

02;05;10;11;12

Распыление вольфрама, окиси вольфрама и перемешанных слоев вольфрам–углерод ионами дейтерия в припороговой области энергий

© М.И. Гусев¹, А.Л. Суворов², С.Н. Коршунов¹, Н.Е. Лазарев²¹ Российский научный центр "Курчатовский институт",
123182 Москва, Россия² Институт теоретической и экспериментальной физики,
117259 Москва, Россия

(Поступило в Редакцию 22 июня 1998 г.)

Развита оригинальная экспериментальная методика определения коэффициентов распыления электропроводящих материалов при бомбардировке легкими ионами газов в припороговой области энергий. Такая информация очень важна как в чисто научном, так и в прикладном планах. В основу методики положен специальный режим автоионно-микроскопического анализа. Процедура измерения коэффициентов распыления включает очистку поверхности путем десорбции и испарения полем и дальнейшую работу с атомно-чистой и атомно-гладкой поверхностью. Методика позволяет идентифицировать единичные вакансии на облученной поверхности, т.е. прямо подсчитывать единичные распыленные атомы.

Методика реализована для технически чистого вольфрама, окиси вольфрама и перемешанного слоя W–C на вольфраме, облученном ионами дейтерия. Получены и проанализированы энергетические зависимости коэффициентов распыления указанных материалов ионами дейтерия в области энергий 10–500 eV. Установлена существенная связь между энергетическим порогом распыления и условиями окисления вольфрама. Энергетический порог распыления окисленной поверхности вольфрама равен 65 eV. Энергетический порог распыления перемешанного слоя W–C почти равен соответствующему значению для чистого вольфрама.

Введение

Как известно, в настоящее время в качестве кандидатных материалов проектируемых энергетических реакторов термоядерного синтеза рассматриваются углеродосодержащие композиции (CFC) и вольфрам. CFC и вольфрам предполагается использовать для наиболее энергонапряженных участков диверторного устройства, подверженных воздействию высоких потоков корпускулярных и электромагнитных излучений плазмы. Наличие различных материалов компонент дивертора и первой стенки будет неизбежно приводить к образованию перепыленных перемешанных слоев на поверхности облицовочных материалов дивертора и первой стенки.

Вольфрам характеризуется высоким значением массового числа и вследствие этого большим коэффициентом самораспыления. Вместе с тем из-за большого химического сродства вольфрама к кислороду его поверхность всегда окислена. В работе [1] было установлено, что наличие на поверхности вольфрама окиси вольфрама, образующейся при бомбардировке поверхности вольфрама легкими ионами в условиях высокого парциального давления кислорода ($8 \cdot 10^{-5}$ Torr) в вакуумной камере, является причиной значительного уменьшения порога распыления вольфрама вследствие уменьшения энергии связи атомов с поверхностью.

В условиях перепыления материалов дивертора первой стенки термоядерного реактора поверхностный слой вольфрама будет состоять из смеси атомов вольфрама и углерода. В связи с этим принципиальное значение имеет изучение влияния наличия оксидного и перемешанного W–C слоев на пороговую энергию распыления вольфрама.

Следует отметить, что экспериментальное определение порогов распыления требует использования особо чувствительных высокоразрешающих методов, позволяющих наблюдать каждую вакансию, образованную на распыляемой поверхности бомбардирующим ионом (т.е. считать каждый удаленный с поверхности атом). Среди современных экспериментальных средств диагностики поверхности таким требованиям в наибольшей степени отвечает автоионная микроскопия, широко применяющаяся для исследования структуры поверхностных атомных слоев в атомных деталях, изучения образования, поведения и эволюции дефектов кристаллической структуры, анализа разнообразных радиационных дефектов на поверхности и в объеме электропроводящих материалов [2,3].

В настоящей работе метод автоионной микроскопии впервые применен для определения энергетических порогов распыления ионами D^+ вольфрама, окиси вольфрама и перемешанных слоев W–C на поверхности вольфрама, а также для измерения энергетических зависимостей коэффициентов распыления указанных материалов ионами D^+ в припороговой области энергий.

Методика эксперимента

В качестве исследуемых образцов в настоящей работе были использованы стандартные для автоионной микроскопии игольчатые острия со средними радиусами кривизны их вершин на уровне $R_0 \leq 100$ nm. Для получения слоя окиси на поверхности вольфрама образцы нагревались в атмосфере до температуры $\sim 750^\circ C$. Пленки смеси W–C были приготовлены путем сбора на

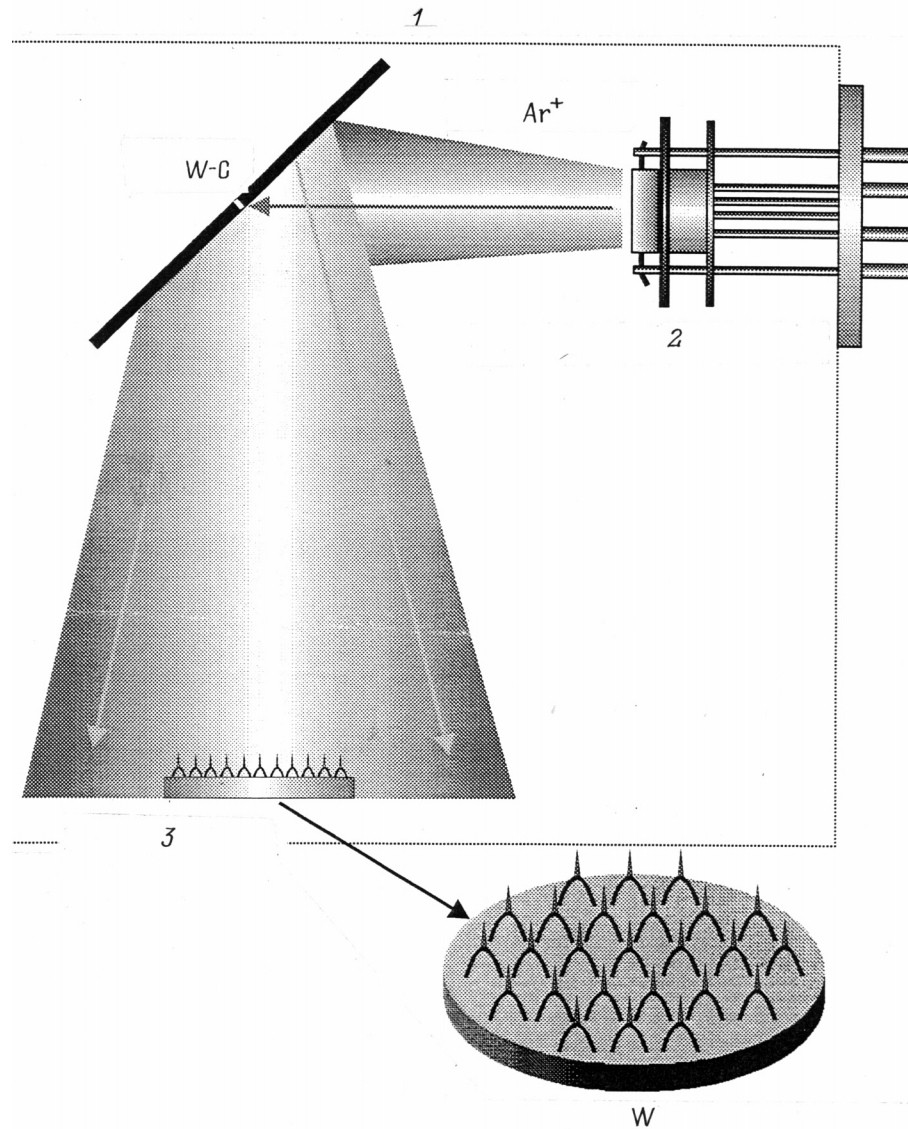


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для создания перемешанных слоев W-C на поверхности вольфрамовых образцов — острый для автоионно-микроскопического анализа: 1 — вакуумная камера, 2 — ионный источник, 3 — коллектор.

игольчатые и массивные образцы вольфрама продуктов одновременного распыления вольфрама и графита ионами Ar^+ с энергией 20 keV. Площадь ионного пучка составляла $2 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$. Сборники располагались на расстоянии 25 mm от распыляемых мишеней. На рис. 1 приведена схема устройства для нанесения перемешанного слоя.

Толщины окисленных и перемешанных слоев, их шероховатость и химический состав определялись с помощью профилометра фирмы Sloan Instruments и оже-электронного анализа в сочетании с послойным стравливанием на массивных образцах. Фазовый состав мишеней проводился с помощью рентгено-структурного анализа в геометрии скользящего пучка. На рис. 2 приведено типичное распределение кислорода на поверхности окисленного вольфрама по глубине, а на рис. 3 — распределение по глубине углерода в перемешанном слое системы W-C.

В настоящей работе коэффициент распыления вольфрама и его соединений определялся непосредственным подсчетом числа образуемых вакансий (см., например, автоионное изображение поверхности чистого вольфрамового образца на рис. 4, где образованные во время единичного импульса облучения единичные вакансии указаны стрелками).

В работе использовался автоионный микроскоп ИТЭФ оригинальной конструкции [4]. Для формирования системы импульсов между иглообразным образцом (катодом) и микроканальной пластиной (анодом) использовалась сетка металло-керамического катодного узла. Узел помещался в пространство образец-флуоресцирующий экран только во время реализации одиночных импульсов облучения.

Для облучения образцов была разработана и использована оригинальная методика импульсного двухступень-

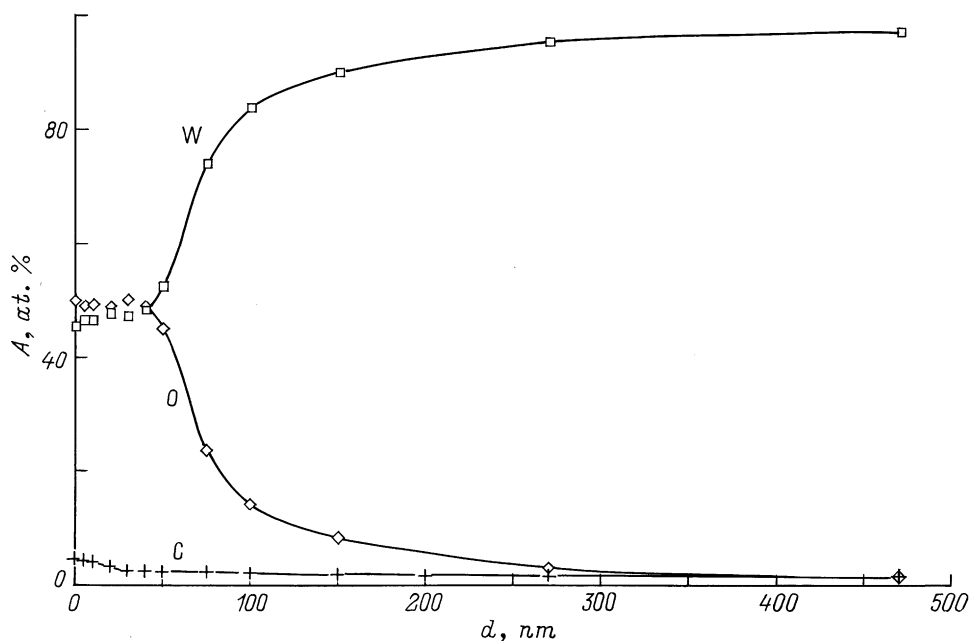


Рис. 2. Распределение элементов по глубине в поверхностном слое WO после окисления вольфрамовых образцов: A — концентрация, d — глубина.

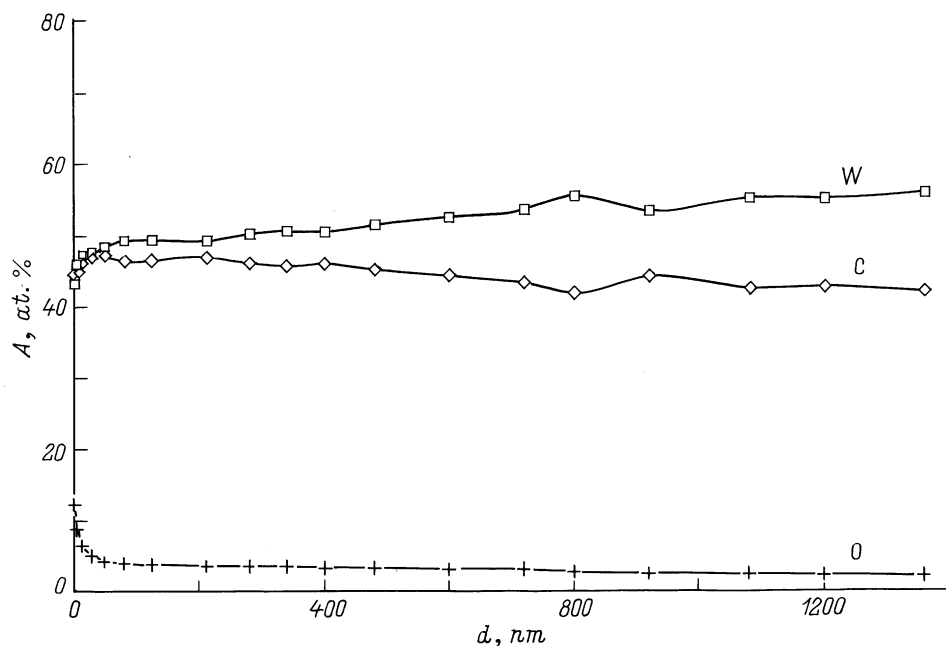


Рис. 3. Распределение элементов по глубине в приповерхностном перемешанном слое W-C вольфрамового образца.

чаемого изменения полярности высокого напряжения. При этом ионизация газа, который одновременно мог служить и изображающим, осуществлялась по механизму электронного удара в момент подачи короткого высоковольтного импульса обратной (отрицательной) полярности и генерации образцом автоэлектронов. Длительность таких "ионообразующих" высоковольтных импульсов не превышала $0.1 \mu\text{s}$, их амплитуда была равна 5.0 kV .

Одновременно с высоковольтным импульсом на образец подавался и низковольтный отрицательный импульс; его длительность была $\geq 10 \mu\text{s}$, а амплитуда соответствовала задаваемой энергии бомбардирующих ионов и варьировалась от 10 до 500 V с шагом не менее 10 V. Параллельно проводились и разнообразные контрольные анализы, реализующие различную последовательность импульсов и их параметров (в диодной и триодной конфигурациях;

Пороговые энергии распыления

№ материала	Материал	T, К	E_{thr} , eV (эксперимент, настоящая работа)	E_{thr} , eV (эксперимент)	E_{thr} , eV (теория)
1	W	293	160	175 [8] 178 [9]	201 [9] 160 [10] 209, 37 [9]
2	W + C	78–293	150		
3	WC			171 [9] 150 [8]	
4	Окись W	293	65	< 18 [1]	

именно в последнем случае использовалась упомянутая выше сетка катодного узла).

Процедура измерения коэффициентов распыления включала в себя следующие основные операции: а) изготовление остриев образцов и их установку в автоионный микроскоп, могущий работать в трех режимах: собственно автоионного микроскопа, десорбционного ионного микроскопа и автоэлектронного микроскопа [5]; б) вакуумную откачку микроскопа и напуск дейтерия; предварительный вакуум составлял $3 \cdot 10^{-9}$ Торр, после напуска дейтерия — $10^{-6} - 10^{-5}$ Торр; в) предварительный автоионно- или десорбционный микроскопический анализ исходной поверхности, очистку и испарение полем с целью ее максимального сглаживания; г) импульсное облучение поверхности образцов ионами D^+ ; д) повторный микроскопический анализ образцов на предмет образования на их поверхности единичных вакансий; е) расчет коэффициентов распыления, соответствующих

данной энергии бомбардирующих ионов. Для одного и того же образца операции в–е многократно повторялись. Число облучающих импульсов варьировалось от 10 до нескольких сот при низких коэффициентах распыления.

Важным этапом процедуры определения коэффициентов распыления Y являлся расчет флюенсов облучения. Подчеркнем, что это весьма нетривиальная задача. Именно она наряду с оценкой энергии бомбардирующих ионов и подсчетом числа образуемых при облучении единичных вакансий определяет некоторую условность получаемых значений Y . В настоящей работе флюенс облучения рассчитывался по формулам, выведенным авторами [6]. При этом необходимые значения средней работы выхода φ для W, WO и WC (соответственно 4.54, 5.0 и 3.6 eV) были заимствованы из [7]. При заданных параметрах облучения поверхность острия со средним радиусом вершины $\bar{R}_0 \approx 100$ нм испытывала $\sim 2.5 \cdot 10^7$ ударов ионов D^+ в секунду, что соответствует попаданию 250 ионов на поверхность образца за один импульс или плотности потока $2.5 \cdot 10^{17}$ ионов/см² · с. В свою очередь $Y \approx 10^{-1}$ соответствует ситуации наблюдения порядка 25 единичных вакансий на всей наблюдаемой в микроскопе поверхности образца после одного облучающего импульса (автоионное изображение поверхности вершины образца-острия с $\bar{R}_0 \sim 100$ нм содержит $\geq 10^5$ атомов), $Y \approx 10^{-2}$ — наблюдение 5 вакансий, но уже за два облучающих импульса, $Y \approx 10^{-3}$ — 1 вакансии за 4 импульса и т. д.

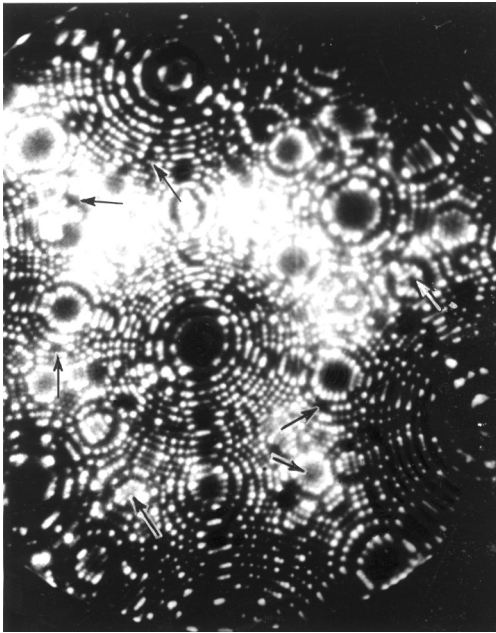


Рис. 4. Автоионно-микроскопическое изображение поверхности образца из чистого вольфрама: стрелками указаны единичные вакансии, образованные в результате одного импульса облучения ионами D^+ .

Экспериментальные результаты

В таблице приводится сравнение полученных в настоящей работе экспериментальных значений пороговых энергий распыления ионами дейтерия чистого вольфрама, карбида вольфрама, смеси W–C и окиси вольфрама с соответствующими опубликованными экспериментальными и теоретическими данными [1,8–10].

Как видно из таблицы, при облучении ионами D^+ не наблюдается значительных различий между величинами E_{thr} для W и перемешанного слоя W–C. Результаты для W и смеси W–C хорошо согласуются с более ранними измерениями пороговой энергии распыления W и W–C [1,8,9].

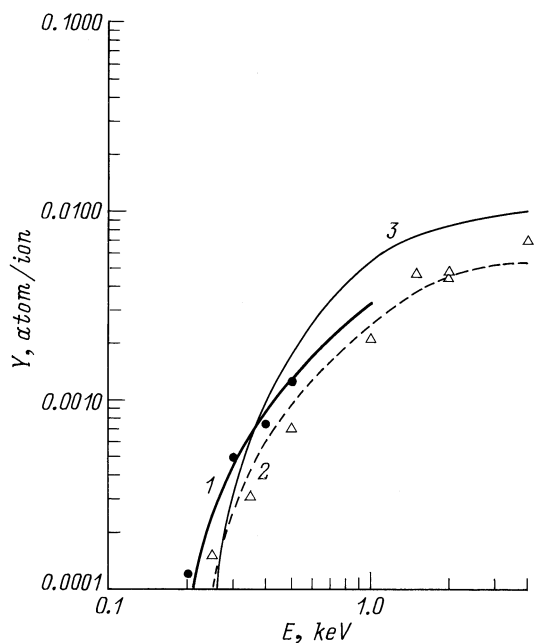


Рис. 5. Энергетическая зависимость коэффициента распыления Y вольфрама ионами D^+ : 1 — результаты настоящей работы, 2 — экспериментальные данные [9], 3 — теоретический расчет [9].

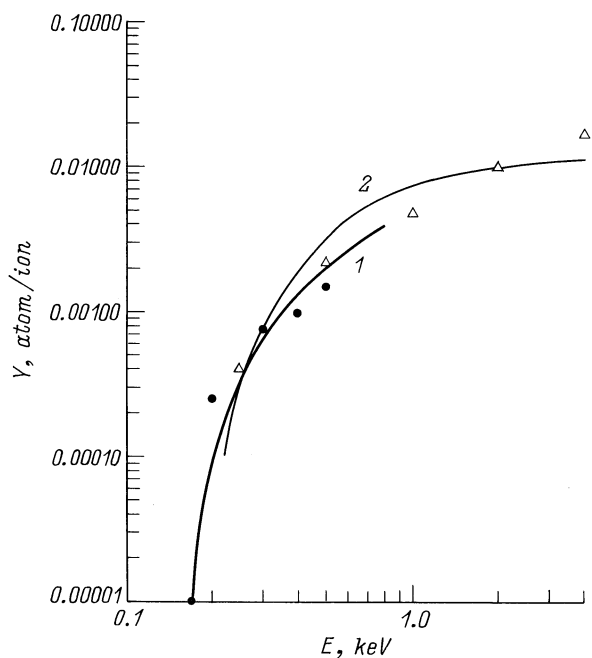


Рис. 6. Энергетическая зависимость коэффициента распыления перемешанного слоя W–C на поверхности вольфрама ионами D^+ : 1 — результаты настоящей работы; 2 — экспериментальные данные [9,10] для системы WC.

Пороговая энергия распыления окиси вольфрама ионами дейтерия, измеренная методом автоионной микроскопии, составляет 65 eV по сравнению с $E_{thr} \approx 18$ eV для окиси вольфрама, распыляемого ионами D^+ в камере с

остаточным давлением кислорода $8 \cdot 10^{-5}$ Torr, измеренной весовым методом. Как указывалось в цитируемой работе, низкое значение E_{thr} обусловлено малой величиной энергии связи ($E_c = 0.3$ eV) молекул окиси вольфрама с поверхностью [1]. В экспериментах настоящей работы на поверхности вольфрама формировалась окисная пленка толщиной ~ 50 nm. Оценка энергии связи, выполненная по аналогии с работой [1], дает ~ 1.1 eV.

Значительное увеличение пороговой энергии распыления ионами дейтерия слоя окиси вольфрама, наблюдаемое с помощью использованной новой методики, может быть также связано с различиями между этими двумя методами (весовым и автоионной микроскопии). Новый метод идентифицирует только вакансии в вольфраме, т. е. подсчитывает только атомы вольфрама, тогда как весовой метод регистрирует все распыленные поверхностные атомы, включая адсорбированные атомы и молекулы.

Оже-электронный анализ перемешанного слоя W–C показывает, что в слое толщиной $\sim 10^4$ nm W и C распределены практически равномерно, а примесь кислорода на поверхности не превышает 9.5 at.%. В результате прогрева вольфрама на воздухе толщина слоя WO на вольфраме составляет ~ 50 nm.

Полученная в настоящей работе энергетическая зависимость коэффициентов распыления вольфрама ионами дейтерия приведена на рис. 5 (кривая 1). В дополнение к этим данным на рис. 5 также представлены экспериментальная (кривая 2) и расчетная (кривая 3) энергетические зависимости коэффициентов распыления, полученные в [9]. Как видно из рис. 5, измеренные различными

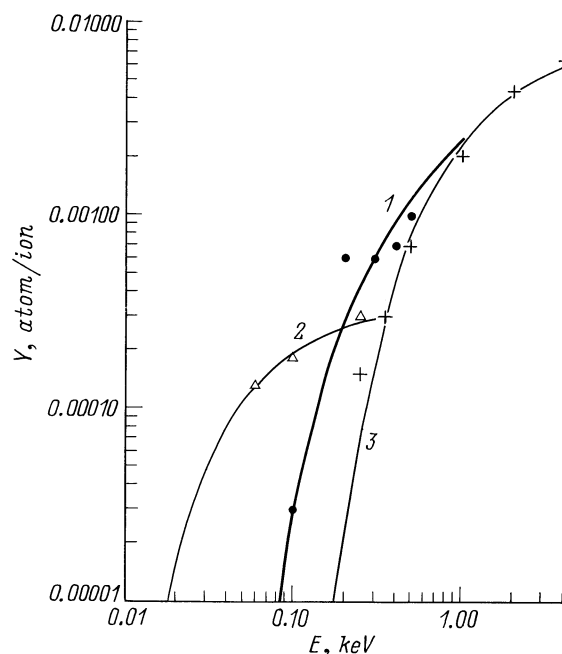


Рис. 7. Энергетическая зависимость коэффициента распыления окиси вольфрама на поверхности вольфрамового образца ионами D^+ : 1 — результаты настоящей работы, 2 — данные [9] для вольфрама при давлении кислорода $8 \cdot 10^{-5}$ Torr, 3 — данные [1] для чистого вольфрама.

способами коэффициенты распыления вольфрама имеют близкие значения и достаточно хорошо согласуются с теоретической кривой.

Энергетические зависимости коэффициентов распыления перепыленного слоя W–C и WC [9] также практически совпадают с результатами настоящей работы (рис. 6).

На рис. 7 представлена энергетическая зависимость коэффициента распыления окиси вольфрама ионами дейтерия (кривая 1). Для сравнения на этом же графике приведены экспериментальные данные авторов работы [1] для вольфрама, распыляемого при давлении кислорода $8 \cdot 10^{-5}$ Торг (кривая 2), а также для чистого вольфрама (кривая 3). В области энергий < 100 eV коэффициенты распыления вольфрама, облучаемого в условиях высокого давления кислорода, существенно превышают соответствующие значения, измеренные методом автоионной микроскопии. При $E \geq 350$ eV коэффициенты распыления для окиси вольфрама (кривая 2 на рис. 7), измеренные весовым методом, приближаются к величинам коэффициентов распыления ионами дейтерия для чистого вольфрама (кривая 3). Это означает, что, когда коэффициент распыления возрастает до $3 \cdot 10^{-4}$ atom/ion в условиях эксперимента [1], окисная пленка на поверхности вольфрама уже распылена ионами D^+ . В экспериментах настоящей работы на поверхности вольфрама присутствует толстая пленка окиси вольфрама и, следовательно, для ее распыления требуется более высокий коэффициент распыления.

Выводы

1. Показано, что использование методики автоионной микроскопии при измерении коэффициентов распыления материалов обладает следующими преимуществами по сравнению с другими известными методиками: возможностью проводить очистку поверхности образцов от адсорбированных атомов и молекул, от окисной пленки и т.п. непосредственно в автоионном микроскопе; возможностью наблюдения и идентификации каждой вакансии, образованной бомбардирующими ионами на поверхности образцов, т.е. возможностью учета каждого распыленного атома.

2. Обнаружено резкое увеличение пороговой энергии распыления окиси вольфрама ионами дейтерия. Величина E_{thr} составляет 65 eV.

3. Пороговые энергии распыления чистого вольфрама ионами дейтерия при комнатной температуре удовлетворительно согласуются с расчетами авторов работы [1], но значительно меньше соответствующих значений, определенных весовым методом при комнатной температуре.

4. Энергетические зависимости коэффициента распыления ионами дейтерия чистого вольфрама и перемешанного слоя W–C на вольфраме соответствуют ранее опубликованным данным для W и WC.

Список литературы

- [1] Roth J., Bohdansky J., Ottenberger W. Data on Low Energy Light Ion Sputtering, Max-Planck-Institute fur Plasmaphysik. Report IPP 9/26. 1979.
- [2] Muller E.W., Tsong T.T. Field Ion Microscopy. Principles and Application. New York: Elsevier, 1969.
- [3] Суворов А.Л. Автоионная микроскопия радиационных дефектов в металлах. М.: Энергоиздат, 1982. 167 с.
- [4] Суворов А.Л. и др. // ПТЭ. 1985. № 6. С. 188.
- [5] Суворов А.Л. Структура и свойства поверхностных атомных слоев металлов. М.: Энергоатомиздат, 1990. 296 с.
- [6] Березняк П.А., Слезов В.В. // РиЭ. 1972. Т. 17. С. 354.
- [7] Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов. Киев: Наукова думка, 1981. 340 с.
- [8] Bohdansky J. Research Coordination Meeting on Plasma-Interaction Induced Erosion of Fusion Reactor Materials IAEA. Vienna, 1989.
- [9] Ekstein W., Garcia-Rosales C., Roth J., Ottenberger W. Sputtering Data, Max-Planck-Institut fur Plasmaphysik. Report IPP 9/82. 1993.
- [10] Roth J., Bohdansky J., Martinelli A.P. // Proc. I Conf. on Ion Beam Modification of Materials. Budapest, 1978. P. 1541.