

ЭМИССИЯ ВТОРИЧНЫХ ЧАСТИЦ ИЗ ФЕРРОМАГНИТНОГО БИНАРНОГО СОЕДИНЕНИЯ

*К. Ф. Миннебаев, К. А. Толпин, В. Е. Юрасова**

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119991, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 24 июля 2012 г.

Экспериментально и путем моделирования с помощью методов молекулярной динамики исследована вторичная ионная эмиссия из бинарного соединения в ферро- и парамагнитном состояниях. В качестве объекта выбрано широко используемое соединение NiPd, которое облучалось наклонно падающими ионами аргона с энергией 10 кэВ. Обнаружено значительное уменьшение эмиссии ионов Ni⁺ и Pd⁺ при переходе поликристалла NiPd из ферромагнитного состояния в парамагнитное. Полученный эффект объяснен изменением поверхностной энергии связи, плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми и кумулятивным процессом при распылении. Проведено совместное исследование энергий и направлений выхода вторичных атомных частиц из поли- и монокристаллов NiPd в ферромагнитном состоянии. Установлено отклонение в сторону нормали к облучаемой поверхности максимума углового полярного распределения вторичных частиц при уменьшении их энергии. Наблюдалось различие азимутального распределения эмитированных частиц Ni и Pd при ионном облучении грани (001)NiPd, объясненное особенностями коррелированных соударений. Наилучшее согласие экспериментальных распределений с данными моделирования получено при учете в расчетах изменения состава трех верхних атомных слоев NiPd, установленного ранее в эксперименте [39].

DOI: 10.7868/S0044451013020028

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследования в области вторичной ионной эмиссии (ВИЭ) активно развиваются в настоящее время. Это связано как с необходимостью решения фундаментальных вопросов ВИЭ [1–9], так и с разработкой чувствительного метода анализа поверхности с помощью вторично-ионной масс-спектрометрии [3, 4, 10, 11]. Несмотря на значительное количество работ в области ВИЭ, многие вопросы в механизме формирования вторичных ионов еще не получили ответов. К ним относятся, в частности, закономерности вторичной эмиссии нейтральных и заряженных атомных частиц при ионной бомбардировке металлов в области температур магнитных фазовых переходов. Этот вопрос впервые был исследован в работе [12], где было обнаружено, что распыление монокристалла никеля резко меняется, когда образец переходит из ферро- в парамагнитное состояние — так

называемый квантовый эффект в распылении (см. также [9, 13, 14]). В дальнейшем этот эффект наблюдался для ВИЭ из никеля [9, 15–19], а также для распыления и ВИЭ из гадолиния и тербия [17–22] и был частично объяснен с использованием результатов из работ [23, 24].

Остался неясным также ряд вопросов, связанных с ВИЭ из монокристаллов простых веществ и соединений. Для их решения необходимо принимать во внимание результаты, полученные для процесса эмиссии нейтральных частиц, и прежде всего — анизотропию распыления монокристаллов. Она была обнаружена в работе [25] при распылении монокристалла меди медленными ионами ртути с энергией E_0 , не превышающей 200 эВ. На экране, расположенном параллельно бомбардируемой грани (001), были видны четкие пятна из распыленного осадка, соответствующие кристаллографическим направлениям $\langle 110 \rangle$ с наибольшей плотностью упаковки атомов. Появление пятен из распыленного вещества было объяснено процессом коррелированных соударений в цепочках атомов в направлениях $\langle 110 \rangle$ [26], названным прямой фокусировкой.

*E-mail: yurasova@physics.msu.ru

При более высоких энергиях ионов анизотропию выхода распыленных частиц удалось наблюдать впервые в работе [27], где грань (001)Cu облучалась ионами аргона с энергией до $E_0 = 5$ кэВ. Тогда преимущественное распыление происходило не только в направлениях $\langle 110 \rangle$, но и в следующем за ним по плотности упаковки направлении $[001]$ и тем больше, чем выше энергия ионов. Этот эффект исследовался затем в ряде работ (например, [28–30]) для более быстрых облучающих ионов и был объяснен процессом «ассистированной» или «дополнительной» фокусировки [31, 32], в котором принимают участие ряды атомов, ближайших к основной цепочке коррелированных соударений.

Для бинарных упорядоченных соединений пространственное распределение распыленных частиц впервые изучалось в работах [33, 34] при ионной бомбардировке монокристаллов соединений $A^{III}B^V$ (InSb и GaAs). Было обнаружено, что компоненты А и В распыляются в различных плотноупакованных направлениях. Так, при ионном облучении грани (111) монокристалла InSb атомы индия выходят в направлениях $\langle 110 \rangle$ (благодаря прямой фокусировке), а атомы сурьмы — в направлении $[111]$ (за счет дополнительной фокусировки). Это явление было названо анизотропией пространственного распределения распыленных частиц по направлению и составу. Недавно тот же эффект был обнаружен при моделировании с помощью методов молекулярной динамики (МД) распыления упорядоченного бинарного соединения — нитрида бора вюрцитной структуры [35].

Выход компонент при ионном облучении бинарного неупорядоченного соединения впервые изучен в работе [36], где был рассчитан с помощью МД-моделирования ряд характеристик распыления грани (001) NiPd ионами Ar с энергией $E_0 = 0.1$ –5 кэВ для кристаллов с различным составом верхних слоев, установленном в работах [37–39].

В настоящей работе ставилась задача совместного экспериментального и МД-исследований пространственного и энергетического распределения при эмиссии вторичных частиц из бинарного неупорядоченного соединения NiPd в ферро- и парамагнитном состояниях. Это соединение широко используется практически, например, в электрохимии, электронике, катализе, медицине (при магнитно-резонансной томографии и фиксации необходимых участков для локального нагрева) и в других областях [36, 40].

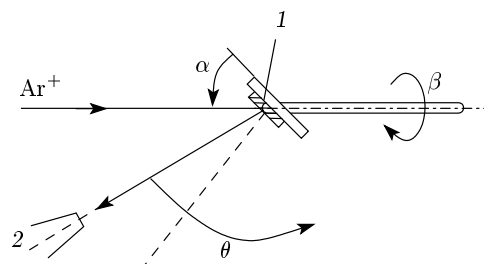


Рис. 1. Схема эксперимента: 1 — образец; 2 — энергетический анализатор, соединенный с масс-спектрометром

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Измерения ВИЭ проводились на установке [41] с подвижным 180-градусным сферическим энергетическим анализатором, соединенным с неподвижным квадрупольным масс-спектрометром. Разрешение по энергии составляло 0.5 эВ (при энергии пропускания 20 эВ); диапазон массовых чисел 1–350 а.е.м. В камере с помощью магниторазрядного насоса поддерживалось давление $2 \cdot 10^{-6}$ Па. Проводилась длительная очистка поверхности мишени периодическим нагревом до 650°C и охлаждением с одновременной ионной бомбардировкой при малых дозах облучения (порядка 10^{-19} ион/см²). Электронно-микроскопические исследования показали, что поверхность мишени после такой очистки состояла из мелкого рельефа высотой от десятка до сотни ангстрем. По окончании очистки температурные и угловые распределения ВИЭ не изменялись со временем ионного облучения. Наблюдалась хорошая воспроизводимость результатов. Схема эксперимента показана на рис. 1. Пучок ионов Ar^+ с энергией 10 кэВ падал на кристалл NiPd под углом $\alpha = 45^\circ$ или $\alpha = 60^\circ$ от нормали к поверхности. Плотность ионного тока была $400 \text{ мкА}\cdot\text{см}^{-2}$. Полярный угол наблюдения θ менялся в пределах 90° путем вращения энергоанализатора; азимутальный угол изменялся поворотом образца на угол β . Ток вторичных ионов компонент соединения NiPd определялся интегрированием масс пика при определенной энергии или путем интегрирования энергетических спектров ионов. Выход ионов и их энергетические спектры измерялись как при нагреве, так и при охлаждении образца. Точка Кюри определялась по перегибу кривых намагниченности.

3. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Расчет распыления соединений NiPd проводился по МД-модели [42, 43] с подвижным монокристаллическим блоком атомов в полубесконечной среде [44, 45]. В каждый момент времени рассматривалось 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 в очень короткое время (порядка 10^{-13} с с момента удара иона [46]), нестабильность блока атомов не успевала проявиться.

Уравнения движения интегрировались по модифицированной схеме Эйлера предиктор–корректор, которая является стабильной [42, 46, 47]. Неупругие потери рассчитывались по формуле Фирсова [48]. Тепловые колебания считались некоррелированными. Постоянные решетки d и энергия связи атомов E_b брались из экспериментальных данных для NiPd: $d = 3.72 \text{ \AA}$, $E_b = 4.20 \text{ эВ}$ [49]. Использовался потенциал взаимодействия

$$U(r) = A_{bm} \exp\left(-\frac{r}{a_{bm}}\right) + \frac{A_b}{r} \exp\left(-\frac{2r}{a_{bm}}\right),$$

где $A_{bm} = 52(Z_1 Z_2)^{3/4}$ [50], $a_{bm} = 0.219 \text{ \AA}$, $A_b = k(e^2 Z_1 Z_2)$, Z_1 и Z_2 — атомные номера иона и атома мишени, r — радиус-вектор, k — подгоночный параметр порядка единицы. При расчете фиксировались импульс распыленного атома, длина траектории каскада, приведшего к распылению, номер поколения распыленного атома и глубина разворота импульса, приведшего к распылению.

Представленные далее экспериментальные и расчетные кривые приводятся в единицах, нормированных на максимальное значение.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

4.1. Вторичная ионная эмиссия вблизи точки Кюри

Исследование влияния магнитного фазового перехода ($T_C = 190 \text{ }^\circ\text{C}$) на ВИЭ из поликристалла NiPd проводилось для наклонного падения под углом $\alpha = 45^\circ$ ионов Ag с энергией 10 кэВ. Анализировались ионы $^{58}\text{Ni}^+$ и $^{106}\text{Pd}^+$ с энергией 20 эВ. Результат показан на рис. 2. Видно, что эмиссия ионов Ni⁺ при переходе NiPd из ферромагнитного состояния в

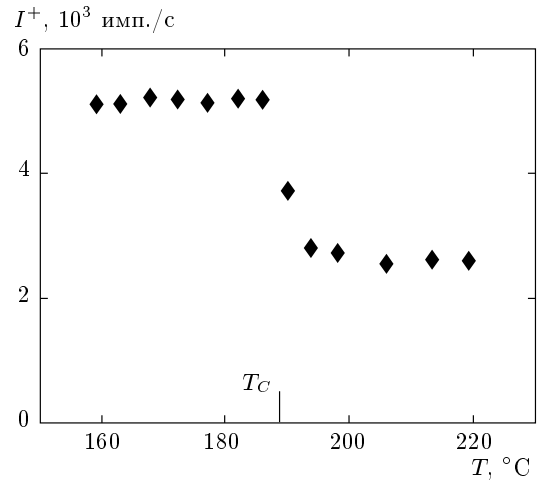


Рис. 2. Температурная зависимость эмиссии вторичных ионов $^{58}\text{Ni}^+$ с поверхности поликристалла NiPd ($T_C = 189 \text{ }^\circ\text{C}$) при падении ионов Ag с энергией 10 кэВ под углом $\alpha = 45^\circ$

парамагнитное (f – p -переход) уменьшается примерно в два раза. При нормальном падении бомбардирующих ионов это различие меньше [51]. Заметим, что согласно работе [52], коэффициент распыления поликристалла NiPd ионами Ag с энергией 10 кэВ при $\alpha = 45^\circ$ также в два раза больше, чем в случае нормального падения, вследствие увеличения числа и длины цепочек соударений, приводящих к распылению.

Увеличение длины каскадов соударений в NiPd при наклонном падении ионов должно сказываться на эмиссии не только нейтральных, но и заряженных частиц. Именно этим объясняется полученная наибольшая разница между ВИЭ в пара- и ферромагнитном состояниях при наклонном падении ионов. В этом случае изменение потенциала взаимодействия атомов при магнитном f – p -переходе накапливается для большего числа соударений в длинной цепочке (кумулятивный эффект), и отношение выхода ионов в ферро- и в парамагнитном состояниях, I_f^+ / I_p^+ , становится больше.

Исследовались также энергетические спектры вторичных ионов Ni⁺ и Pd⁺ в ферро- и парамагнитном состояниях. В последнем случае происходили уширение спектра и сдвиг наиболее вероятной энергии ионов в сторону больших энергий, что согласуется с данными, полученными ранее для ВИЭ никеля [9] и железоникелевых сплавов [53].

Наблюдаемые изменения ВИЭ при магнитном фазовом переходе можно объяснить следующим образом. Согласно современным представлениям о механизме ВИЭ, основными параметрами, опреде-

ляющими образование вторичных ионов, являются коэффициент распыления, энергия связи атомов мишени, плотность электронных состояний вблизи уровня Ферми и работа выхода электрона [2–4, 54]. Рассмотрим, как эти параметры изменяются при магнитном фазовом превращении и как они могут влиять на ВИЭ.

Образование вторичных ионов при облучении металлов ионами инертных газов происходит посредством квантовомеханических переходов электронов поверхностного слоя и распыленного нейтрального атома. Для описания этих переходов в работе [5] используется адиабатическое приближение, т. е. предполагается, что при движении частицы от поверхности время непрерывного изменения электронного состояния от зонной структуры металла до изолированного атома много больше времени электронного перехода. Коэффициент ВИЭ I^+ определяется через вероятность R^+ ионизации распыленных атомов и коэффициент распыления Y :

$$I^+ = YR^+. \tag{1}$$

В работе [6] выводится выражение для вычисления R^+ , а затем на основании теории распыления Зигмунда [7] определяется коэффициент вторичной ионной эмиссии:

$$I^+ = \frac{0.231Y E_b^{5/2}}{(I - \varphi)^3}, \tag{2}$$

где I — энергия ионизации распыленного атома, φ — работа выхода электрона. Поскольку коэффициент распыления обратно пропорционален энергии связи E_b [7], а величина φ при магнитном фазовом переходе практически не меняется [55], для оценки I^+ при f - p -переходе можно использовать следующее соотношение:

$$I^+ \sim E_b^{3/2} / I^3. \tag{3}$$

На основании этого выражения были проанализированы полученные ранее зависимости изменения ВИЭ при f - p -переходе Ni. В теоретических работах [9, 20] было показано, что переход из ферро- в парамагнитное состояние никеля сопровождается уменьшением E_b на 10%. Из соотношения (3) вытекает, что такое изменение E_b должно приводить к уменьшению выхода вторичных ионов Ni⁺ примерно на 15%.

Другим параметром, определяющим вероятность образования вторичных ионов, является плотность электронных состояний $\nu(\varepsilon_F)$ вблизи уровня Ферми и зависящая от нее энергия

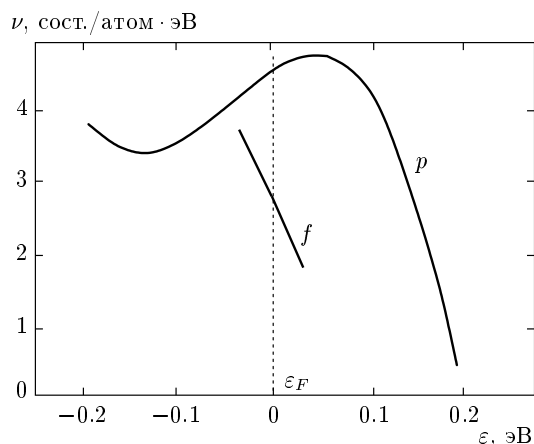


Рис. 3. Изменение плотности электронных состояний $\nu(\varepsilon)$ около уровня Ферми ε_F при магнитном фазовом переходе Ni, рассчитанное на основе результатов работы [23]

ионизации (которая растет с увеличением ν). В автоионизационной теории [8], объясняющей основные характеристики ВЭИ металлов, предполагается, что при пересечении распыленным атомом границы металл–вакуум происходит возмущение двух или трех электронов металла вблизи уровня Ферми. Эти электроны переходят на возбужденные уровни отлетающего атома системы. При снятии возбуждения один из электронов переходит в основное состояние (на d -уровень), а другой покидает атом, если потенциальная энергия атома в возбужденном состоянии превышает потенциал ионизации.

Спиновая корреляция в ферромагнетиках приводит к тому, что величина $\nu(\varepsilon_F)$ различается для ферро- и парамагнитного состояний. В работе [23] показано, что функция $\nu(\varepsilon_F)$ возрастает более чем в полтора раза при переходе Ni в парамагнитное состояние (рис. 3). Это должно вызывать увеличение потока электронов к поверхности, возрастание вероятности нейтрализации вторичных ионов и, как следствие, уменьшение ВИЭ.

В ту же сторону действует изменение энергии связи при f - p -переходе, о чем говорилось выше. В результате общее уменьшение ВИЭ при переходе в парамагнитное состояние образца из никеля оказывается большим, чем при учете изменения только энергии связи, как и наблюдалось экспериментально: уменьшение эмиссии Ni⁺ в парамагнитном состоянии было порядка 40% [16, 56, 57].

Для компоненты Ni⁺ из соединений Ni–Pd ожидалось [52] дополнительное падение эмиссии в p -состоянии по сравнению со случаем ионного

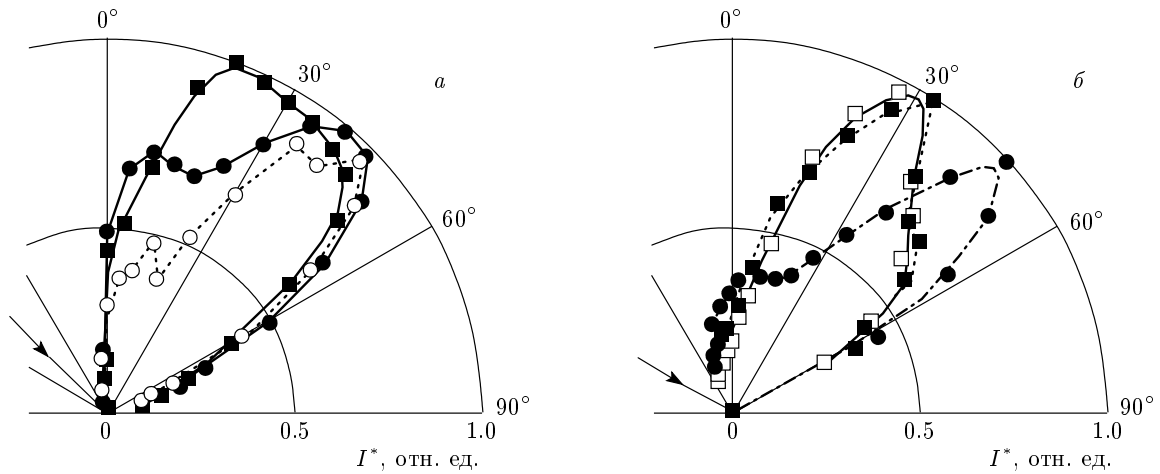


Рис. 4. Распределения по полярному углу θ выхода вторичных ионов Ni^+ и Pd^+ из поликристалла NiPd (Ar, $E_0 = 10$ кэВ): а — $\alpha = 45^\circ$, $E_1 = 20$ эВ для Ni^+ (■) и $E_1 = 1-70$ эВ для Ni^+ (●) и Pd^+ (○); б — $\alpha = 60^\circ$, $E_1 = 20$ эВ для Ni^+ (■) и Pd^+ (□) и $E_1 = 1-70$ эВ для Ni^+ (●)

облучения никеля, поскольку энергии связи компоненты Ni^+ в соединении NiPd меньше ($E_b = 4.2$ эВ), чем для атомов чистого никеля ($E_b = 4.44$ эВ). Действительно, в работе [51] экспериментально наблюдалось уменьшение на 50% выхода ионов Ni^+ в p -состоянии при облучении поликристаллов Ni-Pd нормально падающими ионами аргона с энергией 10 кэВ. Уменьшение ВИЭ при $f-p$ -переходе NiPd, установленное в настоящей работе при наклонной ионной бомбардировке, составляет около 70% для $^{58}\text{Ni}^+$, что превосходит значение, полученное в работе [51]. Это связано с кумулятивным эффектом при распылении мишени скользящим пучком ионов. Таким образом объясняется полученное в эксперименте уменьшение эмиссии компоненты $^{58}\text{Ni}^+$ при магнитном фазовом переходе поликристалла NiPd, облучаемого наклонным ионным пучком.

4.2. Пространственное распределение вторичных частиц

Экспериментально и компьютерным моделированием исследовалось распределение вторичных частиц Ni и Pd по полярному и азимутальному углам выхода из поли- и монокристаллов NiPd в ферромагнитном состоянии. Облучение проводилось ионами аргона с энергией 10 кэВ при наклонном падении на мишень под углами $\alpha = 45^\circ$ и $\alpha = 60^\circ$ (отсчет от нормали к поверхности).

4.2.1. Поликристаллы

Эксперимент

Распределение по полярному углу выхода вторичных ионов $^{58}\text{Ni}^+$ и $^{106}\text{Pd}^+$ из поликристалла NiPd изучалось для углов падения первичных ионов 45° и 60° . Измерения проводились для всех энергий вторичных частиц E_1 в диапазоне от 1 до 70 эВ (брался интеграл энергетического спектра) и для энергии $E_1 = 20$ эВ.

Результат показан на рис. 4. Видно, что в первом случае (для $E_1 = 1-70$ эВ) максимумы полярных распределений вторичных ионов лежат при $\theta \approx 45^\circ$ (рис. 4а, Ni^+ и Pd^+) и при $\theta \approx 50^\circ$ (рис. 4б, Ni^+). Во втором случае, при $E_1 = 20$ эВ, наблюдаются уширение распределений и их отклонение в сторону нормали к облучаемой поверхности. Для угла падения ионов аргона $\alpha = 45^\circ$ максимум распределений находится примерно при $\theta \approx 20^\circ$, а для $\alpha = 60^\circ$ — при $\theta \approx 30^\circ$.

На рис. 5 приведены экспериментальные распределения по полярному углу выхода из поликристалла NiPd вторичных ионов Ni^+ с различными энергиями E_1 . Для малых величин E_1 максимумы распределений приближаются к нормали к поверхности, что согласуется с данными, полученными в работах [4, 58] для ВИЭ из одноэлементных мишеней (Al и Si). Распределения для ионов палладия малых энергий более узкие при $\alpha = 45^\circ$, чем для ионов никеля, как и на рис. 4а. Для углов ионного облучения $\alpha = 60^\circ$ пространственное распределение вторичных ионов разных энергий изменяется в более

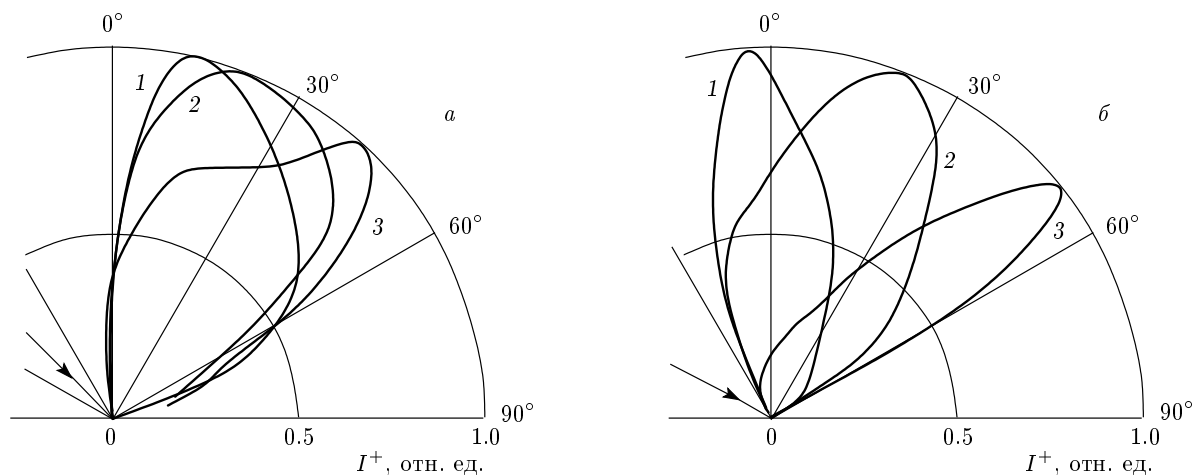


Рис. 5. Распределения по полярному углу θ выхода вторичных ионов Ni^+ из поликристалла NiPd (Ar, $E_0 = 10$ кэВ): $a - \alpha = 45^\circ$; $b - \alpha = 60^\circ$. Распределения 1, 2, 3 соответствуют энергиям $E_1 = 5, 10, 40$ эВ

широких пределах, чем для $\alpha = 45^\circ$, что следует из сравнения рис. 5а и 5б. Это объясняется особенностями эмиссии частиц при скользящих углах падения на мишень бомбардирующих ионов, когда становится возможным максимальный выход вторичных ионов малой энергии в сторону ионного пучка (кривая 1 на рис. 5б).

Изучались также энергетические распределения ионов компонент соединения NiPd при различных углах θ их эмиссии и для углов падения первичных ионов аргона $\alpha = 45^\circ$ и $\alpha = 60^\circ$. При всех исследованных углах падения первичных ионов и выхода вторичных ионов энергетические распределения для никеля шире, чем для палладия, и сдвинуты в сторону больших энергий. Например, при угле $\alpha = 60^\circ$ наиболее вероятные энергии $E_m = 18$ эВ и $E_m = 12$ эВ для эмиссии соответственно Ni^+ и Pd^+ (рис. 6а). Заметны уширение спектров и сдвиг E_m в сторону больших энергий для частиц, вылетающих ближе к нормали к поверхности. Действительно, как видно из рис. 6б, энергетическое распределение ионов Ni^+ для $\alpha = 45^\circ$ шире и сдвинуто в сторону больших энергий, чем для $\alpha = 60^\circ$; то же наблюдается и для ионов Pd^+ .

Расчет

Пространственные распределения нейтральных компонент поликристалла NiPd рассчитывались методом молекулярной динамики для тех же начальных условий, какие были в эксперименте по ВИЭ. Основные тенденции изменения полученных распределений в зависимости от направления ионной бомбардировки, угла эмиссии и энергии выходящих атомов оставались такими же, как и в эксперименте для

вторичных ионов (см. рис. 4 и 5). Однако существовали и некоторые различия. Распределения для нейтральных частиц были шире, чем для ионов, менее сдвинуты к поверхности и больше различались для выхода никеля и палладия.

Помимо МД-моделирования распределений атомов, распыленных с идеальной поверхности поликристалла NiPd, проводился расчет с учетом измененного состава поверхности. Как известно, для неупорядоченных соединений Ni-Pd характерно значительное изменение свойств поверхности по сравнению с объемом [39, 59–61], а именно, обогащение поверхности палладием. Высокая сегрегация этого благородного металла на поверхности наблюдается в соединениях Ni-Pd даже при очень малом содержании Pd. Так, поверхность соединения, содержащего всего 5% Pd, состоит более чем на половину из палладия [59]. Это происходит в основном потому, что палладий имеет меньшее поверхностное напряжение, чем никель. Кроме того, больший размер атомов палладия способствует их выталкиванию из глубины и сегрегации на поверхности [62].

В настоящем расчете изменение состава поверхностных атомных слоев NiPd принималось таким, как было экспериментально обнаружено в работе [39]: поверхностный слой содержал 80% Pd, второй слой состоял целиком из Ni, а в третьем слое было 64% Pd. Полученные результаты для угловых полярных распределений распыленных атомов Ni и Pd с учетом изменения состава верхних атомных слоев показаны на рис. 7 и 8. Видно качественное согласие данных расчета с экспериментальными результатами настоящей работы (см. рис. 4 и 5).

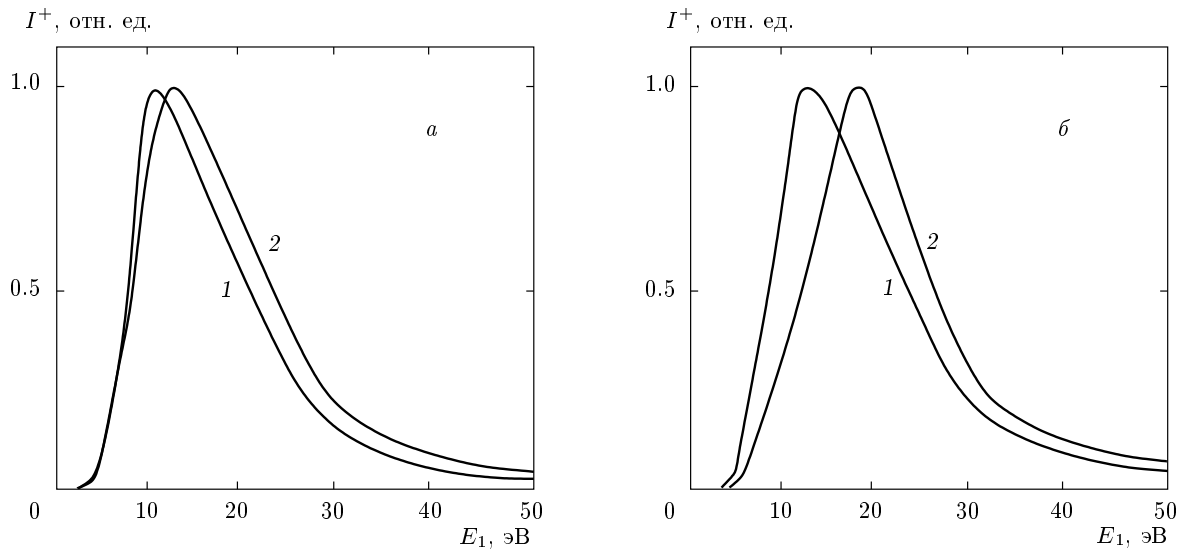


Рис. 6. Энергетические спектры вторичных ионов Ni⁺ и Pd⁺, выходящих из поликристалла NiPd (Ar, E₀ = 10 кэВ): а — Pd⁺ (1), Ni⁺ (2), α = 60°, θ = 0; б — Ni⁺, θ = 0, α = 60° (1), 45° (2)

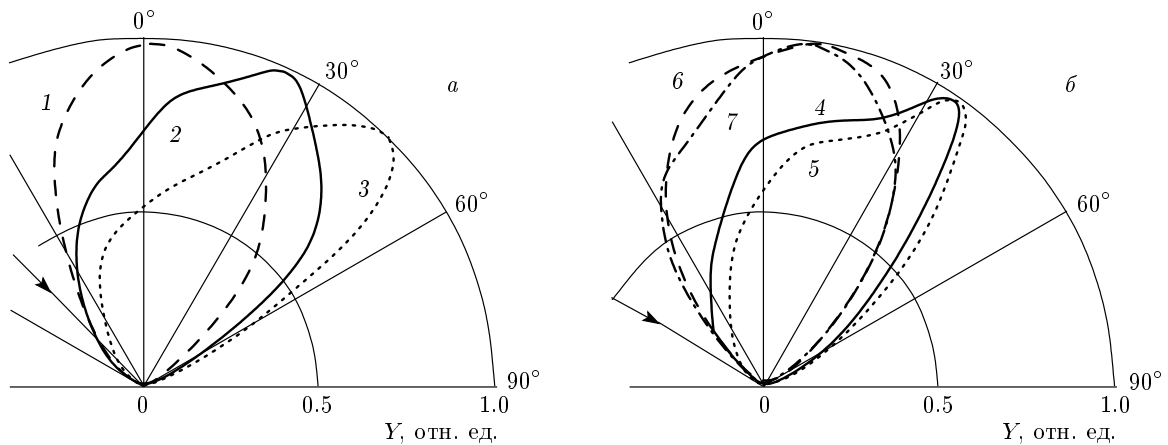


Рис. 7. Распределения по полярному углу θ выхода атомов Ni и Pd, распыленных из поликристалла NiPd (Ar, E₀ = 10 кэВ): а — α = 45°, E₁ = 20 эВ для Ni (1) и E₁ = 1–70 эВ для Ni (2) и Pd (3); б — α = 60°, E₁ = 20 эВ для Ni (4) и Pd (5) и E₁ = 1–70 эВ для Ni (6) и Pd (7)

Расчетные энергетические спектры атомов, распыленных из поликристалла NiPd, представлены на рис. 9. Общие закономерности качественно такие же, как для вторичных ионов, но спектры значительно уже, а наиболее вероятная энергия E_m меньше. Например, $E_m = 6$ эВ у распыленных атомов Pd для $\alpha = 60^\circ, \theta = 0^\circ$ и $E_m = 10$ эВ для $\alpha = 45^\circ, \theta = 45^\circ$. Указанные различия в энергетических спектрах вторичных ионов никеля и палладия влияют на форму их пространственного распределения. Оно шире для Ni⁺ и сдвинуто дальше от поверхности, чем для Pd⁺, что наиболее отчетливо проявляется на рис. 4а и 5а.

Как говорилось выше, пространственное распределение ВИЭ зависит от распределения всех эмитированных частиц и от вероятности образования вторичного иона. Каскадная теория [7, 32] дает пространственное распределение $Y(E_1, \theta)$ распыленных частиц следующего вида (так называемый закон косинуса):

$$Y(E_1, \theta) = \frac{E_1}{E_1 + E_b} \cos \theta, \quad (4)$$

где Y — коэффициент распыления, E_1 — энергия распыленных частиц, θ — полярный угол выхода, E_b — поверхностная энергия связи. Использование выражения $Y(E_1, \theta)$ в этом виде для лю-

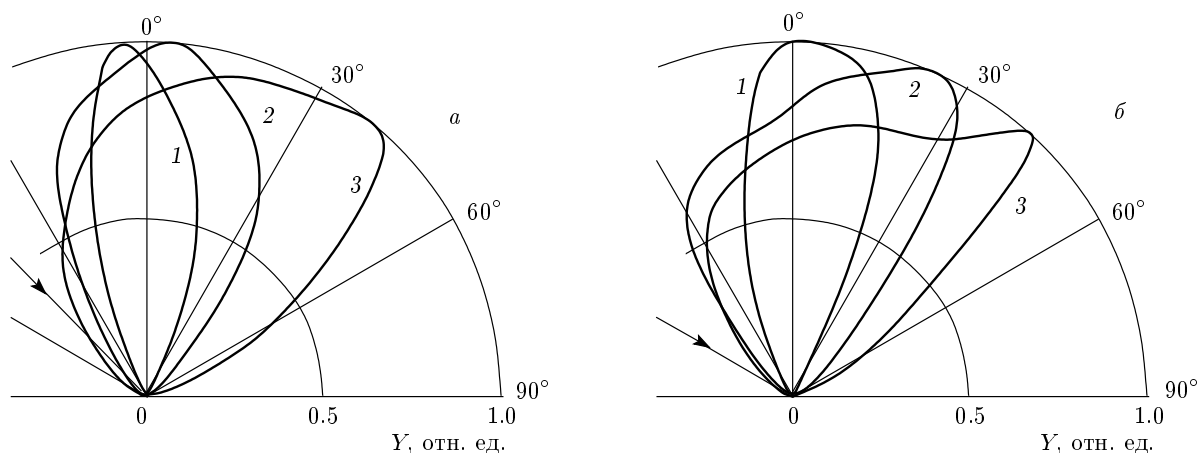


Рис. 8. Распределения по полярному углу θ выхода атомов Ni, распыленных из поликристалла NiPd (Ar, $E_0 = 10$ кэВ): $a - \alpha = 45^\circ$; $b - \alpha = 60^\circ$. Кривые 1, 2, 3 соответствуют энергиям $E_1 = 5, 10, 40$ эВ

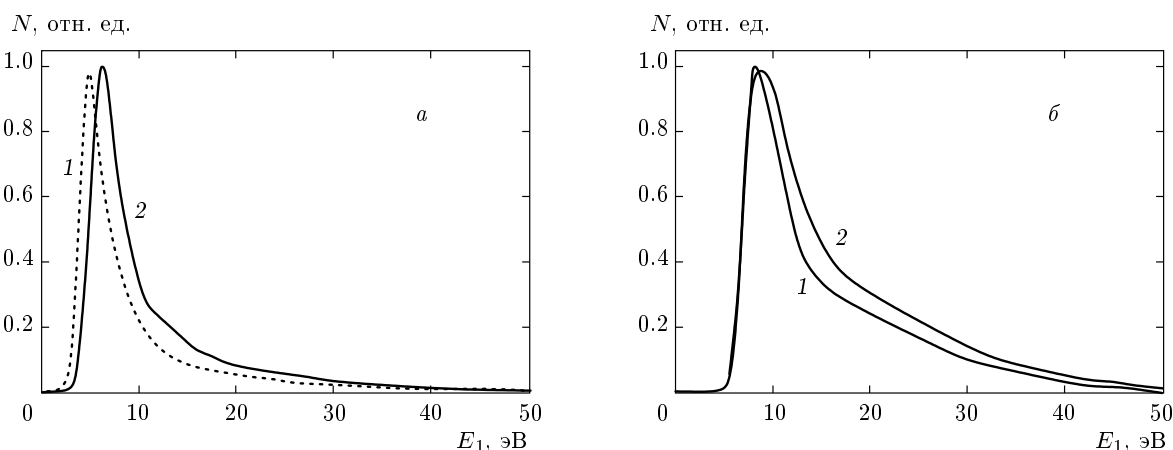


Рис. 9. Энергетические спектры распыленных атомов Ni и Pd, выходящих из поликристалла NiPd (Ar, $E_0 = 10$ кэВ): $a - \alpha = 60^\circ$, Pd (1), Ni (2); $b - \text{Ni}, \theta = 0^\circ, \alpha = 60^\circ$ (1), 45° (2)

бой формы вероятности R^+ образования вторичного иона приводит к пространственному распределению $I^+ = YR^+$ с максимумом при $\theta = 0^\circ$. Отсюда следует, что в рамках традиционной каскадной теории распыления не могут быть объяснены распределения вторичных ионов, полученные в работах [4, 58] и в настоящей работе (см. рис. 4, 5).

В работе [63] был развит более общий подход к описанию пространственных распределений распыленных частиц, учитывающий анизотропию развития каскадов столкновений в твердом теле. В соответствии с ним распределение эмитированных ней-

тральных частиц описывается следующим образом:

$$Y(E_1, \theta) = \frac{2E_b^2 E_1}{(E_1 + E_b)^3} \cos \theta \left\{ 1 + 3C(E_0) \times \right. \\ \left. \times \left[(E_1 \cos^2 \theta + E_b)^{1/2} \cos \alpha + E^{1/2} \sin \theta \sin \alpha \right] \right\}, \quad (5)$$

где α — угол падения первичных ионов с энергией E_0 , $C(E_0)$ — параметр, зависящий от энергии первичных ионов, соотношения масс первичной и вторичной частиц и способа инициирования каскада столкновений. Расчет по формуле (5) качественно хорошо передает характер экспериментального углового распределения высокоэнергетических частиц,

полученный для распыления и ВИЭ поликристалла алюминия [58]. Однако этот аналитический расчет не выявляет детали экспериментальных распределений в отличие от МД-моделирования, проведенного в настоящей работе (см. также [64, 65]).

Рассмотрим теперь, как можно объяснить, характер экспериментальных и расчетных распределений вторичных частиц по полярному углу выхода, полученных в настоящей работе (см. рис. 4–8).

Вид пространственных распределений вторичных атомных частиц при заданных условиях ионного облучения определяется в основном конкуренцией двух факторов: 1) кратчайшего расстояния от источника смещенных атомов («источника распыления») до поверхности образца; 2) направления в мишени, по которому смещенные атомы могут двигаться к поверхности с наименьшими энергетическими потерями.

При облучении образца нормально падающими ионами малых энергий (до сотен электронвольт) источник распыления расположен неглубоко и преобладающим является второй фактор; здесь эмиссия вторичных частиц максимальна при наклонных углах выхода, для которых требуется меньший разворот первоначального импульса, передаваемого ионом атомам мишени, и поэтому энергетические потери наименьшие. С ростом энергии первичных ионов увеличивается глубина источника распыления и, соответственно, роль первого фактора. Тогда вторичные частицы начинают выходить наружу преимущественно по кратчайшему пути, т. е. по нормали к поверхности, и тем больше, чем выше энергия облучающих ионов. При этом энергетические потери велики, и в этом направлении оказываются частицы малых энергий. Такие же процессы определяют полученный вид угловых распределений вторичных атомных частиц из поликристалла NiPd при наклонной ионной бомбардировке. Распределения эмитированных ионов и атомов с малыми энергиями сдвигаются в сторону нормали к облучаемой поверхности (см. рис. 4–8).

При более наклонном падении первичных ионов (при $\alpha = 60^\circ$) этот сдвиг меньше и вторичные частицы с энергией $E_1 = 20$ эВ выходят под большим углом от нормали к поверхности (ионы — при $\theta = 30^\circ$). Это происходит потому, что при таком большом наклоне ионного пучка источник распыления расположен близко к поверхности, и для частиц, выходящих с энергией 20 эВ, путь до поверхности под углом $\theta = 30^\circ$ уже достаточно короткий. В этом случае вблизи нормали к поверхности должны выходить частицы с еще меньшей энергией.

Наблюдается некоторое различие в распределениях компонент Ni и Pd соединения NiPd, полученных в эксперименте и в расчете. Как видно из рис. 4а и 7а, максимум эмиссии частиц с энергией $E_1 = 1\text{--}70$ эВ для более тяжелых атомов палладия расположен немного ближе к поверхности, чем для никеля, и лежит в направлении зеркального угла выхода ($\theta \approx 45^\circ$) относительно направления падения пучка первичных ионов, в котором минимальны энергетические потери движущихся в твердом теле смещенных атомов. В то же время максимум эмиссии никеля расположен несколько дальше от поверхности. Это обусловлено тем, что для более легких атомов никеля становится благоприятным их выход к поверхности по кратчайшему пути (т. е. ближе к ее нормали). Отмечена также большая эмиссия Ni, чем Pd, в сторону облучающего пучка ионов благодаря лучшему отражению смещенных более легких атомов от частиц, лежащих ниже.

4.2.2. Монокристаллы

Эксперимент

Пространственное распределение ионов никеля и палладия с грани (001) монокристалла NiPd проводилось при следующих условиях. Пучок ионов Ar^+ с энергией 10 кэВ падал на кристалл NiPd под углом $\alpha = 45^\circ$. Полярный угол наблюдения θ менялся в пределах 90° путем вращения энергетического анализатора; азимутальный угол изменялся поворотом образца на угол β в пределах 180° (см. рис. 1). Измерения проводились при одновременном изменении азимутального β и полярного θ углов наблюдения, причем угол β менялся в два раза быстрее, чем угол θ .

Результат для эмиссии ионов Pd^+ представлен на рис. 10. Отчетливо видны максимумы эмиссии, расположенные через 45° друг от друга, соответствующие плотноупакованным направлениям прямой фокусировки $\langle 011 \rangle$ и направлениям ассистированной фокусировки $\langle 010 \rangle$. При этом максимум при углах $\beta = 0^\circ$ и $\beta = 90^\circ$ в направлениях $\langle 011 \rangle$, несколько больше, чем при $\beta = 45^\circ$ и $\beta = 135^\circ$ в направлениях $\langle 001 \rangle$ (для ионов Ni^+ наблюдалась обратная картина).

Расчет

Расчет азимутального распределения распыленных атомов никеля и палладия с грани (001) монокристалла NiPd проводился при тех же условиях, что и эксперимент по ВИЭ, но без одновременного изменения полярного угла выхода θ , который всегда

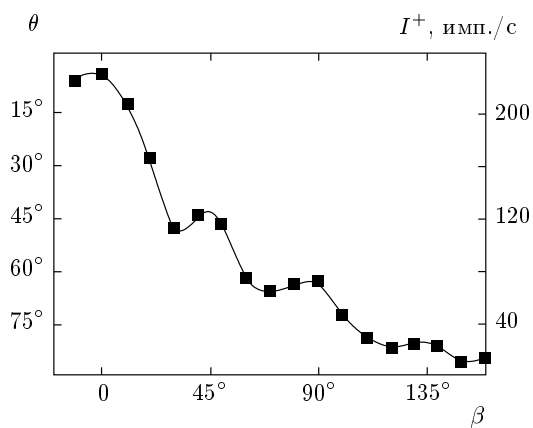


Рис. 10. Распределение по азимутальному углу β выхода ионов Pd^+ с грани (001)NiPd, облучаемой ионами Ag с энергией 10 кэВ при $\alpha = 60^\circ$

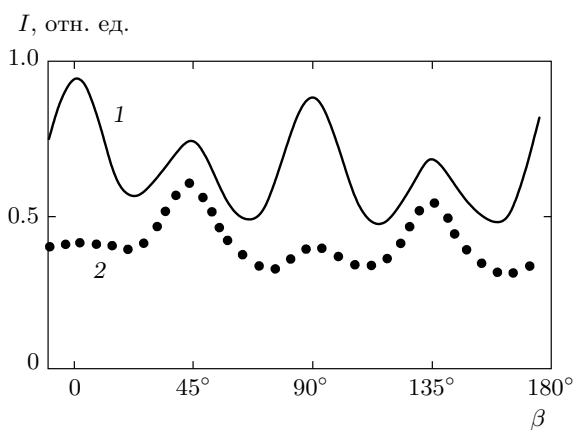


Рис. 11. Распределение по азимутальному углу θ выхода атомов Ni (1) и Pd (2) с грани (001)NiPd, облучаемой ионами Ag с энергией 10 кэВ при $\alpha = 60^\circ$; полярный угол наблюдения $\theta = 45^\circ$

был равен 45° (т. е. соответствовал максимуму эмиссии). Результат показан на рис. 11. Как и в эксперименте (рис. 10), видны максимумы распыленных атомов, расположенные через 45° друг от друга. Они отвечают плотноупакованным направлениям $\langle 011 \rangle$ и $\langle 010 \rangle$.

Примечательно, что распыление атомов никеля максимально в направлениях $\langle 011 \rangle$, а палладия — в направлениях $\langle 001 \rangle$. То же наблюдалось и в эксперименте для ВИЭ, но разница в выходе ионов Ni и Pd в одном и том же кристаллографическом направлении была меньше.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально и МД-моделированием исследовано распыление нейтральных и заряженных компонент кристаллов бинарного соединения NiPd.

Обнаружено уменьшение ВИЭ при переходе поликристалла NiPd из ферромагнитного состояния в парамагнитное, которое объяснено соответствующими изменениями коэффициента распыления, плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми и энергии связи атомов Ni и Pd. При наклонной ионной бомбардировке уменьшение эмиссии компонент при $f-p$ -переходе NiPd становится более значительным, составляет для $^{58}Ni^+$ около 70% и связано с кумулятивным эффектом в распылении.

Исследовано распределение эмитированных вторичных частиц никеля и палладия разных энергий по полярному и азимутальному углам выхода из поли- и монокристаллов NiPd в ферромагнитном состоянии. Показано, что при малых энергиях E_1 вторичных ионов (порядка единиц электронвольт) максимум углового полярного распределения расположен вблизи нормали к поверхности. С увеличением E_1 полярные распределения становятся более широкими и сдвигаются в сторону к поверхности тем больше, чем больше E_1 . При этом угловое распределение вторичных ионов лежит ближе к поверхности, чем распределение нейтральных частиц той же энергии.

Проведен расчет распределений атомов, распыленных с идеальной поверхности поликристалла NiPd и с учетом измененного состава трех верхних атомных слоев, наблюдаемого ранее в эксперименте [39]. Наилучшее согласие результатов настоящего эксперимента и расчета получено только для измененного состава поверхностных слоев NiPd.

Изучены энергетические спектры атомов и ионов никеля и палладия, распыленных из поликристалла NiPd. При всех исследованных углах падения первичных ионов и выхода вторичных нейтральных и заряженных частиц энергетические распределения для никеля шире, чем для палладия, и сдвинуты в сторону больших энергий. Наблюдаются также уширение энергетических спектров и сдвиг наиболее вероятной энергии в сторону больших энергий для частиц, вылетающих дальше от поверхности.

Установлено различие в преимущественном распылении нейтральных и заряженных частиц с грани (001) NiPd в плотноупакованных кристаллографических направлениях. Более легкие частицы — атомы никеля — распыляются в основном в направлениях $\langle 011 \rangle$ прямой фокусировки, а более тяжелые —

атомы палладия — в направлениях $\langle 001 \rangle$ ассистированной фокусировки, т. е. по кратчайшему пути от источника распыления до поверхности.

Полученные закономерности ВИЭ и распыления соединения NiPd следует учитывать при его практическом использовании, например, при изготовлении тонких пленок ионным облучением, а также для разработки методов анализа поверхности ионными пучками.

Авторы благодарят РФФИ (гранты №№ 10-02-00162-а, 11-02-01500-а) за поддержку работы и Ю. В. Мартыненко за ценное обсуждение результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Векслер, *Вторичная ионная эмиссия металлов*, Наука, Москва (1978).
2. *Sputtering by Particle Bombardment III*, ed. by R. Behrisch and K. Wittmaack, Springer Ser. Appl. Phys. Vol. 64 (1991).
3. В. Е. Юрасова, *Взаимодействие ионов с поверхностью*, ПримаВ, Москва (1999).
4. И. Ф. Уразильдин, Изв. РАН, сер. физ. **60**, 48 (1996).
5. J. M. Schroer, T. N. Rhodin, and R. S. Bradley, Surf. Sci. **34**, 571 (1973).
6. W. A. Gries, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. № 17, 77 (1975).
7. P. Sigmund, Rev. Roum. Phys. **17**, 823 (1972).
8. G. Blaise and G. Slodzian, Rev. de Phys. Appl. **8**, 247 (1973).
9. V. E. Yurasova, Vacuum **33**, 565 (1983); **36**, 609 (1986).
10. В. Т. Черепин, М. А. Васильев, *Вторичная ионная эмиссия металлов и сплавов*, Наук. думка, Киев (1975).
11. В. Т. Черепин, *Ионный зонд*, Наук. думка, Киев (1981).
12. В. Е. Юрасова, В. С. Черныш, М. В. Кувакин, Л. Б. Шелякин, Письма в ЖЭТФ **21**, 175 (1975).
13. A. S. Mosunov, O. P. Ivanenko, M. V. Kuvakin, and V. E. Yurasova, Vacuum **43**, 785 (1992).
14. V. E. Yurasova, in *Interaction of Charged Particles with Solids and Surfaces*, Plenum Press, New York (1991), p. 504.
15. А. И. Абакумов, М. А. Васильев, А. А. Косячков, М. В. Кувакин, В. Т. Черепин, В. С. Черныш, В. Е. Юрасова, Письма в ЖТФ **1**, 945 (1975).
16. В. И. Бачурин, Дисс. ... канд. физ.-матем. наук, МГУ, Москва (1982).
17. В. И. Бачурин, В. С. Черныш, А. В. Ширков, А. Ю. Шмелев, Поверхность № 6, 70 (1982).
18. V. A. Abramenko, A. A. Andreev, G. A. Dubsy, M. V. Kuvakin, L. B. Shelyakin, H. Motaweh, and V. E. Yurasova, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B **13**, 609 (1986).
19. В. Х. Алимов, В. И. Бачурин, А. Е. Городецкий, С. А. Никитин, В. С. Черныш, В. Е. Юрасова, в сб. *Труды Всесоюз. семинара по взаимодействию атомных частиц с твердым телом*, Ташкент (1979), с. 74.
20. М. В. Кувакин, Дисс. ... канд. физ.-матем. наук, МГУ, Москва (1979).
21. M. V. Kuvakin, E. E. Karpova, V. E. Yurasova, and J. S. Colligon, Radiat. Effects and Defects in Solids **140**, 235 (1997).
22. Е. Е. Карпова, Дисс. ... канд. физ.-матем. наук, МГУ, Москва (1984).
23. Б. К. Пономарев, В. Г. Тиссен, ЖТФ **43**, 332 (1977).
24. С. Б. Вонсовский, *Магнетизм*, Наука, Москва (1971).
25. G. K. Wehner, J. Appl. Phys. **26**, 1056 (1955).
26. R. H. Silsbee, J. Appl. Phys. **28**, 1246 (1957).
27. В. Е. Юрасова, в сб. *Тезисы докладов 8-го Всесоюз. совещ. по катодной электронике*, Ленинград (1957), с. 15; ЖТФ **28**, 1966 (1958).
28. M. W. Thompson, Phil. Mag. **4**, 139 (1959).
29. В. Е. Юрасова, Н. В. Плешивцев, И. В. Орфанов, ЖЭТФ **37**, 966 (1959).
30. В. Е. Юрасова, И. Г. Сиротенко, ЖЭТФ **41**, 1350 (1961).
31. В. Е. Юрасова, В. А. Бржезинский, Г. М. Иванов, ЖЭТФ **47**, 473 (1964).
32. R. S. Nelson and M. W. Thompson, Proc. Roy. Soc. London **259**, 458 (1961).

33. В. Е. Юрасова, Л. Н. Левыкина, В. А. Бржезинский, Изв. АН СССР, сер. физ. **28**, 1431 (1964).
34. V. E. Yurasova, L. N. Levykina, and V. A. Brzhesinski, in *Proc. 3rd Europ. Regional Conf. on Electron Microscopy*, Prague (1964), p. 281.
35. В. Е. Юрасова, А. А. Промохов, Е. Ю. Зыкова, С. С. Еловигов, Поверхность. Рентг., синхротр., нейтрон. исслед. № 6, 38 (2007).
36. К. А. Tolpin, Yu. A. Ryzhov, and V. E. Yurasova, *Vacuum* **84**, 369 (2009).
37. J. A. Rodrigues, *Surf. Sci. Rep.* **24**, 223 (1996).
38. J. C. Bertolini, *Surf. Rev. Lett.* **3**, 1857 (1996).
39. G. N. Derry, C. B. McVey, and P. J. Rous, *Surf. Sci.* **326**, 59 (1995).
40. Ch. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, Chichester (2005).
41. Ю. Т. Матулевич, Дисс. . . . канд. физ.-матем. наук, МГУ, Москва (2000).
42. M. T. Robinson and I. M. Torrens, *Phys. Rev. B* **9**, 5008 (1994).
43. A. A. Promokhov, V. A. Eltekov, V. E. Yurasova, and A. S. Mosunov, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **115**, 544 (1996).
44. V. E. Yurasova, in *Invited Lectures 7th Yugoslav Symposium and Summer School on the Physics of Ionized Gases*, Rovinj, Yugoslavia (1974), p. 427.
45. A. S. Mosunov, L. B. Shelyakin, V. E. Yurasova, D. Čirič, B. Perovič, and I. Tersič, *Radiat. Effects* **52**, 85 (1980).
46. W. Eckstein, *Computer Simulation of Ion-Solid Interactions*, Springer Ser. Mater. Sci., Vol. 10 (1991).
47. А. А. Самарский, А. В. Гулин, *Численные методы*, Наука, Москва (1989).
48. О. Б. Фирсов, ЖЭТФ **36**, 696 (1957).
49. W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids — the Physics of Chemical Bond*, W. H. Freeman and, San Francisco (1980).
50. H. H. Andersen and P. Sigmund, *Nucl. Instr. Meth.* **38**, 298 (1965).
51. К. Ф. Миннебаев, К. В. Крюков, А. А. Хайдаров, В. Е. Юрасова, в сб. *Труды 20-й Межд. конф. Взаимодействие ионов с поверхностью, ВИП-2011*, т. 1, Звенигород (2011), с. 332.
52. А. С. Мосунов, К. А. Толпин, М. Ю. Толпина, В. Е. Юрасова, Поверхность. Рентг., синхротр., нейтрон. исслед. № 7, 13 (2006).
53. G. V. Adamov, V. M. Bukhanov, J. S. Colligon, K. F. Minnebaev, A. A. Nasretdinov, L. B. Shelyakin, V. E. Yurasova, and E. Yu. Zyкова, *Vacuum* **73**, 47 (2004).
54. В. Е. Юрасова, В. Т. Черепин, А. Ю. Рыжов, Поверхность. Рентг., синхротр., нейтрон. исслед. № 5, 63 (2011).
55. G. Comsa, A. Gelberg, and B. Losifeen, *Phys. Rev.* **122**, 163 (1961).
56. Г. А. Дубский, Дисс. . . . канд. физ.-матем. наук, МГУ, Москва (1984).
57. В. А. Абраменко, Д. В. Ледянкин, И. Ф. Уразгильдин, В. Е. Юрасова, Письма в ЖЭТФ **44**, 398 (1986).
58. Д. В. Ледянкин, И. Ф. Уразгильдин, В. Е. Юрасова, ЖЭТФ **94**, 90 (1988).
59. J. C. Bertolini, P. Miegge, P. Hermann, J. L. Rousset, and B. Tardy, *Surf. Sci.* **331–333**, 651 (1995).
60. A. C. Michel, L. Lianos, J. L. Rousset, P. Delichere, N. S. Prakash, J. Massardier, V. Jugnet, and J. C. Bertolini, *Surf. Sci.* **416**, 288 (1998).
61. B. C. Khanra, J. C. Bertolini, and J. L. Rousset, *J. Molec. Catal. A: Chem.* **129**, 233 (1998).
62. P. Wynblatt and R. C. Ku, *Surf. Sci.* **65**, 511 (1977).
63. H. E. Roosendaal and J. B. Sanders, *Radiat. Effects* **52**, 137 (1980).
64. К. А. Толпин, М. Ю. Толпина, В. Е. Юрасова, Поверхность. Рентг., синхротр., нейтрон. исслед. № 5, 17 (2008).
65. К. А. Tolpin, V. I. Bachurin, and V. E. Yurasova, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **273**, 76 (2012).