

УДК 537.534

ВЛИЯНИЕ УПОРЯДОЧЕНИЯ БИНАРНОГО СПЛАВА НА ВЫХОД ЕГО КОМПОНЕНТОВ

© 2020 г. К. А. Толпин^а, *, К. Ф. Миннебаев^а, В. Е. Юрасова^а

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, 119991 Россия

*e-mail: ktolpin@mail.ru

Поступила в редакцию 07.10.2019 г.

После доработки 28.10.2019 г.

Принята к публикации 30.10.2019 г.

С помощью моделирования методом молекулярной динамики и экспериментально исследовано влияние упорядочения атомов на угловое распределение распыления грани (001) монокристалла Ni₄Mo, облучаемой ионами аргона с энергией 10 кэВ. Показано, что в случае неупорядоченного кристалла компоненты как Ni, так и Mo вылетают в одном и том же кристаллографическом направлении. В случае упорядоченного кристалла выход Mo наблюдается в тех же направлениях, а выход Ni смещается относительно них. Проведено сравнение результатов с данными, полученными для вторичной ионной эмиссии с грани (001) Ni₄Mo.

Ключевые слова: вторичная ионная эмиссия, распыление, монокристаллы, молекулярная динамика.

DOI: 10.31857/S1028096020070171

ВВЕДЕНИЕ

Исследование распыления монокристалла Ni₄Mo под воздействием ионного облучения важно как для понимания механизмов взаимодействия частиц с поверхностью металлических соединений, так и для практических применений, таких как вторичная ионная спектроскопия, катализ и производство огнеупорных покрытий с высокой устойчивостью к коррозии и с большой твердостью. Соединение Ni₄Mo используют в качестве материала для компонентов ракет и атомных реакторов, для оборудования различных химических реакторов [1].

Бинарные соединения с существенной разницей масс компонентов, такие как Ni₄Mo, характеризуются различными поверхностной и объемной структурами, составом и другими свойствами [1–4]. Среди них сегрегация поверхности, упорядочение поверхности и реконструкция [5]. Процессы упорядочения в таких кристаллах изучали экспериментально [6–9] и с помощью численного моделирования [5, 9]. Для получения упорядоченной структуры, как правило, эти соединения подвергают термической обработке [6, 7], а также электронному [6, 7], нейтронному [7] и ионному облучению [8, 9]. При этом, как показано в [9], радиационное упорядочение не связано с дополнительным нагревом во время облучения.

Было установлено, что сегрегация приводит к изменению состава трех верхних слоев поверхности бинарного соединения, которое различно для разных граней кристаллов. Такие изменения в составе поверхностных слоев вызваны влиянием двух конкурирующих факторов: механического напряжения, которое приводит к сегрегации тяжелого компонента на поверхности, и различных химических взаимодействий, которые обуславливают упорядочение на малых расстояниях [5–7]. Впервые распыление и вторичная ионная эмиссия из монокристалла Ni₄Mo были изучены в [10] в случае ионного облучения грани (001). Наблюдался преимущественный выход легкого компонента – никеля, чему способствовала более низкая энергия связи Ni по сравнению с Mo. Были получены различные угловые распределения распыленных вторичных ионов для упорядоченных и неупорядоченных (т.е. для случайно расположенных атомов Ni и Mo) монокристаллов.

В настоящей работе приведены результаты моделирования и экспериментального исследования угловых и пространственных распределений вторичных ионов Ni и Mo, вышедших из грани (001) монокристалла Ni₄Mo, в случае облучения ионами Ag⁺ с энергией 10 кэВ при нормальном падении ($\alpha = 0^\circ$) для неизменного и измененного состава верхних поверхностных слоев упорядоченного кристалла.

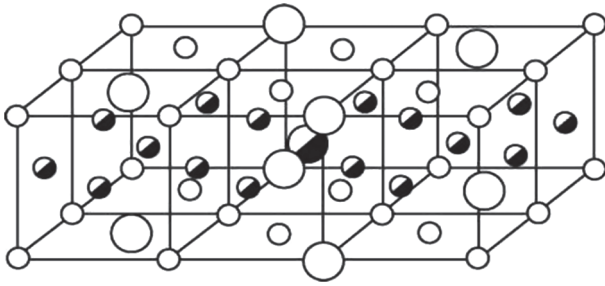


Рис. 1. Структура упорядоченного кристалла Ni_4Mo с тетрагональной решеткой ($a = 5.720 \text{ \AA}$, $c = 3.564 \text{ \AA}$). Большие и малые кружки – атомы Mo and Ni соответственно. Наполовину закрашенные кружки относятся к атомам внутри элементарной ячейки.

МОДЕЛИРОВАНИЕ

Расчет распыления соединения Ni_4Mo (рис. 1) проводили с использованием модели молекулярной динамики с подвижным монокристаллическим блоком атомов в полубесконечной среде [11–13]. В каждый момент времени рассматривали взаимодействие движущейся (активной) частицы, энергия которой была больше энергии обрезания потенциала взаимодействия, с атомами мишени. Перестройка блока происходила при смене атома, ближайшего к активному. Поскольку процесс распыления атома протекает за очень короткое время ($\sim 10^{-13}$ с момента удара иона [14]), нестабильность блока атомов не успевала проявиться.

Уравнения движения интегрировали по модифицированной схеме Эйлера предиктор–корректор, которая является стабильной [14]. Неупругие потери рассчитывали по формуле Фирсова [15]. Тепловые колебания считали некоррелированными. Постоянные решетки d и энергию связи

атомов E_b брали из экспериментальных данных [16]. Был использован потенциал взаимодействия: $U(r) = A_{bm} \exp(-r/a_{bm}) + (A_b/r) \exp(-2r/a_{bm})$, где $A_{bm} = 52(Z_1 Z_2)^{3/4}$ [17], $a_{bm} = 0.219 \text{ \AA}$, $A_b = k(e^2 Z_1 Z_2)$, Z_1 и Z_2 – атомные номера иона и атома мишени, r – радиус-вектор, k – подгоночный параметр порядка единицы. При расчете фиксировали: импульс распыленного атома, длину траектории каскада, приведшего к распылению, номер поколения распыленного атома и глубину разворота импульса, приведшего к распылению. Моделировали распыление для естественного состояния грани (001) Ni_4Mo – с сегрегацией (когда три верхних слоя, согласно [5], содержат 82, 24 и 50% Mo соответственно) и также, для сравнения, без сегрегации (гипотетический случай).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полярные распределения распыленных атомов

На рис. 2 показана зависимость коэффициента (Y) распыления никеля и молибдена с грани (001) Ni_4Mo от полярного угла выхода θ (отсчет от поверхности). При сегрегации форма кривых $Y(\theta)$ не меняется, но выход Mo относительно Ni растет. Максимумы распыления можно объяснить фокусированными соударениями атомов [18]. Согласно вычислениям, распыление в результате коррелированных соударений атомов по “прямой фокусировке” происходит в направлениях $\langle 011 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$, а в направлениях $\langle 113 \rangle$ и $\langle 001 \rangle$ – в результате “ассистированной”, или “дополнительной”, фокусировки. В ней принимают участие ряды атомов, ближайшие к основному, по которому распространяется цепочка коррелированных соударений. Это характерно как для атомов Ni, так и Mo.

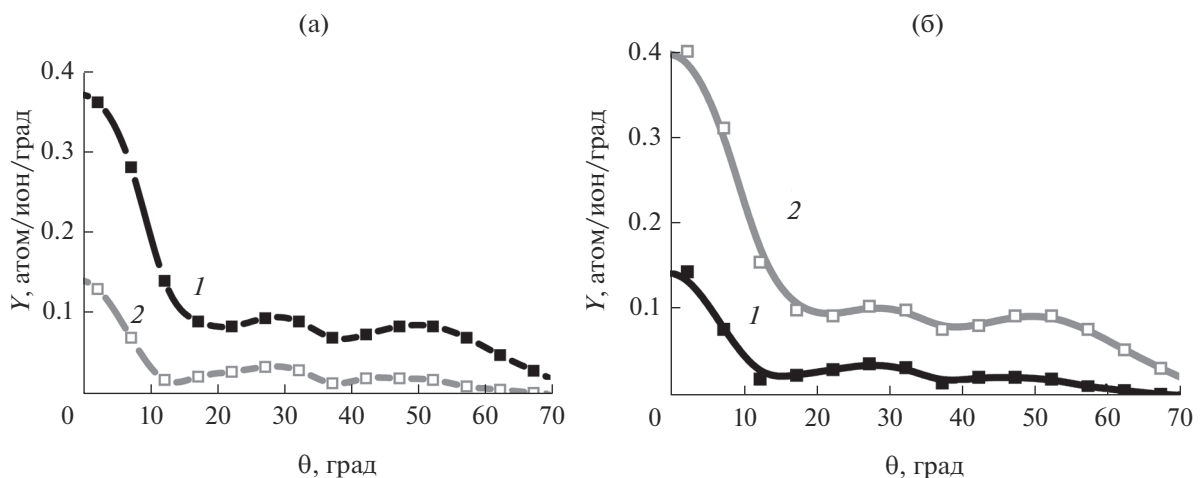


Рис. 2. Зависимость коэффициента распыления Y_{Ni} (1) и Mo (2) с грани (001) Ni_4Mo от полярного угла выхода θ (отсчет от поверхности) без (а) и с (б) сегрегацией.

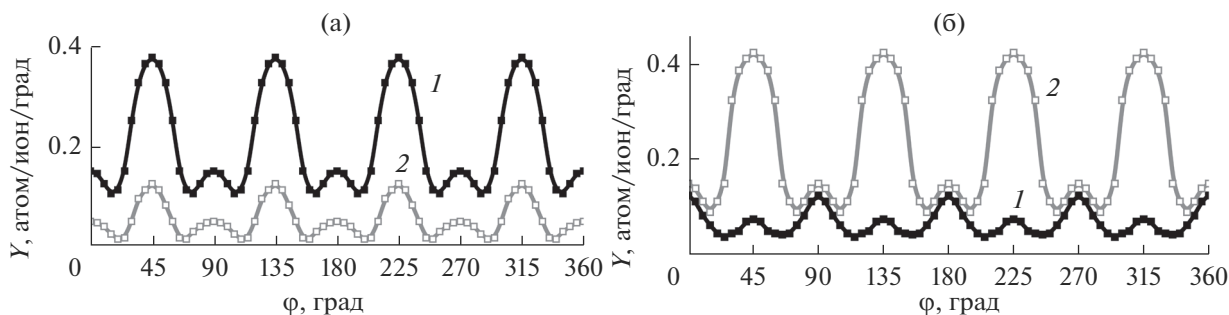


Рис. 3. Зависимость коэффициента распыления Ni (1) и Mo (2) с грани (001) Ni_4Mo от азимутального угла φ выхода без (а) и с (б) сегрегацией трех верхних слоев. Угол наблюдения $\theta = 35^\circ$.

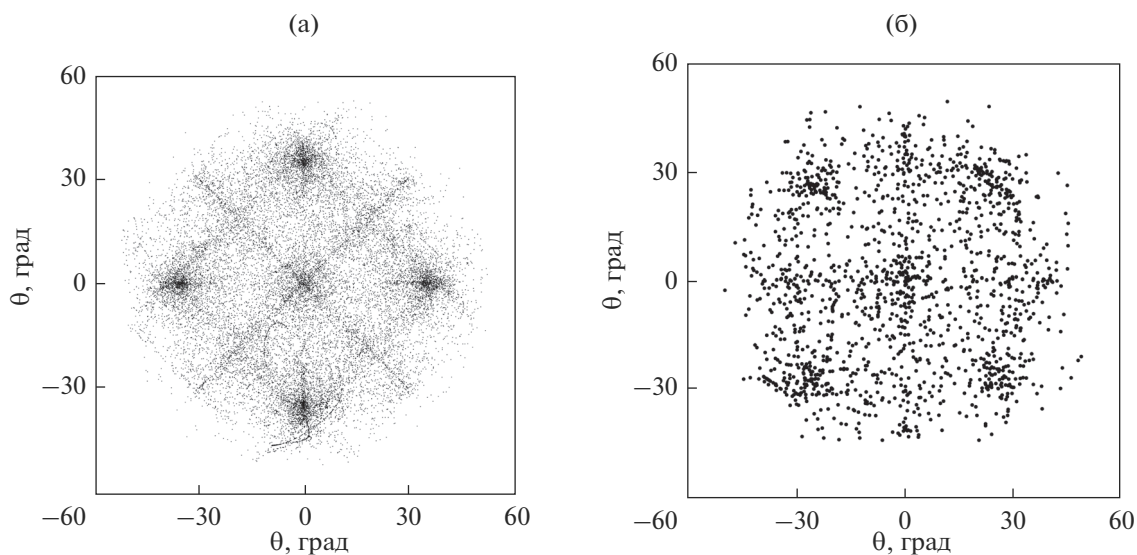


Рис. 4. Картина пятен распыления для атомов Ni (а) и Mo (б), выходящих с грани (001) Ni_4Mo .

Азимутальные распределения распыленных атомов

Азимутальные распределения распыленных частиц для грани (001) Ni_4Mo показаны на рис. 3. Основной максимум (рис. 3а) соответствует направлению $\langle 011 \rangle$, а остальные — $\langle 001 \rangle$. Как и в случае с полярными распределениями, это объясняется тем, что расстояние между атомами в направлении $\langle 011 \rangle$ меньше, чем в направлении $\langle 001 \rangle$ и, следовательно, фокусировка и распыление в направлении $\langle 011 \rangle$ лучше. При учете сегрегации тенденция для молибдена сохраняется, а для никеля максимумы распыления сдвигаются на 90° относительно молибдена. Получено также увеличение выхода Mo по сравнению с Ni за счет преимущественного распыления верхних поверхностных слоев.

Картины пятен

Эффект, аналогичный тому, что наблюдался для азимутального распределения, хорошо заме-

тен и в случае пятен распыления на плоском коллекторе (рис. 4). Видно, что максимальное распыление никеля происходит в направлениях $\langle 011 \rangle$, минимальное — в направлении $\langle 001 \rangle$, для молибдена картина сдвинута на 90° . Обсуждение этого результата приведено далее.

Глубина источника распыления

Были проанализированы траектории атомов, движущихся в монокристалле Ni_4Mo , и вычислены зависимости коэффициента распыления Y от положения x_0 источника распыления (рис. 5). Без учета сегрегации глубина источника x_0 большей части распыленных атомов Ni и Mo находится в четвертом и более глубоких слоях (основной максимум), когда процесс фокусировки столкновений хорошо работает. При учете сегрегации источник x_0 расположен ближе к поверхности.

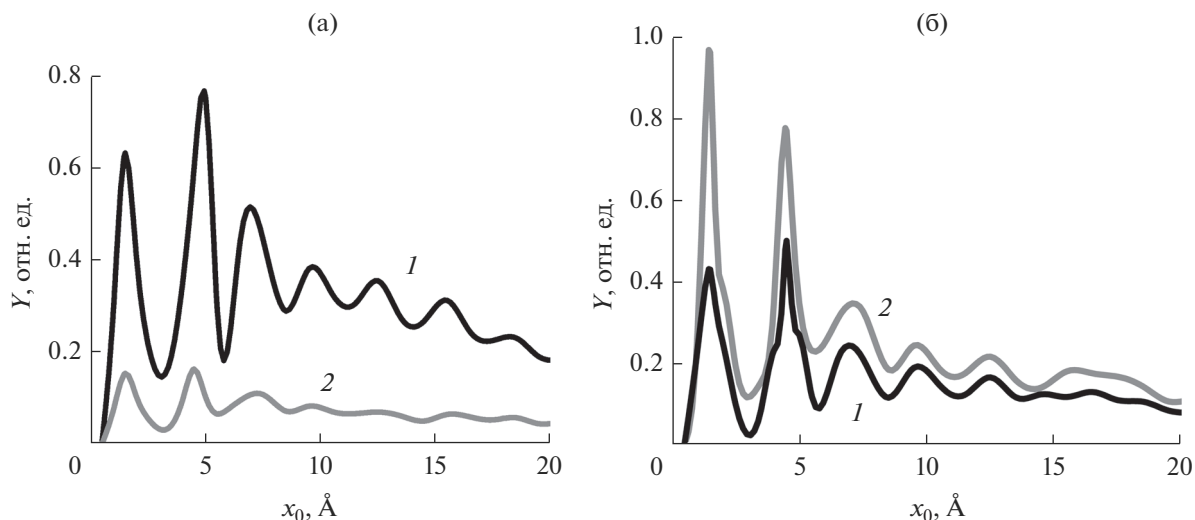


Рис. 5. Зависимость коэффициента распыления $Y(x_0)$ Ni (1) и Mo (2) с грани (001) Ni_4Mo без (а) и с (б) сегрегацией трех верхних слоев.

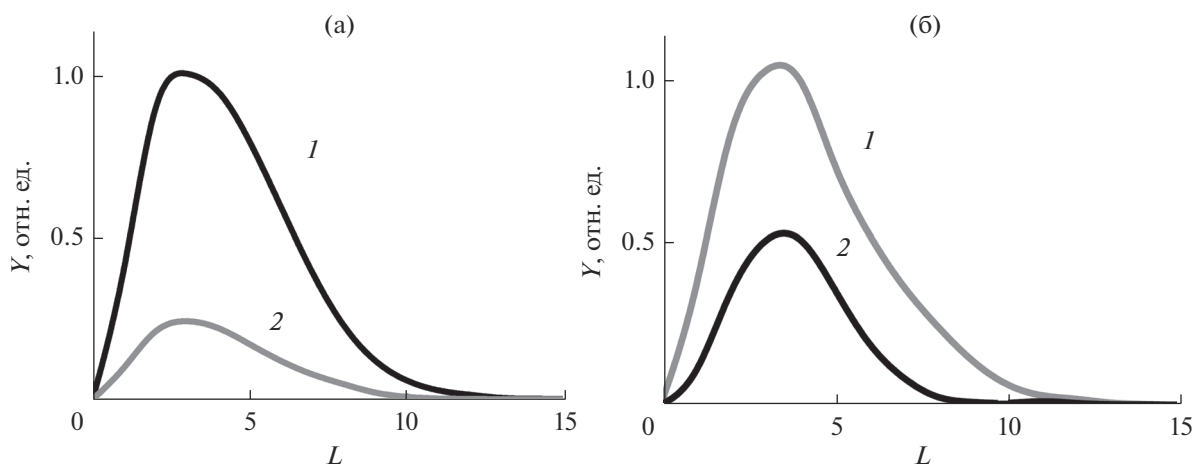


Рис. 6. Зависимость коэффициента распыления Y Ni (1) и Mo (2) с грани Ni_4Mo (001) от числа поколений L для поверхности без (а) и с (б) сегрегацией трех верхних слоев.

Число поколений, приводящих к распылению

Было рассчитано число поколений L , приводящих к распылению (рис. 6). Согласно определению, атом первого поколения ($L = 1$) является атомом, распыленный ионом, это атом отдачи; $L = 2$ для атома, распыленного атомом отдачи, и так далее. Большинство атомов Ni и Mo, распыленных с поверхности без сегрегации, принадлежит третьему поколению. Для поверхности с сегрегацией максимумы обоих компонентов соответствуют $L = 4$, т.е. они распыляются третичными отдачами отдачи. Этот сдвиг L к большим значениям возникает, возможно, потому что тяжелые атомы молибдена препятствуют выходу частиц из слоев кристалла, ближайших к поверхности.

Пространственное распределение и энергия распыленных атомов

Пространственное распределение и энергия E_1 распыленных атомов Ni и Mo показаны на рис. 7. Из рисунка видно, что распыление начальной поверхности немного больше, чем измененной, что происходит вследствие преимущественного распыления Ni (легкий компонент). Для поверхности с сегрегацией картина пятен становится более четкой, по-видимому, из-за дополнительной фокусировки частиц, выходящих между атомами Mo верхнего слоя. В случае начальной поверхности доминируют быстрые атомы Ni, а в случае измененного поверхностного состава увеличивается выход медленных атомов Mo. Различие в скоро-

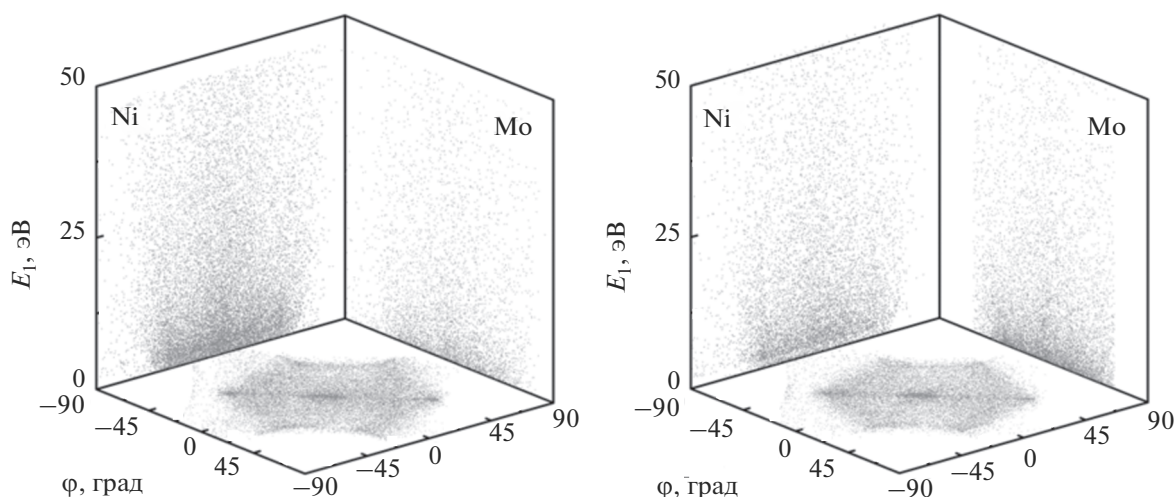


Рис. 7. Картина пятен для выхода Ni + Mo (горизонтальная плоскость) и энергия E_1 распыленных атомов Ni и Mo (вертикальные плоскости) для грани (001) Ni_4Mo без (а) и с (б) сегрегацией.

сти атомов Ni и Mo больше для поверхности без изменения состава верхних слоев.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Экспериментальные исследования (распыление) проводили для заряженных [19] и нейтральных [19–21] частиц. Для изучения вторичной эмиссии ионов важно одновременно измерять угловые и энергетические распределения вторичных частиц, разделенных по массе. Эти измерения были выполнены на специально разработанной и сконструированной установке с мобильным 180° сферическим анализатором энергии, связанным с неподвижным квадрупольным масс-спектрометром [19] (рис. 8). Вторичный поток ионов был сфокусирован в двух направлениях, что обеспечивало высокий коэффициент пропускания и позволяло использовать осесимметричную оптику. Энергетическое разрешение составляло около 0.5 эВ (при энергии пропускания 20 эВ), а диапазон масс ионов составлял 1–350 а.е.м. Вакуум в камере для образцов обеспечивали с помощью магнитно-разрядного насоса и доводили до остаточного давления порядка 10^{-9} мбар.

Первичные ионы падали на мишень под углом $\alpha = 0^\circ$ относительно нормали к поверхности. Полярный угол θ наблюдения эмиссии вторичных ионов можно изменять в пределах 90° путем вращения анализатора энергии. Выход вторичных ионов I^+ определяли с помощью измерения масс-пика при определенной энергии ионов либо с помощью энергетических спектров ионов. Результат эксперимента показан на рис. 9. Как и при расчете, максимумы выхода ионов Ni^+ соответствуют направлениям $\langle 011 \rangle$, минимумы – направлениям $\langle 001 \rangle$. Для ионов Mo^+ наблюдается проти-

воположная картина: максимумы – в направлениях $\langle 001 \rangle$, минимумы – в $\langle 011 \rangle$. Для объяснения этого результата рассмотрим положения атомов на грани (001) Ni_4Mo .

При распылении и вторичной ионной эмиссии с грани (001) в направлениях $\langle 001 \rangle$ могут вылетать частицы как Ni, так и Mo. Более благоприятные условия выхода в этом направлении имеют атомы Mo с бóльшим эффективным радиусом взаимодействия и поэтому с лучшими условиями для фокусировки. В результате в этом направлении наблюдаются максимумы для Mo^+ (рис. 9, кривая 2). В кристалле Ni_4Mo цепочки плотно упакованных атомов находятся в направлениях

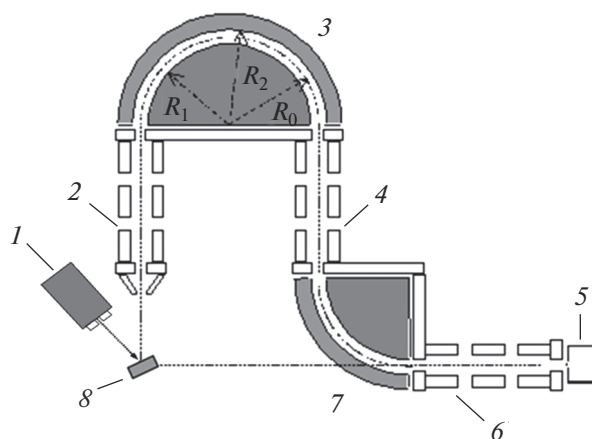


Рис. 8. Схема экспериментальной установки: 1 – ионный пучок; 2, 6 – линзы; 3 – 180° сферический дефлектор; 4 – электростатическая линза; 5 – квадрупольный масс-анализатор; 7 – 90° сферический дефлектор; 8 – образец.

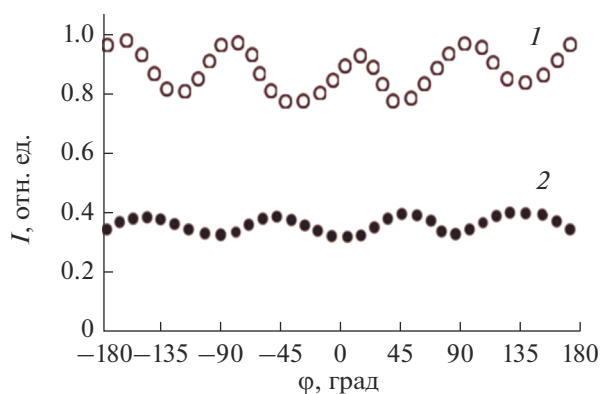


Рис. 9. Распределение по азимутальному углу φ выхода вторичных ионов Ni^+ (1) и Mo^+ (2) с грани (001) Ni_4Mo , облучаемой ионами Ar^+ с энергией 10 кэВ при нормальном падении; полярный угол наблюдения $\theta = 45^\circ$; энергия E_1 вторичных ионов Ni^+ и Mo^+ равна 20 эВ.

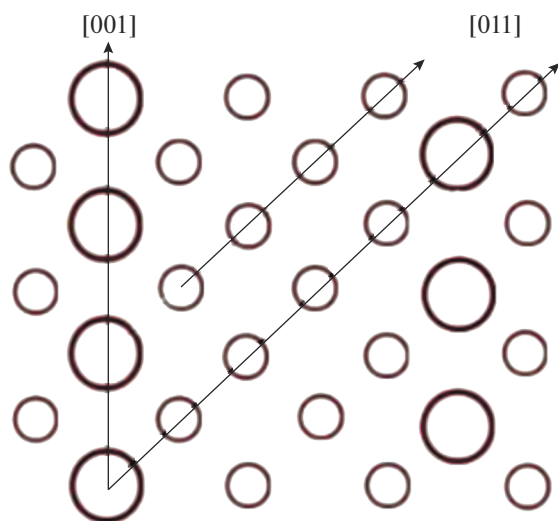


Рис. 10. Расположение атомов в плоскости (100) монокристалла Ni_4Mo : крупные кружки — атомы Mo; мелкие — атомы Ni; стрелками указаны направления преимущественной эмиссии вторичных ионов.

$\langle 011 \rangle$. Они состоят из последовательностей четырех атомов никеля и одного атома молибдена (рис. 10). В [22] было показано, что присутствие в цепочке атомов с большой разницей масс не мешает распространению вдоль нее сфокусированных соударений. Особенно благоприятные условия создаются, когда на поверхность в направлениях $\langle 011 \rangle$ выходят цепочки, состоящие из трех–четырех атомов Ni. Это приводит к преимущественной эмиссии ионов Ni^+ (рис. 9, кривая 1). Таким же образом объясняется разница в распылении атомов Ni и Mo, полученная при расчете.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Расчетным путем исследованы угловые и пространственные распределения распыленных атомов и вторичных ионов Ni^+ и Mo^+ при облучении грани (001) монокристалла Ni_4Mo ионами Ar^+ с энергией $E_0 = 10$ кэВ при нормальном падении с учетом и без учета сегрегации. Обнаружен различный сдвиг направлений максимумов распыления на азимутальных угловых распределениях для компонентов сплава Ni_4Mo . Так, для Ni максимумы эмиссии наблюдаются в направлениях $\langle 011 \rangle$, а для Mo — в направлениях $\langle 001 \rangle$. Такой результат объяснен тем, что лучшие условия для фокусировки атомов Ni создаются вдоль плотно упакованных цепочек $\langle 011 \rangle$, а для атомов Mo — вдоль цепочек $\langle 001 \rangle$. Путем расчета исследована энергия распыленных атомов. Показано, что в случае начальной поверхности доминируют быстрые атомы Ni, а в случае измененного поверхностного состава увеличивается выход медленных атомов Mo. Различие в скорости атомов Ni и Mo больше для поверхности при неизменном составе верхних слоев.

Рассчитано число поколений, приводящих к распылению. Показано, что большинство атомов Ni и Mo, распыленных с поверхности без сегрегации, принадлежит третьему поколению, а при учете сегрегации — к четвертому поколению. Экспериментально исследованы азимутальные распределения выхода вторичных ионов с грани (001) Ni_4Mo , облучаемой ионами Ar^+ с энергией 10 кэВ при нормальном падении. Получен сдвиг максимумов выхода, аналогичный расчетному. Результаты исследования распыления и вторичной ионной эмиссии для соединения Ni_4Mo следует принимать во внимание при обсуждении механизмов этих процессов, а также при проектировании устройств для анализа выхода и входа нейтральных и заряженных частиц.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 15-02-07819-А).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nastasi M., Mayer J.W., Hirvonen J.K.* Ion-Solid Interactions. Fundamentals and Applications, Cambridge: Cambridge University Press, 1996. 540 p.
2. *Yurasova V.E.* Interaction of Ions with the Surface. Moscow: Prima B, 1999. 640 p.
3. Sputtering by Particle Bombardment. IV. / Ed. Behrisch R., Eckstein W. Berlin–Heidelberg: Springer–Verlag, 2007. 510 p.
4. *Harrison W.A.* Electronic Structure and the Properties of Solids: The Physics of the Chemical Bond. San Francisco: Freeman, 1980. 586 p.

5. *Derry G.N., Wan R., Strauch F., English C.* // J. Vacuum Sci. Tech. A. 2011. V. 29. P. 011015.
6. *Kimura K., Hata S., Matsumura S., Horiuchi T.* // J. Electron Microscopy. 2005. V. 54. № 4. P. 373.
7. *Tendeloo G. Van, Van Landuyt J., Amelinckx S.* // Rad. Eff. 1979. V. 41. P. 179.
8. *Martin G., Barbu A.* Phase Stability under Irradiation // Microscopie Electronique a Haute Tention by International Conference on High Voltage Electron Microscopy. Toulouse, 1975. P. 70.
9. *Abromeit C., Wollenberger H., Matsumura S., Kinoshita C.* // J. Nucl. Mater. 2000. V. 276. P. 104.
10. *Antonov S.L., Ivanov I.N., Orlikovskii A.A., Vasil'chenko V.Yu., Yurasova V.E.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1990. V. 48. P. 553.
11. *Promokhov A.A., Eltekov V.A., Yurasova V.E., Colligon J.S., Mosunov A.S.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1996. V. 115. P. 544.
12. *Yurasova V.E.* The Influence of Models on the Results of Computer Calculation of Ion Scattering from Single Crystals // Invited paper of the 7th Summer School on Physics of Ionized Gases. Rovinj, Yugoslavia, 1974. P. 427.
13. *Mosunov A.S., Shelyakin L.B., Yurasova V.E., Ciric D., Perovich B., Terzic I.* // Rad. Eff. 1980. V. 52. P. 85.
14. *Самарский А.А., Гулин А.В.* Численные методы. М: Наука, 1989. 432 с.
15. *Фурсов О.Б.* // ЖЭТФ. 1957. Т. 36. С. 696.
16. *Harrison W.A.* Electronic Structure and the Properties of Solids – the Physics of Chemical Bond. San Francisco: W.H. Freemanand, 1980.
17. *Andersen H.H., Sigmund P.* // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. 1965. V. 38. P. 298.
18. *Yurasova V.E.* Ion–Surface Interaction. Moscow: Prima B, 1999. 640 p.
19. *Minnebaev K.F., Elovikov S.S., Kryukov K.V., Khaidarov A.A., Yurasova V.E.* // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2009. V. 3. № 12. P. 926.
20. *Tolpin K.A., Bachurin V.I., Yurasova V.E.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2012. V. 273. P. 76.
21. *Sarholt-Kristensen L., Andreev A., Johansen A., Andersen H.H., Johansen E.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1992. V. 58. P. 258.
22. *Vineyard G.H., Erginsoy C.* Dynamics of Radiation Damage in a Body-Centered Cubic Lattice. // Proceed. Conf. on Lattice Defects. Kioto, Japan, 1962. P. 189.

Influence of Binary Alloy Ordering on Component Emission

K. A. Tolpin^{1,*}, K. F. Minnebaev¹, V. E. Yurasova¹

¹*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: ktolpin@mail.ru*

The effect of atomic ordering on the angular distribution of sputtering of the (001) face of a Ni₄Mo single crystal irradiated with 10 keV argon ions has been studied by molecular dynamics simulation and experimentally. In the case of disordered crystal, both Ni and Mo components are shown to be ejected in the same crystallographic directions. In the case of ordered crystal, the emission of Mo is observed in the same directions and Ni emission deviates from these directions. The results are compared with the data obtained for secondary ion emission from the (001) Ni₄Mo face.

Keywords: secondary ion emission, sputtering, single crystals, molecular dynamics.