

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВОВ ОБЛУЧЕНИЕМ АТОМНЫМИ И КЛАСТЕРНЫМИ ИОНАМИ АРГОНА

В.С. Черныш¹⁾, А.Е. Иешкин¹⁾, Д.С. Киреев¹⁾, Е.А. Скрялева²⁾, Б.Р. Сенатулин²⁾

¹⁾Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Ленинские горы 1/2, Москва, Россия, chernysh@phys.msu.ru

²⁾НИТУ «МИСус», Ленинский пр. 4, Москва, Россия, easkryleva@gmail.com

Сплавы на основе никеля облучались ионами Ar с энергией 3 кэВ и кластерными ионами Ar₂₅₀₀ с энергией 20 кэВ. Состав поверхности сплавов контролировался *in situ* с помощью фотоэлектронной спектроскопии, а топография поверхности – с помощью растровой электронной и атомно-силовой микроскопии. Изучено влияние дозы облучения на состав поверхности и обнаружено аномальное селективное распыление сплавов при бомбардировке сплавов кластерными ионами.

Ключевые слова: ионные пучки; селективное распыление; атомный состав; топография поверхности.

MODIFICATION OF SURFACE ALLOY COMPOSITION BY IRRADIATION WITH ATOMIC AND CLUSTER ARGON IONS

Vladimir Chernysh¹⁾, Alexey Ieshkin¹⁾, Dmitriy Kireev¹⁾, Elena Skryleva²⁾, Boris Senatulin²⁾

¹⁾Lomonosov MSU, Moscow, 1/2 Leninskie gory, chernysh@phys.msu.ru

²⁾MISIS, Moscow, 4 Leninskiy Ave., easkryleva@gmail.com

Nickel-based alloys were irradiated with Ar ions with energy of 3 keV and Ar₂₅₀₀ cluster ions with an energy of 20 keV. The surface composition of the alloys was monitored *in situ* by photoelectron spectroscopy, and the surface topography was controlled by using scanning electron and atomic force microscopy. The effect of the radiation dose on the surface composition was studied and an anomalous selective sputtering of alloys was detected when the alloys were bombarded with cluster ions.

Keywords: ion beams; selective sputtering; atomic composition; surface topography.

Введение

Одним из перспективных направлений применения пучков кластерных ионов является элементный анализ твердотельных структур. Особую актуальность это направление приобретает в связи с необходимостью разработки методов послыонного анализа многослойных нано плёнок, являющихся одним из основных элементов устройств современной электроники, оптики и др.

Однако разработка современных методов как диагностики поверхности, так и ее модификации, сдерживается отсутствием полноценного объема данных о влиянии облучения кластерными ионами на элементный состав поверхности. Отметим, что к настоящему времени в этой области

опубликовано небольшое число работ. При этом в качестве объектов в этих работах исследовались полимеры, оксиды металлов и сложные полупроводниковые соединения [1-3]. К сожалению, не удалось найти ни одной публикации, посвященной влиянию облучения кластерными ионами на состав поверхности металлических сплавов. Поэтому в настоящей работе была поставлена задача изучить влияние облучения кластерными ионами Ar на состав поверхности сплавов на основе никеля с использованием фотоэлектронной спектроскопии (XPS).

Селективное распыление сплавов на основе никеля и его влияние на состав поверхности и угловые распределения распыленных компонентов достаточно полно

изучено для случая облучения мишеней атомарными ионами. В работе [3] для изучения состава поверхности сплавов Ni_xPd_y и $NiMoRe$, в процессе облучения атомарными ионами Ag^+ использовалась спектроскопия рассеяния ионов низких энергий (LEIS). Но, несмотря на это в настоящей работе была поставлена задача изучить состав поверхности сплавов Ni_xPd_y с использованием фотоэлектронной спектроскопии (XPS) с целью провести сравнение результатов по изучению состава поверхности сплавов, облученных атомарными и кластерными ионами для одних и тех же образцов в одних и тех же вакуумных условиях.

Материалы и методы исследования

В качестве исследуемых материалов были выбраны поликристаллические сплавы Ni_5Pd , Ni_3Pd , $NiPd$, $NiPd_3$ и $NiPd_5$ с чистотой 99.9 ат. %.

Эксперименты проводились на вакуумной установке XPS - PHI - 5000 Versa Probe II (фирмы ULVAC-PHI). Общий вид установки показан на рис. 1. Рабочая камера установки откачивается последовательно форвакуумным, турбомолекулярным насосом Pfeifer 1500 до остаточного давления 10^{-8} Торр.

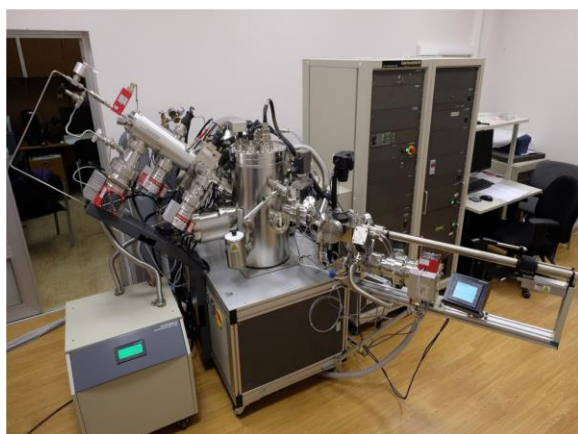


Рис. 1. Общий вид экспериментальной установки
Fig. 1. General view of the experimental setup

Пушки кластерных ионов Ag_{2500}^+ и атомарных ионов Ag^+ располагались под углом 55° от нормали к поверхности.

В экспериментах с пучком газовых кластерных ионов, в которых исследовались процессы при падении пучка вдоль нормали к поверхности мишени, исследуемый образец устанавливался на стандартный держатель с клинообразной подложкой с заданным углом наклона.

Исследуемые образцы облучались кластерными ионами Ag_{2500}^+ с энергией 20 кэВ. Ток пучка составлял обычно 80 нА, а диаметр пучка – 0.8 мм.

В процессе проведения экспериментов пучок сканировали по площади 2×2 мм². Пучок ионов Ag^+ с энергией 3 кэВ фокусировался на поверхности образца в пятно диаметром 0.8 мм. В процессе облучения проводилось сканирование пучка по площади 2×2 мм². Ток пучка составлял 2.5 мкА.

Элементный анализ облучаемой ионами поверхности образцов изучался с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. В качестве источника возбуждения фотоэлектронов использовалось монохроматизированное $Al K\alpha$ излучение ($h\nu = 1486.6$ эВ) мощностью 50 Вт. Диаметр зондирующего пучка составлял 200 мкм.

До и после ионной бомбардировки топографию поверхности образца контролировали с помощью атомно-силового микроскопа NT-MDT Spectrum Instruments в полуконтактном режиме. Также с помощью СЭМ Zeiss Ultra 55 (Leo Supra) в режиме вторичных электронов была получена информация о топографии поверхности, а режим обратного рассеяния электронов позволил различить неоднородности состава вдоль поверхности.

Результаты и их обсуждение

При изучении распыления сплавов $NiPd$ и Ni_5Pd было замечено, что селективное распыление по-разному влияет на состав облученной поверхности [4]. Такой эффект не наблюдался при изучении влияния ионной бомбардировки атомарными ионами на состав поверхности сплавов [3]. Поэтому было принято решение изу-

чить возможное влияние концентрации компонентов сплавов на селективное распыление.

В этих экспериментах образцы сплавов Ni₅Pd, Ni₃Pd, NiPd, NiPd₃ и NiPd₅ облучались пучком кластерных ионов Ar₂₅₀₀⁺ с энергией 20 кэВ, падающим под углом 55° к поверхности образца. Для каждого образца с помощью XPS проводилась запись дозовой зависимости состава, и после достижения стационарного режима распыления определялась концентрация компонентов. Результаты этих измерений представлены в таблице 1.

Таблица 1. Зависимость концентрации Pd на поверхности сплавов Ni_xPd_y от его концентрации в исходном образце, после облучения ионами Ar₂₅₀₀⁺ с энергией 20 кэВ и после облучения атомными ионами Ar⁺ с энергией 3 кэВ, измеренные с помощью LEIS [3]

Table 1. Dependence of Pd concentration on the surface of Ni_xPd_y alloys on its concentration in the initial sample; after irradiation with Ar₂₅₀₀⁺ ions with an energy of 20 keV; and after irradiation with atomic ions Ar⁺ with an energy of 3 keV, measured using LEIS

Ми-шень	Концентрация Pd на поверхности (ат. %)		
	Исходного образца	После облучения кластерными ионами	После облучения атомарными ионами
Ni ₅ Pd	16.6	13	17.1
Ni ₃ Pd	25	18	-
NiPd	50	34	50.5
NiPd ₃	75	68.5	-
NiPd ₅	83.3	76	83.3

Из таблицы 1 видно, что для всех исследованных образцов облучение кластерными ионами приводит к более сильному по сравнению с бомбардировкой атомными ионами обеднению поверхности палладием. Отчетливо видно также, что с ростом концентрации Pd в исходном образце концентрация Pd на облученной поверхности убывает при переходе от сплава Ni₅Pd к сплаву NiPd. Эксперимен-

тальные данные хорошо аппроксимируются на этом участке линейной зависимостью. Наиболее сильное действие селективного распыления наблюдается для сплава эквиатомного состава: концентрация Pd в поверхностном слое уменьшается до 34 ат. %.

Было установлено, что изменения концентрации Pd в поверхностном слое сплавов, наблюдающиеся после облучения кластерными ионами Ar₂₅₀₀⁺, не связаны с какими-либо особенностями формирующейся на поверхности сплавов топографии.

Известно, что в случае облучения поверхности мишени сложного состава атомными ионами два конкурирующих процесса: преимущественное распыление одного из компонентов за счет каскада атомных столкновений, с одной стороны, и радиационно-стимулированная сегрегация, с другой, ответственны за состав поверхности.

Эксперименты, выполненные в настоящей работе, показали, что процесс селективного распыления сплавов под действием бомбардировки кластерными ионами имеет много общих черт со случаем облучения атомными ионами. Эффект селективного распыления кластерами также, как и для атомарных ионов, имеет дозовый характер. Преимущественно распыляемым компонентом сплава также является элемент с меньшей энергией связи атомов на поверхности (или теплотой испарения).

Анализ дозовой зависимости состава поверхности сплавов при облучении кластерными ионами убедительно показывает, что в этом случае процесс формирования состава поверхности аналогичен процессу, установленному для атомных ионов. С одной стороны, столкновительные механизмы приводят к обеднению поверхности преимущественно распыляемым компонентом. А с другой стороны, радиационно индуцированная гиббсовская сегрегация стремится скомпенсировать обеднение поверхностного слоя пре-

имущественно распыляемым компонентом.

Однако в силу различия механизмов распыления при облучении кластерными и атомарными ионами эти процессы имеют свои особенности, которые приводят к наблюдаемым в наших экспериментах особенностям в дозовой зависимости состава поверхности.

Заключение

Компьютерное моделирование взаимодействия кластерных ионов с твердым телом, выполненное в нашей лаборатории [5], указывает на сильное влияние размера кластеров на характеристики распыления. Возможно, что этот фактор является определяющим в процессе селективного распыления. Поэтому для формирования окончательных выводов о процессах селективного распыления кластерными ионами необходимо, прежде всего, изучить роль размера кластеров в селективном распылении.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда

(Соглашение № 21-19-00310 от 20 апреля 2021 года). XPS анализ образцов выполнен в ЦКП «Материаловедение и металлургия» МГИСиС.

Библиографические ссылки/ References

1. Simpson R., White R.G., Watts J.F., Baker M.A. XPS investigation of monatomic and cluster argon ion sputtering of tantalum pentoxide. *Appl. Surf. Sci.* 2017; 405(2): 79-87.
2. Yancey D.F., Reinhardt C. Damage and repair of organic and inorganic surfaces by Ar⁺ ion and gas cluster ion beam sputtering. *J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 2019; 231: 104-108.
3. Chernysh V.S., Brongersma H.H., Brüner P., Grehl T. Surface composition of ion bombarded nickel based alloys. *Nucl. Instr. And Meth. Phys. Res. B* 2019; 460(2): 180-184.
4. Ieshkin A.E., Kireev D.S., Tatarintsev A.A., Chernysh V.S., Senatulin B.R., Skryleva E.A. Surface topography and composition of NiPd alloys under oblique and normal gas cluster ion beam irradiation. *Surf. Sci.* 2020; 700: 121637.
5. Chernysh V.S., Ieshkin A.E., Kireev D.S., Nazarov A.V., Zavgelsky A.D. Interaction of gas cluster ions with solids: Experiment and computer simulations. *Surface & Coatings Technology* 2020; 388: 125608.