Образование заряженных наночастиц при ионной бомбардировке границы раздела двух разнородных металлов

Р.Т. Курбанов, З.А. Исаханов*, З.А. Мухтаров

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий им. У.А.Арифова АН РУз, Мирзо Улугбекский р-н, ул. Дўрмон йўли, 33, 100125, Ташкент, Узбекистан

Получена 09.06.2020

*Corresponding author: e-mail za.isakhanov@gmail.com, Phone: +998 93 5651089

В работе исследована эмиссия кластерных ионов стехиометрического состава $A_nB_m^+$ (n+m≤12) при ионной бомбардировке границ раздела механически состыкованных двух разнородных металлов A и B. Показано, что, наряду с моноатомными кластерными ионами A_n^+ и B_n^+ (n≤15), с большой вероятностью могут образоваться гетероатомные кластерные ионы типа $A_nB_m^+$, состоящие из комбинации отдельных атомов, которые до бомбардировки находились на расстоянии, многократно превышающем (λ>>1 мкм) постоянную кристаллической решетки. Интенсивность выхода ионов $A_nB_m^+$ зависит от площади обхвата пучком бомбардирующих ионов границ раздела состыкованных металлов A и B. Изучен выход ионов $A_nB_m^+$ в зависимости от плотности тока и температуры мишени. Обсуждены возможные механизмы образования гетероатомных ионов $A_nB_m^+$ в рамках существующих моделей образования молекулярных кластеров при ионном распылении. Показано, что ионная бомбардировка границ раздела разнородных металлов может служить как способ синтеза гетероатомных наночастиц вида $A_nB_m^+$ с заданными свойствами, без предварительного изготовления соответствующего сплава.

Ключевые слова: эмиссия, распыление, моноатомный и гетероатомный кластер, граница раздела, ионная бомбардировка, изотопы, рекомбинация.

The emission of cluster ions of stoichiometric composition $A_nB_m^+$ (n+m≤12) has been studied under ion bombardment of boundary between two different mechanically joined metals A and B. It has been shown that along with monoatomic cluster ions A_n^+ and B_n^+ (n≤15) the heteroatomic cluster ions of $A_nB_m^+$ type can be also formed with the high probability, these heteroatomic clusters consist of a combination of individual atoms which before bombardment were at a distance many times greater (λ>>1 μm) than the crystal lattice constant. The intensity of the yield of the $A_nB_m^+$ ions depends on the area that a beam of bombarding ions covers the boundary of the joined metals A and B. The dependence of the yield of the $A_nB_m^+$ ions on current density and target temperature has been studied. The possible mechanisms of formation of heteroatomic ions $A_nB_m^+$ have been discussed within the framework of available models of molecular cluster formation under ion sputtering. It has been shown that ion bombardment of boundary between different metals can serve as a method for synthesis of heteroatomic nanoparticles with desired properties without preliminary preparation of a corresponding alloy.

Keywords: emission, sputtering, mono- and geteroatomic clusters, interface, ion bombarment, isotope, recombination.

I. Введение

Эмиссия заряженных многоатомных частиц происходит не только при распылении чистых металлов, но также при ионной бомбардировке

сплавов и соединений [1]. В последнем случае в масс-спектрах вторичных ионов, наряду с моноатомными кластерными ионами A_n^+ и B_n^+ ($n \leq 15$), состоящими только из атомов одного компонента сплава, обнаруживаются гетероатомные кластеры, состоящие из комбинации атомов сплава типа $A_nB_m^+$. В некоторых работах по изучению вторичной ионно-ионной эмиссии (ВИИЭ) сплавов и соединений, последний тип ионов используется для получения информации о стехиометрическом составе твердых сплавов, фазовых переходах [1, 2], для определения микровключений в твердом теле [3], для определения роли и механизма мономолекулярной фрагментации в формировании массового распределения кластерных ионов [4], а также для определения структурной схемы кластерных катионов и анионов [5]. Считается, что механизм образования гетероатомных наночастиц типа $A_nB_m^+$ из сплавов и соединений является таким же, как и механизм образования моноатомных кластеров типа A_n^+ или B_n^+ из чистых металлов [1, 3]. В рассматриваемых механизмах предполагается, что атомы A и B до распыления были соседними по решетке. Однако возможность образования наночастиц типа A_nB_m из атомов, которые не были соседними по решетке до ионной бомбардировки, практически не рассматривалась. Исследование этой задачи также является важным для выяснения механизма образования и эмиссии молекулярных наночастиц типа A_nB_m.

В настоящей работе исследовалось образование гетероатомных кластеров типа $A_nB_m^+$ под действием ионной бомбардировки границ раздела механически состыкованных двух металлических мишеней из переходных металлов. Исследование этой задачи имеет практическую ценность, поскольку, с одной стороны, позволяет сделать вывод о справедливости использования гетероатомных наночастиц в аналитических целях, с другой, позволяет изучать возможность получения гетероатомных наночастиц вида $A_nB_m^+$ без предварительного изготовления сплавов и соединений.

II. Методика эксперимента

Эксперименты были выполнены на вторично-ионном масс-спектрометре с двойной фокусировкой. Первичные ионы генерировали ионным источником типа дуоплазматрон. Энергия первичных ионов составляла 7–10 кэВ. Первичные ионы бомбардировали мишени под углом 50° относительно нормали к мишени. Измерения проводили при давлении в камере бомбардировки по остаточному газу $\sim 10^{-7}$ Тор.

Для изготовления мишеней применяли пластинки образцов, обогащенных одним из изотопов элементов: ^{54}Fe, ^{56}Fe, ^{58}Ni, ^{60}Ni, ^{63}Cu, и ^{65}Cu. Процент изотопного обогащения каждой пластинки составлял более 99%. Мишени изготавливали следующим образом: торцевые поверхности мишеней тщательно шлифовали, полировали и состыковывали под микроскопом так, чтобы расстояние между ними составляло не более 1–2 мкм. Подготовленные таким образом мишени (их области раздела ^{54}Fe–^{58}Ni, ^{58}Ni–^{63}Cu и ^{65}Cu–^{65}Cu, и т. д.) укрепляли на держателе образцов и вводили в рабочую камеру. Схема эксперимента изображена на вкладке к рис. 1. Границы раздела бомбардировали ионами Kr^+ с энергией 8 кэВ при плотностях тока на мишень $\sim 3\times10^{-4}$ А/см^2. Диаметр пучка был ~1 мм, что существенно больше, чем расстояние между мишенями в области раздела.

III. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 и 2 представлены участки масс-спектра ВИИЭ при бомбардировке области раздела изотопных мишеней ^{54}Fe–^{58}Ni, ^{58}Ni–^{63}Cu соответственно. Масс-спектры ВИИЭ области раздела изотопов разнородных металлов указывают на следующие закономерности эмиссии молекулярных наночастиц.

1) В масс-спектрах ВИИЭ в области раздела изотопов разнородных металлов, наряду с пиками вида A_n^+ или B_n^+, состоящими из атомов одного сорта, наблюдаются пики гетероатомных наночастиц вида $A_nB_m^+$, которые состоят из атомов, составляющих границы раздела. Например, из рис. 1 и 2 видно, что в масс-спектре присутствуют ионы Fe_n^+, Ni_n^+ и Cu_n^+ ($n \leq 10$). Также можно обнаружить гетероатомные заряженные наночастицы следующего состава: $FeNi^+$, Fe_2Ni^+, $FeNi_2^+$, Fe_3Ni^+, $Fe_3Ni_2^+$, $Fe_3Ni_3^+$, $Fe_3Ni_4^+$ или $Ni_3Cu_2^+$, $Ni_2Cu_3^+$, Ni_8Cu^+, $Ni_6Cu_3^+$, $Ni_4Cu_5^+$ и т.д. В общем случае максимальное количество атомов в наночастице типа $A_nB_m^+$ для всех видов мишеней, обнаруженное в масс-спектрах не превышало ($n+m \leq 12$). Отметим, что такие типы ионов наблюдаются и в масс-спектрах ВИИЭ сплавов и соединений [2, 3].

© Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2020 г.

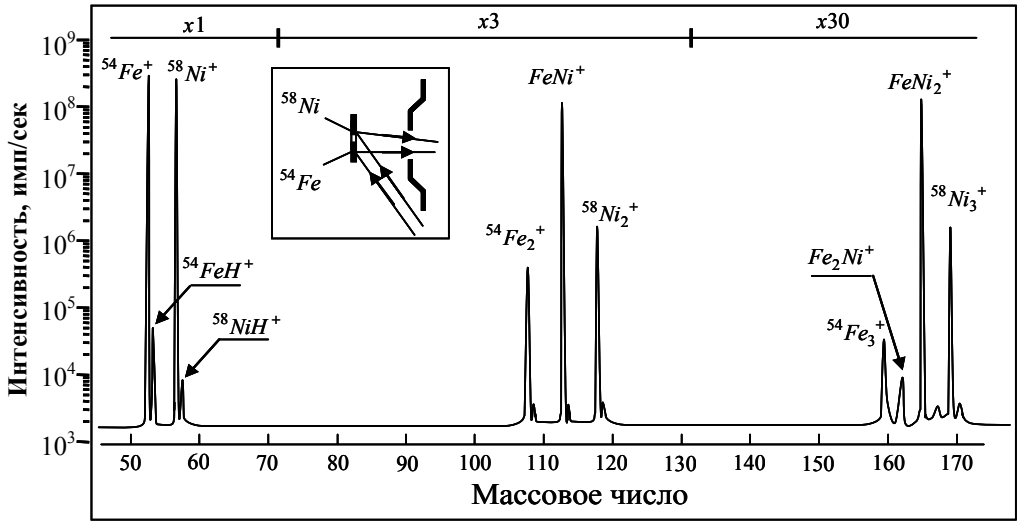


Рисунок 1. Участки масс-спектра вторичных ионов границы раздела мишени ^{54}Fe–^{58}Ni.

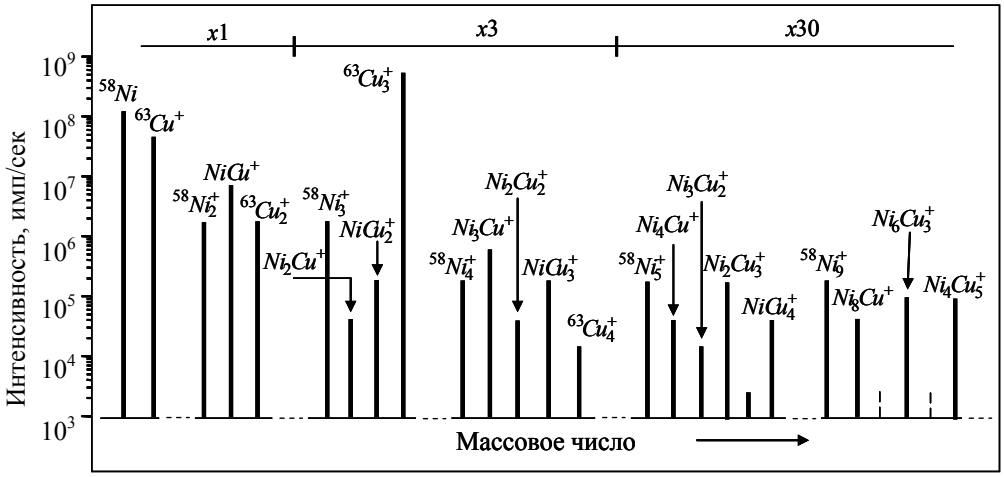


Рисунок 2. Участки масс-спектра вторичных ионов границ раздела мишени ^{58}Ni–^{63}Cu.

2) В области раздела двух изотопов одного металла наблюдаются гетероатомные ионы, которые образованы из комбинации атомов разных изотопов, как это наблюдается в масс-спектре ВИИЭ мишеней с естественным изотопным составом [6, 7]. Например, в случае бомбардировки области раздела изотопов ^{65}Cu–^{65}Cu в масс-спектре, наряду с ионами $^{63}Cu_n^+$, $^{65}Cu_n^+$ ($n\leq12$) были обнаружены дополнительные ионы вида $(^{63}Cu_n+^{65}Cu_m)^+$, соответствующие наночастицам, образовавшимся в результате комбинации изотопов меди. Такие же группы ионов были обнаружены при бомбардировке границ раздела изотопов ^{54}Fe–^{56}Fe, ^{58}Ni–^{60}Ni и т. д.

3) Путем перемещения бомбардирующего пучка (или мишени) в горизонтальной плоскости можно изменить площадь обхвата пучком бомбардирующих ионов границ раздела состыкованных металлов A и B. При этом изменяется соотношение между высотами пиков ионов A_1^+ и B_1^+. Это приводит к увеличению (или уменьшению) интенсивности эмиссии гетероатомных кластеров типа $A_nB_m^+$ какого-либо выбранного стехиометрического состава.

4) Зависимость выхода ионов A_1^+ или B_1^+ от плотности тока имеет линейный характер, тогда

© Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2020 г.

как зависимость выхода ионов A_n^+, B_n^+ или ионов $A_nB_m^+$ от плотности тока имеет нелинейный характер $I(M_n^+) = f(J_0^k)$, как это наблюдалось в работе [8]. Показатель степени $k > 1$ и зависит от числа атомов n или $(n+m)$ в кластерном ионе. Наиболее высокие значения k = 1.6–2 наблюдаются для крупных наночастиц A_n^+, B_n^+ ($n > 8$) или ионов $A_nB_m^+$ ($n+m \geq 9$). Отметим, что подобная закономерность была обнаружена нами при увеличении массы бомбардирующих ионов ($He^+ \rightarrow Xe^+$) при неизменном значении плотности тока первичных ионов [9].

Обнаружение в масс-спектре вторичных ионов интерметаллидных соединений $A_nB_m^+$ при ионной бомбардировке области стыковки двух металлических мишеней является интересным экспериментальным результатом, поскольку до настоящего времени при рассмотрении вопроса об образовании молекулярных кластеров при ионной бомбардировке состояние поверхности считалось заданным. Согласно существующим моделям, кластерные ионы образуются из атомов, находящихся в соседних узлах поверхности твердого тела. Атомы, из которых образуются интерметаллидные наночастицы, в условиях нашего эксперимента до бомбардировки отстоят на расстоянии, значительно превышающем постоянную решетки.

В настоящее время обсуждаются две альтернативные модели эмиссии заряженных кластеров при ионном распылении. Так, теоретическая разработка модели прямой эмиссии рассматривает выбивание наночастицы как единой целой за счет передачи коррелированного импульса группе поверхностных атомов [10-12]. Эти атомы удаляются с поверхности без разрыва связей между собой. Модель статической рекомбинации [13] предполагает, что процесс образования кластеров происходит в газовой фазе в результате парных неупругих соударений над поверхностью возбужденных атомов и молекул, независимо распыленных в единичном каскаде столкновений.

Как представляется, полученные в настоящей работе экспериментальные результаты более достоверно подтверждают справедливость модели образования наночастиц, изложенной в работе [13]. В условиях данной работы, атомы наночастиц $A_nB_m^+$ ($n+m \leq 12$) до эмиссии находятся, как минимум, на расстояниях 1–5 мкм, причем на разных образцах. Этот факт опровергает вероятность реализации механизма прямого выбивания наночастиц [10, 11], а также механизма, предусматривающего упругое взаимодействие налетающего иона с атомами мишени с последующим перераспределением энергии при развитии каскада столкновений. В то же время модель прямой эмиссии не в состоянии объяснить наблюдаемый на опыте высокий выход наночастиц, содержащих десятки и более атомов [6, 7]. В работе [7] при бомбардировке Cu и Ni ионами водорода наблюдалась эмиссия наночастиц вида $M_nH_m^+$ ($n \leq 7$, $m \leq 4$) с атомными массами 458 а.е.м и более, где M – атом металла, H – атом водорода. Процесс эмиссии тяжелых ионов $M_nH_m^+$ невозможно обосновать с помощью каскадной модели в условиях низкого коэффициента распыления металла ($S \approx 1$ атом/ион) ионами водорода.

Наблюдаемый нелинейный рост выхода кластерных ионов от плотности тока также невозможно объяснить в рамках каскадной модели [10, 11]. Если каскады столкновений обладают очень высокой пространственной плотностью, то может происходить как перекрытие ветвей одного каскада, так и смешивание различных каскадов. Это обстоятельство может привести к нелинейным эффектам, в том числе к нелинейному росту выхода гетероатомных кластерных ионов. Однако, согласно расчетам [9], даже при плотностях тока $j_0 = 10^{-2}$ А/м^2 среднее расстояние между центрами, где развиваются каскады, составляет ~2000 Å. В нашем случае плотность тока на два порядка меньше, следовательно, исключается возможность перекрытия каскадов столкновений.

Можно предположить, что при бомбардировке границ раздела двух мишеней в процессе распыления происходит взаимное напыление и интенсивное перемешивание разнородных атомов. Однако нельзя утверждать, что между этими атомами моментально образуется химическая связь, как в случае сплавов и соединений. Изучение кинетики изменения выхода ионов Cu_n^+ и $Ni_nCu_m^+$ от времени показывает, что интенсивность их выходов резко падает при перемещении первичного пучка из области границы раздела Cu–Ni на поверхность образца Ni. Кинетика изменения выхода ионов Ni_m^+ при перемещении пучка бомбардирующих ионов на образец Cu также показывает аналогичный результат. В масс-спектрах ВИИЭ при этом наблюдаются интенсивные выходы

© Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2020 г.

ионов Cu_n^+ или Ni_m^+ (n≤12, m≤15) Следует также отметить, что выход одноатомных ионов Cu_1^+ и Ni_1^+ при этом падает практически до нуля. Эти результаты показывают, что перенапыление атомов с одной мишени на другую не вносит заметного вклада в образование наночастиц типа Cu_n^+ или Ni_m^+.

Для исследования влияния состояния поверхности на эмиссию ионов $A_nB_m^+$ при бомбардировке границ раздела двух разнородных мишеней были изучены температурные зависимости выхода ионов $A_nB_m^+$. Эмиссия ионов $A_nB_m^+$ почти не зависит от температуры мишени в интервале (300–1200 К), что свидетельствует о чистоте поверхности металлов в процессе эксперимента.

Таким образом, эксперименты показывают, что заряженные наночастицы при ионной бомбардировке могут образоваться с большой вероятностью из атомов, которые до бомбардировки не были соседними в решетке, что свидетельствует в пользу рекомбинационной природы механизма образования кластеров [13]. Вероятность образования кластеров должна расти с ростом концентрации распыленных возбужденных атомов и ионов, поставляемых в газофазную рекомбинационную зону, что наблюдается при замене бомбардирующего иона с более легкого на тяжелый ($He^+ \rightarrow Kr^+$). При этом доля кластерных ионов Cu_n^+ или Ni_m^+ в общем потоке ВИИЭ при замене $He^+ \rightarrow Kr^+$ увеличивается от 35% до 85%, что связано с ростом коэффициента распыления [9]. Нелинейный рост интенсивности образования кластеров при увеличении плотности тока бомбардирующих ионов, по-видимому, также связан с изменением условий рекомбинации и вероятности ионизации кластеров при увеличении концентрации распыленных атомов и ионов в рекомбинационной зоне. Предложенная модель статистической рекомбинации [13] не предусматривает зависимости вероятности образования кластеров от температуры поверхности мишени, что наблюдается в наших экспериментах.

IV. Заключение

Полученные результаты по исследованию процессов эмиссии кластеров стехиометрического состава при ионной бомбардировке границ раздела механически состыкованных металлов позволяют предположить, что процесс образования и эмиссии кластеров гетероатомного состава происходит путем рекомбинации в газовой фазе в результате парных неупругих соударений над поверхностью атомов, ионов и молекул, независимо распыленных в единичном каскаде. Причем распыленные атомы и ионы могут находиться на расстояниях, значительно превышающих постоянную решетки.

С практической точки зрения наблюдаемые в масс-спектрах ВИИЭ сплавов и соединений гетероатомные кластеры типа $A_nB_m^+$ ещё не дают основания судить о стехиометрическом или фазовом составе исследуемого образца. Результаты показывают, что при использовании метода ВИМС в количественных анализах следует учитывать вероятность образования ионов соединений $A_nB_m^+$ и вносить корректировочные константы для учета интенсивности их выхода. Отметим также, что метод ионной бомбардировки границы раздела разнородных веществ, можно рассматривать как способ синтеза гетероатомных наночастиц типа A_nB_m с заданными свойствами без изготовления соответствующего соединения.

Метаданные

Formation of charged nanoparticles under ion bombardment of two different metal's boundary

R.T. Kurbanov, Z.A. Isakhanov, Z.E. Mukhtarov

Arifov Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies of Uzbekistan Academy of Sciences, Durmon yuli st. 33, 100125, Tashkent, Uzbekistan

The emission of cluster ions of stoichiometric composition $A_nB_m^+$ (n+m≤12) has been studied under ion bombardment of boundary between two different mechanically joined metals A and B. It has been shown that along with monoatomic cluster ions A_n^+ and B_n^+ (n≤15) the hetero-atomic cluster ions of $A_nB_m^+$ type can be also formed with the high probability, these hetero-atomic clusters consisting of a combination of individual atoms that before bombardment were at a distance many times greater (λ>>1 μm) than the crystal lattice constant. The intensity of the yield of the $A_nB_m^+$ ions depends on the area that a beam of bombarding ions covers the boundary of the joined metals A and B. The dependence of the yield of the $A_nB_m^+$ ions on current density and target temperature has been studied. The possible mechanisms of formation of heteroatomic ions $A_nB_m^+$ have been discussed within the framework of available models of molecular cluster formation under ion sputtering. It has been shown that ion bombardment of boundary between different metals can serve as a method for synthesis

© Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2020 г.

of heteroatomic nanoparticles like $A_nB_m^+$ with desired properties without preliminary preparation of a corresponding alloy.

Keywords: emission, sputtering, mono- and geteroatomic clusters, interface, ion bombarment, isotope, recombination.

Литература (References)

[1] V.T. Cherepin. Ionniy zond (Kiev, Naukova Dumka, 1981), p. 152-165.
[2] M.H. Rolriques, H.E. Beske. Cluster emission from Cu-Ni and Cu-Al. Adv. Mass. Spectrom. A **7**, 593-596 (1988).
[3] F.A. Gimmel'farb, A.V. Kovarskiy, et al. Ispolzovanie klusternikh ionov dlya opredeleniya submikronnykh vkliucheniy v tverdykh telakh. Sbornik dokladov VI Vsesoyuznoy Konferentcii po vzaimodeystviyu atomnikh chastits s tverdym telom (Minsk, 1989).
[4] N.Kh. Djemilev, S.E. Maksimov. Raspylenie klasternikh chastits pri bombardirovke vodorodom: mass-raspredeleniya, energo-spectry i monomolekulyarnaya, fragmentatsiya. Izvestiya RAN. Seriya fizicheskaya **66**, №4, 509-515 (2002).
[5] S.E. Maksimov, Kh.B. Ashurov, M.M. Adilov, S.F. Kovalenko, O.K. Tukhfatulin, Sh.T. Khojiev. Strukturi klasterov $Si_nO_m^+$ raspylennykh ionnoi bombardirovkoi. Uzbek Journal of Physics **21**, №5, 283-292 (2019).
[6] N.Kh. Djemilev, R. Kurbanov. Raspylenie medi v vide klasterov Izvestiya AN SSSR. Seriya fizicheskaya **43**, №3, 606-611 (1979),
[7] N.Kh. Djemilev, R. Kurbanov. Obrazovanie mnogoatomnikh ionov pri bombardirovke metallov ionami vodoroda. Fizika, khimiya, mekhanika №1, 56-61 (1984).
[8] R.T. Kurbanov, Z.A. Isakhanov, Vliyanie plotnosti toka na vykhod mnogoatomnikh nanochastits pri raspylenii metallov ionami inertnikh gazov. Uzbek Journal of Physics **21**, №5, 325-328 (2019).
[9] R.T. Kurbanov. Dissertatsiya kandidata fiz.-mat. nauk. Tashkent, Institut Elektroniki AN RUz (1984).
[10] R. Kelly. Model straight emission of sputtering. Radiat. Eff. **80**, 273-277 (1984).
[11] I.S. Bitenskiy, E.S. Parilis. O modelyakh pryamogo i staticheskogo obrazovaniya klasterov pri raspylenii. Jurnal tekhnicheskoy fiziki **48**, №9, 1941-1948 (1978).
[12] V.I. Matveev. Teoriya emissii neitralnikh i zaryajennikh klasterov pri ionnoy bombardirovke metalla. Izvestiya RAN. Seriya fizicheskaya **66**, №4, 516-521 (2002).
[13] N.Kh. Djemilev. Mekhanizm obrazovaniya molekulyarnikh klasterov pri ionnom raspylenii. Poverkhnost. Rentgenovskie, sinkhrotronnie i neitronnie issledovaniya №8, 28-34 (2012).

Икки ҳар хил металл чегара қисмини ион билан бомбардимон қилганда зарядланган нанозаррачаларнинг пайдо бўлиши

Р.Т. Қурбонов, З.А Исаханов, З.А. Мухтаров

ЎзР ФА У.А. Арифов номидаги Ион-плазма ва лазер технологиялари институти, Дўрмон йўли 33, 100125, Тошкент, Ўзбекистон

Бу ишда механик йўл билан бирлаштирилган икки ҳар хил металлар А ва В чегара қисмини ион билан бомбардимон қилганда стехиометрик таркибга ($A_nB_m^+$ (n+m≤12)) эга бўлган кластер ионларининг эмиссияси тадқиқ қилинди. A_n^+ ва B_n^+ (n≤15) моноатомли кластер ионлари билан бир қаторда катта эҳтимоллик билан, бомбардимонгача кристалл панжара дойимисидан бир неча бор ортиқ масофада турган (λ>>1 мкм) алоҳида атомлар комбинациясидан таркиб топган $A_nB_m^+$ типидаги гетероатомли кластер ионлари ҳосил бўлиши мумкинлиги кўрсатилди. Бирлаштирилган металлар А ва В нинг чегара қисмини ион билан бомбардимон қилганда $A_nB_m^+$ ионларининг чиқиш интенсивлиги дастанинг тушиш майдонига боғлиқ бўлади. $A_nB_m^+$ ионларининг чиқиши ток зичлиги ва намуна температурасига боғлиқ ҳолда ўрганилди. Ион чангланишда молекуляр кластерлар ҳосил бўлишининг бор моделлари асосида гетероатомли ионларнинг ($A_nB_m^+$) ҳосил бўлиши мумкин бўлган механизмлари муҳокама қилинган. Бирлаштирилган металлар А ва В нинг чегара қисмини ион билан бомбардимон қилиш $A_nB_m^+$ типидаги маълум хусусиятларга эга бўлган гетероатомли нанозарраларни синтез қилиш усули сифатида қўлланилиши мумкин.

Калит сўзлар: эмиссия, чангланиш, бир атомли ва гетероатомли кластерлар, чегара қисми, ион бомбардимони, изотоплар, рекомбинация, интерметалли.

© Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2020 г.