

Fűtőelemek cirkóniumburkolatának optikai felületvizsgálata

*Petrik Péter¹, Romanenko Alekszej¹, Agócs Emil¹, Kalas Benjamin¹, Lohner Tivadar¹,
Perezné Feró Erzsébet^{1,2}, Novotny Tamás^{1,2}, Hózer Zoltán¹*

¹MTA Energiatudományi Kutatóközpont
1121 Budapest, Konkoly-Thege Miklós út 29-33.

²Óbudai Egyetem, Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola
1037 Budapest, Doberdó út 6.

A fűtőelemek cirkóniumburkolatának felületéről visszaverődő fény polarizációjának megváltozása alapján nagy pontossággal vizsgálható a minta számos fontos tulajdonsága, mint az érdesség, rétegszerkezet vagy homogenitás. A felületi oxidréteg vastagsága nanométeres pontossággal, tömörsége tizedszázalékos érzékenységgel mérhető. Fókuszált megvilágítással a 9-10 mm átmérőjű cirkóniumburkolat felülete különleges mintaelőkészítés nélkül is mérési pontonként néhány másodperc sebességgel, tizedmilliméteres laterális felbontással megmérhető. Keskeny, gyűrű alakú mintákon a burkolat belső vagy keresztmetszeti felülete is vizsgálható. Az optikai vizsgálat folyamatkövető módon, oxidáció közben is elvégezhető, így a rétegnövekedés vagy korrózió dinamikája is nyomon követhető. A középinfra hullámhossz-tartomány használatával a vizsgálható rétegek vastagsága a szubnanométerestől a néhány száz mikronosig terjed.

Bevezetés

A gépészetben használt szerkezeti anyagok vizsgálatának számos bevált módja van a röntgendiffrakciótól a mechanikai keménységvizsgálatig. Ezek sokszor kiegészülnek felületérzékeny módszerekkel (pl. elektronmikroszkópia vagy optikai felületvizsgálat). Közleményünkben egy olyan optikai eljárást mutatunk be, amely nem a laterális morfológiát, hanem a felületi vékonyréteg-szerkezetet képes nanométeres érzékenységgel meghatározni.

Az alábbiakban bemutatásra kerülő polarizáció-érzékeny spektroszkópiai módszer sebességével, roncsolásmentességével és érzékenységgel jól kiegészíti a meglévő, rutinszerűen használt vizsgálati módszereket. Elterjedtsége az 1990-es évek elejétől rohamosan növekszik, és mára a mikro- és nanotechnológia egyik fontos módszerévé nőtte ki magát [1]. Gépészeti alkalmazásait a minták és az optikai számolások összetettsége korlátozza. Az optikai mérés technikák fejlődési ütemét tekintve véve számítani lehet rá, hogy a gépészeti alkalmazásokban is egyre hasznosabbá válnak a különböző optikai rétegvizsgálati módszerek.

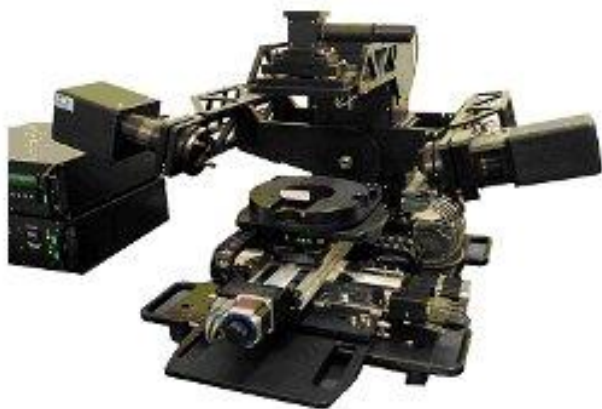
Az általunk bemutatott optikai módszer a gépészetben jelenleg kis érdességű fémek felületvizsgálatára alkalmas. A számos potenciális alkalmazási terület közül (pl. gőzfejlesztő csövek felületvizsgálata) ebben a cikkben a cirkónium felületvizsgálatának példáján keresztül mutatjuk be a módszer alkalmazhatóságát. A cirkónium és oxidjai az atomeróművektől [2] a vékonyréteg-eszközökig [3,4] számos területen használatosak. Az egyik legfontosabb alkalmazási terület minden kétséget kizáróan az, hogy kis neutronbefogási hatáskeresztmetszete miatt az atomeróművek üzemanyagának burkolati anyaga cirkóniumból készül.

Cikkünkben bemutatjuk a használt optikai módszert és a módszer alkalmazhatóságát cirkóniumcsövek felületvizsgálatára. Meghatározzuk a különböző kezelési paraméterekkel készült minták felületi oxidrétegeinek a vastagságát. Demonstráljuk a módszer érzékenységét, és megmutatjuk, hogy a minták felülete kezelés közben, folyamatkövető módon is vizsgálható.

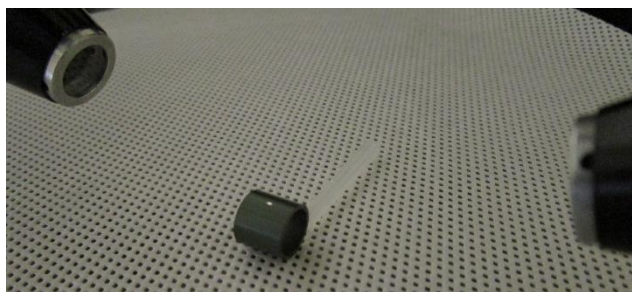
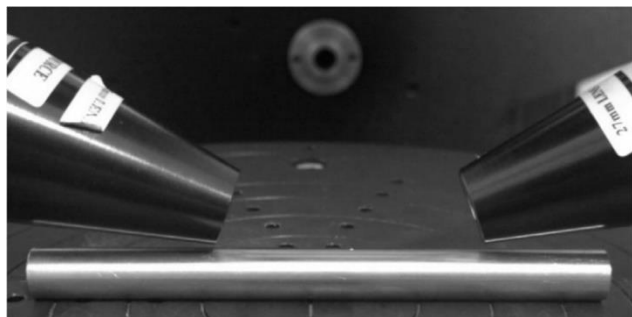
Spektroszkópiai ellipszometria

A méréseinkhez alkalmazott optikai módszer a spektroszkópiai ellipszometria, amely ismert polarizációjú fényvel világítja meg a minta felületét, és a visszaverődés közben megváltozó polarizációt méri (1. ábra). Mivel képes a két polarizációs irány közötti fáziskülönbséget meghatározni, ezért a hagyományos reflektometriánál jóval érzékenyebb: akár a hullámhossz század vagy ezred része is lehet a pontosság. Mivel a mikrométer alatti optikai hullámhosszakat használjuk, így ez a pontosság a felületi rétegek vastagságára nanométer közeli, az optikai sűrűsége (törésmutatóra) pedig 0,001 alatti.

A mérés egy pontban néhány másodperc alatt elvégezhető egy széles spektrális tartományban, ami lehetővé teszi összetett rétegszerkezetek modellezését és a paramétereinek a meghatározását. A gyors mérés következtében nagyobb felületek térképezésére is lehetőség van belátható, reális időtartamok alatt. A berendezés léptetőasztala jelenleg 150 mm x 150 mm méretű felületek automatikus térképező vizsgálatát teszi lehetővé több beesési szögnél, széles (193-1690 nm) hullámhossz-tartományban. A mérőnyaláb megközelítőleg 0,2 mm átmérőjű foltba fókuszálható (2. ábra), amelynek a leggyakrabban használt beesési szögek tartományában akár 2-3-szoros megnyúlása is lehet. Igazoltuk, hogy a fókuszáló optikával a nagy görbület ellenére akár ≈ 9 mm átmérőjű csövek felületén (illetve gyűrű alakú minták esetében azok belső felületén) is végrehajtható mérés [5].



1. ábra: A mérésekhez használt Woollam M-2000DI ellipszométer. Középen a minta látható a 150 mm x 150 mm tartományban mozgatható mintaasztallal. Fölötte a vízszintes tengely körül forgatható goniométer baloldalára szerelt fényforrás, jobboldalán pedig a detektor kar – baloldalt a háttérben a vezérlő elektronikával.



2. ábra: Mérés cső felületén fókuszált fénnel [5]. A palást szélén közepén látható a fényfolt.

Rétegvastagság meghatározása

E110G ötvözetből készült, 9,1 mm átmérőjű oxidált (3. ábra), referencia és lapka formátumú Zr minták felületét vizsgáltuk több hullámhossz-tartományban, fókuszált és kollimált nyaláb használatával egyaránt. A minták felülete acetonos tisztításon esett át, az oxidálás gőz atmoszférában történt 600 és 800 °C-on. A méréseket Woollam M-2000DI forgó kompenzátoros spektroszkópiai ellipszométerrel végeztük több beesési szögnél. Fókuszálás alkalmazása esetén a nyaláb átmérője megközelítőleg 0,2 mm volt, amely az általunk használt nagy beesési szögek esetén 2-3 szorosára megnyúlik a beesési sík irányában.

Az ilyen kis átmérőjű csövek felületén végzett ellipszometriai mérés módszertana nem kidolgozott, az irodalomban nem találtunk rá eljárást és referenciát, ezért saját módszert kellett kialakítani fókuszálás alkalmazásával. A Woollam M-2000DI ellipszométer

mintatartó asztala lehetővé teszi, hogy ne csak a minta magasságát, hanem dőlésszögét is állítani tudjuk. Ha a beesési síkot a cső hossz tengelyével egybeeső pozícióba állítjuk, akkor megfelelő jusztirozási lépések és iterációk sorozatának végrehajtása után a minta döntésével a visszavert fókuszált fényfolt a detektorba juttatható (2. ábra) [1].

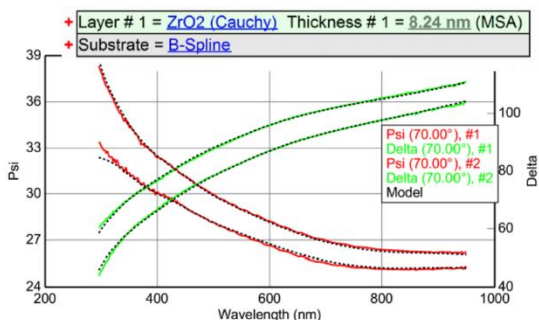


3. ábra: 9,1 mm átmérőjű, E110 és E110G kódnevű cirkóniumötvözetből készült csövek különböző hőmérsékleten és különböző ideig oxidálva.

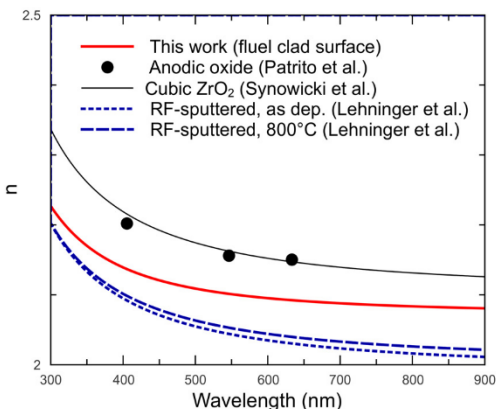
A Zr törésmutatójára nem találtunk referencia adatokat az irodalomban, ezért azokat saját mérésekből határoztuk meg. Mivel az ellipszometria rendkívül felületérzékeny módszer, az anyagok tömbi törésmutatójának meghatározásakor elsődleges fontosságú a felület megfelelő figyelembevétele. Esetünkben feltételeztük, hogy a különböző ideig oxidált minták esetében a tömbi Zr-hordozó törésmutatója azonos, csak a felületi oxidréteg vastagsága különbözik. Ezzel a feltételezéssel olyan optikai modellt alkottunk, amelyben a felületi oxidréteg törésmutatójának hullámhosszfüggését Cauchy-diszperzióval, a Zr-hordozót pedig az úgynevezett B-spline modellel írtuk le (4. ábra). Utóbbiban csomópontokat veszünk fel a fotonenergia függvényében előre beállítható felbontásban (esetünkben 0,3 eV), és a csomópontok között a törésmutató diszperzióját polinomokkal írjuk le, melyek folytonosan mennek át a csomópontokon (a csomópontokban a kapcsolódó szakaszok meredeksége megegyezik). A B-spline modell előnye, hogy tetszőleges törésmutatófüggés leírható vele nagy pontossággal.

A fenti módon végrehajtott illesztésből a referencia Zr-törésmutató diszperziója mellett megkapjuk a felületi ZrO₂ törésmutató hullámhossz-függését is, ahogy a 4. ábra tetején látható modell is mutatja. A törésmutató így kapott diszperziója jól illeszkedik a korábban általunk rádiófrekvenciás porlasztással előállított [4], valamint az irodalomban megtalálható, különböző előállítású és kristályszerkezetű ZrO₂ referenciákhoz (5. ábra).

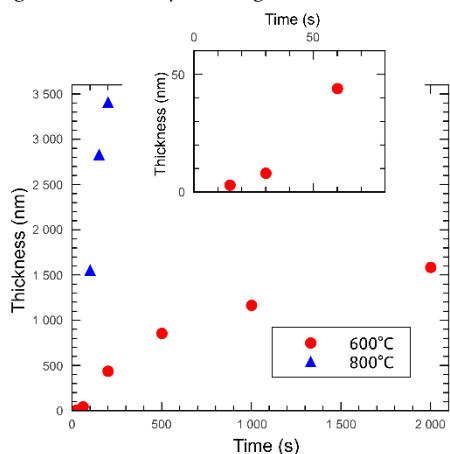
A referencia Zr és ZrO₂ törésmutató-adatok segítségével most már meghatározhatjuk a különböző oxidációknak alávetett csövek felületi oxidrétegeinek a vastagságát. Ezek oxidálási időtől való függését mutatja a 6. ábra. Jól megfigyelhető a kezdeti gyors (betét ábra), majd idővel lassuló növekedés. 800 °C-on a gyors növekedés miatt hamar eljutottunk abba a vastagságtartományba (≈ 3 mikron fölött), amelyben a láthatóhoz közeli tartományban mérő M-2000DI ellipszométerünk már nem képes pontos vastagság-meghatározásra. Vastagabb minták esetén a projekt későbbi szakaszában a középinfra tartományban fogunk méréseket végezni.



4. ábra: A „többmintás” kiértékelési módszerben alkalmazott optikai modell (az ábra tetején), és a mért, valamint illesztett spektrumok a hullámhossz („Wavelength”) függvényében. Psi az egymásra merőleges polarizációjú reflexiók együtthatók abszolútértékének arányát, Delta pedig a fázisukat jelöli, mindkettő fokokban. Az illesztés két különböző vastagságú mintára történik egyszerre, melyek vastagsága 8,2 és 3,0 nm. Psi és Delta meghatározásának pontossága egyaránt 0,05°, míg a vastagságé néhány tized nanométer.



5. ábra: ZrO_2 törésmutatója (n) a hullámhossz („Wavelength”) függvényében a többmintás kiértékelési módszerrel különböző vastagságú ZrO_2 rétegek egyidejű kiértékelésével meghatározva („This work”). Referenciaként ábrázoltuk az RF-porlasztással leválasztott („RF-sputtered”) nem-hőkezelt („as dep.”) és hőkezelt („800 °C”), valamint anódos oxidációval létrehozott („Anodic oxide”) és köbös („Cubic ZrO_2 ”) oxidrétegek referenciaadatait is [5]. A törésmutató meghatározásának pontossága 10^{-4} alatti.



6. ábra: 600 és 800 °C-on létrehozott ZrO_2 rétegek vastagságai („Thickness”) az oxidálási idő („Time”) függvényében [5]. A betétábra a kis oxidálási időkhöz tartozó pontokat mutatja. A mérési pontosság jóval kisebb, mint a szimbólumok mérete, a legrosszabb esetben is csak néhány nanométer.

Folyamatkövető mérések

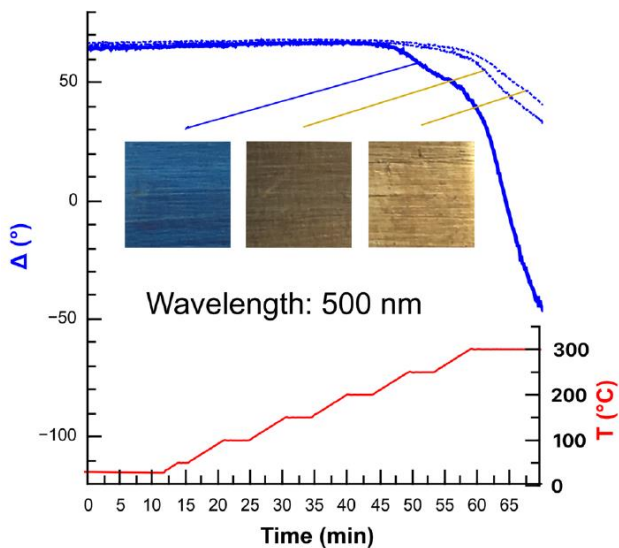
Kihasnálva az ellipszometria mérési sebességét és roncsolásmentességét, folyamatkövető mérések végezhetőek a minták hőkezelése, oxidálása közben. Olyan félhengeres mérőcellát konstruáltunk, amelyben több beesési szög mellett, a mérőfoltot néhány tized milliméter méretűre fókuszálva, több pontban is mérni tudunk, miközben a mintát kontrollált közegben és hőmérsékleten tudjuk tartani [6].



7. ábra: 9,1 mm átmérőjű, cirkónium-ötvözetből készült cső mérése M-2000DI ellipszométerrel fűthető cellában. A gyűrű metszeti felületén fókuszálással akár fűtés közben is lehet méréseket végezni. A gyűrű alatt látható fehér kerámialapka kontrollálható módon 600 °C-ig felfűthető.

A 7. ábra a megvalósított cellát mutatja egy gyűrű alakú cirkónium-minta mérése közben. A hőmérséklet 600°C-ig növelhető szabályozható összetételű gáztérben. A mérőfolt a fűthető lapka hossz tengelye mentén mozgatható hőkezelés közben is mintegy 5 cm-es szakaszon. Így különböző referencia-felületek is vizsgálhatók egy fűtési művelet közben, biztosítva ezzel a környezeti feltételek azonosságát. Az üveghengeren keresztül megvalósított fókuszálás nem okoz számottevő mérési hibát, tehát az *ex situ* mérések (4. és 5. ábra) során demonstrált pontosság ebben az esetben is tartható. Legfontosabb figyelembe veendő hatás a minta törésmutatójának hőmérséklet-függése. A felület vagy határfelületek hőkezelés során bekövetkező esetleges feldurvulását megfelelő optikai modellekkel figyelembe lehet venni.

Az általunk tervezett cella különleges tulajdonsága a sokcsatornás mérési lehetőség. „Csatorna” alatt itt mérési csatornát értünk, vagyis valós időben a folt mozgatásával több felületi pozíciót is mérni tudunk. Ezt többek között a nagy mérési sebesség is támogatja, azaz néhány másodperces felbontással akár 5-10 felületi pozíció is vizsgálható – ezek számának inkább a fókuszált nyaláb mérete, mint a mérési idő szab határt. Az általunk vizsgált és vizsgálni szándékozott minták esetében ennél jobb időfelbontásra egyelőre nem merült fel igény. A 8. ábrán egy ilyen folyamatkövető mérés látható E125 cirkóniumlapok oxidálása közben.



8. ábra: *In situ* ellipsometriai mérés E125 cirkónium-ötvoztetből készült hordozón a 7. ábrán látható elrendezésben. A piros görbe a hőmérséklet változását mutatja az eltelt idő függvényében. Az ábrán látható kék görbék a mért Δ (fázistolás) ellipsometriai szög változását mutatják hőkezelés közben, 500 nanométeres hullámhosszon. A vastagabb görbe levegőn (28 °C-on, 41% páratartalom mellett), a két vékonyabb (pontozott) pedig argon atmoszférában végzett hőkezeléshez tartozik. A hőkezelt cirkóniumlapok fotóit ábrázoló betétábrán a különböző vastagságú felületi oxid jelenlétére utalnak [6]. A Δ meghatározásának és a hőmérséklet szabályozásának pontossága rendre 0,05° és 0,1 °C.

Összefoglalás

A polarizációérzékeny spektroszkópiai felületvizsgálati módszerek alkalmasak a felületi vékonyrétegek vastagságának és szerkezetének nagy pontosságú mérésére (vastagság esetében nanométeres pontosság, tömörség és összetétel esetén tizedszázalékos érzékenység). A vizsgálható tulajdonságok körének az optikai modellezhetőség szab határt. Spektroszkópiai módszer lévén az anyagok különböző elektronszerkezetéből következő eltérő diszperzió miatt a módszer az anyagtulajdonságok széles skálájára érzékeny. Ilyenek többek között a szemcseszerkezet, a tömörség, az összetétel, a kristálmódosulat, vagy akár a vezetőképesség, amelyek elemzésére a korlátozott terjedelem miatt ebben a cikkben nem térünk ki. Ezzel szemben azonban külön hangsúlyoztuk és tárgyaltuk a roncsolásmentességéből és mérési sebességéből következő előnyöket, különös hangsúlyt fektetve a folyamatkövető mérésekre. A módszer továbbfejlesztési lehetőségei sokrétűek. Bővíthető és bővítendő a hullámhossz-tartomány, az egyidőben mért pontok száma (képalkotó mérés) és nem utolsósorban a modellezési és kiértékelési módszerek, amelyek komplex nemlineáris egyenletek numerikus megoldásán és globális minimum keresésén alapulnak sokparaméteres paramétertérben.

Köszönetnyilvánítás

A bemutatott vizsgálatokat a Magyar Tudományos Akadémia Energiatudományi Kutatóközpont, a NUBIKI Nukleáris Biztonsági Kutatóintézet Kft., a TÜV Rheinland InterCert Műszaki Felügyeleti és Tanúsító Kft. és az Eötvös Loránd Tudományegyetem konzorciuma által végrehajtott „Cirkónium Anyagtudományi Kutatások” együttműködés keretében végeztük. A munkát a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal támogatta az NVKP_16-1-2016-0014 számú projekt keretében.

Irodalomjegyzék

- [1] www.ellipsometry.hu
- [2] Z. Hózer, C. Györi, L. Matus, M. Horváth, „Ductile-to-brittle transition of oxidized Zircaloy-4 and E110 claddings”, *J. Nucl. Mater.* 373 (2008) 415.
- [3] D. Lehninger, L. Khomenkova, C. Röder, G. Gärtner, B. Abendroth, J. Beyer, F. Schneider, D. C. Meyer, J. Heitmann, „Ge nanostructures embedded in ZrO₂ dielectric films for nonvolatile memory applications”, *ECS Trans.* 66 (2015) 203.
- [4] E. Agócs, Z. Zolnai, A. K. Rossall, J. A. van den Berg, B. Fodor, D. Lehninger, L. Khomenkova, S. Ponomaryov, O. Gudymenko, V. Yukhymchuk, B. Kalas, J. Heitmann, P. Petrik, „Optical and structural characterization of Ge clusters embedded in ZrO₂”, *Appl. Surf. Sci.* 421 (2017) 283.
- [5] P. Petrik, A. Sulyok, T. Novotny, E. Perez-Feró, B. Kalas, E. Agócs, T. Lohner, D. Lehninger, L. Khomenkova, R. Nagy, J. Heitmann, M. Menyhárd, Z. Hózer, „Optical properties of Zr and ZrO₂”, *Appl. Surf. Sci.* 421 (2017) 744.
- [6] P. Petrik, A. Romanenko, B. Kalas, L. Péter, T. Novotny, E. Perez-Feró, B. Fodor, E. Agócs, T. Lohner, S. Kurunczi, M. Stoica, M. Gärtner, Z. Hózer, „Optical Properties of Oxidized, Hydrogenated, and Native Zirconium Surfaces for Wavelengths from 0.3 to 25 μm - A Study by Ex Situ and In Situ Spectroscopic Ellipsometry”, *Phys. Status Solidi.* 216 (2019) 1800676.