

Преимущественное распыление при облучении сплавов газовыми кластерными ионами

© В.С. Черныш,¹ А.Е. Иешкин,¹ Д.С. Киреев,¹ Д.К. Миннебаев,¹ Е.А. Скрылева,² Б.Р. Сенатулин²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991 Москва, Россия

²Национальный исследовательский технологический университет „МИСИС“,
119049 Москва, Россия
e-mail: ieshkin@physics.msu.ru

Поступило в Редакцию 19 мая 2022 г.

В окончательной редакции 25 июня 2022 г.

Принято к публикации 18 августа 2022 г.

Исследованы топография и состав поверхности сплавов на основе никеля при облучении кластерными ионами Ar_{2500}^+ с энергией 20 keV и атомарными ионами Ar^+ с энергией 3 keV. Экспериментально обнаружено обеднение поверхности сплавов компонентом с меньшей энергией связи. Показано, что изменение поверхностных концентраций компонентов сплавов при облучении кластерными ионами на порядок больше, чем при распылении атомарными ионами. Степень изменения состава поверхности определена соотношением коэффициентов распыления компонентов сплава.

Ключевые слова: газовые кластерные ионы, ионное распыление, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, преимущественное распыление, топография поверхности.

Введение

Интерес к процессам взаимодействия газовых кластерных ионов с твердыми телами обусловлен той ролью, которую потоки частиц играют в современных фундаментальных исследованиях и практических приложениях. За последние два десятилетия пучки газовых кластерных ионов успешно применялись как для модификации (сверхточная полировка, имплантация на сверхмалые глубины) [1–5], так и для анализа поверхности методами масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ) [6,7] или рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [8,9]. Численное моделирование происходящих при таком взаимодействии процессов проводится несколькими научными группами [10,11]. Одним из ключевых вопросов этих исследований является вопрос преимущественного распыления одного из компонентов при облучении мишеней сложного состава кластерными ионами.

Так, в [12] профили концентрации компонентов слоя Ta_2O_5 , выращенного на танталовой фольге, исследовались с помощью атомных ионов Ar^+ и кластерных ионов Ar_{1000}^+ . Было обнаружено, что преимущественное распыление кислорода, вызванное ионами Ar_{1000}^+ с энергией 6 keV, было меньше, чем в случае ионов Ar^+ с энергией 3 keV и 500 eV. Другие авторы исследовали состав слоя $SrTiO_3$, осажденного на кремниевую подложку, с помощью кластеров Ar_{300}^+ с энергией 8 keV и ионов Ar^+ с энергией 500 eV [13]. При профилировании кластерами отношение концентрации Sr к концентрации Ti было значительно ближе к ожидаемому значению 1:1, в то время как в случае профилирования атомарными ионами это отношение достигало значения 0.75:1. Более

того, в работе [14] было показано, что поврежденный слой, возникший на поверхности полимеров ПЭТ (полиэтилентерефталат) и ПТФЭ (политетрафторэтилен) при облучении ионами Ar^+ с энергией 1 keV, был удален с помощью кластерных ионов Ar_{1500}^+ с энергией 10 keV. Таким образом, авторы обнаружили отсутствие селективности при распылении полимеров кластерными ионами. Однако в той же работе было обнаружено значительное обеднение поверхности полупроводникового соединения $Cu(InGa)Se_2$ селеном при облучении кластерными ионами Ar_{1500}^+ с энергией 10 keV. Также наблюдалось сильное обогащение поверхности соединения InP индием при бомбардировке кластерами Ar_{300}^+ с энергией 8 keV [15].

Таким образом, понятно, что до настоящего времени не достигнуто полного понимания роли преимущественного распыления в процессе формирования состава поверхности многокомпонентных материалов при облучении кластерными ионами. Например, недавно нами было исследовано преимущественное распыление Pd из сплавов Ni_3Pd и $NiPd$ кластерными ионами аргона [16]. В настоящей работе более подробно исследовано влияние концентраций компонентов сплава на состав его поверхности.

Кроме того, представляет интерес изучение роли соотношения поверхностных энергий связи компонентов сплава в формировании измененного облучением слоя. С этой целью было исследовано влияние облучения кластерными ионами на состав поверхности сплава $NiMoRe$. Отметим, что наиболее легкий компонент (Ni) в этом сплаве в отличие от сплавов Ni_xPd_y имеет наиболее низкую поверхностную энергию связи.

1. Материалы и методы

Поликристаллические образцы сплавов Ni_5Pd , Ni_3Pd , NiPd , NiPd_3 и NiPd_5 , а также NiMoRe (86–10.5–3.5 at.%) чистотой 99.99 at.% были вырезаны в виде прямоугольных пластин с размерами $4 \times 10 \text{ mm}$ с толщиной 2 mm. Поверхность образцов механически полировалась и очищалась в органических растворителях. Объемная концентрация контролировалась с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) с приставкой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа.

Эксперименты по облучению образцов кластерными ионами и исследованию состава поверхности с помощью РФЭС проводились *in situ* на установке PHI 5000 Versa Probe II компании ULVAC-PHI, оснащенной источником газовых кластерных ионов. Пучки кластерных и атомарных ионов были направлены под углом 55° от нормали к поверхности. Образцы облучались кластерными ионами Ar_{2500}^+ с энергией 20 keV и током около 80 nA или атомарными аргонами Ar^+ с энергией 3 keV и током около $2.5 \mu\text{A}$. Величина остаточного давления в камере образца до начала эксперимента и при измерениях РФЭС лежала в диапазоне 10^{-8} Pa , а в процессе облучения кластерными ионами — в диапазоне 10^{-5} Pa . Перед экспериментом поверхность образца очищалась кластерными ионами Ar_{2500}^+ с энергией 5 keV.

Для определения состава поверхности в зависимости от дозы ионного облучения ионный пучок выключался, и осуществлялись измерения пиков $\text{Ni } 2p_3$ и $\text{Pd } 3d$ для сплавов Ni_xPd_y или $\text{Ni } 2p_3$, $\text{Mo } 3d$ и $\text{Re } 4f$ для сплава NiMoRe . Энергетические диапазоны измерений включали также первые плазменные пики. Атомная концентрация компонентов определялась на основе факторов элементной чувствительности РНИ, скорректированных на функцию пропускания прибора. При определении интегральной интенсивности линий фотоэлектронов (площадей пиков) вычитался фон по методу Ширли. Размер области измерения задавался диаметром монохроматизированного рентгеновского излучения $\text{Al } K_\alpha$ ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$) и составлял $200 \mu\text{m}$. Измерения проводились в центре прямоугольной области раstra пучков ионов. В случае кластерных ионов размер области составлял $1 \times 1 \text{ mm}$, в случае атомарных ионов — $2 \times 2 \text{ mm}$.

Топография поверхности образцов до и после облучения контролировалась с помощью РЭМ Zeiss Ultra-55.

2. Результаты и обсуждение

2.1. Состав и топография поверхности сплавов Ni_xPd_y

Сплавы Ni_5Pd , Ni_3Pd , NiPd , NiPd_3 и NiPd_5 облучались пучком кластерных ионов Ar_{2500}^+ с энергией 20 keV, падающим под углом 55° от нормали к поверхности. Для каждого сплава с помощью РФЭС записывалась

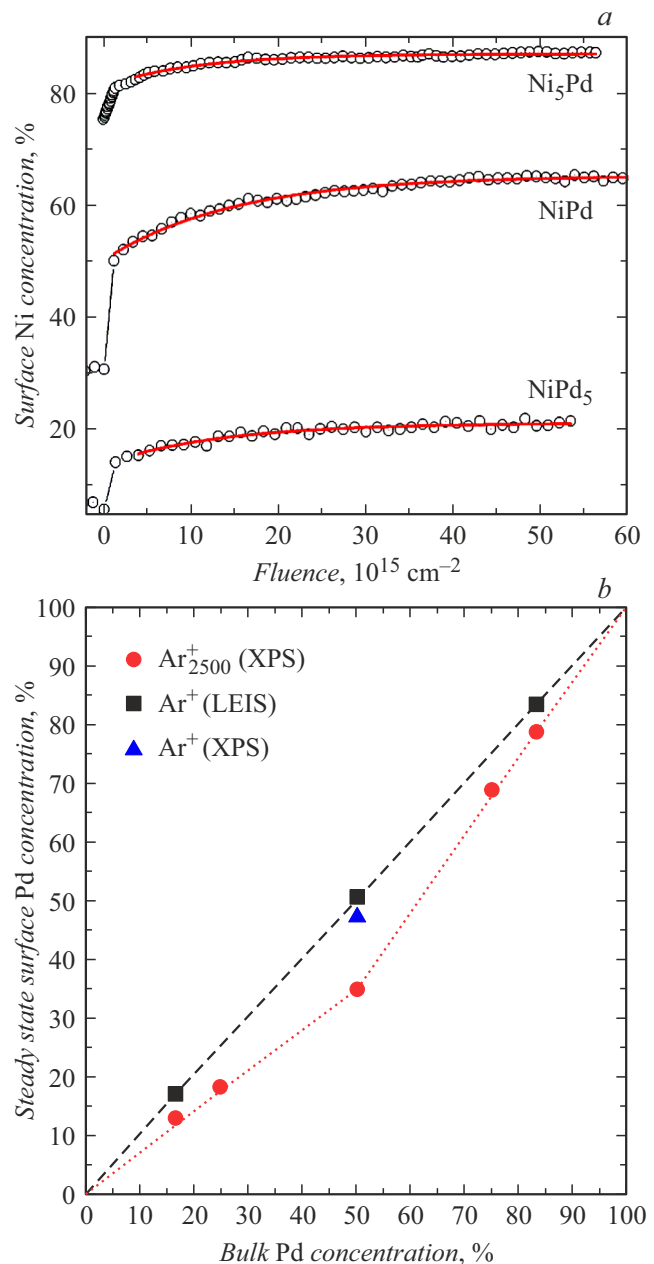


Рис. 1. *a* — эволюция концентрации никеля на поверхности при облучении кластерными ионами и ее экспоненциальная аппроксимация (сплошные линии); *b* — зависимость равновесной концентрации палладия на поверхности C_{Pd}^s от его объемной концентрации C_{Pd} для сплавов Ni_xPd_y . Экспериментальные статистические погрешности в пределах размера маркера. Данные рассеяния ионов низких энергий (LEIS) взяты из [17].

зависимость состава поверхности от дозы ионного облучения. На рис. 1, *a* „отрицательная“ доза соответствует концентрациям никеля до начала эксперимента, „нулевая“ доза — составу поверхности после очистки. Видно, что очистка практически не изменила соотношение никеля и палладия. Затем состав поверхности очень быстро достигает объемного значения, и затем

зависимость концентрации никеля от дозы облучения хорошо аппроксимируется экспоненциальной функцией. Концентрации компонентов, определенные после достижения стационарного состояния, показаны на рис. 1, *b*. Там же представлены наши экспериментальные данные о составе поверхности сплава NiPd после облучения атомарными ионами Ar^+ с энергией 3 keV, полученные с помощью РФЭС, а также данные о составе поверхности сплавов Ni_xPd_y после облучения атомарными ионами Ar^+ с энергией 3 keV, полученные с помощью методики рассеяния ионов низких энергий (LEIS — low energy ion spectroscopy) в [17].

Отметим, что диагональ, показанная на рис. 1, *b* черной штриховой линией, соответствует отсутствию преимущественного распыления. Как видно из рисунка, для всех исследованных образцов облучение кластерными ионами приводит к значительно более сильному обеднению поверхности палладием по сравнению с облучением атомарными ионами. Также хорошо видно, что с увеличением объемной концентрации палладия в исходном образце отклонение поверхностной концентрации палладия на облученном образце от объемной увеличивается при переходе от Ni_5Pd к NiPd. Экспериментальные данные в этой области хорошо аппроксимируются линейной зависимостью (красная пунктирная линия (в онлайн версии)). Наиболее сильный эффект преимущественного распыления наблюдается в случае сплава эквиатомного состава: концентрация палладия на поверхности уменьшается до 35 at.%. Далее, как видно из рис. 1, *b*, степень обеднения поверхности палладием в результате облучения уменьшается при переходе от NiPd к NiPd_5 . В этой области концентрация палладия на поверхности облученных образцов также хорошо аппроксимируется линейной зависимостью, наклон которой отличается от аппроксимации для сплавов Ni_5Pd –NiPd.

Для того чтобы понять причины такого поведения зависимости концентрации палладия на облученной поверхности от начального состава сплава Ni_xPd_y , были проведены следующие эксперименты. Прежде всего, состав поверхности сплава NiPd был определен также при облучении кластерными ионами Ar_{2500}^+ вдоль нормали к поверхности образца. Эксперименты показали, что в этом случае поверхность также значительно обедняется палладием, причем концентрация палладия, как и в случае наклонного падения потока ионов, достигает величины 34%.

Далее была исследована топография поверхности сплавов после облучения кластерными ионами аргона под углом 55° . Результаты этих исследований для образца NiPd приведены на рис. 2, *a*.

Изображения РЭМ показали, что на поверхности всех образцов сплавов различного состава в результате облучения сформировался практически одинаковый рельеф. При этом в случае нормального падения ионного пучка шероховатость поверхности уменьшалась по сравнению

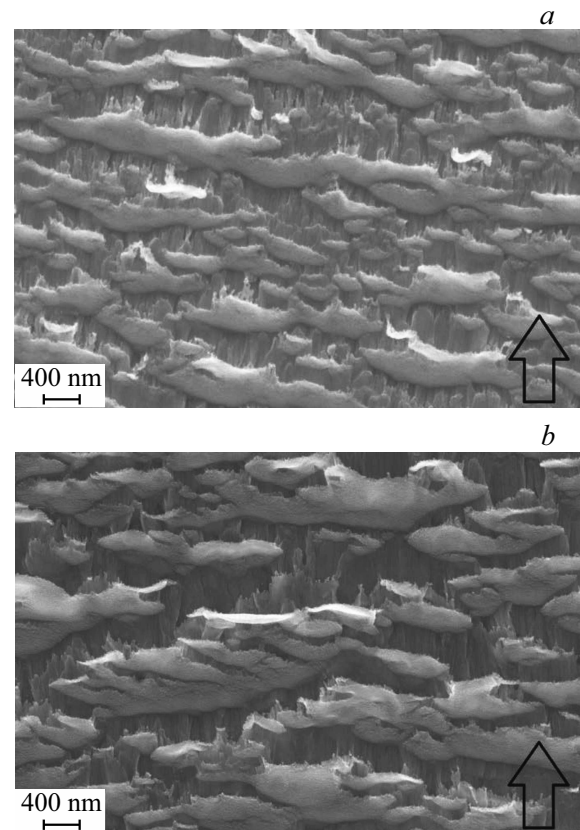


Рис. 2. Топография поверхности NiPd (*a*) и NiMoRe (*b*) после облучения кластерными ионами Ar_{2500}^+ . Направление падения ионного пучка указано стрелкой.

с исходной. Следовательно, зависимости, показанные на рис. 1, *b*, не могут объясняться различиями рельефа.

Известно, что за формирование стационарного состава поверхности при облучении атомарными ионами ответственны два конкурирующих процесса: преимущественное распыление одного из компонентов в результате развития каскадов атомных столкновений с одной стороны и радиационно-индуцированная сегрегация с другой стороны. Наши предыдущие эксперименты [16] и результаты, приведенные на рис. 1, демонстрируют, что процесс преимущественного распыления сплавов при облучении кластерными ионами имеет много общего со случаем распыления атомарными ионами. Эффект преимущественного распыления, т. е. поверхностная концентрация компонентов, зависит от дозы облучения. Более того, палладий, атомный вес которого выше атомного веса никеля, — компонент с меньшей энергией связи на поверхности — сегрегирует к поверхности и распыляется преимущественно.

Чтобы проверить эти предположения, была исследована дозовая зависимость состава поверхности в случае облучения сплава NiMoRe, в котором никель имеет наименьшую энергию связи на поверхности.

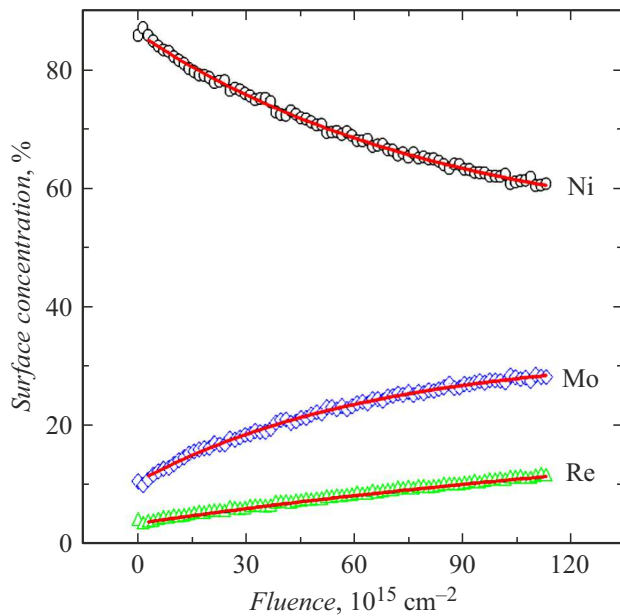


Рис. 3. Зависимости поверхностных концентраций компонентов сплава NiMoRe от ионной дозы и их экспоненциальные аппроксимации (сплошные линии).

Таблица 1. Состав поверхности сплава NiMoRe

Компонент сплава	Объемная концентрация, at.%	После облучения кластерными ионами, at.%	После облучения атомарными ионами, at.%
Ni	86	51.2	82
Mo	10.5	32.2	14
Re	3.5	23.4	4

Примечание. Стационарные концентрации получены из экспоненциальных аппроксимаций дозовых зависимостей. Данные об облучении атомарными ионами Ar^+ с энергией 4 keV взяты из [17].

2.2. Состав поверхности сплава NiMoRe

Зависимость поверхностной концентрации компонентов сплава NiMoRe от ионной дозы, измеренная для образца, облученного кластерными ионами Ar_{2500}^+ , показана на рис. 3. Поток ионов с энергией 20 keV падал под углом 55° от нормали к поверхности образца.

Из рис. 3 видно, что стационарный режим распыления не достигается даже при дозе облучения около 10^{17} ион/см². Аппроксимация дозовых зависимостей концентраций компонентов экспоненциальными функциями показывает, что для достижения стационарного состояния необходима доза облучения около $4 \cdot 10^{17}$ ион/см².

Более того, из рис. 3 видно, что именно никель — самый легкий компонент сплава и компонент с наименьшей энергией связи — преимущественно распыляется из сплава NiMoRe. При этом в случае облучения NiMoRe изменения поверхностной концентрации компонентов гораздо более существенны по сравнению с облучени-

ем сплавов Ni_xPd_y : концентрация никеля уменьшилась примерно на 35%, а концентрации молибдена и рения увеличились более чем в два раза (табл. 1).

Таким образом, эксперименты также показали, что и в случае облучения сплава NiMoRe кластерными ионами состав поверхности изменяется более значительно, чем при облучении атомарными ионами.

2.3. Эффект преимущественного распыления при облучении кластерными ионами

При описании результатов экспериментов отмечалось, что процессы формирования состава поверхности мишеней сплавов под действием бомбардировки атомными или кластерными ионами имеют как общие черты, так и существенные различия. Прежде чем перейти к обсуждению представленных выше результатов, рассмотрим кратко представления о преимущественном распылении, сложившиеся к настоящему времени.

Впервые преимущественное распыление Cu из сплава Cu_3Au при облучении низкоэнергетичными ионами Ar^+ наблюдал Гиллам в 1959 г. [18]. Он обнаружил, что преимущественное распыление атомов Cu приводит к образованию приповерхностного измененного слоя, состав которого отличается от состава объема, а толщина этого слоя сопоставима с глубиной проникновения бомбардирующих ионов.

Однако только в середине 1970-х годов, когда начали активно развиваться поверхностно-чувствительные методы анализа, была осознана фундаментальность проблемы распыления многокомпонентных материалов и были начаты обширные исследования процессов, ответственных за формирование измененного слоя. Было установлено, что распределения концентраций компонентов сплавов на основе Ni по глубине, образующиеся под действием низкоэнергетической ионной бомбардировки при повышенных температурах, немонотонны [19–21]. Так, с помощью электронной спектроскопии было обнаружено, что самый верхний поверхностный слой сплава CuNi обогащается Cu при облучении ионами Ar^+ с энергией 5 keV [19]. Поскольку атомы Cu распылялись преимущественно, гиббсовская сегрегация восполняла потери Cu в самом верхнем слое, приводя к обеднению второго и более глубоких подповерхностных слоев. Таким образом, было наглядно продемонстрировано, что гиббсовская сегрегация вместе с эффектом преимущественного распыления ответственна за формирование состава измененного слоя.

Вместе с тем в экспериментах по распылению сплавов AgAu и CuPt в режиме линейных каскадов при комнатной температуре мишени, когда гиббсовская сегрегация практически не происходит, было обнаружено, что угловые распределения распыляемых компонентов нестехиометричны по углам эмиссии [22,23]. Например, в случае распыления сплава CuPt ионами Ar^+ с энергиями 20 и 80 keV платина преимущественно распылялась вдоль нормали к поверхности образца, а медь — при больших

углах эмиссии. Попытка объяснить эти экспериментальные данные была предпринята в [24]. В этой работе в рамках линейной каскадной теории было показано, что если в верхних слоях мишени существует градиент концентрации компонентов, то угловое распределение компонента, который обеднен в самом верхнем слое, будет вытянуто вдоль нормали к поверхности, в то время как угловое распределение другого компонента, обогащенного в самом верхнем слое, будет более широким. И хотя теория предсказывала незначительный эффект преимущественного распыления вдоль нормали к поверхности, в работе [23] на основании этого теоретического рассмотрения была предложена гипотеза о влиянии радиационно-индуцированной гиббсовской сегрегации (РИГС) на состав поверхности. Было высказано предположение, что за счет генерации линейного каскада ионным облучением в области столкновений обеспечивается достаточная подвижность атомов для реализации гиббсовской сегрегации при низких температурах мишени. При этом считалось, что измененный слой обеднен Cu, но при этом самый верхний слой мишени обогащен Cu.

Наряду с этим широко обсуждалась роль радиационно-стимулированной гиббсовской сегрегации в формировании измененного слоя [25–28]. Было убедительно показано, что РИГС совместно с распылением приводит к формированию немонотонного распределения концентраций компонентов с глубиной. Продемонстрировано, что радиационно-стимулированная диффузия, перемешивание (mixing) и вбивание оказывают влияние на формирование глубинных слоев измененного слоя [29–31]. Отметим в этой связи, что в рамках линейной каскадной теории Зигмунд [32] получил соотношение между парциальными коэффициентами распыления Y_i и Y_j компонентов мишени, состоящей из элементов i и j :

$$\frac{Y_i}{Y_j} = \frac{c_i}{c_j} \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{2m} \left(\frac{U_j}{U_i} \right)^{1-2m}, \quad (1)$$

где c_i , M_i и U_i — концентрация, масса и поверхностная энергия связи атома i соответственно. Для сплава NiPd дает $Y_{Pd}/Y_{Ni} = 0.87$, что означает преимущественное распыление Ni и обогащение поверхности Pd. Такое несоответствие теории с экспериментальными данными, в частности с нашими данными по сплавам Ni_xPd_y , очевидно, связано с тем, что выражение (1) учитывает только кинематику каскадов атомных столкновений и не принимает во внимание РИГС.

Можно привести еще целый ряд примеров, свидетельствующих о том, что до сих пор нет полного понимания деталей процесса преимущественного распыления под действием бомбардировки атомными ионами. Но тем не менее к настоящему времени сложился общепринятый сценарий преимущественного распыления, который состоит в следующем. В начальный момент облучения, например, двухкомпонентной мишени, находящейся при комнатной температуре и состоящей из элементов a

и b , компонент a будет распыляться преимущественно, если $Y_a > Y_b$, где Y_a и Y_b — парциальные коэффициенты распыления соответствующих компонентов. Это приведет к тому, что концентрация компонента a в верхнем поверхностном слое будет убывать с увеличением времени (или дозы) облучения. Как правило, преимущественно распыляемым компонентом является элемент с меньшей поверхностной энергией связи. Вместе с тем вследствие развития в приповерхностном слое каскада атомных столкновений возрастет подвижность атомов мишени. Это создает условия для реализации гиббсовской сегрегации — так называемой перескоковой сегрегации, которая будет стремиться скомпенсировать потерю компонента a в верхнем слое, возникающую за счет распыления. Образовавшееся во втором слое обеднение компонентом a будет компенсироваться диффузией из более глубоких слоев. Отметим, что в зоне действия каскада столкновений коэффициент диффузии может возрастать на несколько порядков [33,34]. Помимо радиационно-индуцированной диффузии, на профиль распределения концентраций по глубине могут оказывать влияние такие процессы, как преимущественное вбивание и перемешивание. В результате совместного действия этих процессов при определенной дозе облучения устанавливается равновесие — стационарный режим, при котором измененный слой сохраняется с дозой облучения.

В отличие от взаимодействия атомного иона с веществом при приближении к поверхности большое число атомов, составляющих кластер, одновременно взаимодействует как минимум с таким же числом атомов мишени. В начальной стадии этого взаимодействия атомам твердого тела передается импульс, направленный вглубь мишени. Вследствие этого в поверхностном слое возникает область повышенного давления. Оценки показывают, что кластер, состоящий из 1000 атомов и ускоренный до энергии 10 keV, создает давление порядка 10 Мбар. Очевидно, что величина импульса, передаваемого атомам решетки, а следовательно, и величина давления определяются соотношением масс атомов кластера и мишени. Под действием этого давления кристаллическая решетка мишени сжимается и образуется кратер, фронт которого движется как вглубь мишени, так и в латеральных направлениях. Согласно закону Гука, возникает восстанавливающая сила, пропорциональная упругости кристалла и направленная по нормали к фронту движения стенок кратера. После развала кластера возникает релаксация кристалла. Процессы сжатия и релаксации кристалла четко прослеживаются в наших компьютерных расчетах-симуляциях взаимодействия кластерных ионов с мишенью (см. рис. 3 в [35]). Моделирование показало, что вдоль поверхности кратера, образовавшегося при столкновении кластерного иона с мишенью, нет резкой границы между твердым телом и вакуумом: существует некоторый слой, образованный „возбужденными“ атомами, находящимися в движении

(см., например, [36]). Анализ результатов компьютерного моделирования показывает, что энергия атомов в этом слое на несколько порядков превышает энергию теплового движения атомов в кристалле, а толщина слоя составляет 2–3 межатомных расстояния.

Компьютерное моделирование взаимодействия ионов Ar_{500}^+ бомбардирующих молибденовую мишень, показало, что распыление фиксируется через 0.4 ps после пересечения кластерными атомами границы поверхности мишени. Отметим, что именно за это время нижняя граница кратера достигает своего максимума. Наши компьютерные расчеты показывают, что эмиссия распыленных частиц продолжается в течение 2–4 ps, при этом энергия распыленных частиц убывает со временем.

Отметим существенное различие в процессе распыления атомными и кластерными ионами. При бомбардировке атомными ионами распыляемая поверхность неподвижна. А в случае облучения кластерными ионами эмиссия распыленных частиц происходит из движущейся поверхности.

Таким образом, очевидно, что модель распыления, основанная на рассмотрении линейных каскадов, не применима для описания взаимодействия кластерных ионов с веществом. Отметим, что и в случае распыления многокомпонентных материалов эта теория не описывает адекватно процесс преимущественного распыления без привлечения РИГС. В опубликованной литературе можно найти ряд попыток теоретического описания взаимодействия кластерных ионов с веществом.

Например, как уже упоминалось во Введении, были обнаружены значительные изменения состава поверхности полупроводникового соединения $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ под действием облучения кластерными ионами Ar_{1500}^+ с энергией 10 keV [14]. Концентрация селена уменьшилась приблизительно на 12%. Авторы работы, принимая во внимание тот факт, что температура кипения селена (958 K) существенно ниже, чем температуры кипения меди, индия и галлия (3200, 2345 и 2477 K соответственно), объяснили преимущественное распыление селена с поверхности эффектом локального разогрева под действием кластерной бомбардировки. Такая модель термического испарения подразумевает, что угловое распределение распыленных частиц должно соответствовать закону Кнудсена. Однако экспериментальные исследования угловых распределений частиц, распыленных из сплавов NiPd и NiMoRe, показали, что эти распределения далеки от косинусных [37]. Кроме того, температуры кипения компонентов сплава NiPd практически совпадают: 2940 K для Ni и 2900 K для Pd. Таким образом, температурные эффекты вряд ли могут объяснить столь значительное изменение состава поверхности при облучении кластерными ионами.

В работе [38] предложена модель распыления за счет ударной волны, возникающей при столкновении кластера с твердотельной мишенью. В модели распыление рассматривается как результат ускорения атома ударной волной. Применительно к распылению сплава

NiPd это означает, что, поскольку в ударной волне атомы движутся с одинаковой скоростью, более тяжелые атомы (Pd) получают более высокую энергию и легче преодолевают поверхностный потенциальный барьер и распыляются преимущественно. Однако этот механизм не работает в случае распыления сплава NiMoRe.

Таким образом, можно констатировать, что к настоящему времени пока отсутствует адекватное теоретическое описание процесса взаимодействия кластерных ионов с веществом и, в частности, эффекта преимущественного распыления. Поэтому сейчас наиболее полезная информация добывается из компьютерного молекулярно-динамического моделирования процесса.

Итак, несмотря на сильные различия механизмов распыления атомными и кластерными ионами, оба процесса имеют общие черты. Очевидно, что, так же как и при облучении атомными ионами, парциальные коэффициенты распыления компонентов, обусловленные атомными столкновениями в приповерхностном слое при кластерной бомбардировке, различаются. Наиболее вероятно и то, что в обоих случаях в процессе формирования измененного слоя присутствует радиационно-индуцированная гиббсовская сегрегация. Поэтому в настоящей работе предпринята попытка объяснить экспериментальные данные по взаимодействию кластерных ионов со сплавами с использованием подхода, успешно использовавшегося в случае бомбардировки многокомпонентных мишеней атомными ионами.

Прежде всего, рассмотрим зависимость поверхностной концентрации палладия в облученных сплавах Ni_xPd_y от его концентрации в исходном образце (рис. 1, b). Попытаемся понять, что изменяется при переходе от сплава Ni_5Pd к сплаву Ni_3Pd .

К сожалению, в настоящее время не существует данных о коэффициентах распыления каждого из компонентов сплава и самого сплава при облучении кластерными ионами. В работе [39] проведено сравнение коэффициентов распыления Y различных одноэлементных мишеней кластерными ионами аргона и атомарными ионами Ar^+ с одинаковыми энергиями. Было показано, что в случае облучения кластерными ионами зависимость Y от атомного номера мишени Z_2 имеет осциллирующий характер, который повторяет аналогичную зависимость для облучения атомарными ионами. Осциллирующее поведение зависимости $Y(Z_2)$ отражает тот факт, что материалы с меньшим значением энергии связи на поверхности U_0 демонстрируют более высокий коэффициент распыления [32,40]. Значения коэффициента распыления атомарными ионами аргона с энергией 3 keV и поверхностные энергии связи для компонентов использованных сплавов в чистом виде приведены в табл. 2. Конечно, энергия связи никеля в сплаве отличается от его энергии связи в чистом металле. Известно несколько моделей, позволяющих рассчитать энергии связи атомов на поверхности сплава из тех или иных соображений (см., например, обсуждение в [41,42]). Однако в целом можно считать, что энергии связи компонентов сплава

Таблица 2. Характеристики компонентов мишеней, использованных в эксперименте

Мишень	Энергия связи атома на поверхности U_0 , eV	Коэффициент распыления Y , at/ion
Pd	3.9	3.0
Ni	4.4	2.7
Mo	6.8	1.7
Re	8.1	—

Примечание. Коэффициенты распыления взяты из [43]. Достоверные данные о распылении рения нам не известны.

соотносятся так же как и энергии связи чистых веществ, т.е. компонент, имеющий большую энергию связи в чистом виде, будет иметь большую энергию связи также и в составе сплава. В настоящей работе мы не стремимся дать полное количественное описание обнаруженных эффектов, поэтому такого качественного понимания закономерностей энергий связи будет достаточно для дальнейших рассуждений. Кроме того, основываясь на результатах работы [39], будем считать, что соотношения коэффициентов распыления компонентов сплава кластерными ионами аналогичны таким соотношениям для атомарных ионов.

При переходе от Ni_5Pd к Ni_3Pd концентрация палладия в образце возрастает. Поскольку коэффициент распыления палладия Y_{Pd} превышает Y_{Ni} , распыление приводит к уменьшению концентрации палладия в поверхностном слое в большей степени, чем для сплава Ni_5Pd . Радиационно-индуцированная гиббсовская сегрегация стремится компенсировать обеднение поверхностного слоя палладием, обедняя палладием уже подповерхностный слой. В результате поверхность сплава Ni_3Pd обеднена палладием сильнее, чем поверхность Ni_5Pd . Аналогичная ситуация имеет место при переходе от распыления сплава Ni_3Pd к распылению $NiPd$.

Однако ситуация меняется при облучении сплавов, в которых концентрация Pd изначально превышает концентрацию Ni. Преобладание Pd в этих сплавах ведет к усилению его сегрегации. Изменяется соотношение преимущественной эмиссии Pd из поверхностного слоя и интенсивности его радиационно-индуцированной сегрегации, что отражается в изменении наклона зависимости концентрации палладия в облученной области от его концентрации в объеме образца (рис. 1, b).

Как уже отмечалось, формирование каскадов атомных столкновений, инициированных атомными и кластерными ионами, коренным образом отличается. Это обстоятельство, вероятно, определяет тот факт, что эффект преимущественного распыления более выражен в случае кластерных ионов. В то же время важную роль в формировании состава поверхности играет отношение коэффициентов распыления компонентов сплава. Действительно, отношение $Y_{Pd}/Y_{Ni} = 1.16$, в то время

как $Y_{Ni}/Y_{Mo} = 1.6$ (табл. 2). Наибольшее обогащение никелем было обнаружено на сплаве $NiPd$, причем концентрация никеля на поверхности превышала его объемную концентрацию на 32%. При этом концентрация менее распыляемых компонентов сплава $NiMoRe$ (молибдена и рения) после облучения кластерными ионами увеличилась почти в три раза.

Для более детального анализа обсуждаемых в работе проблем прежде всего необходимы данные о распределении компонентов по глубине в пределах измененного слоя. Эксперименты по исследованию слоя, модифицированного облучением кластерными ионами, будут составлять наши дальнейшие исследования.

Заключение

Экспериментальные исследования показали, что в результате облучения кластерными ионами на поверхности сплавов на основе никеля формируется слой с составом, сильно отличающимся от объемного состава. Установлено, что преимущественное распыление кластерными ионами приводит к более значительным изменениям состава поверхности сплавов по сравнению с облучением атомными ионами. Было обнаружено, что поверхность сплава обогащается компонентом с более высокой энергией связи. Предложена модель формирования измененного слоя при облучении сплавов кластерными ионами, предполагающая, что состав поверхности формируется преимущественно под действием двух противоборствующих процессов: столкновительного механизма — распыления в результате атомных столкновений в поверхностном слое мишени — и радиационно-индуцированной гиббсовской сегрегации. Показано действие этих механизмов на вид зависимости поверхностной концентрации палладия в сплаве, облученном кластерными ионами, от его объемной концентрации. С другой стороны, показано, что соотношение коэффициентов распыления для чистых компонентов, составляющих сплав, определяет величину эффекта преимущественного распыления.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, проект № 21-19-00310, <https://rscf.ru/project/21-19-00310/>

При выполнении работы было использовано оборудование Центра коллективного пользования МИСиС „Материаловедение и металлургия“ (проект № 075-15-2021-696).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] I. Yamada. Appl. Surf. Sci., **310**, 77 (2014). DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.03.147
- [2] А.Е. Иешкин, А.Б. Толстогузов, Н.Г. Коробейщиков, В.О. Пеленович, В.С. Черныш. УФН, **192**(8), 722 (2022). DOI: 10.3367/UFNr.2021.06.038994 [А.Е. Ieshkin, A.B. Tolstoguzov, N.G. Korobeishchikov, V.O. Pelenovich, V.S. Chernysh. Phys. Usp., **65** (7) (2022). DOI: 10.3367/UFNe.2021.06.038994]
- [3] A. Ieshkin, D. Kireev, V. Chernysh, A. Molchanov, A. Serebryakov, M. Chirkin. Surf. Topogr. Metrol. Prop., **7**, 025016 (2019). DOI: 10.1088/2051-672X/ab1f49
- [4] Н.Г. Коробейщиков, И.В. Николаев, М.А. Робенко. Письма в ЖТФ, **45**(6), 30 (2019). DOI: 10.21883/PJTF.2019.06.47496.17646 [N.G. Korobeishchikov, I.V. Nikolaev, M.A. Roenko. Tech. Phys. Lett., **45**(3), 274 (2019). DOI: 10.1134/S1063785019030295]
- [5] V. Pelenovich, X.M. Zeng, J.B. Luo, R. Rakhimov, W.B. Zuo, X.Y. Zhang, C.X. Tian, C.W. Zou, D.J. Fu, B. Yang. Acta Phys. Sin., **70**(5), 053601 (2021). DOI: 10.7498/aps.70.20201454
- [6] S.J. Lee, A. Hong, J. Cho, C.M. Choi, J.Y. Baek, J.Y. Eo, B.J. Cha, W.J. Byeon, J.Y. We, S. Hyun, M. Jeon, C. Jeon, D.J. Ku, M.C. Choi. Appl. Surf. Sci., **572**, 151467 (2022). DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.151467
- [7] A. Delcorte, V. Delmez, C. Dupont-Gillain, C. Lauzin, H. Jefford, M. Chundak, C. Poleunis, K. Moshkunov. Phys. Chem. Chem. Phys., **22**, 17427 (2020). DOI: 10.1039/d0cp02398a
- [8] E.A. Skryleva, B.R. Senatulin, D.A. Kiselev, T.S. Ilina, D.A. Podgorny, Yu.N. Parkhomenko. Surf. Interfaces, **26**, 101428 (2021). DOI: 10.1016/j.surf.2021.101428
- [9] O. Romanyuk, I. Gordeev, A. Paszuk, O. Supplie, J.P. Stoeckmann, J. Houdkova, E. Ukraintsev, I. Bartoš, P. Jiříček, T. Hannappel. Appl. Surf. Sci., **514**, 145903 (2020). DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.145903
- [10] V.N. Popok, J. Samela, K. Nordlund, V.P. Popov. Phys. Rev. B, **85**, 033405 (2012). DOI: 10.1103/PhysRevB.85.033405
- [11] D. Maciazek, M. Kanski, Z. Postawa. Anal. Chem., **92**, 7349 (2020). DOI: 10.1021/acs.analchem.0c01219
- [12] R. Simpson, R.G. White, J.F. Watts, M.A. Baker. Appl. Surf. Sci., **405**, 79 (2017). DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.02.006
- [13] P. Mack. <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/MSD/Scientific-Resources/Monatomic-Cluster-Argon-Ion-XPS-Presentation.pdf>.
- [14] D.F. Yancey, C. Reinhardt. J. Electron. Spectros. Relat. Phenomena, **231**, 104 (2019). DOI: 10.1016/j.elspec.2018.01.005 0368-2048
- [15] A.J. Barlow, N. Sano, B.J. Murdoch, J.F. Portoles, P.J. Pigram, P.J. Cumpson. Appl. Surf. Sci., **459**, 678 (2018). DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.07.195
- [16] A.E. Ieshkin, D.S. Kireev, A.A. Tatarintsev, V.S. Chernysh, B.R. Senatulin, E.A. Skryleva. Surf. Sci., **700**, 121637 (2020). DOI: 10.1016/j.susc.2020.121637
- [17] V.S. Chernysh, H.H. Brongersma, P. Brüner, T. Grehl. Nucl. Instrum. Meth. B, **460**, 180 (2019). DOI: 10.1016/j.nimb.2019.02.008
- [18] E. Gillam. J. Phys. Chem. Solids, **11**, 55 (1959).
- [19] L.E. Rehn, S. Danyluk, H. Wiedersich. Phys. Rev. Lett., **43**, 1437 (1979). DOI: 10.1103/PhysRevLett.43.1437
- [20] N.Q. Lam, G.K. Leaf, H. Wiedersich. J. Nucl. Mater., **88**, 289 (1980). DOI: 10.1016/0022-3115(80)90285-8
- [21] N.Q. Lam, H. Wiedersich. J. Nucl. Mater., **103**, 433 (1981). DOI: 10.1016/0022-3115(82)90637-7
- [22] H.H. Andersen, J. Chevalier, V. Chernysh. Nucl. Instrum. Meth., **191**, 241 (1981). DOI: 10.1016/0029-554X(81)91010-7
- [23] H.H. Andersen, V. Chernysh, B. Stenum, T. Sorensen, H.J. Whitlow. Surf. Sci., **123**, 39 (1982). DOI: 10.1016/0039-6028(82)90127-3
- [24] P. Sigmund, A. Oliva, G. Falcone. Nucl. Instrum. Meth., **194**, 541 (1982). DOI: 10.1016/0029-554X(82)90578-X
- [25] R. Kelly. Surf. Interf. Anal., **7**, 1 (1985). DOI: 10.1002/sia.740070102
- [26] H.H. Andersen, B. Stenum, T. Sorensen, H.J. Whitlow. Nucl. Instrum. Meth., **209–210**, 487 (1983). DOI: 10.1016/0167-5087(83)90843-8
- [27] R. Kelly, A. Oliva. Nucl. Instrum. Meth. B, **13**, 283 (1986). DOI: 10.1016/0168-583X(86)90515-X
- [28] D.M. Gruen, A.R. Krauss, S. Susman, M. Venugopalan, M. Ron. J. Vac. Sci. Tech. A, **1**, 924 (1983). DOI: 10.1116/1.572152
- [29] P. Sigmund. Nucl. Instrum. Meth. B, **27**, 1 (1987). DOI: 10.1016/0168-583X(87)90004-8
- [30] R. Kelly. In: *Proc. Symposium on Sputtering*, ed. by P. Varga, G. Betz, F.P. Viehbjck, (Vienna, 1980)
- [31] N.Q. Lam, H. Wiedersich. Rad. Eff. Lett., **67**, 107 (1982). DOI: 10.1080/01422448208226866
- [32] R. Behrisch (Ed.) *Sputtering by Particle Bombardment I. Topics in Applied Physics* (Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg–NY, 1981), v. 47. DOI: 10.1007/3-540-10521-2
- [33] M. Shikata, R. Shimizu. Surf. Sci., **97**, L363 (1980). DOI: 10.1016/0039-6028(80)90664-0
- [34] H.V. Pickering. J. Vac. Sci. Tech., **13**, 618 (1976). DOI: 10.1116/1.569045
- [35] V.S. Chernysh, A.E. Ieshkin, D.S. Kireev, A.V. Nazarov, A.D. Zavilgelsky. Surf. Coat. Tech., **388**, 125608 (2020). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.125608
- [36] N. Toyoda, H. Kitani, N. Hagiwara, T. Aoki, J. Matsuo, I. Yamada. Mater. Chem. Phys., **54**, 262 (1998). DOI: 10.1016/S0254-0584(98)00101-1
- [37] A.E. Ieshkin, Yu.A. Ermakov, V.S. Chernys. Nucl. Instrum. Meth. B, **354**, 226 (2015). DOI: 10.1016/j.nimb.2014.11.065
- [38] M. Benguerba. Nucl. Instrum. Meth. B, **420**, 27 (2018). DOI: 10.1016/j.nimb.2018.01.030.
- [39] J. Matsuo, N. Toyoda, M. Akizuki, I. Yamada. Nucl. Instrum. Meth. B, **121**, 459 (1997). DOI: 10.1016/S0168-583X(96)00541-1
- [40] P. Sigmund. Nucl. Instrum. Meth. B, **406**, 391 (2017). DOI: 10.1016/j.nimb.2016.12.004
- [41] J.B. Malherbe, W.O. Barnard. Surf. Sci., **255**, 309 (1991). DOI: 10.1016/0039-6028(91)90688-O
- [42] M.P. Seah, T.S. Nunnay. J. Phys. D, **43**, 253001 (2010). DOI: 10.1088/0022-3727/43/25/253001
- [43] Y. Yamamura, H. Tawara. At. Data Nucl. Data Tables, **62**, 149 (1996). DOI: 10.1006/adnd.1996.0005