

01;12
©1994 г.

ТРЕБОВАНИЯ К ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ УСЛОВИЯМ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩИМ ЗАДАННУЮ ТОЧНОСТЬ ТЕРМОДЕСОРБЦИОННЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

С.М.Хазан, Д.П.Белозоров, В.Ф.Рыбалко

Изучено влияние условий проведения эксперимента — скорости откачки камеры измерений, скорости нагрева образца, температурного диапазона газоразделения на погрешность в определении энергии активации термодесорбции и частотного множителя в уравнении десорбции. Полученные данные позволяют оптимизировать параметры экспериментальной аппаратуры для обеспечения требуемой точности измерений.

Известно [1-7], что термодесорбционная спектрометрия (ТДС) в настоящее время служит одним из наиболее информативных методов об энергетическом состоянии и подвижности атомов газа в решетке твердого тела, которые оказались в ней в результате обычной сорбции или ионной имплантации.

Важнейшими термодинамическими характеристиками, которые могут быть получены с помощью ТДС, являются энергия активации десорбции E , включающая в себя энергию связи атома в ловушке E^B и энергию миграции E^m , и предэкспоненциальный множитель или частотный фактор ν .

В простейшем случае [2] уравнение для скорости десорбции газа может быть записано в виде

$$-\frac{dN}{dt} = \nu N^j(t) \exp(-E/kT), \quad (1)$$

где dN/dt — скорость десорбции — число атомов (молекул) газа, десорбирующихся в единицу времени с единичной площади поверхности сорбента; $N(t)$ — плотность атомов в имплантированном слое в момент времени t ; j — показатель порядка реакции (десорбции); E — энергия активации десорбции; k — постоянная Больцмана.

Уравнение (1) имеет точное аналитическое решение, если, например, температура образца, из которого идет десорбция газа, меняется со временем по закону $T = T_1 + \beta t$, где β — скорость нагрева. В связи с этим можно было бы предположить, что в этих условиях с помощью ТДС можно получить достаточно точные значения интересующих исследователя величин E и ν .

Однако особенность метода ТДС состоит в том, что в нем базовая величина dN/dt непосредственно не измеряется. Измеряемой величиной является парциальное давление P , создаваемое десорбируемым газом в камере измерений. При фиксированном объеме камеры V , находящейся в условиях непрерывной откачки вакуумным насосом производительностью s , величина P связана с интересующей нас величиной dN/dt соотношением [2]

$$\frac{dP}{dt} + P \cdot \frac{S}{V} = -\frac{a}{V} \cdot \frac{dN}{dt}, \quad (2)$$

где $a = A/k$ (A — площадь поверхности образца, с которой идет десорбция газа, $k = 3.27 \cdot 10^{19}$ мол./л при давлении $P_0 = 1$ мм рт.ст. и $T = 295$ К).

Из уравнения (2) видно, что между dN/dt и измеряемой величиной P в общем случае нет прямого соответствия. Следовательно, использование величины P вместо dN/dt при вычислениях E и ν может приводить к существенным погрешностям. Однако возникающими при такой замене погрешностями можно пренебречь, если предъявить определенные требования (критерии) к условиям проведения термодесорбционного эксперимента.

Обобщенный критерий, предъявляемый к экспериментальным условиям, был предложен Редхедом в [2] в виде следующего равенства:

$$\beta \frac{V}{s} \ll 1 \text{ (К)}, \quad (3)$$

где β (К/с) — скорость нагрева образца, V (л) — объем камеры измерений, s (л/с) — скорость откачки камеры.

Этот критерий получен в предположении, что пик десорбции определен в интервале температур $T \in (0; \infty)$, что соответствует нулевому пределу чувствительности аппаратуры ($P_{\text{фон}} = 0$). При выполнении критерия (3) экспериментально измеренная зависимость $P(T)$ будет связана с \hat{E} и $\hat{\nu}$ соотношением

$$P(T) \cong -\frac{a\beta}{s} \cdot \frac{dN}{dt} = \frac{\hat{\nu} \cdot a}{s} \cdot N^j(T) \cdot \exp\left(-\frac{\hat{E}}{kT}\right). \quad (4)$$

Здесь \hat{E} и $\hat{\nu}$ — экспериментально измеряемые значения E и ν из (1). Для нахождения $\hat{\nu}$ и \hat{E} уравнение (4) преобразуем к виду

$$f(T) = \ln \frac{P}{\left(\int_T^\infty P dT\right)^j} \cong \ln \frac{\hat{\nu}}{\beta \delta^{j-1}} - \frac{\hat{E}}{kT}, \quad (5)$$

где $\delta(a\beta)/s$.

При этом в случае выполнения критерия Редхеда величины \hat{E} и $\hat{\nu}$, найденные с помощью (5), будут близки к истинным значениям E и ν в (1). Если же критерий не выполнен, то возникают погрешности $\hat{E} - E$

и $\hat{\nu} - \nu$, связанные со значениями параметров β, s, V , т.е. с условиями проведения эксперимента.

Критерий Редхеда (3), к сожалению, чисто математический, абстрактный. Он плохо применим к реальному эксперименту, поскольку с его помощью трудно получить конкретные оценки возможной величины погрешностей при вариации параметров эксперимента — величин β, V, s . Кроме того, при использовании этого критерия не принимается в расчет ограниченная чувствительность регистрирующей аппаратуры. Если строго следовать критерию (3), то необходимо стремиться к максимальной скорости откачки s и минимальной скорости нагрева образца β . Однако и то, и другое должно приводить к снижению амплитуды пика термодесорбции и соответственно к приближению к уровню фона. Наличие предельной чувствительности регистрирующей аппаратуры ($P_{\text{фон}} \neq 0$) приводит к тому, что пик определен в интервале температур $T_1 \leq T \leq T_2$.

В связи с вышеизложенным в настоящей работе предпринята попытка получить количественные оценки возникающих экспериментальных погрешностей при варьировании параметров эксперимента β, V, s во всем диапазоне их значений, встречающихся на практике, и дать набор табличных значений возникающих систематических погрешностей при различных экспериментальных условиях.

С этой целью мы оцениваем величины наименьших погрешностей, возникающих при определении E и ν из экспериментальных измерений кривой газовой десорбции при использовании соотношения (4).

Переходя к безразмерной температуре в уравнениях (1) и (2), имеем

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{\nu T_2}{\beta} N^j \cdot e^{-\frac{E}{kT_2\tau}};$$

$$N = \int_{\tau}^1 \left(\frac{dN}{d\tau} \right) d\tau; \quad (6)$$

$$\frac{dR}{d\tau} + \frac{PsT_2}{\beta V} = -\frac{a}{V} \cdot \frac{dN}{dt}, \quad (7)$$

где $\tau_1 < \tau < 1$; $\tau = T/T_2$; $T_1 \leq T \leq T_2$; T_1 и T_2 — температурные границы пика, в качестве которых могут быть использованы значения в данном пике или в первом приближении значения температур на полувысоте пика.

Для того чтобы оценить величины наименьших погрешностей, возникающих при определении E и ν с помощью соотношения (5), считаем $\varepsilon = \beta V/sT_2$ малым безразмерным параметром задачи $\varepsilon \ll 1$ ($\varepsilon \sim 10^{-3}$).

Соотношение (4) в безразмерных переменных имеет вид

$$f(\tau) = \ln \left[\frac{P}{\left(\int_{\tau}^1 P d\tau \right)^j} \right] \cong \ln \frac{\hat{\nu} T_2}{\beta a^{j-1}} - \frac{\hat{E}}{kT_2\tau}, \quad (8)$$

где $\alpha = a\beta/T_2s$.

Используя малость параметра ε и разлагая $P(\tau)$ в ряд, мы можем с помощью (6) и (7) найти зависимость $f(\tau)$ от истинных параметров E и ν

$$P(\tau) = P_0(\tau) + \varepsilon P_1(\tau) + \dots \quad (9)$$

Тогда, согласно (7),

$$P_0(\tau) = aI(\tau); \quad I(\tau) \equiv \frac{dN}{d\tau};$$

$$P_1(\tau) = \frac{dP_0}{d\tau} = -a \frac{dI(\tau)}{d\tau}.$$

Таким образом, согласно (6), имеем

$$f(\tau) = \ln \frac{\alpha I(\tau) - \varepsilon \alpha \frac{dI(\tau)}{d\tau}}{\left[\alpha \int_{\tau}^1 I(\tau) d\tau - \varepsilon \alpha \int_{\tau}^1 \left(\frac{dI}{d\tau} \right) d\tau \right]^j}, \quad (10)$$

где

$$\int_{\tau}^1 I(\tau) d\tau \cong N(\tau), \quad (N(1) \cong 0), \quad (11)$$

$$\int_{\tau}^1 \left(\frac{dI(\tau)}{d\tau} \right) d\tau \cong I(\tau) \quad (12)$$

в пренебрежении малым $I(1) \ll I(\tau)$.

Заметим, что $P_{\text{фон}} \alpha I(1)$ совпадает по порядку с фоновым давлением в камере. Таким образом, учитывая

$$\frac{\varepsilon dI(\tau)}{d\tau} \ll I(\tau) \ll N(\tau),$$

имеем

$$f(\tau) \cong \ln \frac{\nu T_2}{\beta \alpha^{j-1}} - \frac{E}{k T_2 \tau} - \varepsilon \frac{dI}{I(\tau) d\tau} - \frac{\varepsilon j I'(\tau)}{N(\tau)}. \quad (13)$$

Согласно (13), при достаточно малых ε функция $f(\tau)$ близка к линейной функции от обратной температуры $1/\tau$. Поэтому для нахождения $\hat{\nu}$ и \hat{E} будем аппроксимировать выражение (13) линейной функцией, используя метод наименьших квадратов. А именно коэффициенты

$$\ln \frac{\hat{\nu} T_2}{\beta \alpha^{j-1}} \quad \text{и} \quad \frac{\hat{E}}{k T_2}$$

выберем из условия минимума выражения

$$W = \int_{\tau_1}^1 \left\{ f(\tau) - \ln \frac{\hat{\nu} T_2}{\beta \alpha^{j-1}} - \frac{\hat{E}}{k T_2 \tau} \right\}^2 d\tau. \quad (14)$$

Подставляя $f(\tau)$ (выражение (13)) в (14), имеем

$$W = \int_{\tau_1}^1 \left\{ \ln \frac{\nu}{\hat{\nu}} + \frac{\hat{E} - E}{kT_2\tau} - \varepsilon \frac{dI(\tau)}{I(\tau)d\tau} - \varepsilon j \frac{I(\tau)}{Nj(\tau)} \right\}^2 d\tau. \quad (15)$$

Условие минимума W приводит к двум уравнениям для нахождения $A_0 = \ln(\nu/\hat{\nu})$ и $B_0 = (\hat{E} - E)/(kT)$

$$\left. \frac{\partial W}{\partial A} \right|_{A=A_0} = 0; \quad \left. \frac{\partial W}{\partial B} \right|_{B=B_0} = 0. \quad (16)$$

Указанная процедура позволяет определить ошибки в величинах \hat{E} и $\hat{\nu}$, возникающие вследствие косвенных измерений ($P(\tau)$ вместо $dN/d\tau$).

Используя (15) и (16), после громоздких вычислений окончательно получим

$$A_0 = \ln \frac{\nu}{\hat{\nu}} = \frac{-\varepsilon j E \frac{1}{2} \left[\left(\frac{T_2}{T_1} - 1 \right)^2 + \left(\frac{T_2^2}{T_1^2} - 1 \right) \ln \frac{T_2}{T_1} \right]}{kT_2 \left[\frac{T_2}{T_1} \left(1 - \frac{T_1}{T_2} \right)^2 - \ln^2 \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \right]}; \quad (17)$$

$$B_0 = \frac{\hat{E} - E}{E} = \frac{\varepsilon j \left[\frac{1}{2} \left(\frac{T_2^2}{T_1^2} - 1 \right) \left(1 - \frac{T_1}{T_2} \right) + \left(\frac{T_2}{T_1} - 1 \right) \ln \frac{T_2}{T_1} \right]}{\left[\frac{T_2}{T_1} \left(1 - \frac{T_1}{T_2} \right)^2 - \ln^2 \frac{T_2}{T_1} \right]}. \quad (18)$$

Следует отметить, что в реальном эксперименте соотношения (17) и (18) можно считать справедливыми вплоть до отклонений порядка $E(|\hat{E} - E| \sim E)$.

Полученные формулы (17) и (18) позволяют оценить влияние различных экспериментальных факторов на относительные погрешности определяемых значений энергии активации десорбции и частотного фактора и соответственно дать практические рекомендации по выбору условий проведения эксперимента, обеспечивающих возможность измерения E и ν с требуемой точностью.

Из уравнения (18) видно, что погрешность $(\Delta E)/E$ зависит от T_1 и T_2 , т.е. от положения пика газовыделения на температурной шкале и от получения пика. Представим уравнение (18) в виде

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\beta V}{s} \psi(T_1),$$

где

$$\psi(T_1) = \frac{j \left[\frac{1}{2} \left(\frac{T_2^2}{T_1^2} - 1 \right) \left(1 - \frac{T_1}{T_2} \right) + \left(\frac{T_2}{T_1} - 1 \right) \ln \frac{T_2}{T_1} \right]}{\left[\frac{T_2}{T_1} \left(1 - \frac{T_1}{T_2} \right)^2 - \ln^2 \frac{T_2}{T_1} \right]},$$

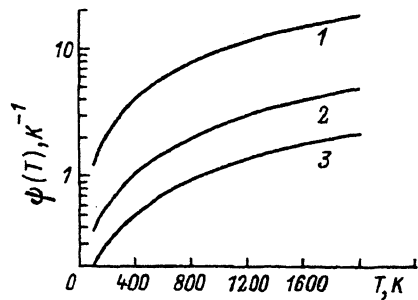


Рис. 1. Температурная зависимость функции $\psi(T)$ в диапазоне температур 100–2000 К. Значения ΔT : 1 — 50, 2 — 100, 3 — 150 К.

определим зависимости значения функции $\psi(T_1)$ от температуры при различных значениях $\Delta T = T_2 - T_1$, где $T_2 - T_1$ — величина, пропорциональная полуширине пика термодесорбции $j = 1$.

На рис. 1 представлены графики зависимости $\psi(T_1)$ для трех заданных значений ΔT : 50, 100 и 150 К. Температурный интервал 100–2000 К, в котором вычислены значения $\psi(T_1)$, охватывает практически весь диапазон температур, в котором наблюдается термодесорбция. Значения полуширин пиков ΔT выбраны в интервале, наиболее часто используемом в экспериментах.

Как видно из рис. 1, значения функции $\psi(T)$ возрастают с температурой в исследуемом температурном интервале примерно на порядок по сравнению с исходным (при $T = 1000$ К) при всех значениях параметра ΔT . При этом чем меньше значение ΔT , тем выше располагается график функции $\psi(T)$. Отсюда следует, что относительная погрешность при измерении E тем больше, чем выше температура, при которой находится максимум пика газовой выделения и, чем меньше полуширина пика.

Как видно из (18), кроме температурной функции $\psi(T)$ экспериментальными параметрами, определяющими точность измерения E , являются скорость нагрева β и постоянная скорости откачки экспериментальной установки V/s . В табл. 1 приведены значения произведения $(\beta V)/s$ при различных скоростях нагрева β и различных величинах V/s . Значения скорости нагрева взяты такие, которые чаще всего используются на практике. Скорость нагрева $1000 \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$ соответствует условиям, используемым в методе вспышки. Значения V/s выбраны в соответствии с условием $V/s \ll 1$ [2].

В табл. 2 приведены значения $(\Delta E)/E$, которые могут быть получены при различных величинах функции $\psi(T)$, взятых из графиков на

Таблица 1.

β , К/с	$V/s = 10^{-1}$ с	$V/s = 10^{-2}$ с
	$(\beta V)/s$, К	
0.1	10^{-2}	10^{-3}
1	10^{-1}	10^{-2}
10	1	10^{-1}
100	10	1
1000	100	10

Таблица 2.

$\beta V/s, K$	$\psi(T), K^{-1}$					
	0.2	0.5	1	2	5	20
	$\Delta E/E$					
10^{-3}	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$
10^{-2}	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	0.2*
10^{-1}	$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	0.1*	0.2*	0.5*	2
1*	0.2*	0.5*	1	2	5	20
10	2	5	10	20	50	200
10^2	20	50	100	200	500	1000

рис. 1, и наборе величин $(\beta V)/s$, взятых из табл. 1. В табл. 2 звездочкой отмечены значения $(\Delta E)/E$, не выходящие за величину допустимой погрешности измерений. Анализ данных, приведенных в табл. 2, позволяет выбрать экспериментальные условия, которые могут обеспечить требуемую точность эксперимента.

Из табл. 2 видно, что очень важным фактором в экспериментальной процедуре является скорость нагрева образца. При значении параметра $(\beta V)/s = 10^{-3} K$, что на практике соответствует наименьшему из рассматриваемых значений скорости нагрева $\beta = 0.1 K/c$ и отношению $V/s = 10^{-2} c$ (скорость откачки $s \sim 10^2$ л/с при объеме измерительной камеры $V \sim 1$ л), относительная погрешность даже при наиболее неблагоприятных значениях температурной функции $\psi(T)$ (пик с малой полушириной в области высоких температур) не будет превышать 2%. В то же время при $\beta > 10 K/c$ и выполнении условия $V/s \ll 1 c$, но при $V/s > 10^{-2} c$ измерения не могут быть выполнены, так как погрешность может составлять тысячи процентов.

Отсюда следует, что при работе методом вспышки ($\beta \sim 10^3 K/c$) определение $(\Delta E)/E$ по профилю пика невозможно вследствие необходимости использовать значения $V/s \sim 10^{-4} c$, что соответствует $s = 10^4$ л/с при $V \sim 1$ л. Эти требования не могут быть реализованы на практике.

Что касается погрешностей при определении частотного фактора ν , то из уравнения (17) видно, что $\ln(\hat{\nu}/\nu)$ также является функцией от температуры, т.е. от местоположения пика газовой выделенной на температурной шкале и от полуширины пика.

Записав уравнение (17) в виде

$$\ln \frac{\hat{\nu}}{\nu} = \frac{\beta V}{s} \frac{E}{k} \cdot \varphi(T_1),$$

где

$$\varphi(T_1) = \frac{j \left[\left(\frac{T_2}{T_1} - 1 \right)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{T_2^2}{T_1^2} - 1 \right) \ln \frac{T_2}{T_1} \right]}{T_2^2 \left[\frac{T_2}{T_1} \left(1 - \frac{T_1}{T_2} \right)^2 - \ln^2 \frac{T_2}{T_1} \right]},$$

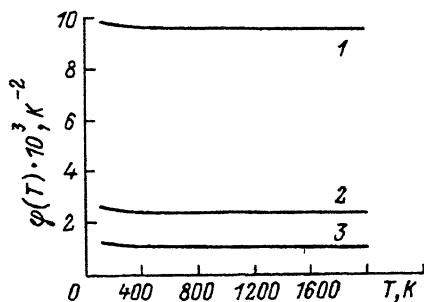


Рис. 2. Температурная функция $\varphi(T)$.
Значения ΔT те же, что и на рис. 1.

определим зависимости $\varphi(T_1)$ от температуры при различных значениях $\Delta T = T_2 - T_1$ и $j = 1$.

На рис. 2 представлены для оценок погрешностей для энергии активации термодесорбции. Как видно из рис. 2, функция $\psi(T)$ очень слабо зависит от температуры в исследуемом температурном интервале. Значительно сильнее $\psi(T)$ зависит от параметра ΔT . Из рис. 2 видно, что с уменьшением ΔT величина $\varphi(T)$ возрастает, причем с изменением ΔT от 150 до 50 К величина функции $\varphi(T)$ возрастает в 8 раз, т.е. меньше чем на порядок. Таким образом, температурные условия меньше влияют на погрешность при определении $\hat{\nu}/\nu$, чем при определении $(\Delta E)/E$.

В табл. 3 приведены значения $\hat{\nu}/\nu$, полученные при различных значениях функции $\varphi(T)$, взятых из графиков на рис. 1, наборе величин $(\beta V)/s$, взятых из табл. 1, и значения энергии активации термодесорбции $E = 1$ эВ.

Таблица 3.

$\frac{\beta V}{s \cdot E}$, эВ·К	$\varphi(T), \text{K}^{-2}$					
	$1.067 \cdot 10^{-3}$	$1.233 \cdot 10^{-3}$	$2.401 \cdot 10^{-3}$	$2.609 \cdot 10^{-3}$	$9.50 \cdot 10^{-3}$	$9.879 \cdot 10^{-3}$
	$\hat{\nu}/\nu$					
$1 \cdot 10^{-3}$	1.0125	1.0144	1.028	1.031	1.1165*	1.121*
$1 \cdot 10^{-2}$ *	1.132*	1.1537*	1.321*	1.353*	3.01	3.145
$1 \cdot 10^{-1}$	3.447	4.18	16.207	20.62	$6.108 \cdot 10^4$	$9.481 \cdot 10^4$

В табл. 2 звездочкой отмечены значения $\hat{\nu}/\nu$, не выходящие за 1.4. Анализ данных, приведенных в табл. 2, позволяет выбрать экспериментальные условия, которые обеспечивают требуемую точность эксперимента. Чтобы $\hat{\nu}/\nu$ было меньше 2, параметр $(\beta V)/s$ должен быть не меньше 10^{-3} К.

Выводы

Погрешность метода ТДС определяется условиями эксперимента. Наименьшие систематические погрешности, обусловленные опосредственностью метода, определяются соотношениями, выведенными в настоящей работе.

Список литературы

- [1] *Zelenskij V.F., Nekludov J.M., Rybalko V.E. et al. // J. Nucl. Mat. 1987. Vol. 151. P. 22-33.*
- [2] *Redhead P.A. // Vacuum. 1962. Vol. 12. N 4. P. 203-211.*
- [3] *Tomoja Yamauchi, Shiusuke Yamanaka, Masanodu Miyake // J. Nucl. Mat. 1991. Vol. 179-181. P. 308-311.*
- [4] *Moore W.T., Kornelsen E.V. // Rad. Eff. 1985. Vol. 90. P. 141-147.*
- [5] *Van Gorkum A.A., Kornelsen E.V. // Vacuum. 1981. Vol. 31. P. 89-98.*
- [6] *Kornelsen E.V., van Gorkum A.A. // Vacuum. 1981. Vol. 31. P. 99-111.*
- [7] *Hisao Atsumi, Masanodu Miyake // Technology Rep. of the Osaka University. 1989. Vol. 39. P. 141-151.*

Харьковский физико-технический институт

Поступило в Редакцию
1 апреля 1993 г.