)$.

Napako $C_{k,1}(K)$ določajo napake: $C_k(K)$, $P_{k,1}(K)$ in še posebej v $P_k(K)$, ki v enačbi (15) nastopa v imenovalcu. Na sliki 8 so prikazani izmerjeni spekter odrinjenih protonov za vzorec titana pri $T = 350^\circ\text{C}$, ki je bil v atmosferi vodika pri $p = 10$ mbar, modelski spekter, ki smo ga modelirali z 18 plastmi debeline 20 nm z različnimi razmerji koncentracij med titanom in vodikom, in globinska porazdelitev koncentracije vodika, ki je



Slika 8: Izmerjeni spekter odrinjenih protonov za vzorec očiščenega titana pri $T = 350^\circ\text{C}$, ki je bil v atmosferi vodika pri $p = 10$ mbar. Poleg izmerjenega spektra sta prikazana še modelska spektra. Oba modelska spektra sta bila izračunana s programom RBX, pri čemer smo pri drugem spektru (črtkanem) kemijsko sestavo v posameznih plasteh tarče določili z uporabo Fourierove analize.

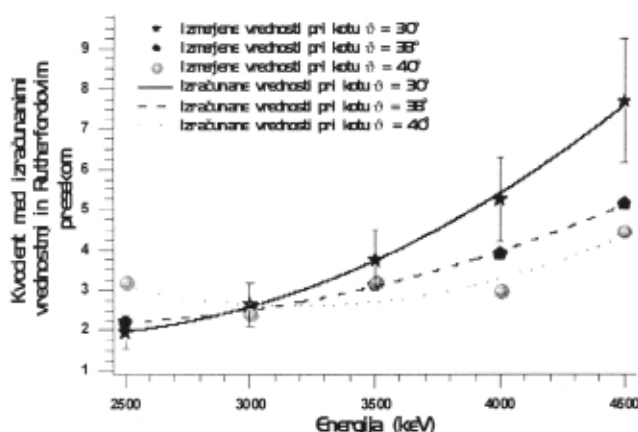
bila izračunana s Fourierovo analizo, pri čemer smo kot referenčni spekter upoštevali spekter odrinjenih protonov za vzorec titana pri $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, ki je bil v atmosferi vodika pri $p = 10\text{ mbar}$ in nato ohlajen na $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ugotovili smo, da je napaka pri modeliranju $\pm 15\%$. S slike 8 je razvidno, da je razlika v koncentracijski porazdelitvi vodika pri modeliranju z numeričnim programom in pri računanju z uporabo enačbe (15) neznatna. Način, ki smo ga predstavili zgoraj, je lahko zelo primeren, če je za isti vzorec pri enakih eksperimentalnih parametrih izmerjeno več globinskih porazdelitev koncentracij vodika.

2.7 Diferencialni sipalni presek

Če želimo izračunati globinsko porazdelitev koncentracije kemijskega elementa v vzorcu, moramo poznati parametre, ki določajo pridelok odrinjenih jeder, še posebej diferencialni sipalni presek, ki izraža naravo sipalnega procesa. Pri tem je navadno treba upoštevati, da je Rutherfordov presek (enačba (14)) samo približek:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_{ERDA,Ruth}} = \left(\frac{z_1 z_2 e_0^2}{8\pi \epsilon_0} \right) \frac{1}{E_0^2} \frac{(1+\eta)^2}{\eta^2 \cos^3 \varphi} \quad (14)$$

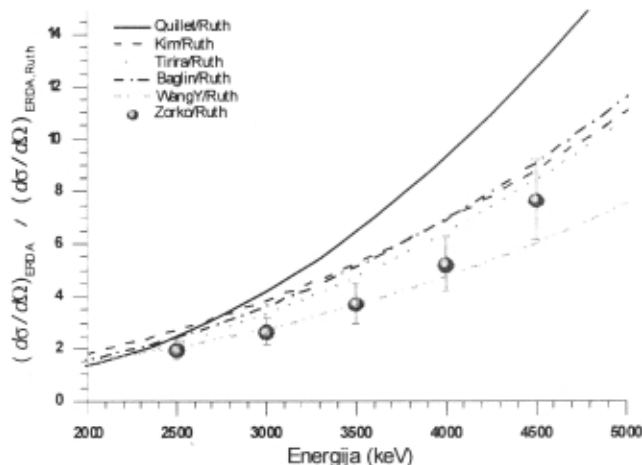
Tu je $z_1 e_0$ naboj projektila, $z_2 e_0$ naboj tarčnega jedra, $\epsilon_0 = 8,86 \cdot 10^{-12}\text{ As/Vm}$, η pa je razmerje mas projektila in tarčnega jedra. Pri kinetičnih energijah nekaj MeV se protoni ali helijevi ioni približajo tarčnemu jedru na razdaljo, kjer moramo poleg odbojne elektrostatske sile upoštevati še vpliv jedrske sile. Za težke izstrelke pa moramo upoštevati še senčenje coulombskega potenciala tarčnega jedra.



Slika 9: Izračunane vrednosti diferencialnega sipalnega preseka, normalizirane na vrednosti Rutherfordovega približka za sipanje helijevih ionov na protonih pri detekcijskih kotih 30° , 38° in 40° pri kinetičnih energijah helijevih ionov 2,5; 3; 3,5; 4 in 4,5 MeV. Vpadni kot projektilov je bil 75° glede na normalo na tarčo.

V tabeli 1 so izračunana razmerja med izmerjenimi vrednostmi diferencialnih presekov in Rutherfordovim presekom pri kotu 30° za različne kinetične energije. Vidimo, da je najmanjši odklik pri kinetični energiji 1 MeV, nato pa razlika narašča. Vrednosti diferencialnega sipalnega preseka, ki smo jih izračunali, se pri energijah helijevih ionov 2,5 in 3 MeV ne razlikujejo za več kot 30% od tistih, ki so jih izračunali drugi avtorji. Pri večjih energijah je razlika med vrednostmi večja. To razliko lahko pojasnimo s tem, da so vrednosti diferencialnega sipalnega preseka pri večjih energijah raztresene, kar je najverjetneje posledica dejstva, da so bile opravljene meritve za različne vzorce, od polimernih do kovinskih, implantiranih z atomi vodika.

Izmerili smo kotno odvisnost diferencialnega sipalnega preseka za sipanje helijevih ionov na protonih v energijskem območju od 2,5 MeV do 4,5 MeV, pri detekcijskih kotih: 30° , 38° in 40° . V ta namen smo uporabili tarčo vanadijevega hidrida. Na sliki 9 so prikazane izračunane vrednosti sipalnega preseka, ki so pri določenih energijah helijevih ionov normalizirane na vrednosti Rutherfordovega izraza pri različnih kotih. Po metodi najmanjših kvadratov smo skozi eksperimentalne točke potegnili krivuljo s prostimi koeficienti od a_1 do a_4 . Izračunane vrednosti diferencialnega sipalnega preseka imajo napako $\pm 20\%$, h kateri največ prispeva statistična napaka v izmerjenih spektrih ERDA. Na sliki 10 je razvidno, da se vrednost diferencialnega sipalnega preseka za vse sipalne kote parabolno veča z energijo vpadnih projektilov. Takšna odvisnost diferencialnega sipalnega preseka od energije potrjuje domnevo, da med nabitima točkastima delcema ne deluje le odbojna coulombska sila, marveč je potrebno, kot je to v primeru sistema helijevo jedro-proton, upoštevati še vpliv jedrske sile med delcema. Na sliki 9 so prikazane še izračunane vrednosti diferencialnega sipalnega preseka pri kotu 30° pri določenih energijah v primerjavi z eksperimentalnimi vrednostmi diferencialnega sipalnega preseka drugih avtorjev /10-17/. Tudi tu so vrednosti diferencialnega sipalnega preseka normalizirane na vrednosti Rutherfordovega izraza (14).



Slika 10: Normalizirane izračunane vrednosti diferencialnega sipalnega preseka pri kotu 30° v energijskem območju od 2,5 do 4,5 MeV v primerjavi z vrednostmi drugih avtorjev: Tirira /10/, Baglin /12/, Kim /14/, Quillet /13/

Tabela 1: Primerjava izmerjenih presekov (Baglin [12], Quillet [13]), teoretične napovedi preseka (Tirira [10]) in vrednosti, izmerjene v okviru doktorskega dela z Rutherfordovim presekom pri kotu 30° v odvisnosti od kinetične energije helijevega iona

E(MeV)	$\sigma_{\text{Tirira}} / \Omega_{\text{Ruth}}$	$\sigma_{\text{Baglin}} / \Omega_{\text{Ruth}}$	$\sigma_{\text{Quillet}} / \Omega_{\text{Ruth}}$	$\sigma_{\text{Zorko}} / \Omega_{\text{Ruth}}$
1	1,1	1	1,2	-
1,5	1,4	1,2	1,5	-
2	1,7	1,6	1,9	-
2,5	2,2	2,1	2,6	2
3	3	2,7	3,8	2,7
3,5	4	3,4	5,3	3,8
4	6	4,7	8,4	5,3
4,5	8,3	5,9	12,3	7,7

3 Sklep

Predstavljeni so rezultati meritev porazdelitev koncentracij vodika v trdih vzorcih z jedrsko spektroskopsko metodo ERDA. Metoda temelji na zaznavanju delcev, ki jih izbijejo izstrelki z določeno kinetično energijo. Nabiti delci pri prehodu skozi snov izgubljajo energijo pri trkih z elektroni v snovi. Od tod izhaja, da imajo odrinjeni delci, ki priletijo iz različnih globlin, različne energije. Koncentracija elementa v izbrani globlini je sorazmerna s številom zaznanih delcev v energijskem intervalu in je obratno sorazmerna z energijskimi izgubami delcev v snovi, diferencialnim sipalnim presekom, ki določa verjetnost za sipanje v prostorski kot detektorja, ter eksperimentalnimi parametri (nagib tarče proti smeri curka izstrelkov, število vpadnih delcev). Uporabili smo spektrometer, ki je sestavljen iz dvoosnega goniometra, ki je kot nosilec tarč in omogoča spreminjanje nagiba tarče glede na vpadni curek izstrelkov, in detekcijskega sistema, ki pa je sestavljen iz dveh detektorjev in pripadajoče elektronike. Z enim detektorjem smo zaznavali le odrinjene protone (ERDA), pri čemer smo pred detektor postavili $14 \mu\text{m}$ debelo Al-folijo, da smo izločili helijeve ione, ki so se sipali v smeri naprej. Z drugim detektorjem smo zaznavali le povratno sipane helijeve ione (RBS). Iz sočasne meritve z detektorjema smo dobili popolno informacijo o porazdelitvah koncentracij vseh kemijskih elementov v vzorcu. Tarče smo obsevali s curki ionov $^4\text{He}^+$ z energijo 3 MeV pod kotom 75° glede na normalo površine tarče. Gostota toka projektilov na tarči je bila reda velikosti 20 nA/cm^2 . Izbite protone smo detektirali pri kotu 30° .

V literaturi nismo našli dovolj podatkov o vrednostih diferencialnega sipalnega preseka za odriv protonov na jedrih helija pri energijah, večjih od 2,5 MeV. Zato smo v energijskem intervalu od 2,5 MeV do 4,5 MeV izmerili vrednosti diferencialnega sipalnega preseka, pri čemer smo za tarčo uporabili vzorec termično obstojnega vanadijevega hidrida. Izbite protone smo detektirali pri kotih 30° , 38° in 40° . Rezultati meritev se odmikajo od že znanih vrednosti diferencialnega sipalnega preseka za 10 do 20 % v energijskem intervalu od 2,5 do 3,5 MeV. Ugotovili smo, da bo v prihodnje

potrebno meriti v manjših energijskih intervalih in na različnih tarčah z znano globinsko porazdelitvijo vodika, da bi lahko točno določili vrednosti diferencialnega sipalnega preseka za odriv protonov na jedrih helija.

V drugem delu članka se bomo posvetili analizi rezultatov meritev z metodo ERDA za vzorce tehnično čistega titana, ki so bili najprej jedkani, nato v vakuumu pregreti do 600°C in nato še pri različnih temperaturah vzorcev v stiku z molekulami vodika pri različnih tlakih.

4 Literatura

- /1/ M. Budnar, A. Cvelbar, P. Panjan, P. Pelicon, Ž. Šmit, B. Zorko, Vakuumist 14/3 (1994) 1
- /2/ J. L' Ecuyer, et. al., J. Appl. Phys. 47 (1976) 881
- /3/ B. L. Doyle, A. Peercy, Appl. Phys. Lett., 34/11 (1979) 811-813
- /4/ B. Zorko, Diplomsko delo, Univerza v Ljubljani, 1995
- /5/ W. K. Chu, J. W. Mayer, M. A. Nicolet, Backscattering Spectrometry, Academic Press, New York, 1978
- /6/ Techniques for nuclear and particle physics experiments, Springer, Berlin 1987
- /7/ E. Kotai, Nuclear Instruments and Methods in Physical Research, B92 (1994) 540-546
- /8/ M. Budnar, B. Zorko, P. Pelicon, J. Špírkova-Hradilova, P. Kolarova-Nekvindova, H. Turčičova, Nuclear Instruments and Methods in Physical Research B 161-163 (2000) 568-572
- /9/ Kreyszig, Mathematical methods in advanced engineering, John Wiley's & Sons, Singapur, 1994
- /10/ J. Tirira, F. Bodart, Nuclear Instruments and Methods in Physical Research, B74 (1993) 496-502
- /11/ Y. Kido, S. Miyauchi, O. Takeda, Y. Nakayama, M. Sato, K. Kusao, Nuclear Instruments and Methods in Physical Research, B82 (1993) 474-480
- /12/ J. E. E. Baglin, A. J. Kellock, M. A. Crockett, A. H. Shih Nuclear Instruments and Methods in Physical Research, B64 (1992) 469-474
- /13/ V. Quillet, F. Abel, M. Schott, Nuclear Instruments and Methods in Physical Research, B83 (1993) 47-61
- /14/ C.-S. Kim, S.-K. Kim, H. D. Choi, Nuclear Instruments and Methods in Physical Research, B155 (1999) 229-237
- /15/ Y. Wang, J. Chen, F. Huang, Nuclear Instruments and Methods in Physical Research, B17 (1986) 11-14
- /16/ H. Wang, G. Q. Zhou, Nuclear Instruments and Methods in Physical Research, B34 (1988) 145-151
- /17/ R. E. Benenson, L. S. Wielunski, W. A. Lanford, Nuclear Instruments and Methods in Physical Research, B15 (1986) 453-458