

О преимущественном распылении сплавов при ионной бомбардировке

В.С. Черныш^{1,*}

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
физический факультет, кафедра физической электроники
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

(Поступила в редакцию 28.11.2023; подписана в печать 30.11.2023)

Проведен анализ экспериментальных и теоретических данных по исследованию преимущественного распыления сплавов на основе никеля и меди–платины при бомбардировке ионным пучком. Показано, что в противоречии с существующими моделями основным фактором, определяющим процесс преимущественного распыления, является соотношение энергий поверхностного связывания компонентов.

PACS: 79.20.Rf УДК: 539.534.9

Ключевые слова: ионная бомбардировка, распыление, элементный состав поверхности, радиационно-индуцированная гиббсовская сегрегация.

DOI: 10.55959/MSU0579-9392.79.2410301

ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что ионные пучки играют значительную роль в таких областях науки и техники, как современные технологии изготовления чипов, в анализе и модификация поверхности твердотельных структур, а также в медицинских приложениях [1, 2].

При анализе элементного состава материалов, когда ионное облучение используется либо для очистки от поверхностных загрязнений, либо для послойного травления, ионный пучок в большинстве случаев взаимодействует со сплавами или соединениями. В то же время известно, что при облучении ионами многоэлементной мишени преимущественно распыляется один из ее компонентов. Этот эффект преимущественного распыления сильно влияет на интерпретацию результатов анализа, а с другой стороны, он может быть использован для изменения состава поверхности сплавов или соединений. Например, в медицине ионное облучение использовалось для улучшения биосовместимости имплантатов на основе титана.

Очевидно, что для дальнейшего успешного применения ионных пучков в вышеупомянутых областях необходима подробная информация о механизмах преимущественного распыления.

Явление преимущественного распыления было впервые обнаружено Гилламом [3]. В этой работе мишень, изготовленная из монокристаллического сплава Cu_3Au , облучалась ионами Ag^+ с энергией до 5 кэВ. С помощью просвечивающей электронной микроскопии было обнаружено, что преимущественное излучение атомов Cu при ионной бомбардировке приводит к образованию модифи-

цированного поверхностного слоя, состав которого отличается от объемного состава, а толщина этого слоя сопоставима с глубиной проникновения бомбардирующих ионов. Однако это замечательное открытие Гиллама долгое время оставалось в тени. И только в середине 1970-х годов, когда начали активно развиваться поверхностно-чувствительные методы элементного анализа поверхности, такие как электронная оже-спектроскопия (AES), фундаментальные аспекты экспериментов Гиллама были признаны.

Однако до сих пор механизмы преимущественного распыления до конца не изучены. Поэтому в данной статье проводится краткий обзор ключевых исследований, на основе которых были сформулированы представления о модели преимущественного распыления, и предлагается новый подход к описанию этого явления.

1. ПЕРВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРЕИМУЩЕСТВЕННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Первые эксперименты с использованием AES показали, что состав поверхности двухкомпонентных материалов зависит от энергии бомбардирующих ионов [4, 5]. Результаты оже-анализа поверхности монокристалла $InSb$ при последовательном облучении ионами Ag^+ : 0.5–3–0.5 кэВ продемонстрировали, что соотношение сигналов AES основных компонентов изменяется при изменении энергии ионов. Позже было показано, что соотношение сигналов AES соединения WC зависит также от типа бомбардирующих ионов [5].

Отметим также, что в работах [4, 5] наблюдался определенный переходный процесс в изменении величины оже-сигналов компонентов при изменении энергии и типа бомбардирующих ионов. Этот процесс был подробно изучен в работе [6],

* E-mail: chernysh@phys.msu.ru

в которой мишень из сплава Ag Au облучалась ионами Ag^+ с энергией 100 кэВ. Ионный пучок облучал мишень по нормали к поверхности мишени, и материал, распыленный под полярным углом $\theta = 45^\circ$, последовательно осаждался на кассету, на которой были установлены углеродные коллекторы. Флуенс ионного пучка при осаждении материала на каждый коллектор был одинаковым и составлял 0.5×10^{16} ион/см². Углеродные коллекторы с осажденным материалом анализировали с помощью резерфордовского обратного рассеяния (РОР) ионов He^+ с энергией 2 МэВ. Отношение $Y_{\text{Ag}}/Y_{\text{Au}}$, измеренное для первого коллектора, составило 1.8 и постепенно уменьшалось для каждого последующего коллектора. Было установлено, что для 10-го и последующих коллекторов это соотношение равно 1. Поскольку соотношение $Y_{\text{Ag}}/Y_{\text{Au}}$ было нормализовано к объемному составу мишени, это означает, что при флуенсе 5×10^{16} ион/см² распыление переходит в стационарный режим.

Результаты этих экспериментов показывают, что, поскольку коэффициент распыления Ag больше соответствующего значения для Au, в начальный момент облучения серебро распыляется преимущественно. Благодаря этому концентрация Ag в верхнем слое мишени уменьшается, а концентрация Au увеличивается. После достижения определенного критического флуенса устанавливается стационарный режим распыления и при полярном угле $\theta = 45^\circ$ состав распыленного материала соответствует объемному.

Среди работ этого периода необходимо упомянуть исследование распыления PtSi [7]: с помощью РОР были изучены зависимости соотношения концентраций компонентов PtSi от глубины при облучении ионами Ag^+ различной энергии. Было обнаружено, что состав верхнего слоя мишени после облучения составляет Pt₂Si. Монотонное уменьшение соотношения концентраций Pt/Si с глубиной авторы объяснили диффузией, которая значительно возрастает в зоне проникновения бомбардирующих ионов. Поскольку разрешение РОР по глубине составляет около 6 нм, авторы не смогли сделать реальные выводы о составе самых верхних слоев мишени, ответственных за распыление. Тем не менее это исследование позволило сделать важные выводы:

- концентрация компонентов монотонно изменяется с глубиной;
- толщина измененного слоя соответствует глубине проникновения бомбардирующих ионов.

Отметим, что в то время был опубликован ряд экспериментальных и теоретических работ, направленных на установление взаимосвязи между массой и поверхностными энергиями связи компонентов, входящих в состав многокомпонентной мишени, с парциальными коэффициентами распыления этих элементов [8]. В частности, для случая однородного сплава, распыляемого в режиме линейного

каскада, Зигмунд [9] вывел следующее соотношение для отношения парциальных коэффициентов распыления Y_i/Y_j при облучении двухкомпонентной мишени (i и j):

$$Y_i/Y_j = (C_i/C_j)(M_j/M_i)^{2m}(U_j/U_i)^{1-2m}, \quad (1)$$

где C_i , M_i и U_i — концентрация, массовая поверхностная энергия связи атома i -го компонента соответственно. В рассматриваемом случае значение параметра m , определяющего потенциал взаимодействия атомов, принимался равным 0.18 [10]. Парциальный коэффициент распыления Y_i компонента i определяется для многокомпонентного материала как среднее число распыленных i -атомов, приходящееся на один первичный ион.

Таким образом, первые исследования показали, что если парциальный коэффициент распыления компонента A больше соответствующего значения для компонента B , то в результате распыления поверхность мишени AB будет обогащена компонентом B . В то же время считалось, что концентрация компонентов монотонно изменяется с глубиной.

2. УГЛОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАТЕРИАЛА, РАСПЫЛЕННОГО ИЗ СПЛАВОВ

Венер [11] и многие другие [8] продемонстрировали, что пространственное распределение распыленных частиц содержит важную информацию о механизмах этих явлений. Поэтому с целью выявления механизмов распыления многокомпонентных материалов были изучены угловые распределения атомов, распыленных из сплавов AgAu и CuPt ионами Ag^+ с энергией 80 кэВ [12]. Было обнаружено, что угловые распределения компонентов различаются: более тяжелый компонент сплава распыляется преимущественно по нормали к поверхности мишени, а легкий компонент распыляется преимущественно под большими полярными углами.

Сильная кристаллическая текстура вдоль $\langle 111 \rangle$ была обнаружена в мишени AgAu с помощью рентгеноструктурного анализа, в то время как мишень CuPt состояла из зерен с хаотической ориентацией. Это объясняет особенность зависимости относительного выхода ($Y_{\text{Au}}/Y_{\text{Ag}}$) от угла эмиссии распыленных частиц, наблюдаемую в небольшом диапазоне углов вблизи $\theta = 35^\circ$.

Чтобы объяснить эти результаты, авторы работы [13] предложили модель, схематически показанную на рисунке. Они предположили, что если верхний слой мишени сильно обогащен компонентом A , атомы A распыляются во все полупространство, в то время как атомы B , происходящие из более глубоких слоев, предпочтительно эмитируются в узкий конус вокруг нормали к поверхности.

Это предположение сопровождалось теоретическим рассмотрением, основанном на линейно-каскадной теории распыления. Авторы [13] показали,

что изменение толщины слоя, сравнимой с глубиной распыления (~ 0.5 нм), приводит к отклонению углового распределения распыляемых атомов от закона косинуса. На основании этих результатов в работе [14] было высказано предположение, что в случае облучения CuPt ионами Ar^+ самый верхний поверхностный слой мишени CuPt обогащается Cu за счет индуцированной облучением гиббсовской сегрегации. Следовательно, согласно рисунку, атомы Cu испускаются в основном под большими углами излучения, в то время как атомы Pt испускаются преимущественно под углами, близкими к нормали к поверхности, как и наблюдалось в эксперименте.

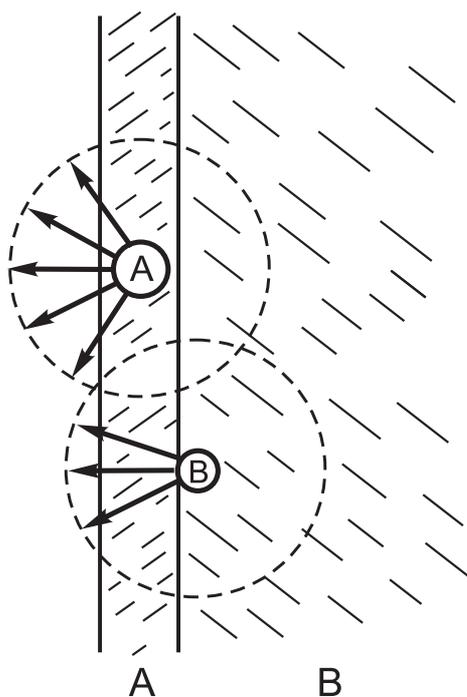


Рисунок. Влияние профиля концентрации на угловое распределение распыленных атомов (схема) [13]

Таким образом, в этих работах появилась идея о немономонном профиле концентраций компонентов по глубине в измененном ионной бомбардировкой слое. Стало ясно, что за распыление ответственные не только каскады столкновений атомов, вызванные ионной бомбардировкой, но и радиационно-индуцированная гиббсовская сегрегация, которая изменяет состав поверхности и тем самым влияет на процесс распыления.

3. ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ САМОГО ВЕРХНЕГО СЛОЯ СПЛАВА

В предыдущем параграфе показано, что элементный состав поверхности сплава оказывает существенное влияние на распыление многокомпонентной мишени. Однако до недавнего времени не было ответа на вопрос: «Как состав поверхности многокомпонентной мишени, облученной ионами, коррелирует с объемным составом?» Зигмунд полагал,

что состав самого верхнего слоя мишени связан с отношением глубины выхода распыленных частиц и толщины сегрегационного слоя [15]: если глубина выхода распыленных частиц больше толщины сегрегационного слоя, тогда концентрация сегрегирующего компонента в самом верхнем слое мишени больше, чем объемная концентрация этого элемента. В случае когда глубина выхода распыленных частиц меньше концентрации сегрегирующего компонента, концентрация этого компонента в самом верхнем слое мишени должна быть равна объемной. В то же время исследования поверхностного состава и структуры монокристаллического сплава Cu_3Pt с помощью спектроскопии рассеяния ионов низких энергий (СРИНЭ) показало, что самый верхний слой мишени обеднен сегрегирующим элементом — Cu (см. рис. 4 в [16]). Сплав Cu_3Pt облучали ионами Ar^+ с энергией 2 кэВ при комнатной температуре. Бомбардирующий флуенс был выше, чем $> 10^{16}$ ион/см² (т.е. достигался стационарный режим распыления). Было установлено, что концентрация Pt в самом верхнем слое составляет 32%, в то время как объемное содержание Pt — 25% и, следовательно, концентрация Cu в самом верхнем слое меньше, чем в объеме.

Таким образом, было неясно, как состав самого верхнего слоя соотносится с объемным составом. Попытка прояснить этот вопрос была предпринята в работе [17].

4. СПЕКТРОСКОПИЯ ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВОВ С ПОМОЩЬЮ РАССЕЯНИЯ ИОНОВ НИЗКИХ ЭНЕРГИЙ

В работе [17] образцы поликристаллических сплавов Ni_xPd_y и $NiMoRe$ бомбардировались ионами Ar^+ с энергиями 3 и 4 кэВ. Облучение сплавов и анализ состава их поверхности *in situ* с использованием низкоэнергетического рассеяния ионов (СРИНЭ) проводились на установке Qtas 100 (IONTOF GmbH, Германия) [18, 19].

Характеристики компонентов сплавов, использованных в экспериментах, представлены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики компонентов использованных в экспериментах сплавов. Значения коэффициентов распыления элементов взяты из [21]. Достоверные данные о коэффициенте распыления Re отсутствуют

Элемент (а.е.м.)	Энергия связи, эВ	Коэффициент распыления, ат/ион	
		3 кэВ	4 кэВ
Ni (58.7)	4.4	2.7	3.0
Pd (106.4)	3.9	3.0	
Mo (95.9)	6.8		1.7

При выборе сплавов для исследования авторы исходили из следующих соображений. Коэффициенты распыления чистых элементов, входящих в со-

Таблица 2. Состав поверхности сплавов Ni_xPd_y , облученных ионами Ag^+ с энергией 3 кэВ

Образец	Соотношение Ni/Pd в объеме	Измеренное соотношение Ni/Pd	Отклонение Ni/Pd от объемного, %
Ni5Pd	5	4.85	3
NiPd	1	0.99	1
NiPd5	0.2	0.2	0

Таблица 3. Состав поверхности сплава NiMoRe, облученного ионами Ag^+ с энергией 4 кэВ

	Ni, ат.%	Mo, ат.%	Re, ат.%
Объемный состав	86	10.5	3.5
Состав облученной поверхности	82	14	4

став сплавов Ni_xPd_y , имеют близкие значения: $Y_{Pd}/Y_{Ni}=1.1$. Однако в случае сплава NiMoRe коэффициенты распыления основных компонентов сильно отличаются: $Y_{Mo}/Y_{Ni}=1.8$. Конечно, при рассмотрении распыления многокомпонентных мишеней необходимо использовать не данные о коэффициентах распыления чистых элементов, а величины парциальных коэффициентов. Однако по ряду причин такие данные в настоящее время отсутствуют. Вышесказанное в равной степени относится и к проблеме с поверхностной энергией связи атомов. При интерпретации процесса распыления одноэлементных материалов в качестве значения поверхностной энергии связи обычно используется величина теплоты испарения [8, 9]. В многокомпонентной мишени поверхностная энергия связи компонентов может отличаться от соответствующего значения для чистых элементов. Однако в настоящее время данные о такой возможной разнице отсутствуют. Поэтому, рассматривая распыление сплавов, мы оперируем соответствующими значениями для чистых элементов, которые приведены в [20].

Результаты экспериментов представлены в табл. 2 и 3. Видно, что для сплавов Ni_xPd_y , для которых коэффициенты распыления компонентов близки, отклонение соотношения концентраций компонентов в самом верхнем слое от объемного значения составляет 1–3%. В то же время для сплава NiMoRe, в котором коэффициенты распыления компонентов сильно различаются, это отклонение составляет 28,5%. Следует отметить, что при облучении сплава Cu_3Pt , в котором коэффициент распыления сегрегирующего элемента — Cu — значительно выше, чем коэффициент распыления Pt, отношение концентраций C_{Pt}/C_{Cu} также значительно возросло (на 28%) по сравнению с соотношением концентраций компонентов в объеме.

5. НОВЫЙ ПОДХОД В МОДЕЛИ РАСПЫЛЕНИЯ СПЛАВОВ

Результаты исследования облученных ионами сплавов убедительно показали, что концентрация сегрегирующего компонента в самом верхнем слое

поверхности мишени всегда меньше объемной концентрации этого элемента в исходном образце. В то же время продемонстрировано, что степень обеднения состава поверхностного слоя определяется разницей в коэффициентах распыления компонентов. Таким образом, модель формирования угловых распределений компонентов, предложенная в [13] (см. рис. 1), а также предположения о причинах, приводящих к различному угловому распределению компонентов, высказанные в [13, 21], требуют серьезного пересмотра. Например, одна из возможных версий, объясняющая разницу в угловых распределениях распыляемых компонентов, может выглядеть следующим образом. Меньший выход Cu по нормали к поверхности, по сравнению с выходом Pt, может быть объяснен рассеянием движущимся к поверхности атомов Cu на поверхностных атомах Pt, концентрация которых в самом верхнем слое мишени увеличивается из-за эффекта преимущественного распыления. В то же время это может приводить и к преимущественной эмиссии Cu при больших углах вылета.

Еще один важный вывод, который можно сделать на основе результатов исследований с помощью СРИНЭ заключается в следующем. Выражение (1) предполагает достаточно сильную зависимость отношения парциальных коэффициентов распыления компонентов от соотношения их масс. Обратим внимание на тот факт, что в сплавах Ni_xPd_y преимущественно распыляется тяжелый компонент — Pd, который имеет более низкую поверхностную энергию связи, а из сплава NiMoRe преимущественно распыляется и выделяется более легкий компонент — Ni, который также имеет более низкую поверхностную энергию связи. Обратим внимание на тот факт, что соотношения масс основных компонентов в обоих сплавах почти одинаковы: $M_{Pd}/M_{Ni} = 106.4/58.7$ и $M_{Mo}/M_{Ni} = 95.9/58.7$. Однако результаты экспериментов показывают, что эффект массы оказывает слабое влияние на преимущественное распыление сплавов. Это свидетельствует о том, что выражение (1), как и модель [13], требует пересмотра.

Таким образом, распыление сплавов происходит следующим образом: в начальный момент бомбар-

диворки компонент с меньшей поверхностной энергией связи распыляется с поверхности мишени (пусть это будет элемент A). Поскольку 80–90% атомов испускается из верхнего слоя [23], это приводит к снижению концентрации этого компонента в верхнем слое. В то же время в процесс включается радиационно-индуцированная гиббсовская сегрегация, которая направлена на компенсацию снижения концентрации компонента A в самом верхнем слое мишени. Очевидно, что сегрегирующим элементом будет элемент, имеющий меньшую поверхностную энергию связи, то есть компонент A . Наряду с этим, процесс диффузии значительно усиливается в более глубоких слоях мишени из-за ионного облучения. Когда потоки частиц (поток распыленных атомов, поток частиц к поверхности из-за сегрегации и диффузии вблизи слоя, ответственного за сегрегацию) стабилизируются, распыление переходит в стационарное состояние и за счет конкурирующего действия преимущественного распыления одного из компонентов и радиационно-индуцированной сегрегации этого компонента формируется немонотонный профиль концентраций компонентов с глубиной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Распыление сплавов — это сложный процесс, в основе которого лежат столкновения бомбардирующих ионов с атомами мишени и последующие атом-атомные столкновения. Особенности распыле-

ния сплавов состоят в том, что коэффициенты распыления компонентов мишени различаются: преимущественно распыляется компонент с меньшей энергией связи. Это приводит к изменению стехиометрического состава облучаемой ионами поверхности и запуску процессов диффузии и радиационно-индуцированной гиббсовской сегрегации. Первый из этих процессов протекает на глубине, сравнимой с глубиной проникновения ионов, а второй — в 2–3 верхних слоях мишени, ответственных за распыление. Поскольку движущей силой гиббсовской сегрегации является различие поверхностных энергий связи компонентов, компонент с меньшим значением энергии связи сегрегирует на поверхности мишени. Этот процесс, конкурирующий с изменением состава вследствие столкновительного механизма распыления, в конечном счете определяет состав поверхности в стационарном режиме распыления. Таким образом, основным фактором, определяющим процесс преимущественного распыления сплавов, является соотношение энергий поверхностного связывания компонентов.

Автор выражает благодарность своим коллегам А.В. Назарову, А.Е. Иешкину за полезные обсуждения и помощь в оформлении рукописи.

Исследование выполнено в рамках гранта Российского научного фонда (проект № 21-19-00310).

-
- [1] *Ion Beams in Materials Processing and Analysis*. Eds. Schmidt B., Wetzig K. Springer-Verlag Wien. 2012, 418 p.
 - [2] *Ion Beam Modification of Solids: Ion-Solid Interaction and Radiation Damage*. Eds. Wesch W., Wendler E. Springer Cham. 2016. 534 p.
 - [3] Gillam E. // *J. Phys. Chem. Solids*, **11** 55. (1959).
 - [4] Elovokov S.S., Mamaev B.M., Chernysh V.S. Proc. conf. on Ion Surface Interaction. Minsk, **1**, 84. (1978).
 - [5] Taglauer T., Heiland W. Proc. Symp. on Sputtering, Perchtoldsdorf/Viena, 423. (1980).
 - [6] Andersen H.H., Besenbacher F., Goddixsen P. Proc. Symp. on Sputtering, Perchtoldsdorf/Viena, 446. (1980).
 - [7] Liao Z.L., Mayer J.W., Brown W.L., Poate J.M. // *J. Appl. Phys.* **49** 5295. (1978).
 - [8] *Sputtering by Particle Bombardment II*. Ed. Behrisch R. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-Noroyo, 1983.
 - [9] Winterbon K.B., Urbassek H.M., Sigmund P. // *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.* **39** 1. (1974).
 - [10] Biersack J.P., Eckstein W. // *Appl. Phys. A* **34** 73. (1984).
 - [11] Heidenreich R.D., Storks K.H. // *J. Appl. Phys.* **26** 1056. (1955).
 - [12] Andersen H.H., Chevalier J., Chernysh V. // *Nucl. Instr. Meth.* **191** 241. (1981).
 - [13] Sigmund P., Oliva A., Falcone G. // *Nucl. Instr. Meth.* **194** 541. (1982).
 - [14] Andersen H.H., Chernysh V., Stenum B. et al. // *Surf. Sci.* **123** 39. (1982).
 - [15] Sigmund P. // *Nucl. Instr. Meth., B.* **27** 1. (1987).
 - [16] Shen Y.G., O'Connor D.J., Wandelt K. et al. // *Surf. Sci.* **328** 21. (1995).
 - [17] Chernysh V.S., Brongersma H.H., Brüner P. et al. // *Nucl. Instrum. Meth. B.* **460** 180. (2019).
 - [18] Brongersma H.H., Draxler M., de Ridder M. et al. // *Surf. Sci. Rep.*, **62** 63. (2007).
 - [19] Brongersma H.H. *Low-Energy Ion Scattering in: Characterization of Materials*, pp. 2024–2044. Eds. Elton N. Kaufmann, J. Wiley & Sons (2012).
 - [20] Kittel C. *Introduction to Solid State Physics*, p. 599. J. Wiley and Sons, Inc. New York, London, Sydney, Toronto, 1976.
 - [21] Yamamura Y., Tawara H. *Energy Dependence of Ion-Induced Sputtering Yields from Monoatomic Solids at Normal Incidence*, NIFS-DATA, Mar., 1995.
 - [22] Andersen H.H., Stenum B., Sorensen T. et al. // *Nucl. Instr. and Meth.* **209/210** 487. (1983).
 - [23] Shulga V.I. // *Nucl. Instr. Meth., B.* **155**, 382 (1999).

On the preferential sputtering of alloys during ion bombardment

V.S. Chernysh

Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University

Moscow 119991, Russia

E-mail: chernysh@phys.msu.ru

An analysis of experimental and theoretical data on the study of preferential sputtering of nickel- and copper-platinum-based alloys during bombardment with an ion beam was carried out. It is shown that, in contradiction with existing models, the main factor determining the process of preferential sputtering is the ratio of the surface binding energies of the components.

PACS: 79.20.Rf.

Keywords: ion bombardment, sputtering, surface elemental composition, radiation-induced Gibbs segregation.

Received 28 November 2023.

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2024. **79**, No. 1. Pp. 14–19.

Сведения об авторе

Черныш Владимир Савельевич — доктор физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой; тел: (495) 939-37-70, e-mail: chernysh@phys.msu.ru.