

## Распыление сплава CuPt

В. С. Черныш,<sup>1,\*</sup> Д. К. Миннебаев,<sup>1,†</sup> Д. С. Киреев<sup>1</sup><sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
физический факультет, кафедра физической электроники  
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

(Поступила в редакцию 08.09.2022; после доработки 10.10.2022; принята к публикации 14.10.2022)

В работе сообщаются результаты экспериментального исследования распыления поликристаллического сплава CuPt, облучаемого ионами  $Ar^+$  с энергиями 20 кэВ и 80 кэВ. Коэффициент распыления сплава измеряли с помощью обратного резерфордского рассеяния ионов  $He^+$  с энергией 2 МэВ. Установлено, что коэффициент распыления сплава меньше соответствующего значения для Cu, но выше значения для Pt. Результаты обсуждаются в рамках современных представлений о преимущественном распылении многокомпонентных материалов.

PACS: 79.20.Rf, 68.35.Dv, 538.971, 539.219.1. УДК:

Ключевые слова: ионное облучение, распыление, многокомпонентные материалы.

DOI: 10.55959/MSU0579-9392.78.2320301

## ВВЕДЕНИЕ

В последние два десятилетия в арсенале средств модификации и диагностики поверхности всё больше о себе заявляют пучки газовых кластерных ионов [1–3]. Недавно нами были выполнены первые эксперименты по влиянию облучения кластерными ионами на состав поверхности сплавов [4]. В этой работе было обнаружено сильное влияние облучения кластерными ионами  $Ar_{2500}^+$  на состав поверхности сплавов  $Ni_5Pd$  и  $NiPd$ . Результаты этого исследования показали, что преимущественное распыление кластерными ионами происходит по сценарию, подобному распылению атомными ионами.

Однако несмотря на то, что преимущественное распыление сплавов исследуется достаточно давно, многие аспекты этого явления все ещё требуют дальнейшего исследования. В частности, для того чтобы понять механизмы преимущественного распыления, необходимо понять, как связан коэффициент распыления сплава с коэффициентом распыления чистых элементов. В работе [5] было обнаружено, что коэффициент распыления сплава монокристаллического  $Cu_3Au$  сильно превышает коэффициенты распыления мишеней из чистых компонентов. А в работе [6] обнаружено, что коэффициент распыления поликристаллического сплава  $AgAu$  превышает коэффициент распыления чистых компонентов. В то же время коэффициенты распыления силицидов Pt и Ni оказались близкими к коэффициентам распыления кремния [7, 8]. В связи с этим в настоящей работе ставилась задача изучить соотношение коэффициента распыления сплава CuPt с коэффициентами распыления чистых компонентов.

## 1. ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве экспериментальных образцов использовались сапфировые пластины размером  $10 \times 10 \times 0.5$  мм, на которые термическим распылением электронным пучком последовательно наносились пленки: Pt–Cu–Pt–Cu–Pt. Толщина пленки Pt составляла 100 нм, а пленки Cu — 150 нм. Осаждение пленок из материалов чистотой 99.99% проводилось в сверхвысоковакуумной камере, откачивавшейся до  $10^{-7}$  Па. Для формирования сплава CuPt проводился отжиг приготовленных структур при температуре  $550^\circ C$  в вакууме  $\sim 10^{-5}$  Па в течение 1 часа.

Образцы облучались масс-сепарированным пучком ионов  $Ar^+$  с энергией 20 или 80 кэВ. На расстоянии 20 мм над образцом устанавливалась диафрагма диаметром 6 мм, изготовленная из тантала. Под диафрагмой помещался окружающий образец электрод с отверстием диаметром 7 мм, который использовался для подавления эмиссии электронов из мишени. К электроду относительно мишени прикладывалось напряжение  $-300$  В. Давление остаточных газов в процессе облучения составляло  $3 \times 10^{-5}$  Па, а плотность тока ионного пучка —  $0.3$  мА/см<sup>2</sup>. Во время облучения пучок сканировался в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Дозу (флуенс) облучения определяли с помощью электронного интегратора тока пучка.

Распыление поверхности пучком ионов приводит к образованию кратера. Зная параметры кратера (глубину  $H_{расп}$  и диаметр  $d$ ) можно определить число распыленных атомов  $N_{ат}$ :

$$N = \frac{\rho H_{расп} \pi d^2}{A}, \quad (1)$$

где  $\rho$  — удельный вес,  $A$  — атомный вес, а значит, и коэффициент распыления.

\* E-mail: [chernysh@phys.msu.ru](mailto:chernysh@phys.msu.ru)† E-mail: [MinnebaevDK@gmail.com](mailto:MinnebaevDK@gmail.com)

Профиль кратера измеряли с помощью резерфордского обратного рассеяния (РОР) ионов  $\text{He}^+$  с энергией 2 МэВ. Угол рассеяния составлял  $178^\circ$ . В этих измерениях сечение пучка составляло  $0.2 \times 0.2$  мм. Толщину пленки  $H$  вычисляли по формуле [9]:

$$H = \frac{\Delta E_{\text{Pt}}}{[\varepsilon]_{\text{Pt}}^{\text{CuPt}}}, \quad (2)$$

где  $\Delta E_{\text{Pt}}$  — ширина сигнала Pt в спектре РОР,  $[\varepsilon]_{\text{Pt}}^{\text{CuPt}}$  — сечение торможения ионов  $\text{He}^+$  за счет столкновения с атомами Pt в сплаве.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результат измерения профиля распыления для случая облучения сплава CuPt ионами  $\text{Ag}^+$  с энергией 20 кэВ представлен на рис. 1. Доза (флуенс) облучения составлял  $3.5 \times 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>.

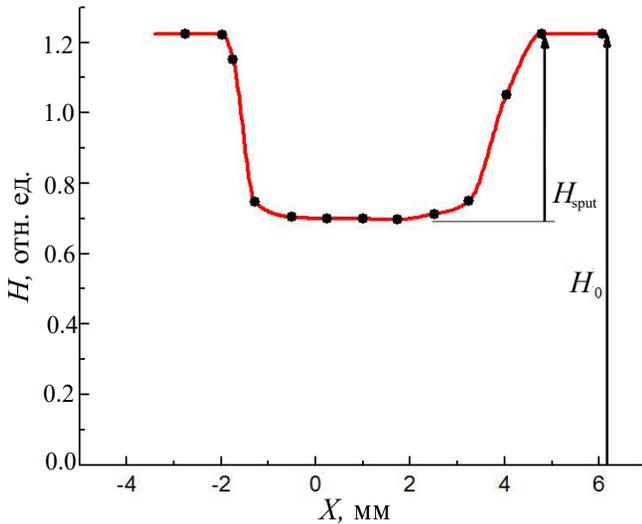


Рис. 1. Кратер, образованный при распылении пленки CuPt ионами  $\text{Ag}^+$  с энергией 20 кэВ (диаметр пучка 6 мм)

При вычислении коэффициента распыления сплава CuPt по экспериментальным данным о профилях распыления возникла проблема, связанная с отсутствием в литературе сведений об удельном весе сплава. Сопоставление удельного веса силицидов платины PtSi и Pt<sub>2</sub>Si с удельным весом чистых элементов показывает, что удельный вес соединения Pt<sub>m</sub>Si<sub>n</sub> можно вычислить с точностью до 2% по формуле [9]:

$$\rho = m\rho_{\text{Pt}} + n\rho_{\text{Si}}. \quad (3)$$

Расчеты с использованием выражения (2) и спектров РОР показали, что толщина распыленного слоя составляет 260 нм. С учетом вычисленного значения  $\rho_{\text{CuPt}}$  на основании выражения (1) величина коэффициента распыления сплава CuPt при

бомбардировке ионами  $\text{Ag}^+$  с энергией 20 кэВ оказалась равной 5.1 ат/ион. Эксперименты показали, что коэффициент распыления сплава возрастает в 1.1 раза при увеличении энергии бомбардирующих ионов  $\text{Ag}^+$  до 80 кэВ.

Согласно теоретическим предсказаниям [10] максимум распыления Cu, бомбардируемой ионами  $\text{Ag}^+$ , находится в интервале энергий ионного пучка 20–80 кэВ. Эксперименты показали, что зависимость коэффициента распыления поликристалла Cu достаточно хорошо согласуется с теорией. Однако в экспериментальных измерениях различных авторов имеется достаточно большой разброс [11, 12]. Недавно на сайте [13] появился так называемый калькулятор коэффициентов распыления элементных мишеней, основанный на эмпирических уравнениях для коэффициентов распыления при нормальном падении ионного пучка [12]. Согласно данным из [13] рекомендованное значение коэффициента распыления Cu ионами  $\text{Ag}^+$  с энергией 20 кэВ составляет  $Y_{\text{Cu}}^t = 6.73$  ат/ион, а коэффициент распыления Pt —  $Y_{\text{Pt}}^t = 4.24$  ат/ион. Таким образом, с использованием этих данных можно вычислить коэффициент распыления сплава CuPt следующим образом:

$$Y_{\text{CuPt}} = C_{\text{Cu}}Y_{\text{Cu}}^t + C_{\text{Pt}}Y_{\text{Pt}}^t, \quad (4)$$

где  $C_{\text{Cu}}$  и  $C_{\text{Pt}}$  — концентрации компонентов сплава в приповерхностном слое ответственном за распыление, причем  $C_{\text{Cu}} + C_{\text{Pt}} = 1$ . Если предположить, что концентрации компонентов в слое ответственном за распыление равны объемным значениям, получим:  $Y_{\text{CuPt}} = 5.5$  ат/ион. Как мы видим, эта величина незначительно превышает значение коэффициента распыления сплава, полученное в эксперименте. Различие, не превышающее 10%, может быть связано как с погрешностями метода, использовавшегося для определения коэффициента распыления, так и с разбросом экспериментальных данных, использованных в базе [11–13]. Что касается использованной экспериментальной методики измерения коэффициента распыления, то здесь основная погрешность определяется разрешением РОР по глубине при измерении  $H_0$  и  $H_{\text{расп}}$ . Используемая в экспериментах аппаратура обеспечивала определение этих параметров с точностью не хуже 3%.

Однако существуют и другие причины фундаментального характера, которые могут приводить к наблюдаемому различию. Для того чтобы понять эти причины, рассмотрим, как происходит распыление многокомпонентных материалов. В случае двухкомпонентной мишени AB в начале процесса облучения ионами из поверхности будет преимущественно распыляться компонент, например A, имеющий меньшую поверхностную энергию связи и, соответственно, согласно теории распыления больший коэффициент распыления (т.е.  $Y_A > Y_B$ ) [10, 14]. Вследствие этого концентрация  $C_A$  компонента A в приповерхностном слое будет убывать, а  $C_B$  — возрастать. Этот начальный этап при-

нято называть переходным процессом. В какой-то момент потоки распыленных частиц сорта  $A$  и  $B$  выравниваются:

$$C_A Y_A = C_B Y_B, \quad (5)$$

и состав распыленного вещества соответствует объемному — стационарный режим распыления. Таким образом, преимущественное распыление является дозовым эффектом. В итоге в приповерхностном слое мишени образуется измененный слой, толщина которого сопоставима с глубиной проникновения ионов в мишень [7, 8, 15].

Естественно, возникает вопрос: как парциальный коэффициент распыления  $i$ -го компонента  $Y_i$  связан с коэффициентом распыления чистого элемента? Существуют проблемы, которые до сих пор не преодолены и из-за которых отсутствуют экспериментальные данные о парциальных коэффициентах распыления. В рамках же теории распыления в режиме линейных каскадов Зигмунд [11, 16] вывел соотношение для парциальных коэффициентов распыления  $Y_i/Y_j$  при облучении мишени, состоящей из компонентов  $i$  и  $j$ :

$$\frac{Y_i}{Y_j} = \left( \frac{c_i}{c_j} \right) \left( \frac{M_j}{M_i} \right)^{2m} \left( \frac{U_j}{U_i} \right)^{1-2m}, \quad (6)$$

где  $c_i$ ,  $M_i$  и  $U_i$  — концентрация, атомная масса и поверхностная энергия связи компонента  $i$  соответственно. В рассматриваемом случае значение параметра  $m$ , который определяет потенциал атомного взаимодействия, можно принять равным 0.18 [17]. Отметим, что так называемая формула Зигмунда — выражение (6) — далеко не всегда правильно предсказывает соотношение парциальных коэффициентов распыления компонентов. Например, для сплава CuPt выражение (6) дает  $Y_{Pt}/Y_{Cu} = 2.4$ . Это означает, что, как и наблюдалось в эксперименте [18], Cu преимущественно распыляется из сплава. А для сплавов  $Ni_xPd_y$ , вопреки экспериментальным данным [19, 20], формула предсказывает преимущественное распыление Ni, т.е.  $Y_{Pd}/Y_{Ni} = 0.87$ . Данные об энергии связи  $U$  компонентов сплавов CuPt, NiPd взяты из работы [21]. Таким образом, теория, построенная на рассмотрении только каскадов атомных столкновений, не в состоянии объяснить распыление мишеней сложного состава.

Выше мы отмечали, что состав поверхности многокомпонентной мишени изменяется в процессе облучения ионами за счет разного распыления компонентов, т.е. за счет столкновительных процессов. В работе [16], а затем и во многих других исследованиях, было показано, что на состав облучаемой ионами поверхности существенное влияние оказывает радиационно-индуцированная гиббсовская сегрегация (РИГС). Движущей силой РИГС является стремление системы атомов сформировать поверхность с наименьшей энергией. Поэтому, как правило, сегрегирующим компонентом является

элемент с наименьшей поверхностной энергией связи. С одной стороны, столкновительные механизмы приводят к преимущественному распылению компонента с меньшей энергией связи и, как следствие, к монотонному обеднению этим компонентом в измененном слое. А с другой стороны, увеличение подвижности атомов, участвующих в каскадах столкновений, приводит к возможности реализации гиббсовской сегрегации атомов компонента с меньшей поверхностной энергией связи в случае, когда температура мишени близка к комнатной. Таким образом, РИГС стремится скомпенсировать потерю преимущественно распыляемого компонента в самых верхних слоях мишени. Это приводит к тому, что в измененном слое формируется немонотонное распределение профиля концентраций компонентов с глубиной [18].

Исследование облученных ионами  $Ag^+$  сплавов  $Ni_xPd_y$  и  $NiMoRe$  с помощью спектроскопии рассеяния ионов низких энергий показало, что состав самого верхнего слоя поверхности определяется соотношением коэффициентов распыления чистых элементов, входящих в состав сплава [22]. Состав самого верхнего слоя сплавов  $Ni_xPd_y$ , для которых значения коэффициентов распыления чистых Ni и Pd достаточно близки ( $Y_{Pd}/Y_{Ni} = 1.1$ ), совпадал с объемным составом. А в случае облучения сплава  $NiMoRe$ , для которого соотношение коэффициентов распыления чистых элементов  $Y_{Ni}/Y_{Mo}$  составляет величину 1.8, наблюдается заметное обогащение верхнего слоя молибденом (14 ат.%) и рением, концентрация преимущественно распыляемого компонента Ni уменьшается до 82 ат.%. Соотношение объемных концентраций компонентов в сплаве составляет: Ni — 86 ат.%, Mo — 10.5 ат.% и Re — 3.5 ат.%. Отношение коэффициентов распыления чистых мишеней Cu и Pt составляет величину 1.59. Учитывая профиль концентрации компонентов по глубине (рис. 2) [4, 22], можно предположить, что используемое в расчете коэффициента сплава CuPt (см. выражение (2)) значение концентрации меди  $C_{Cu}$  должно иметь меньшее, а  $C_{Pt}$  — большее значение. Такая коррекция приводит к лучшему согласию коэффициентов распыления сплава, полученных в эксперименте и расчете.

Подчеркнем, что в вышеописанных рассуждениях мы отождествляли парциальный коэффициент распыления компонента с коэффициентом распыления этого компонента из одноэлементной мишени. Более того, предполагалось, что поверхностная энергия связи компонента равна поверхностной связи в одноэлементной мишени. А справедливы ли эти предположения? Кстати, в формуле Зигмунда (6) также фигурируют поверхностные энергии связи одноэлементных мишеней, хотя многие авторы, в том числе и Зигмунд, считают, что отождествление парциальных коэффициентов распыления с коэффициентами распыления чистых элементов не соответствует реальности.

Недавно мы изучили влияние облучения кластерными ионами аргона на состав поверхности сплавов

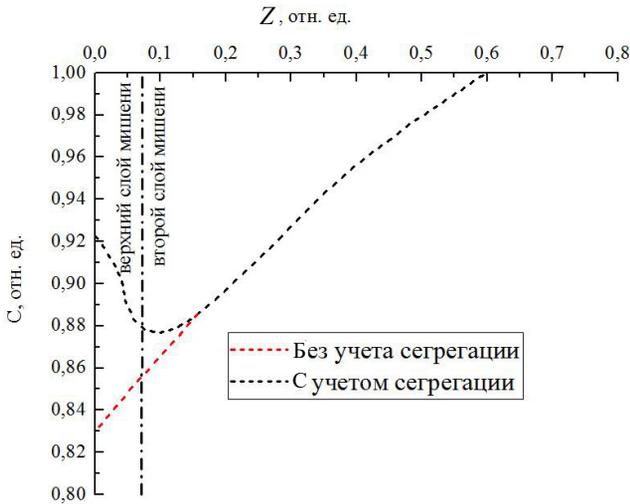


Рис. 2. Профиль распределения концентрации преимущественно распыляемого компонента по глубине  $Z$ . Концентрация  $C$  нормирована на объемный состав

$Ni_xPd_y$  и обнаружили, что изменения состава поверхности на порядок превосходят изменения, индуцированные облучением атомными ионами аргона [4]. Здесь так же, как и для атомных ионов, наблюдалось преимущественное распыление палладия [18]. При этом было установлено много общих черт с распылением атомными ионами. Мы считаем, что параллельное изучение распыления многокомпонентных материалов при бомбардировке атомными и кластерными ионами позволит выявить детали механизмов, приводящих к преимуще-

ственному распылению.

Итак, в этом коротком сообщении мы попытались обозначить некоторые проблемы в исследовании распыления многокомпонентных материалов. Отметим, если общепринято, что распыление одноэлементных мишеней изучено достаточно хорошо, то в изучении распыления многокомпонентных материалов все еще существуют значительные проблемы. Очевидно, что прояснение отмеченных проблем поможет понять и ситуацию с преимущественным распылением в случае облучения мишеней сложного состава кластерными ионами.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью резерфордовского обратного рассеяния измерены коэффициенты распыления сплава CuPt при облучении ионами  $Ar^+$  с энергиями 20 кэВ и 80 кэВ. Установлено, что измеренная величина коэффициента близка к соответствующей величине, которая может быть рассчитана с использованием коэффициентов распыления чистых элементов, составляющих сплав, и информации о составе облученной ионами поверхности. Показано, что представления о преимущественном распылении, основанные на линейной каскадной теории Зигмунда, требуют существенной модернизации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 21-19-00310, <https://rscf.ru/project/21-19-00310/>

- [1] Yamada I. // *Appl. Surf. Sci.* 2014. **310** P. 77.
- [2] Yamada I., Matsuo J., Toyoda N., Aoki T., Seki T. // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2015. **19** P. 12.
- [3] Simpson R., White R.G., Watts J.F., Baker M.A. // *Appl. Surf. Sci.* 2017. **405** P. 79.
- [4] Ieshkin A.E., Kireev D.S., Tatarintsev A.A., Chernysh V.S., Senatulin B.R., Skryleva E.A. // *Surf. Sci.* 2020. **700**. 121637.
- [5] Ogar W.T., Olson N.T., Smith H.P., Jr // *J. Appl. Phys.* 1969. **40**. P. 4997.
- [6] Szymanski M. // *Appl. Phys.* 1980. **23**. P. 89.
- [7] Poate J.M., Brawn W.L., R. Homer R., Augustyniak W.M. et al. // *Nucl. Instr. Meth.* 1976. **132** P. 345.
- [8] Liao Z.L., Mayer J.W., Brown W.L., Poate J.M. // *J. Appl. Phys.* 1978. **49**. P. 5295.
- [9] Mayer J.W., Rimini E. *Ion Beam Handbook for Material Analysis*. Academic Press, 1977, P. 488.
- [10] Sigmund P. *Phys. Rev.* 1969. **184**. P. 383.
- [11] Распыление твердых тел ионной бомбардировкой: Физическое распыление одноэлементных твердых тел. Пер. с англ./ Под ред. Р. Берisha. М.: Мир, 1984.
- [12] Matsunami N., Yamamura Y., Itikawa Y., Itoh N. et al. In *Energy Dependence of the Yields of Ion-Induced Sputtering of Monatomic Solids*. IPPJ-AM-32. Institute of Plasma Physics, Nagoya University, Japan, 1983.
- [13] <https://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/sputteryield>
- [14] Rosenberg D., Wehner G.K. // *J. Appl. Phys.* 1962. **33**. P. 1842.
- [15] Gillam E // *J. Phys. Chem. Solids.* 1959. **11**. P. 55.
- [16] Sigmund P. // *Nucl. Instr. Meth.* 1987. **B27**. P. 1.
- [17] Biersack J.P., Eckstein W. // *Appl. Phys.* 1984. **A34**. P. 73.
- [18] Andersen H.H., Chernysh V., Stenum B., Sorensen T. et al. // *Surf. Sci.* 1982. **123**. P. 39.
- [19] Andersen H.H., Stenum B., Sorensen T., Whitlow H.J. // *Nucl. Instr. Meth.* 1983. **209-210**. P. 487.
- [20] Chernysh V.S., Patrakeev A.S. // *Nucl. Instr. Meth.* 2012. **B270**. P. 50.
- [21] Куттель Ч. Введение в физику твердого тела. / Пер. с 4 амер. изд. под общ. ред. А.А. Гусева. М.: Главн. ред. ф.-м. лит. изд. «Наука», 1978.
- [22] Chernysh V.S., Brongersma H.H., Brüner P., Grehl T. // *Nucl. Instr. Meth.* 2019. **B460**. P. 180.

## Sputtering of CuPt Alloy

V.S. Chernysh<sup>a</sup>, D.K. Minnebaev<sup>b</sup>, D.S. Kireev

*Department of Physical Electronics, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University,  
Moscow 119991, Russia*

*E-mail: <sup>a</sup>[chernysh@phys.msu.ru](mailto:chernysh@phys.msu.ru), <sup>b</sup>[MinnebaevDK@gmail.com](mailto:MinnebaevDK@gmail.com)*

Experimental results on sputtering of polycrystalline CuPt alloy under bombardment with 20 and 80 keV Ar<sup>+</sup> ions are reported. The sputtering yields of the alloy were measured using rather for back scattering spectrometry (RBS) of 2 MeV He<sup>+</sup> ions. The sputtering yield of the alloy was found to be less than the corresponding value for pure Cu target, but higher than the value for pure Pt. The results are discussed within the framework of modern visions on the effect of preferential sputtering of multicomponent materials

PACS: 79.20.Rf, 68.35.Dv.

*Keywords:* ion irradiation, sputtering, multicomponent materials.

*Received 08 September 2022.*

English version: *Moscow University Physics Bulletin. 2023. 78, No. 2. Pp. 161–165.*

### Сведения об авторах

1. Черныш Владимир Савельевич — доктор физ.-мат. наук, зав. кафедрой физической электроники; e-mail: [chernysh@phys.msu.ru](mailto:chernysh@phys.msu.ru).
2. Миннебаев Дамир Кашифович — вед. инженер; e-mail: [MinnebaevDK@gmail.com](mailto:MinnebaevDK@gmail.com).
3. Киреев Дмитрий Сергеевич — канд. физ.-мат наук, техник; e-mail: [dmtr.kireeff6497@yandex.ru](mailto:dmtr.kireeff6497@yandex.ru).