

УДК 621.521

Водород в ванадии, ниобии и тантале / А.П. Коварский, А.В. Ли-Фату, А.А. Дорожкин // Научное приборостроение. — 1992. — Т.2. — N 4: Поверхность и методы ее исследования. — С. 26-30.

Приведены результаты экспериментального изучения масс-спектров вторичных водородсодержащих комплексных ионов тантала, ниобия и ванадия. Отмечен anomalно высокий выход молекулярных ионов типа MH_n ($1 \leq n \leq 6$). Показано, что наблюдаемые особенности эмиссии обусловлены повышенной концентрацией водорода в приповерхностных слоях исследуемых металлов. Рассмотрены возможные механизмы увеличения концентрации газа и ее сохранения в приповерхностных слоях металлов в условиях ионного распыления образцов. Библ. 6 назв. Ил. 3.

А. П. Коварский, А. В. Ли-Фату
(АО "Механобр-Аналит", Санкт-Петербург)

А. А. Дорожкин
(Санкт-Петербургский государственный технический университет)

ВОДОРОД В ВАНАДИИ, НИОБИИ И ТАНТАЛЕ

The results of experimental study of secondary complex ion mass-spectra of vanadium, niobium and tantalum with hydrogen atoms are presented. It is noted, that molecular ion yields (MH_x^- ; $1 \leq x \leq 6$) are anomalously high. It is shown, that observed peculiarities of ion emission are connected with high hydrogen content in sub-surface layers of these metals. Possible mechanisms of increasing hydrogen content at the surface of metals under ion sputtering of samples are considered.

Одним из достоинств метода вторично-ионной масс-спектрометрии по сравнению с методами электронной спектроскопии считают возможность анализа содержания в материалах водорода и гелия [1]. Этот метод был использован нами для решения задач такого рода. При проведении измерений оказалось, что для трех металлов: ванадия, ниобия и тантала — получаются не совсем обычные, в известной мере нетривиальные результаты. Эти результаты рассматриваются в данной статье.

Все измерения проводились на ионном микроанализаторе IMS-4f в режиме разрешения по массам $m/\Delta m \approx 500$. Регистрировались непосредственно масс-спектры вторичных ионов. Давление остаточных газов в приборе не превышало $2 \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст. Исследуемые образцы представляли собой жести из указанных металлов толщиной

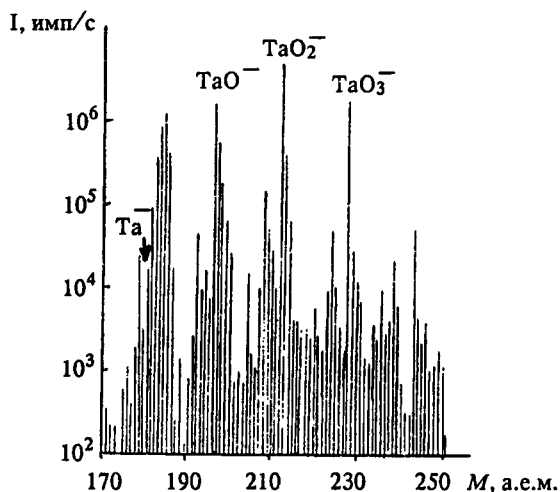


Рис. 1. Масс-спектр отрицательных вторичных ионов тантала при бомбардировке ионами цезия.

~ 0,5 мм, применяемую в промышленности. Предварительно образцы подвергались механической шлифовке и полировке и на последнем этапе — электролитической полировке. После установки в прибор образцы "чистились" ионным травлением, причем до начала измерений удалялся поверхностный слой толщиной $\approx 500 \text{ \AA}$.

Первые измерения были проведены при облучении мишени ионами Cs^+ (14,5 кэВ, 100 мкА/см^2) и регистрации отрицательных вторичных ионов. Считали, что выход отрицательных ионов водорода или водородсодержащих комплек-

сов в этих условиях должен быть достаточно высок, а использование ионов Cs^+ должно еще более его стимулировать.

Типичный масс-спектр вторичных ионов, полученных для Ta, приведен на рис. 1 (для остальных металлов масс-спектры качественно подобны). В масс-спектре наблюдаются следующие основные пики: Ta^- , TaO^- , TaO_2^- и TaO_3^- . Характерно, что каждый из этих пиков сопровождается набором пиков-спутников, расположенных через $\Delta m = 1$, причем для Ta^- отмечается 6 пиков, для TaO^- — 4, для TaO_2^- — 2. Поскольку исследуемые металлы моноизотопны, а каких-либо иных элементов или молекулярных ионов с соответствующими массами не существует, эти линии в масс-спектре однозначно интерпретируются как водородсодержащие молекулы типа TaH_n^- , TaOH_n^- и т. д. Кроме того, в масс-спектрах отчетливо выделяются пики атомного и молекулярного водорода H_1^- , H_2^- , H_3^- . Следует отметить, что среди ионов TaH_n^- ($n = 1$ —6) наибольший выход наблюдается для $n \approx 1$ —3, причем его величина более, чем на порядок превышает выход ионов Ta^- . Отмеченные факты (образование ионов TaH_n^- с $n = 3, 4, 5, 6$ и молекулярных ионов H_2^- и H_3^-) однозначно указывают на то, что концентрация водорода в исследуемых материалах должна быть весьма большой, близкой или даже большей, чем концентрация атомов матрицы.

Изучавшиеся металлы были обследованы на предмет содержания водорода методом ядерных реакций. По результатам этих измерений установлено, что средняя объемная концентрация водорода в исходных металлических образцах $\sim 0,05$ масс. %. Была проведена проверка возможности образования на поверхности образцов локальных участков с повышенной концентрацией водорода. С этой целью в приборе IMS-4f в режиме масс-спектрального микроскопа анализировалось увеличенное изображение исследуемого участка поверхности в ионах H^- , TaH_n^- . Каких-либо аномальных образований на поверхности не

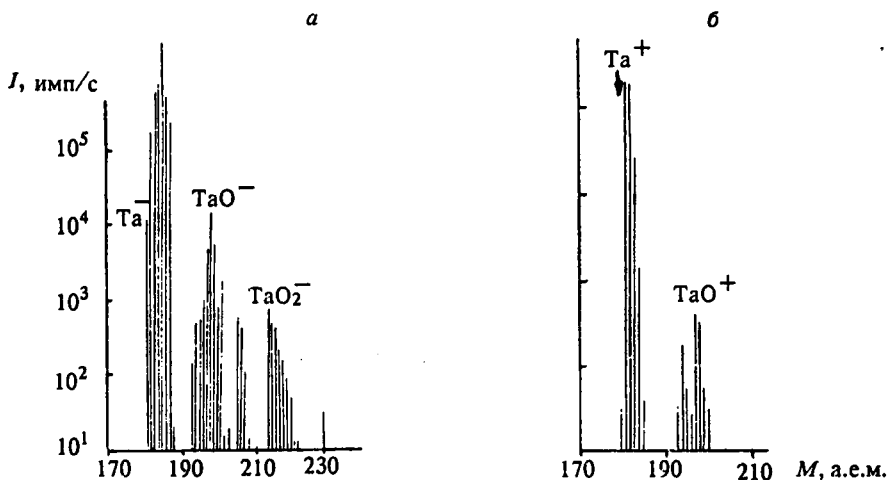


Рис. 2. Масс-спектр отрицательных (а) и положительных (б) вторичных ионов тантала при бомбардировке ионами ксенона.

отмечалось. Предположили, что наблюдаемые особенности связаны с изменениями приповерхностных слоев в результате имплантации атомов цезия.

Известно, что введение в плазму газового разряда атомов цезия приводит к образованию крупных кластерных ионов, зародышами которых выступают атомы цезия [2]. Поэтому цикл описанных выше измерений был повторен с использованием в качестве первичных частиц ионов ксенона. Пример масс-спектра вторичных ионов для Та показан на рис. 2, а. Как и следовало ожидать, абсолютная величина выхода отрицательных ионов Та несколько изменилась, но все отмеченные ранее особенности спектров сохранились. Аналогичные измерения были проведены и при регистрации положительных ионов (рис. 2, б). И здесь, наряду с известными различиями, которые находят объяснение в рамках представлений о фрагментарной валентности атома металла в молекулярном ионе [3], наблюдаются все те же особенности. Наконец, были исследованы образцы металлических лент, изготовлявшихся и обрабатывавшихся по различным технологиям (метод зонной плавки, метод исключения электролитической полировки и т.д.) Полученные результаты не только качественно, но и количественно совпали с описанными ранее.

Все сказанное дает основание утверждать: при измерении масс-спектров вторичных ионов V, Nb и Та приповерхностный слой этих металлов оказывается обогащен водородом, причем концентрации последнего весьма велики (порядка монослойных) и практически не зависят от объемной концентрации атомов этого газа (измерения для различных образцов).

Естественно возникает вопрос: откуда берется такое количество водорода? В [4] показано, что три рассматриваемых металла характеризуются двумя специфическими особенностями по отношению к водороду: а) растворенный в металлах водород обладает высокой подвижностью в твердом теле, б) потенциальная энергия атома водорода (ϵ) вблизи границы металла изображается кривой, представленной на рис. 3 (при этом потенциальная энергия атома в свободной молекуле принята равной нулю). В такой системе в результате теплового движения атомы водорода стремятся заполнить поверхностные и приповерхностные состояния и происходит данный процесс весьма быстро. При не слишком малых объемных концентрациях водорода заполняются практически все эти состояния и количество водорода в приповерхностном слое определяется в основном числом состояний,

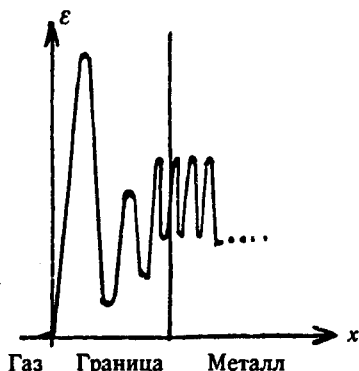


Рис. 3. Зависимость потенциальной энергии атома водорода (ϵ) от координаты вдоль нормали к поверхности металла (по [5]).

а не объемной концентрацией газа. Кроме того, можно ожидать некие специфические особенности при распылении приповерхностных атомов водорода.

В рамках существующих представлений [5] распыление материала происходит следующим образом: первичный ион, падая на поверхность, инициирует развитие каскада атомных столкновений в твердом теле, часть ответвлений каскада выходит к поверхности, последние атомы этих ответвлений передают в результате столкновения часть энергии поверхностным атомам и если переданная энергия больше энергии связи, поверхностные частицы выбиваются из твердого тела. В силу малой массы атома

водорода энергия, передаваемая в столкновении $M \rightarrow H$, много меньше, чем для столкновения $M \rightarrow M$. Это и приводит к уменьшению распыления поверхностных атомов водорода. Ожидаемый эффект можно оценить.

Будем считать, что все атомы каскада, выбивающие поверхностные частицы, есть атомы матрицы (объемная концентрация водорода невелика) и что их распределение по энергиям близко к зигмундтовскому [6]: $N(E) \sim E/(E + u_0)^3$. Этой частицей выбиваются поверхностные атомы и металла и водорода. Сечение столкновения с передачей энергии E_1 определяем с использованием аппроксимации потенциала Фирсова

$$U(r) = \frac{3,05 z_1 z_2}{(\sqrt{z_1} + \sqrt{z_2})^{2/3}} \frac{1}{R^2} \cdot 10^{-16} \text{эВ} \quad \left(\text{или} \quad U(r) = \frac{z_1 z_2 e^2}{R^2} \frac{1}{(z_1 + z_2)^{2/3}} \right).$$

Рассчитывается вероятность того, что поверхностный атом водорода или металла получил энергию, превышающую его энергию связи с поверхностью. В этих приближениях отношение коэффициентов расширения водорода и металла дают величину

$$\frac{S_H}{S_M} = (2)^{2/3} 4 \frac{m_H}{m_M z_M} \left(\frac{E_{св.М}}{E_{св.Н}} \right)^2 \approx 0,015.$$

Здесь m_H и m_M — масса атомов водорода и металла соответственно, z_M — атомный номер металла, $E_{св.М}$ и $E_{св.Н}$ — поверхностная энергия связи атомов металла и водорода соответственно.

В равновесных условиях такое различие в скоростях распыления должно привести к росту концентрации водорода вблизи поверхности металла и при условиях эксперимента (плотность тока первичного пучка $j_0 = 100 \text{ мкА/см}^2$, для водородных атомов $n_{H1} = 0,01$, $E_{св.М}/E_{св.Н} \approx 2$) эта концентрация должна быть $\sim 5-7 \cdot 10^{14} \frac{1}{\text{см}^2}$, т. е. близкой к монослойной. Таким образом, рассмотренные механизмы по крайней мере помогают представить возможные причины повышения концентрации водорода у поверхности анализируемых металлов и ее сохранения в процессе ионного распыления образцов.

В заключение еще раз отметим обнаруженные особенности поведения водорода в таких металлах, как V, Nb и Ta.

1. Растворенный в металлах водород создает слои с повышенной концентрацией вблизи поверхности металлов, причем эти слои сохраняются при ионном распылении материала.

2. Вероятность распыления приповерхностного водорода в виде атомов или молекул газа невелика, а его удаление из металла происходит в основном в виде комплексов типа MH_n (n от 1 до 6). Как следствие, при ионном распылении металлов полного обратного выделения растворенного ранее газа не наблюдается, его атомы остаются в связанном состоянии в продуктах распыления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Черешин В. Т. Ионный микрозонд. Киев., 1981. 327 с.
2. Martin F. P. // Surf. Sci. — 1985. — V.156. — P. 584.

3. *Benninghoven A., Reidenaner F. G., Werner H. W. Secondary ion mass-spectrometry. New-York, 1987. 1242 p.*

4. *Гельд П. Б., Рябов Р. А. Водород в металлах и сплавах. М., 1974. 272 с.*

5. *Лифшиц А. И., Ножкин М. Е., Пустовойт Ю. М., Самарцев А. А. Поглощение и пропускание водорода металлами в неравновесных условиях: Препринт ИАЭ-3616/8. М., 1981. 20 с.*

6. *Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Т. 1 / Под ред. А. Бериша. М., 1984. 346 с.*

Рукопись поступила 28.07.92