

13.3

Преимущественное распыление сплава NiTi атомарными и кластерными ионами

© А.Е. Иешкин¹, В.С. Черныш¹, Д.С. Киреев¹, Б.Р. Сенатулин², Е.А. Скрылева²

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

²Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“, Москва, Россия

E-mail: ieshkin@physics.msu.ru

Поступило в Редакцию 1 декабря 2022 г.

В окончательной редакции 11 января 2023 г.

Принято к публикации 17 апреля 2023 г.

С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проведены исследования эволюции состава поверхности сплава NiTi под действием бомбардировки атомарными и кластерными ионами аргона. Как для атомарных, так и для кластерных ионов обнаружено сильное обогащение приповерхностного слоя никелем, не согласующееся с современными представлениями о преимущественном распылении. Обсуждаются возможные причины такого результата.

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

DOI: 10.21883/PJTF.2023.11.55536.19447

Процессы, происходящие при взаимодействии ускоренных ионных потоков с поверхностью твердого тела, широко исследуются в современной физике. Такой интерес обусловлен огромной ролью, которую пучки ионов играют в фундаментальных исследованиях и прикладных технологических процессах. Подчеркнем, что практически всегда речь идет о многокомпонентных мишенях, поскольку либо мишень изначально не является простым веществом, либо примесь вносится под действием самого ионного потока в результате имплантации ионов. Однако, несмотря на довольно долгую историю исследований [1,2], мы все еще далеки от полного понимания всей совокупности процессов, происходящих при таком взаимодействии.

Наиболее ярко проявляющимся из таких процессов является преимущественное распыление одного из компонентов материала. Одна из причин, приводящих к преимущественному распылению, заключается в различии парциальных коэффициентов распыления компонентов мишени сложного состава: в процессе бомбардировки поверхность будет обедняться компонентом, имеющим больший коэффициент распыления. Однако состав поверхности мишени может изменяться не только за счет столкновительных процессов под действием облучения. Создаваемый градиент концентраций в свою очередь индуцирует диффузионные потоки, в том числе в результате радиационно-стимулированной диффузии. Кроме того, в результате сегрегации, вызванной ионным облучением, возможно обогащение верхнего атомарного слоя (относительно второго слоя) сегрегирующим компонентом.

Относительно новым типом ионов, привлекающим внимание в современных исследованиях, являются газовые кластерные ионы [3]. Средняя кинетическая энергия,

приходящаяся на каждый из атомов такого кластера, обычно составляет всего лишь несколько электронвольт. В отличие от традиционного атомарного иона ускоренный кластерный ион не проникает глубоко в вещество, т.е. вся его энергия выделяется локально в верхних атомарных слоях мишени. В результате в области взаимодействия возникают экстремальные условия, что может приводить к новым физическим явлениям. И в этом аспекте совершенно неочевидно, что процессы, происходящие при взаимодействии кластерных ионов с поверхностью мишеней сложного состава, аналогичны тем, что происходят при взаимодействии атомных ионов с веществом. С практической точки зрения особенности взаимодействия газовых кластерных ионов с веществом используются для модификации рельефа поверхности, анализа материалов, формирования покрытий [3].

Ранее [4,5] мы сообщали об исследовании состава и нанорельефа поверхности, формирующихся при облучении атомарными и газовыми кластерными ионами сплавов Ni_xPd_y, NiMoRe. Было установлено, что в отличие от случая бомбардировки атомными ионами состав поверхности исследованных сплавов после облучения кластерными ионами сильно отличается от объемного состава. При этом изменение состава поверхности можно было предсказать, анализируя данные о поверхностной энергии связи и коэффициентах распыления чистых элементов сплавов. В данном исследовании была изучена динамика формирования состава поверхности сплава NiTi (нитинол) под действием атомарных и кластерных ионов. Предполагалось, что за счет иных по сравнению с уже изученными сплавами соотношений параметров, определяющих процессы вблизи поверхности, это позволит сделать более общие выводы о механизмах преимущественного распыления мишеней

сложного состава, облучаемых атомарными и кластерными ионами. Отметим, что помимо фундаментального интереса закономерности модификации нитинола активно исследуются в последние десятилетия [6,7] в связи с тем, что этот материал обладает памятью формы и широко используется для нужд биомедицины.

В качестве образцов использовались прямоугольные пластины нитинола размером $10 \times 8 \times 2.5$ mm с составом, близким к эквиатомному: Ni — 49 at.%, Ti — 51 at.%. Поверхность образцов полировалась механически порошками карбида кремния, после чего промывалась в органических растворителях. Топография поверхности образцов до и после облучения контролировалась методом растровой электронной микроскопии (РЭМ).

Эксперименты по облучению образцов потока ионов осуществлялись на установке РНИ 5000 VersaProbeII (ULVAC-РНИ, Япония), оборудованной источниками атомарных и кластерных ионов аргона. Атомарные ионы генерировались при ионизации электронным ударом напускаемого атомарного аргона. Принцип работы источника кластерных ионов основан на формировании нейтральных кластеров аргона при конденсации этого газа в результате адиабатического расширения через сверхзвуковое сопло с последующей их ионизацией электронным ударом [3].

Атомарные ионы Ar^+ имели энергию 3 keV, ось пучка была направлена под углом 55° от нормали к поверхности (стандартная геометрия установки). По оценке с помощью программы TRIM средняя глубина проникновения ионов в таких условиях составляет 2.2 nm. Ток ионов на образец составлял $3.25 \mu A$, пучок сканировался по области размером 2×2 mm. Кластерные ионы Ar_n^+ со средним размером $n = 2500$ атомов имели энергию 20 keV и падали по нормали к поверхности, поскольку наклонное падение кластерных ионов в стандартной геометрии установки приводит к очень быстрому развитию выраженного рельефа поверхности. Ток кластерных ионов на образец составлял 85 nA. Пучок сканировался по области размером 1.5×1.5 mm.

Состав поверхности определялся *in situ* с помощью методики рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Использовалось монохроматизированное излучение AlK_α (1486.6 eV), диаметр области анализа, расположенной в центре облучаемой области, равнялся 200 μm . Отношение атомных концентраций Ni/Ti определялось с использованием теоретических значений полного сечения ионизации σ уровней Ni $2p_{3/2}$ и Ti $2p$ (14.6 и 7.9 в единицах сечения C $1s$) [8], параметра асимметрии угловой зависимости фотопоглощения $\beta = 1.44$ и 1.36 для Ni $2p_{3/2}$ и Ti $2p$ соответственно [9], а также средней длины свободного пробега фотоэлектронов λ (сопоставимой с толщиной анализируемого слоя), эмитированных с уровней Ni $2p_{3/2}$ и Ti $2p$, которая составляет соответственно 1.27 и 1.81 nm при плотности 6.6 g/cm^3 [10]. В эксперименте чередовались циклы ионной бомбардировки и циклы анализа, что позволило наблюдать эволюцию состава поверхности в

Таблица 1. Концентрации основных компонентов на поверхности до и после бомбардировки ионами (указаны линии, по которым определялся состав)

Условия эксперимента	Концентрация, at.% (± 0.7)			
	C $1s$	O $1s$	Ti $2p$	Ni $2p_{3/2}$
Исходная поверхность	21.0	49.0	21.9	7.6
Ar^+ , 300 eV, $3 \cdot 10^{16}$ ion/cm ²	11.4	30.2	20.5	26.6
Ar^+ , 3 keV, $50 \cdot 10^{16}$ ion/cm ²	—	—	38.0	62.0
Ar_{2500}^+ , 20 keV, $15 \cdot 10^{16}$ ion/cm ²	—	—	35.0	65.0

процессе облучения. Давление в камере находилось в диапазоне 10^{-8} Pa в течение накопления спектров РФЭС и 10^{-5} Pa во время облучения кластерными ионами.

Концентрации основных компонентов поверхности сплава приведены в табл. 1. Перед экспериментами проводилась очистка поверхности низкоэнергетическими (300 eV) ионами аргона с флюенсом $3 \cdot 10^{16}$ ion/cm². Далее в процессе эксперимента углерод и кислород, оставшиеся после очистки, удалялись за первые циклы травления.

Обзорный спектр РФЭС после облучения атомарными ионами, а также линии никеля и титана, полученные в режиме высокого разрешения, приведены на рис. 1.

Изменение состава поверхности в процессе облучения атомарными ионами (3 keV) и кластерными ионами (20 keV) показано на рис. 2, *a*. На рис. 2, *b* приведена эволюция соотношения концентраций никеля и титана с увеличением флюенса ионного облучения. При облучении атомарными ионами равновесная концентрация (Ti — 36 at.%, Ni — 64 at.%) достигается приблизительно при флюенсе $3 \cdot 10^{16}$ ion/cm². Такой флюенс соответствует распылению слоя толщиной приблизительно 20 nm, т.е. около десяти средних глубин проникновения бомбардирующих ионов. При облучении кластерными ионами поверхность несколько сильнее обогащается никелем (Ti — 34 at.%, Ni — 66 at.%).

Спектры РФЭС высокого разрешения, полученные после облучения атомарными ионами и кластерными ионами, соответствовали металлическому никелю и титану. Топография поверхности до и после облучения контролировалась с помощью РЭМ, причем существенных изменений, вызванных ионной бомбардировкой, выявлено не было.

Переходя к анализу результатов, подчеркнем, что в настоящее время не существует модели, позволяющей однозначно предсказать, каким компонентом и в какой степени обогащается поверхность в результате облучения как атомарными, так и кластерными ионами. Считается, что в металлических сплавах наблюдаемое поверхностное обогащение в основном согласуется с коэффициентами распыления чистых материалов, т.е. при ионной бомбардировке материал обогащается компонентом с более низким коэффициентом распыления

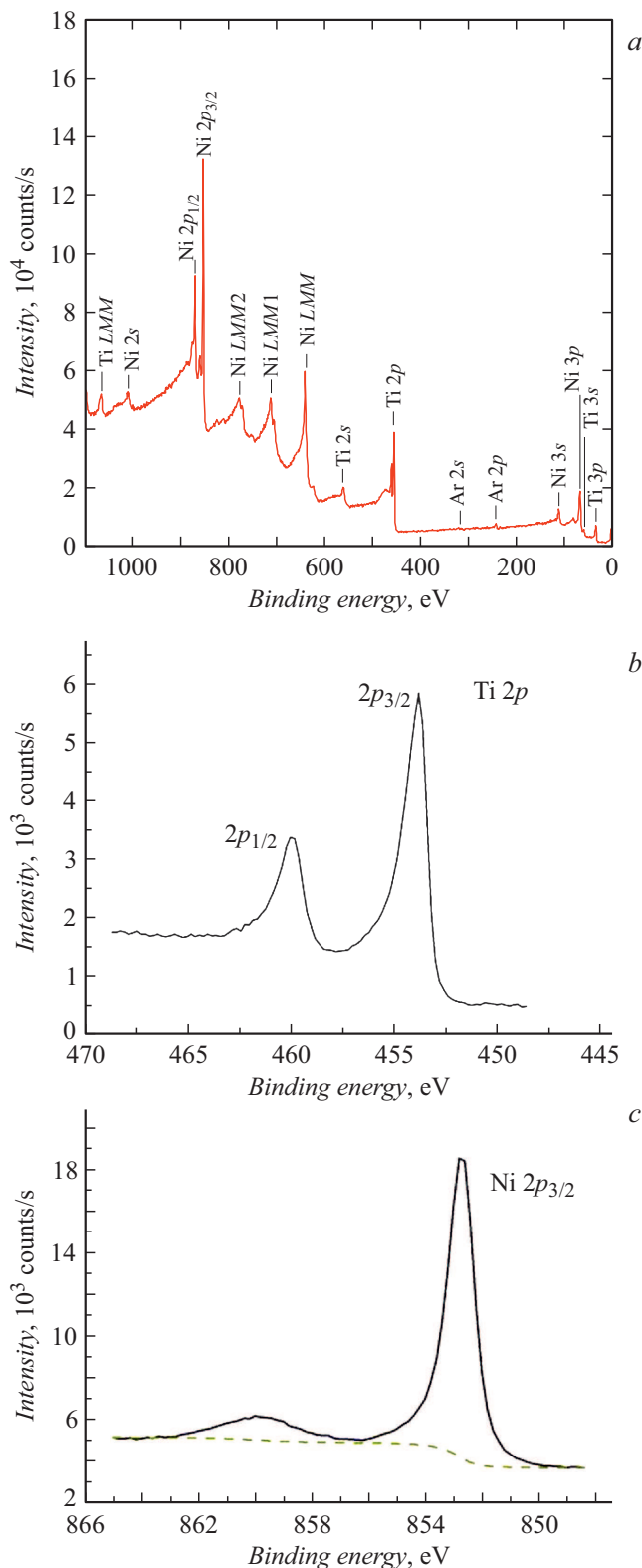


Рис. 1. Спектры РФЭС, полученные после распыления NiTi атомарными ионами Ar^+ . *a* — обзорный спектр; *b* — спектр высокого разрешения Ti 2p (положение пиков 453.8 и 460.0 eV); *c* — спектр высокого разрешения Ni 2p_{3/2} (852.7 eV), пик вблизи 860 eV — пик плазмона, характерный для металлического никеля. Штриховой линией на части *c* показан фон.

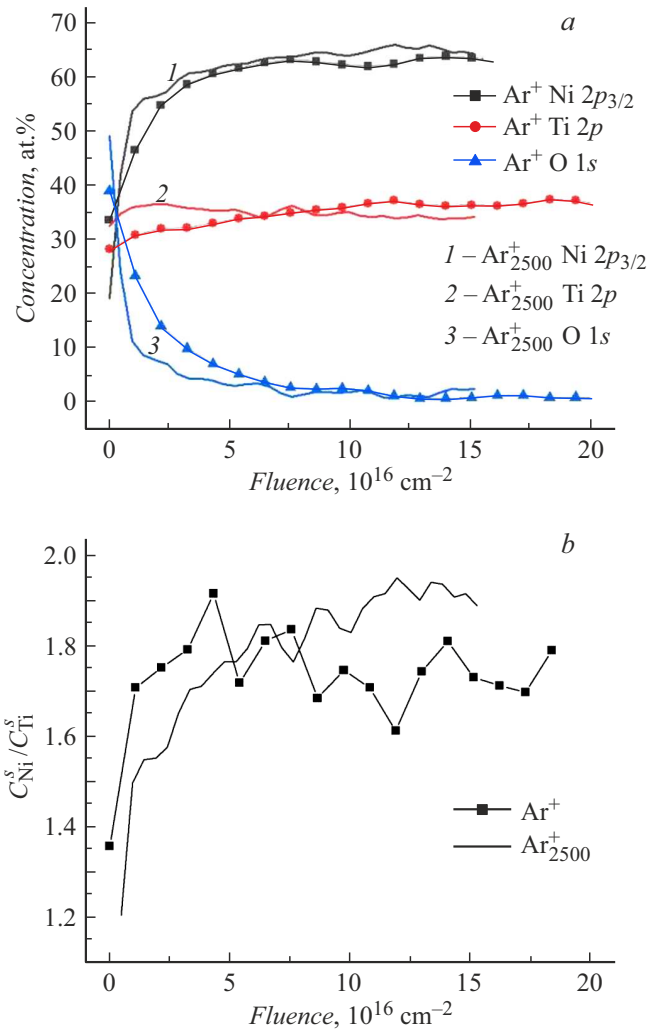


Рис. 2. *a* — эволюция концентрации основных компонентов поверхности; *b* — отношение поверхностных концентраций никеля и титана в зависимости от флюенса.

однокомпонентной мишени. Кроме того, в некоторых соединениях, особенно в тех, в которых сильно различаются атомные массы компонентов, наблюдается обогащение компонентом, атомная масса которого выше [2]. При теоретическом рассмотрении распыления эквивалентного бинарного сплава в режиме линейных каскадов Зигмундом была получена формула, описывающая соотношение коэффициентов распыления [11]:

$$\frac{Y_A^c}{Y_B^c} = \left(\frac{M_B}{M_A}\right)^{2m} \left(\frac{U_B}{U_A}\right)^{1-2m}, \quad (1)$$

где M_i , U_i — масса и поверхностная энергия связи i -го компонента сплава, $0 < m < 0.2$. Выражение получено в пределе малых флюенсов.

Соотношение коэффициентов распыления чистых веществ Ni и Ti позволяет предположить обогащение поверхности нитинола титаном, в то время как оценка по формуле (1) дает слабое обогащение никелем

Таблица 2. Параметры химических элементов, использованных в экспериментах

Элемент	M, u	U, eV	$Y, \text{atoms/ion}$
Ni	59	4.46	2.7
Ti	48	4.89	1.2
Pd	106	3.91	3.8

(табл. 2, 3). Однако экспериментально было обнаружено сильное преимущественное распыление титана, которое не согласуется с приведенными выше соображениями. Кроме того, выполненные ранее исследования угловых распределений вещества [12,13], распыленного из этого сплава, показали сегрегацию титана к поверхности (в то время как обычно сегрегирует компонент, обладающий меньшей поверхностной энергией связи, как это наблюдалось, например, для NiPd [14,15]). Отметим, что для этого сплава экспериментально определенное с помощью РФЭС отклонение состава поверхности (глубина анализа РФЭС в данном случае составила 1–2 nm) от соотношения 1:1 не превосходило экспериментальной погрешности (табл. 3). Результаты [14] демонстрировали обогащение поверхности никелем (имеющим меньший коэффициент распыления в чистом виде и большую энергию связи). При этом оценка по формуле (1) дает обогащение палладием за счет достаточно большой разницы масс компонентов.

При использовании кластерных ионов ранее нами было показано [5], что при облучении сплавов NiPd и NiMoRe возникает значительное преимущественное распыление компонента с меньшей энергией связи независимо от соотношения масс компонентов. Однако в данном случае облучение кластерными ионами сплава NiTi привело к значительному преимущественному распылению титана, так же как и облучение атомарными ионами. Для достижения равновесной концентрации потребовались большие ионные флюенсы, чем при бомбардировке атомарными ионами, как было и в случае распыления NiPd.

Объяснением наблюдаемых эффектов может служить тот факт, что в отличие от системы Ni–Pd (являющейся твердым раствором, т.е. допускающим замещение атомов одного сорта атомами другого сорта в широких пределах) Ni–Ti является не твердым раствором, а ин-

терметаллическим соединением, обладающим набором стабильных фаз различного состава. Влияние на процессы, вызванные энергетическим воздействием на этот материал, могут оказывать термодинамические эффекты, связанные с фазовыми переходами. Согласно [16,17], образование фазы Ni₃Ti более энергетически выгодно, чем фазы NiTi. Таким образом, можно предположить образование под действием ионного облучения в области проникновения ионов более выгодной энергетически фазы с преимущественным содержанием никеля, в то время как избыток титана сегрегирует к поверхности и преимущественно распыляется. Была предпринята попытка определить фазовый состав поверхности с помощью дифракции обратнорассеянных электронов (англ. EBSD). Однако практически вся поверхность (за исключением небольших областей, демонстрировавших кубическую симметрию, соответствующую NiTi) не позволяла наблюдать дифракционную картину, что можно объяснить избытком титана на поверхности и отсутствием однофазных кристаллических областей достаточных масштабов в более глубоких слоях.

Наконец, отметим, что с точки зрения использования NiTi в биомедицинских целях образование на поверхности сплава слоев, обогащенных никелем, нежелательно, поскольку приводит к его диффузии в организм. Однако наноструктурирование поверхности (т.е. создание на ней рельефа наноразмерных масштабов) может существенно ослаблять эту диффузию [18]. Известно, что при наклонном падении кластерных ионов на облучаемой поверхности возникает выраженный волнообразный рельеф [5,19]. Исследованию влияния такого рельефа на свойства биосовместимости будут посвящены наши дальнейшие исследования.

Итак, обнаружено сильное обогащение поверхности сплава NiTi никелем в результате облучения атомарными и кластерными ионами аргона. Такое обогащение противоречит имеющимся на данный момент представлениям о процессах, происходящих при распылении многокомпонентных материалов. Для объяснения противоречий в настоящей работе предложен механизм, связанный с фазовыми переходами в облучаемой области мишени и выделением избытка титана к поверхности с последующим его распылением. Кроме того, ранее была обнаружена радиационно-стимулированная сегрегация титана, несмотря на большую поверхностную энергию связи. Таким образом, на основе сопоставления

Таблица 3. Соотношения атомных масс, поверхностных энергий связи и коэффициентов распыления компонентов сплавов в чистом виде, а также соотношения стационарных поверхностных концентраций при облучении атомарными и кластерными ионами и оценка по формуле (1)

Элементы	M_A/M_B	U_A/U_B	Y_A/Y_B	C_A^s/C_B^s		
				Эксперимент, Ar ⁺	Оценка (1)	Эксперимент, Ar ⁺ ₂₅₀₀
Ni/Pd [4]	0.56	1.14	0.71	1.02	0.8	1.9
Ni/Ti	1.23	0.91	2.2	1.6	1.1	1.9

результатов настоящей работы с нашими предыдущими данными можно сделать вывод, что при облучении мишени сложного состава преимущественно распыляется элемент, сегрегирующий на поверхность.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-19-00310 (<https://rscf.ru/project/21-19-00310/>).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] N.Q. Lam, G.K. Leaf, H. Wiedersich, J. Nucl. Mater., **88**, 289 (1980). DOI: 10.1016/0022-3115(80)90285-8
- [2] *Распыление твердых тел ионной бомбардировкой*, вып. II, под ред. Р. Бериша (Мир, М., 1986). [*Sputtering by particle bombardment II*, ed. by R. Behrish (Springer, Berlin–Heidelberg, 1983). DOI: 10.1007/3-540-12593-0].
- [3] А.Е. Иешкин, А.Б. Толстогузов, Н.Г. Коробейщиков, В.О. Пеленович, В.С. Черныш, УФН, **192** (7), 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), 677 (2022). DOI: 10.3367/UFNe.2021.06.038994].
- [4] А.Е. 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
- [5] В.С. Черныш, А.Е. Иешкин, Д.С. Киреев, Д.К. Миннебаев, Е.А. Скрылева, Б.Р. Сенатулин, ЖТФ, **92** (12), 1943 (2022). DOI: 10.21883/JTF.2022.12.53761.141-22 [V.S. Chernysh, A.E. Ieshkin, D.S. Kireev, D.K. Minnebaev, E.A. Skryleva, B.R. Senatulin, Tech. Phys., **92** (12), 1694 (2022). DOI: 10.21883/TP.2022.12.55207.141-22].
- [6] J. Zhu, Q. Zeng, T. Fu, Corros. Rev., **37**, 539 (2019). DOI: 10.1515/corrrev-2018-0104
- [7] S. Shabalovskaya, J. Anderegg, J. Van Humbeeck, Acta Biomater., **4**, 447 (2008). DOI: 10.1016/j.actbio.2008.01.013
- [8] J.H. Scofield, J. Electron Spectr. Relat. Phenom., **8**, 129 (1976). DOI: 10.1016/0368-2048(76)80015-1
- [9] R.F. Reilman, A. Msezane, S.T. Manson, J. Electron Spectr. Relat. Phenom., **8**, 389 (1976). DOI: 10.1016/0368-2048(76)80025-4
- [10] <http://www.quases.com/products/quases-imfp-tp2m>
- [11] *Распыление твердых тел ионной бомбардировкой*, вып. 1, под ред. Р. Бериша (Мир, М., 1984). [*Sputtering by particle bombardment I*, ed. by R. Behrisch (Springer, Berlin–Heidelberg, 1981). DOI: 10.1007/3-540-10521-2].
- [12] V.S. Chernysh, V.S. Tuboltsev, V.S. Kulikauskas, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B, **140**, 303 (1998). DOI: 10.1016/S0168-583X(98)00002-0
- [13] K.K. Ho, K.P. Mohanchandra, G.P. Carman, Thin Solid Films, **413**, 1 (2002). DOI: 10.1016/S0040-6090(02)00339-5
- [14] V.S. Chernysh, A.S. Patrakeev, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B, **270**, 50 (2012). DOI: 10.1016/j.nimb.2011.09.015
- [15] P. Sigmund, A. Oliva, G. Falcone, Nucl. Instrum. Meth., **194**, 541 (1982). DOI: 10.1016/0029-554X(82)90578-X
- [16] *Smithells metals reference book*, ed. by W.F. Gale, T.C. Totemeier, 8th ed. (Elsevier, 2004).
- [17] T. Mousavi, M.H. Abbasi, F. Karimzadeh, Mater. Lett., **63**, 786 (2009). DOI: 10.1016/j.matlet.2009.01.017
- [18] E.O. Nasakina, M.A. Sudarchikova, K.V. Sergienko, S.V. Konushkin, M.A. Sevost'yanov, Nanomaterials, **9**, 1569 (2019). DOI: 10.3390/nano9111569
- [19] I.V. Nikolaev, N.G. Korobeishchikov, Appl. Nano., **2**, 25 (2021). DOI: 10.3390/applnano2010003