ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ, ОБРАЗУЕМЫХ НА ВОЛЬФРАМЕ ПРИ ПЛАЗМЕННОМ НАПЫЛЕНИИ АТОМОВ АЛЮМИНИЯ, ХРОМА И ИТТРИЯ

INVESTIGATION OF SURFACE LAYERS FORMED ON TUNGSTEN DURING PLASMA SPUTTERING OF ALUMINUM, CHROMIUM AND YTTRIUM ATOMS

Н.Н. Бутрова*, Л.В. Ашаев, Д.П. Черный, С.С. Довганюк
Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва
*nnbutrova@mephi.ru

Abstract

The paper presents data about surface layers formed during the deposition of aluminum atoms on tungsten and the gases trapped in them. The obtained results are used to conclude about the less extensively studied surface layers on tungsten formed during the deposition of chromium and yttrium atoms.

1. Введение

Трудно назвать область научных исследований или промышленную технологию, в которых не используются элементы и детали с модифицированными поверхностными слоями, позволяющими защитить от механических, химических, термических, ионно-плазменных или радиационных воздействий. В этой связи возрастает необходимость увеличения объёма знаний о составе, структуре и свойствах поверхностных слоёв в зависимости от условий образования и от входящих в их состав элементов.

В работе приводятся данные о поверхностных слоях, сформированных при осаждении атомов алюминия на вольфрам и о захваченных в них газов. Полученные результаты, используются для заключений о менее подробно изученных поверхностных слоях на вольфраме, образованных при осаждении атомов хрома и иттрия.

2. Условия формирования поверхностных слоёв.

Для исследований использовались пластинки поликристаллического вольфрама марки PW99,95 размерами 7×7×1,0 мм^3 [1]. Покрытия формировались при температуре 450 – 500 К атомами, распыляемыми ионами аргоновой плазмы с соответствующих мишеней. Скорость осаждения атомов алюминия составляла 1,0×10^{15} ат/см^{2}с, иттрия – 1,5×10^{15} ат/см^{2}с и хрома – 0,8×10^{15} ат/см^{2}с. Атомы алюминия были осаждены в количестве эквивалентном толщине 600 нм, атомы хрома – толщине 500 нм, а атомы иттрия – толщине 900 нм.

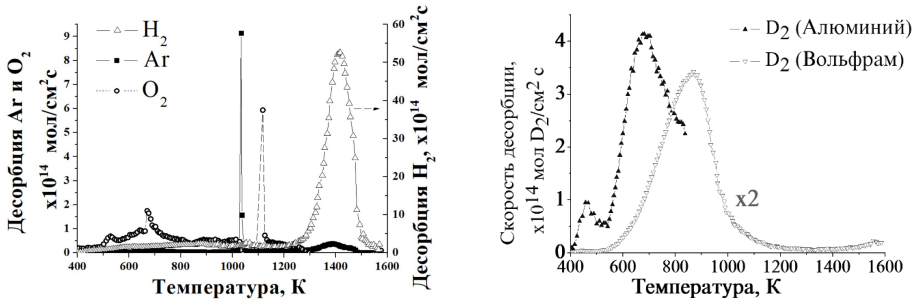
Для изучения структур образцы разламывались, их торцы и поверхности исследовались методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) и растровой электронной микроскопии (РЭМ). Поверхность образцов после осаждения атомов алюминия также исследовалась методом рентгеновской фотоэлектронной

спектроскопии (РФЭС). Удержание газов, захваченных при образовании поверхностных слоёв, анализировалось методом термодесорбционной спектроскопии (ТДС).

3. Результаты экспериментов и их обсуждение

3. 1. Осаждение атомов алюминия на вольфрам

ТДС-анализ показывает, что захваченный водород остаточного газа, десорбируется из поверхностных слоёв, образованных на вольфраме (рис. 1а), при температурах 1300 – 1500 К, не характерных для десорбции водорода из алюминия и вольфрама (рис. 1б) [2]. Глобулярный характер поверхностного слоя и концентрация в нём алюминия ≈ 93%, обнаруженные, соответственно, методами СЭМ и ЭДС, позволили предположить образование в процессе осаждения интерметаллида $Al_{12}W$ (существование которого допускается фазовой диаграммой системы W-Al [3]).



а б

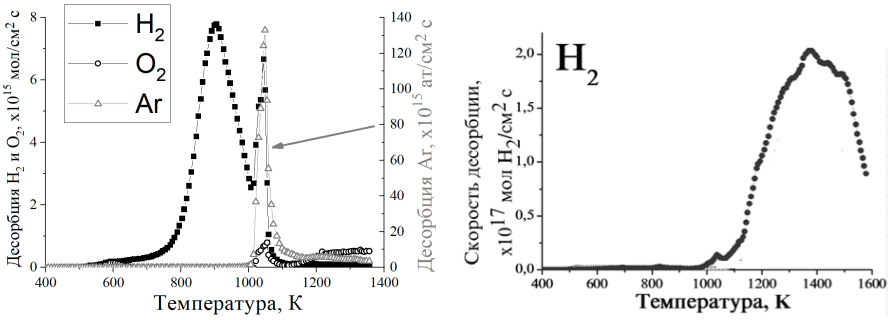
Рис. 1. Спектры термодесорбции (а) водорода, кислорода и аргона из интерметаллида и вольфрамата алюминия и (б) молекул D_2 из алюминия и вольфрама

Этот вывод был подтверждён результатами РФЭС, указавшего также на наличие в поверхностном слое зёрен вольфрамата $Al_2(WO_4)_3$. Уменьшение концентрации алюминия в интерметаллиде до 78% и импульсную десорбцию аргона, захваченного в Al-W слой при его формировании, при 1150 К, можно интерпретировать как последствие рекристаллизации [4] структуры $Al_{12}W$ интерметаллидного слоя в структуру Al_5W. В диапазоне 1300 – 1500 К происходит разрушение интерметаллида, сопровождающееся десорбцией водорода и аргона (рис. 1а). При этом 47% алюминия испаряется, а остальная часть, как показали измерения массы образцов, растворяется в вольфраме.

3.2. Осаждение атомов иттрия на вольфрам

Поверхностный слой, образованный при осаждении на вольфрам атомов иттрия, состоит из I_xW интерметаллида и вольфрамата иттрия $I_2(WO_4)_3$. Об этом свидетельствует десорбция водорода из слоя в области температур 800 – 1000 К, отличной от температуры десорбции из иттрия (сравни рис. 2а и 2б). Импульсная десорбция аргона происходит примерно при той же температуре, что и в случае осаждения на вольфрам алюминия, и, по-видимому, также свидетельствует о рекристаллизационном процессе в

интерметаллиде. Интересно отметить, что в этом случае рекристаллизация интерметаллида сопровождается также и выбросом водорода и кислорода, по-видимому из приграничных областей зёрен интерметаллида. Десорбция основной массы водорода, зарегистрированная в анализируемой области температур (400 – 1400 К), произошла в диапазоне 800 – 1000 К, то есть, предшествовала рекристаллизационному процессу. Сам факт рекристаллизации свидетельствует о сохранении интерметаллида при температурах, больших 1050 К. Ограничение области температурного анализа не позволило определить температуру его распада. По этой же причине не удалось зафиксировать температуру окончания десорбции кислорода, которая, как и при осаждении атомов алюминия, началась при температуре 1100 – 1150 К, и, по-видимому, свидетельствует о начальном этапе распада вольфрамата иттрия.



а б

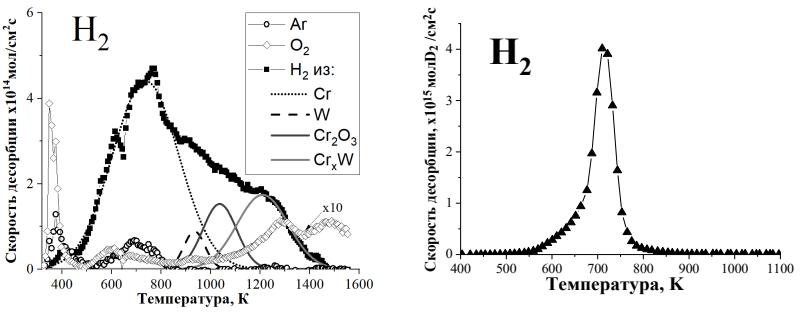
Рис. 2. Спектры термодесорбции (а) водорода, кислорода и аргона из иттрий-вольфрамового интерметаллида и вольфрамата иттрия и (б) водорода из иттрия

3.2. Осаждение атомов хрома на вольфрам

Существование интерметаллида хрома отмечалось в работе [5]. Вместе с тем, широкий ТДС спектр водорода и отсутствие импульсного выброса аргона не позволяют сделать однозначное заключение о его образовании в поверхностного слое, образующемся при осаждении хрома на вольфрам.

Анализ поверхности и поперечного сечения образцов методом ЭДС показал, что в процессе осаждения атомов хрома на поверхности вольфрама формируется W-Cr слой с концентрацией хрома ≈ 95 ат. %. Судя по фазовым диаграммам такой системы [3], при концентрации хрома 5 ат. % возможно только образование раствора вольфрама в хроме.

Вместе с тем, ТДС спектр водорода можно представить сочетанием четырёх спектров десорбции из компонентов поверхностного слоя (рис. 3а). Область спектра 900 – 1450 К может свидетельствовать о десорбции водорода из интерметаллида Cr_xW. В этой же области температур наблюдаются максимумы десорбции кислорода. Его появление можно приписать разложению вольфрамата хрома.



а б

Рис. 3. Спектр термодесорбции (а) водорода, аргона и кислорода из вольфрамового образца после осаждения атомов хрома и (б) молекул D_2 из хрома

4. Заключение

Показано, что осаждение атомов алюминия в количестве до 9×10^{18} ат/см^2 на вольфрам при температуре 450–500 К приводило к образованию поверхностного слоя интерметаллида состава $Al_{12}W$ и вольфрамата алюминия состава $Al_2(WO_4)_3$. Рекристаллизация интерметаллида с образованием структуры, по-видимому, состава Al_5W происходила при температуре 1020 К и сопровождалась интенсивной кратковременной десорбцией аргона, захваченного во время напыления алюминия.

При температуре 1150 К происходил распад вольфрамата, а в диапазоне 1300–1500 К - интерметаллида с выделением захваченного водорода и аргона. Около 47 % атомов алюминия испарялось с поверхности, а 53 % оставались в объёме вольфрама.

Спектры термодесорбции водорода и кислорода позволяют утверждать, что при осаждении атомов иттрия на вольфрам образовываются интерметаллид I_xW и вольфрамат иттрия $I_2(WO_4)_3$, и, в то же время, указывают на их особенности. В частности, в этом случае рекристаллизация интерметаллида сопровождается выбросом водорода и кислорода. Десорбция основной массы водорода, зарегистрированная в анализируемой области температур, предшествует рекристаллизационному процессу.

Существование интерметаллида хрома отмечалось в работе [5]. Широкий термический диапазон десорбции водорода и отсутствие импульсного выброса аргона не позволяют сделать однозначное заключение о его образовании в поверхностного слое, образующемся при осаждении хрома на вольфрам. Вместе с тем, нельзя исключить, что распад интерметаллида был причиной десорбции водорода в диапазоне 900 – 1450 К.

[1] Begrambekov L. B., Kaplevsky A.S., Dovganyuk S.S., Kasimova N.N., J. Phys.: Conf. Ser. 2019. Vol. 1396.

[2] Л.Б. Беграмбеков, А.С. Каплевский, С.С. Довганюк, Н.Н. Касимова, Взаимодействие плазмы с поверхностью. Материалы XXIII конференции. 2020. С. 25-28.

[3] Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т. 1 / Под общ. ред. Н. П.

Лякишева. – М.:Машиностроение, 1996.
[4] S.S. Dovganyuk, L.B. Begrambekov, N.N. Kasimova, Physics of Plasma-surface Interactions. 2021. P. 19.
[5] Lv Z.Q., Zhang Z.F., Zhang Q., Wang Z.H., Sun S.H., Fu W.T., Solid State Sciences. 2016. Vol.56. P.16-22.