

DOI: 10.53403/9785951505156_2022_22

Захват и удержание газов в поверхностных слоях, формируемых при осаждении атомов алюминия на поверхность металлов

**Л. Б. Беграмбеков, Ю. И. Рукина, Н. Н. Касимова,
С. С. Довганюк**

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва

LBBegrambekov@mephi.ru

Исследованы закономерности захвата и удержания водорода и аргона в поверхностных слоях, образующихся при осаждении атомов алюминия, распыленных с алюминиевой мишени ионами аргоновой плазмы, на вольфрам, молибден, титан, цирконий, иттрий, нержавеющей сталь, никель и железо при температуре 450–500 К. Сделано заключение о том, что в процессе осаждения атомов алюминия образовывались интерметаллидные структуры Me–Al, захватывающие аргон. Водород остаточного газа захватывался при осаждении атомов алюминия на вольфрам, молибден и иттрий и, напротив, выделялся при осаждении на железо. Во всех случаях в спектрах термодесорбции аргона наблюдались резкие максимумы, связанные с рекристаллизацией интерметаллидов при нагреве, а также с их разрушением, сопровождающимся испарением алюминия. Отмечается большое разнообразие в соотношениях температур рекристаллизации и разрушения интерметаллидов и температуры десорбции водорода.

Введение

Формирование поверхностных слоев различных составов находит все большее применение для модификации свойств деталей технологического оборудования и элементов экспериментальных приборов и устройств. Состав, свойства, температурные области существования образуемых поверхностных слоев могут варьироваться в широких пределах в зависимости от материала обрабатываемой детали (подложки) и условий их образования. При определенных температурах подложек, комбинациях «напыляемые атомы/металл

подложки» и других условиях напыления возможно образование поверхностных интерметаллидных структур, свойства которых до настоящего времени слабо изучены.

В представленной работе исследован характер поверхностных слоев, образуемых при осаждении атомов алюминия в аргоновой плазме на вольфрам, молибден, титан, цирконий, иттрий, нержавеющую сталь, никель и железо. Выбор для исследования такой комбинации напыляемых атомов и металлов подложек позволил выявить особенности захвата и удержания газов в поверхностных слоях, сформированных на металлах с разными характеристиками кристаллических структур, плотностями, способностями к окисированию и наводороживанию.

Экспериментальная часть

Образцы, подготовленные для исследований, представляли собой пластинки вольфрама, титана, циркония, иттрия, нержавеющей стали (8X18H10) и железа размерами $7 \times 7 \times 1,0$ мм³, а также пластинки молибдена и никеля размерами $7 \times 7 \times 0,5$ мм³. Образцы механически полировались и промывались спиртом в ультразвуковой ванне. Покрытия, содержащие алюминий, формировались на образцах при температуре 450–500 К атомами алюминия, распыляемыми с алюминиевой мишени ионами аргоновой плазмы. Давление остаточного газа во время напыления атомов алюминия не превышало $2,4 \cdot 10^{-4}$ Па, при этом парциальное давление воды составляло $2,1 \cdot 10^{-4}$ Па, а водорода – $7,3 \cdot 10^{-6}$ Па. Давление рабочего газа (аргона) составляло $2 \cdot 10^{-1}$ Па. Скорость осаждения атомов алюминия во всех случаях равнялась $1 \cdot 10^{15}$ ат./см²·с. Количество напыленных атомов составляло $1,2 \cdot 10^{18}$ ат./см², что соответствовало слоям алюминия толщиной 200 нм.

Целью экспериментов с титановой подложкой было исследование влияние водорода, содержащегося в образце до напыления атомов алюминия, на захват газов во время напыления. Поэтому осаждение атомов алюминия проводилось на образцы после того, как они промывались спиртом в ультразвуковой ванне, а также на образцы, отожженные после этого в вакууме. Процедура отжига включала нагрев образцов со скоростью 5 К/с до температуры 1600 К и приводила практически к полному выходу водорода из образца.

Исследование захвата и удержания водорода и аргона в образцах после осаждения атомов алюминия проводилось методом термодесорбционной спектроскопии (ТДС) на установке «Стенд Облучения, Напыления и Термодесорбционного Анализа» (СОНАТА)», предназначенной для формирования на образцах поверхностных слоев атомами, распыленными ионами плазмы с одной или нескольких мишеней, и последующего анализа захваченных при напылении газов методом ТДС без контакта образцов с атмосферой. Давление остаточного газа при напылении не превышало $2 \cdot 10^{-4}$ Па, а при ТДС-анализе – $1 \cdot 10^{-5}$ Па. Скорость нагрева образцов при ТДС-измерениях равнялась 5 К/с, максимальная температура нагрева – 1600 К. Рельеф и состав поверхности

всех образцов исследовались с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) TESCAN Vega 3, снабженного модулем энергодисперсионного рентгеновского (ЭДС) анализа INCA-xAct (Oxford Instruments) при ускоряющем напряжении анализирующих электронов 10 кВ.

Детальное изучение закономерностей формирования и поведения при нагреве структур, образующихся на поверхности вольфрама при осаждении атомов алюминия в аргоновом разряде, а также характера захвата и удержания захваченного в них газа выполнялось до проведения аналогичных экспериментов с другими металлами. В этих экспериментах на поверхность вольфрама осаждалось $9 \cdot 10^{18}$ ат./см² атомов алюминия, что соответствовало слоям толщиной 1500 нм. После осаждения образцы разламывались и методами РЭМ, ЭДС и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС) анализировалась поверхность со слоем, сформировавшимся при напылении атомов алюминия, и образовавшиеся при разломе торцы образцов. Энергия облучающих электронов при исследовании методом ЭДС составляла 5 кВ, что дало возможность измерить концентрацию атомов вольфрама и алюминия в образовавшемся поверхностном слое, поскольку диаметр анализируемой методом ЭДС области при такой энергии электронов составляет 800 нм для алюминия и 400 нм для вольфрама.

На основании результатов исследования сделано заключение о характере соединений, образующихся на поверхности других металлов при осаждении атомов алюминия, их поведении при нагреве и захвате и удержании в них атомов водорода и аргона.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Осаждение атомов алюминия на тугоплавкие металлы

Осаждение атомов алюминия на вольфрам. Результаты ТДС-анализа показывают, что водород, захваченный из остаточного газа, десорбируется из поверхностных слоев, образованных на вольфраме при осаждении атомов алюминия (рис. 1,а) при высоких температурах (1300–1500 К), не характерных для десорбции водорода из металлических алюминия и вольфрама (рис. 1,б) [2]. Это позволяет сделать предположение об образовании интерметаллидов Al–W в поверхностных слоях в процессе осаждения атомов алюминия на вольфрам при 500 К.

Формирование Al–W интерметаллида при осаждении атомов алюминия на вольфрам подтверждается результатами анализа образцов методом РФС. ЭДС-анализ сломов образцов показал, что осажденные покрытия содержат в 12 раз больше алюминия, чем вольфрама. Все вышесказанное позволяет заключить, что в процессе осаждения атомов алюминия на вольфрам при 500 К образуется интерметаллидный слой состава Al₁₂W, существование которого допускается фазовой диаграммой системы W–Al [3].

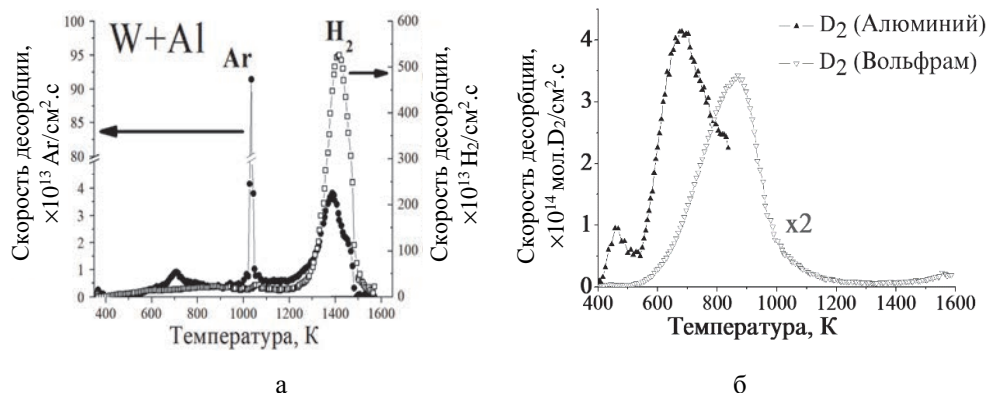


Рис. 1. Спектр термодесорбции водорода и аргона из алюминий-вольфрамового интерметаллидного слоя (а) и спектр термодесорбции молекул D₂ из алюминия и вольфрама (б) [1]

Прогрев вольфрамового образца после осаждения атомов алюминия до 1150 К привел к изменению состава поверхностного слоя: концентрация алюминия упала до 78 ат. %. Тогда импульсную десорбцию аргона при $T = 1020$ К (см. рис. 1,а) можно интерпретировать как свидетельство рекристаллизации [4] структуры Al₁₂W поверхностного интерметаллидного слоя в структуру Al₅W.

Анализ результатов ЭДС-измерений после прогрева до 1600 К позволил заключить, что в диапазоне температур 1300–1500 К происходит разрушение вольфрам-алюминиевого интерметаллида, сопровождающееся испарением алюминия и десорбцией водорода и оставшегося аргона (см. рис. 1,а).

Осаждение атомов алюминия на молибден. В процессе осаждения атомов алюминия на молибден, как и на вольфрам, происходит захват водорода остаточного газа (рис. 2,а). Температура десорбции водорода из системы молибден – алюминий не совпадает с температурами десорбции из металлических алюминия (600–800 К) и молибдена (500–700 К). Этот факт позволяет заключить, что в процессе осаждения образовалось Al–Mo интерметаллидное соединение, характеризующееся наличием ловушек водорода с более высокими температурами его десорбции (900–1100 К).

В диапазоне температур 940–970 К, где наблюдается импульсная десорбция аргона, согласно фазовой диаграмме системы Mo–Al [3] существует реакция Al₁₂Mo ↔ Al(Ж) + Al₆Mo, т. е. в покрытии на молибденовом образце после осаждения атомов алюминия при $T = 950$ К происходит рекристаллизация, как и в случае алюминий-вольфрамового интерметаллида, при которой аргон и водород выводятся в межзеренные области и десорбируются.

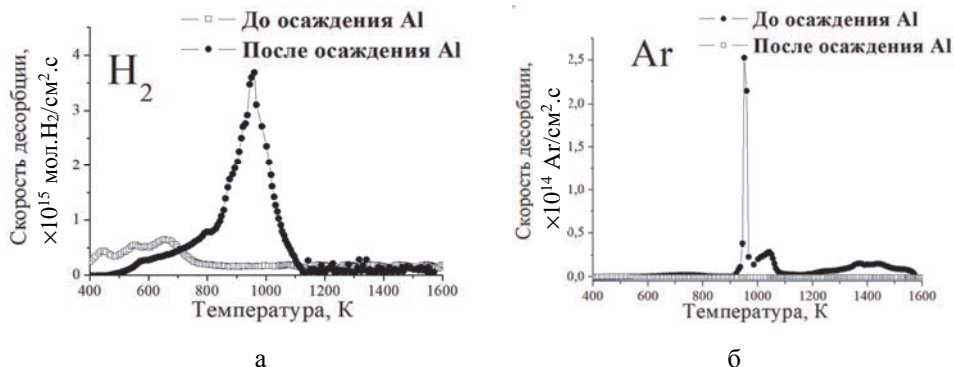


Рис. 2. Спектр термодесорбции водорода и аргона из молибденового образца до и после осаждения атомов алюминия

При дальнейшем нагреве до 1600 К по результатам ЭДС анализа большая часть алюминия испаряется. На поверхности образца, нагретого до 1600 К, можно заметить поры размером до 0,5 мкм, которые, вероятно, образовались в результате испарения атомов алюминия. Оставшаяся часть (около 20 %) алюминия, по всей видимости, сохранилась в алюминий-молибденовых структурах, которые наблюдаются на поверхности образца после прогрева до 1600 К.

Общие закономерности образования и поведения интерметаллида Mo–Al при нагреве сходны с аналогичными закономерностями интерметаллида W–Al. К отличиям можно отнести его разрушение при более высоких температурах (>1600 К), нежели разрушение интерметаллида W–Al (1300–1500 К).

Осаждение атомов алюминия на гидридообразующие металлы

Осаждение атомов алюминия на титан. Рис. 3,б демонстрирует, что аргон захватывается, по-видимому, в поверхностные разрушенные слои титана до напыления атомов алюминия. Структура спектров термодесорбции аргона из образованных Ti–Al слоев свидетельствует об образовании интерметаллида как на отожженных, так и на неотожженных образцах и, по меньшей мере, о трех процессах его рекристаллизации. Примерно равная площадь под спектрами водорода до и после осаждения позволяет говорить о том, что в процессе формирования интерметаллида водород остаточного газа практически им не захватывался. Вместе с тем полученные результаты не позволяют заключить, перешел ли хотя бы частично водород из титана в интерметаллид.

В экспериментах с вольфрамовыми образцами было показано, что процесс рекристаллизации интерметаллида сопровождал выход части удерживаемого водорода, а остальной водород десорбировался при испарении атомов алюминия в процессе его разрушения. По аналогии можно предположить, что при рекристаллизационных процессах в титановом интерметаллиде происходило последовательное уменьшение концентрации алюминия и, соответственно, десорбция части удерживаемого водорода.

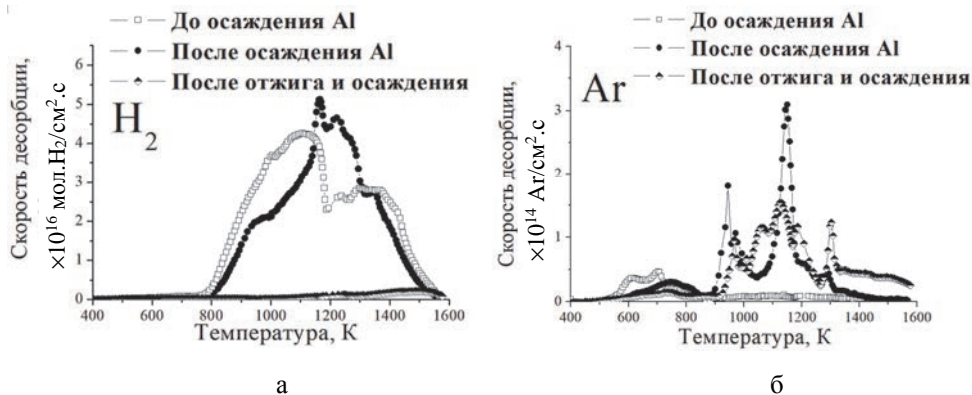


Рис. 3. Спектр термодесорбции водорода (а) и аргона (б) из титанового образца до и после осаждения атомов алюминия, а также из предварительно отожженного образца титана с осажденным алюминием

Интересно отметить, что интерметаллид образовывался на отожженном титановом образце и претерпевал при нагреве превращения (см. рис. 3,б), схожие с наблюдавшимися в интерметаллиде на поверхности неотожженного образца. Однако, водород в него не захватывался. Этот факт может указывать на то, что захват и удержание водорода в образованном в плазме интерметаллиде титана и, возможно, в интерметаллидах других металлах определяется не столько энергией связи водорода в их структурах, сколько оксидным слоем на их поверхностях. Оксид на поверхности титана, а затем и на поверхности образующегося интерметаллида препятствовал захвату водорода при его формировании на неотожженном образце. В то же время отсутствие поверхностного оксида не препятствовало десорбции атомов водорода, внедряющихся в образующийся интерметаллид.

Осаждение атомов алюминия на цирконий. Спектры термодесорбции аргона на рис. 4,б свидетельствуют том, что осаждение алюминиевых атомов на цирконий сопровождалось образованием Zr–Al интерметаллида, который, подобно тому, как это отмечалось в случае интерметаллида Ti–Al, претерпевал три фазовых перехода при нагреве, образуя в последнем из них при 1230 K соединение AlZr₃ [3]. Водород, как и в случае титана, не захватывался из остаточного газа (рис. 4,а), и его поведение при нагреве интерметаллидов Zr–Al и Ti–Al, по-видимому, также было сходным.

Вместе с тем рис. 4,а и 4,б демонстрируют, что при фазовых переходах выделялась лишь небольшая часть водорода, а его основная часть десорбировалась после завершения третьего процесса рекристаллизации интерметаллида, очевидно, одновременно с испарением большей части алюминия (по результатам ЭДС-анализа).

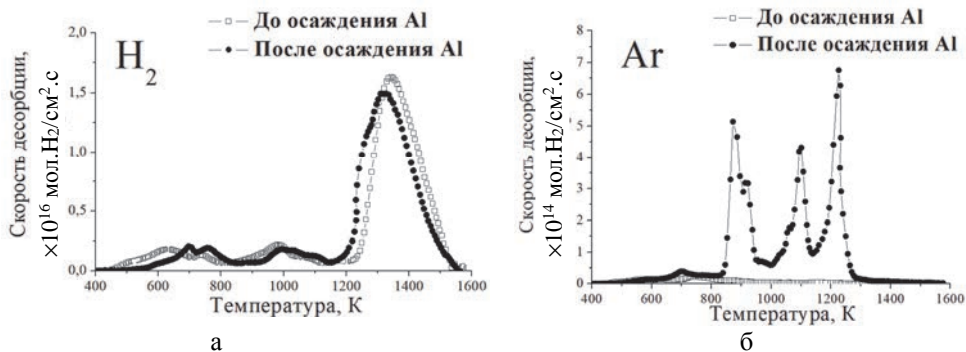


Рис. 4. Спектр термодесорбции водорода (а) и аргона (б) из циркониевого образца до и после осаждения атомов алюминия

Осаждение атомов алюминия на иттрий. Сравнивая спектры термодесорбции водорода из иттриевого образца с осажденным алюминием и без него (рис. 5,а), можно сделать вывод, что в процессе осаждения захватывалось значительное количество водорода из остаточного газа. ТДС-спектр представляет собой конфигурацию из нескольких пиков, что может быть связано с образованием в процессе осаждения атомов алюминия различных Al–Y формирований, при разрушении которых при разной температуре происходит десорбция водорода.

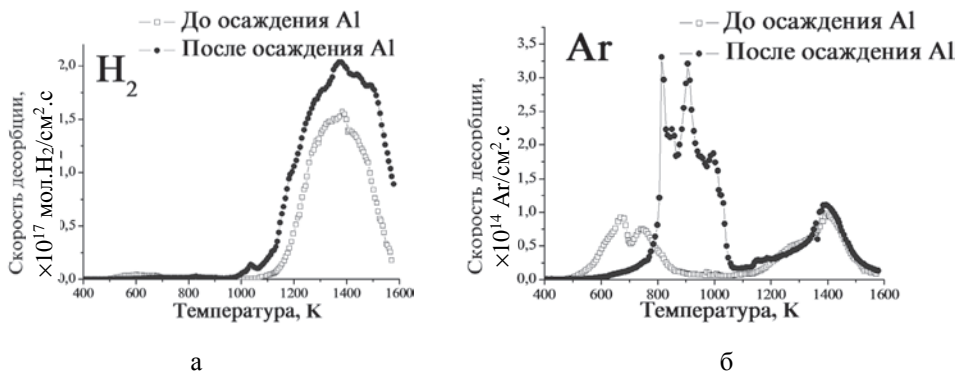


Рис. 5. Спектр термодесорбции водорода (а) и аргона (б) из иттриевого образца до и послеосаждения атомов алюминия

Общие закономерности образования и поведения интерметаллида Y–Al при нагреве сходны с аналогичными закономерностями интерметаллидов Ti–Al и Zr–Al. Как и в случае интерметаллидов титана и циркония, пики импульсной десорбции аргона (рис. 5,б) в диапазоне 800–1100 К связаны с фазовыми переходами, что подтверждается фазовой диаграммой системы Al–Y [3].

К отличиям можно отнести значительный захват водорода остаточного газа при его формировании и выход водорода после завершения рекристаллизационных процессов совместно с практически полным (согласно данным ЭДС) испарением алюминия в результате нагрева до 1600 К. Присутствие ар-

гона в иттрии до осаждения атомов алюминия можно объяснить его захватом при производстве иттрия, который реализуется с использованием аргона.

Осаждение атомов алюминия на нержавеющую сталь и ее компоненты

Осаждение атомов алюминия на нержавеющую сталь. Рис. 6,а указывает на примерно равную площадь под спектрами водорода до и после осаждения атомов водорода на нержавеющую сталь, как при осаждении алюминия на титан (см. рис. 3,а). Поэтому можно говорить о том, что и в процессе формирования интерметаллида Al-SS водород остаточного газа практически не захватывался. Вместе с тем десорбция водорода происходила при рекристаллизации интерметаллида после его разрушении аналогично тому, как это происходило в интерметаллидах Al-W и Al-Zr.

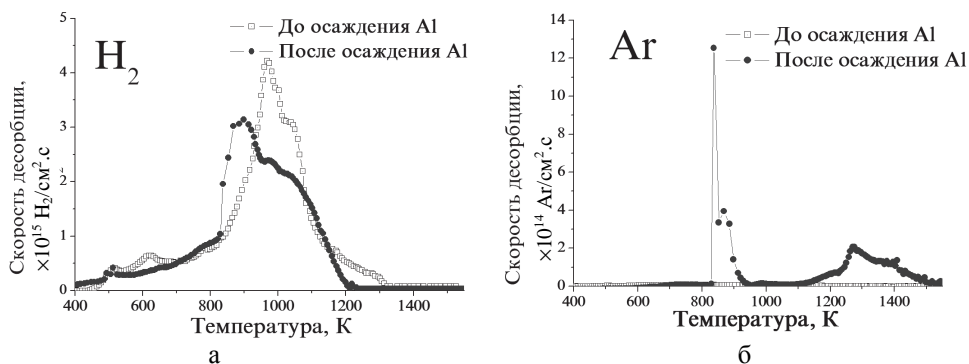


Рис. 6. Спектр термодесорбции водорода (а) и аргона (б) из образца из нержавеющей стали до и после осаждения атомов алюминия

Специфической особенностью интерметаллида на поверхности нержавеющей стали является десорбция водорода при меньшей температуре, чем десорбция всего аргона (рис. 6,а,б), а следовательно, до разрушения интерметаллида и испарения всего алюминия. ЭДС-анализ образцов нержавеющей стали показывает, что после нагрева до 1600 К на поверхности образца остается 15 ат. % алюминия, что больше, чем концентрация алюминия на поверхности любого другого образца, описанного в данной работе. Можно предположить, что алюминий создает более стойкое соединение с нержавеющей сталью, чем с чистыми металлами.

Осаждение атомов алюминия на железо. Аналогично рассмотренным выше образцам пики термодесорбции аргона (рис. 7,б) мы связываем с актами рекристаллизации интерметаллида Al-Fe в диапазоне температур 900–1200 К. Резкое уменьшение количества водорода (рис. 7,а) в образце при нагреве в процессе формирования интерметаллида можно объяснить увеличением десорбции водорода при увеличении температуры через поверхность железа, не имеющего поверхностных оксидных слоев с выраженными барьерными свойствами по отношению к диффузии водорода.

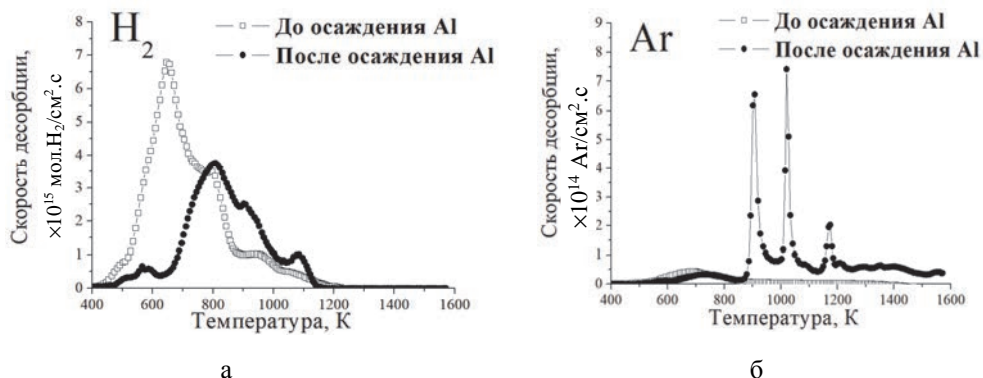


Рис. 7. Спектр термодесорбции водорода (а) и аргона (б) из железного образца до и после осаждения атомов алюминия

Осаждение атомов алюминия на никель. Об образовании интерметаллида Ni–Al говорит появление двух характерных максимумов на термодесорбционном спектре аргона (рис. 8,б). В процессе осаждения атомов алюминия на никель и образования интерметаллида происходит захват водорода остаточного газа в ловушки, характерные для никеля (максимум десорбции при 600 К и «плечо» при 700 К). На захват водорода в интерметаллид может указывать корреляция температур максимума спектра его термодесорбции при 820 К с максимумом спектра аргона при той же температуре, свидетельствующими о рекристаллизации интерметаллида (см. рис. 8,б). В этой связи можно также отметить, что десорбция водорода (рис. 8,а) заканчивается при температуре второго максимума термодесорбции аргона (около 1200 К). Это значит, что термодесорбция водорода не сопровождается разрушением интерметаллида в отличие от того, что наблюдалось в эксперименте с вольфрамовым образцом (см. рис. 1).

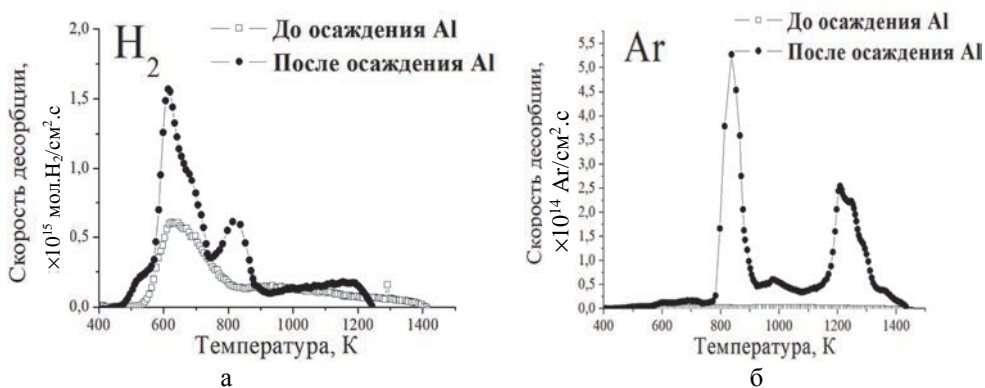


Рис. 8. Спектр термодесорбции водорода (а) и аргона (б) из никелевого образца до и после осаждения атомов алюминия

Заключение

В работе исследованы закономерности захвата, удержания и десорбции водорода и аргона из поверхностных слоев интерметаллидов, образующихся при осаждении атомов, распыленных с алюминиевой мишени ионами аргоновой плазмы, на образцы из вольфрама, молибдена, титана, циркония, иттрия, нержавеющей стали, никеля и железа.

Получены доказательства того, что при нагреве интерметаллида W–Al происходит его рекристаллизация, сопровождающаяся интенсивной кратковременной десорбцией аргона, захваченного при осаждении атомов алюминия. Оставшийся аргон десорбировался одновременно с испарением алюминия при разрушении интерметаллидов.

Наличие одного или нескольких интенсивных максимумов в спектрах термодесорбции аргона из образованного поверхностного слоя на всех перечисленных выше металлах позволило, в свою очередь, заключить, что в процессе осаждения атомов алюминия на все остальные металлы из приведенного выше списка также образуются интерметаллиды металл–алюминий.

Водород захватывался в интерметаллиды, образующиеся на поверхности вольфрама, молибдена и никеля, и десорбировался при полном разрушении интерметаллидов на вольфраме и никеле и при частичном – на молибдене.

В интерметаллиды на нержавеющей стали, титане и цирконии водород из внешней среды не захватывался. Часть водорода диффундировала в интерметаллиды из металлов, а при разрушении интерметаллидов захваченный ими водород десорбировался (нержавеющая сталь) или возвращался в металлы (титан, цирконий).

При образовании интерметаллида водород захватывался в иттрий и оставался в металле после его разрушения.

Большая часть водорода, удерживаемая в железе, десорбировалась при образовании интерметаллида, оставшаяся часть переходила в интерметаллид и практически полностью десорбировала после его разрушения.

Список литературы

1. Begrambekov L. B. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2019. Vol. 1396.
2. Беграмбеков Л. Б., Каплевский А. С., Довганюк С. С., Касимова Н. Н. // Захват изотопов водорода в покрытия бериллия и алюминия, напыленные в плазме. Взаимодействие плазмы с поверхностью : материалы XXIII конф. 2020. С. 25–28.
3. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник. В 3 т. / Под общ. ред. Н. П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. Т. 1.
4. Dovganyuk S. S., Begrambekov L. B., Kasimova N. N. Formation of surface layers during plasma deposition of aluminum atoms on tungsten and their transformation during radiation heating // Phys. of Plasma-Surface Interactions. 2021. P. 19.