

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Киреев Дмитрий Сергеевич

**Механизмы формирования состава и модифицирования поверхности
многокомпонентных материалов при облучении кластерными ионами**

01.04.04. – физическая электроника

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

доктор физ.-мат. наук, профессор

В.С. Черныш

Москва, 2021

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Обзор литературы.....	14
1.1. Формирование пучка газовых кластерных ионов.	14
1.1.1. Кластерные газовые ионы.....	14
1.1.2. Основные принципы формирования газовых кластеров.	16
1.2. Взаимодействие кластерных ионов с поверхностью твердого тела.	21
1.3. Формирование рельефа поверхности твердых тел под действием облучения кластерными и атомарными ионами.	28
1.3.1. Формирование рельефа поверхности под действием бомбардировки атомарными ионами.	28
1.3.2. Формирование рельефа поверхности при облучении ускоренными кластерными ионами.	32
1.4. Селективное распыление компонентов при ионной бомбардировке поверхности твердых тел.	36
1.4.1 Селективное распыление компонентов при бомбардировке поверхности твердых тел атомарными ионами.	36
1.4.2 Селективное распыление компонентов при бомбардировке поверхности твердых тел кластерными ионами.	41
Глава 2. Модификация поверхности сплавов при облучении газовыми кластерными ионами.	44
2.1. Постановка задачи.	44
2. 2. Методика эксперимента.	45
2.3. Влияние облучения кластерными и атомарными ионами Ag на состав поверхности сплавов Ni _x Pd _y	50
2.3.1. Состав поверхности сплавов Ni _x Pd _y при наклонном падении пучка.	50
2.3.2. Топография поверхности сплава NiPd при наклонном облучении кластерными ионами.	54
2.4. Состав поверхности сплава NiPd при падении кластерного пучка вдоль нормали к поверхности.	57
2.5. Изменение состава поверхности сплава сплава NiMoRe под действием кластерного облучения.....	60
2.6. Механизмы преимущественного распыления сплавов при облучении кластерными ионами.	64

2.7. Влияние концентрации компонентов на эффект селективного распыления сплавов Ni _x Pd _y	69
2.8. Выводы по Главе 2.....	75
Глава 3. Сглаживание рельефа поверхности при распылении газовыми кластерными ионами	76
3.1. Постановка задачи	76
3.2. Методика эксперимента	79
3.3. Сглаживание шероховатости поверхности SiC после облучения GCIB.	81
3.4. Выводы по главе 3.	85
Глава 4. Формирование периодического рельефа поверхности твердых тел под действием ионного кластерного облучения.	87
4.1. Постановка задачи.	87
4.2. Методика эксперимента.	88
4.2.1. Облучение поверхности поликристаллического Si кластерными ионами Ar ⁺ ₈₀₀ 10 кэВ при различных температурах мишени и ионных флуенсах.....	88
4.2.2. Облучение поверхности поликристаллического Si кластерными ионами Ar ⁺ ₂₅₀₀ 20 кэВ при различных температурах мишени.....	90
4.3. Влияние флуенса на формирование рельефа поверхности поликристаллического Si при облучении кластерными ионами Ar.	91
4.4. Влияние температуры мишени на формирование рельефа при ионном облучении..	92
4.4.1. Влияние температуры мишени на формирование рельефа при облучении атомарными ионами.	92
4.4.2. Влияние температуры мишени на формирование рельефа при облучении кластерными ионами.	98
4.4. Выводы по главе 4.	106
Заключение.	107
Список литературы	110

Введение

Актуальность исследований

Кластерные ионные пучки находят применение как для решения практических задач оптики, микро- и нанoeлектроники, так и в методиках исследования поверхности, таких как вторичная ионная масс-спектрометрия (ВИМС) и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Однако, на сегодняшний день практически нет исследований, посвященных распылению сплавов кластерными ионами. Учет эффекта селективного распыления может повысить точность вышеописанных методик исследования элементного состава поверхности сплавов.

Кластер - это образование, содержащее от нескольких единиц до нескольких десятков тысяч атомов или молекул. В случае газовых кластеров (Ag_N , $(N_2)_N$, $(CO_2)_N$ и т.д., где N - число частиц в кластере) частицы удерживаются вместе за счет Ван-дер-Ваальсовских сил, а энергия их взаимодействия составляет величину порядка 10 мэВ. Эта величина гораздо меньше энергии связи атомов в кристаллах, что во многом определяет механизмы процессов при столкновении кластерного иона с поверхностью.

Существуют основания предположить, что взаимодействие газового кластерного иона с твердым телом коренным образом отличается от взаимодействия атомного иона при тех же условиях. Прежде всего, при ударе кластера о поверхность большое количество атомов, составляющих кластер, одновременно взаимодействует с большим количеством атомов твердого тела. Очевидно, что общепринятая для описания взаимодействия каскадная теория Зигмунда, основанная на рассмотрении парных столкновений, в этом случае неприменима. Кроме того, размер кластерного иона, как правило, значительно превышает размер атомного иона. При этом на каждый из атомов ускоренного кластера приходится небольшая доля всей его энергии. Например, энергия атома кластера Ag_{1000} , ускоренного до 10 кэВ, составляет всего 10 эВ. Поэтому в силу отмеченных особенностей кластер, в отличие от атомных ионов, не

проникает вглубь кристалла, и вся его энергия выделяется локально в небольшом приповерхностном слое.

Таким образом, при облучении поверхности материалов кластерными ионами можно ожидать эффекты, не проявляющиеся в случае атомарных ионов.

При облучении поверхности твердых тел кластерными ионами приповерхностный слой, в котором образуются дефекты значительно меньше, чем при облучении атомарными ионами. Поэтому кластерные ионные пучки активно используют для высокоточной полировки поверхностей, имплантации на малую глубину, а также для улучшения качества тонких пленок, получаемых осаждением. Также существуют работы, в которых описано применение облучения кластерными ионами для повышения биосовместимости различного рода медицинских имплантов. Отмечается, что использование пучка кластерных ионов в качестве зонда повышает точность и чувствительность исследования состава вещества на основе методики вторичной ионной масс-спектрометрии.

Тем временем процессы взаимодействия пучков ускоренных кластерных ионов с поверхностью твердых тел малоизучены. Профессор И. Ямада, благодаря усилиям которого пучки кластерных ионов приобрели широкую актуальность, отметил недавно: «Кластерные ионно- пучковые подходы еще недостаточно широко известны, поскольку они все еще остаются относительно новыми и включают в себя основные концепции, процедуры и оборудование, которые сильно отличаются от тех, которые связаны с традиционными методами атомных ионных пучков» [1]. Добавим к этому, что накопленные к настоящему времени сведения о процессах взаимодействия кластерных ионов с веществом разрознены и не систематизированы. В частности, полностью отсутствуют данные по изучению взаимодействия кластерных ионов со сплавами. Имеется много пробелов в изучении механизмов формирования рельефа поверхности под действием облучения газовыми кластерными ионами.

Объектом исследования являются процесс селективного распыления многокомпонентных сплавов и механизмы формирования нанорельефа поверхности под действием ионного кластерного облучения.

Предметом исследования являются влияние ионного кластерного облучения на изменение компонентного состава поверхности сплавов NiPd и NiMoRe. А также влияние температуры мишени на формирующийся под действием наклонного ионного кластерного облучения нанорельеф поверхности поликристаллической меди.

Целью данной работы являлось исследование процесса селективного распыления многокомпонентных сплавов и изучение закономерностей образования нанорельефа поверхности под действием ионного кластерного облучения.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Экспериментально изучить влияние облучения кластерными ионами на элементный состав поверхности сплавов никель-палладий с различной начальной концентрацией элементов и сплава NiMoRe.
2. Исследовать возможное влияние нанорельефа поверхности на элементный состав никель-палладиевых сплавов.
3. Изучить роль температуры мишени в формировании рельефа поверхности металлов, облучаемых кластерными ионами.
4. Исследовать влияние типа газовых кластерных ионов (Ar и Xe) на формирование рельефа поверхности.

Методы исследования

Решение поставленных задач осуществлялось последовательно. Исследуемые материалы подвергались облучению газовыми кластерными ионами на двух ускорителях кластерных ионов с различающимися параметрами ионного пучка. Затем проводилась диагностика топографии и

элементного состава поверхности с помощью таких методик, как СЭМ, АСМ и РФЭС, соответственно.

Научная новизна

1. Впервые получены спектры РФЭС, отражающие изменение элементного состава многокомпонентных мишеней, в частности сплавов NiPd и NiMoRe под действием облучения кластерными ионами Ar.
2. Впервые установлено наличие эффекта селективного распыления в сплавах NiPd и NiMoRe под действием облучения пучком кластерных ионов Ar₂₅₀₀ с энергией 20 кэВ. Показано, что в приповерхностном слое селективное распыление Pd приводит к повышению концентрации Ni (до 25%). При облучении сплава NiPd атомарными ионами отличие концентраций компонентов в приповерхностном слое от концентраций в объеме образца составляет около 1%.
3. Установлено, что градиент концентраций компонентов в приповерхностном слое определяется двумя факторами: скоростью радиационно-стимулированной сегрегации и скоростью распыления сегрегирующего на поверхность компонента.
4. Экспериментально показана зависимость величины селективного распыления (процентного различия поверхностной и объемной концентраций элементов после облучения поверхности сплава кластерными ионами) от соотношения исходных концентраций элементов в сплаве Ni_xPd_y.
5. Впервые получены экспериментальные результаты о влиянии температуры подложки на итоговый нанорельеф поверхности, образующийся при наклонном падении ускоренных кластерных ионов Ar на мишень. Показано, что при температуре мишени 300К основной вклад в развитие рельефа вносит зависимость коэффициента распыления от локальной кривизны поверхности (эрозионный режим распыления), а при температуре 773К рельеф поверхности формируется преимущественно за

счет поверхностной миграции распыленных атомов (диффузионный режим распыления).

6. Показано, что при доминирующем эрозионном режиме распыления формирующийся под действием наклонного облучения кластерными ионами рельеф поверхности не зависит от кристаллической ориентации.
7. Показано, что использовании пучков кластерных ионов различных инертных газов приводит к сглаживанию средней шероховатости поверхности SiC с $R_a=3$ нм до $R_a = 1,32$ нм. Причем при облучении кластерными ионами Хе требуется доза облучения $5 \cdot 10^{15}$ ион/см², т.е. на порядок меньше, чем при облучении кластерными ионами Аг ($2 \cdot 10^{16}$ - $7 \cdot 10^{16}$ ион/см²).

Научная и практическая ценность

1. Данные об изменении элементного состава поверхности многокомпонентных мишеней, полученные в работе, и предложенные описания закономерностей в процессах сегрегации важны для создания теории распыления кластерными ионами.
2. Информация о формировании состава и рельефа поверхности необходима для развития аналитических методик (РФЭС, ВИМС) с использованием пучков кластерных ионов.
3. Получены данные, показывающие перспективность планаризации кластерными ионами поверхности материалов с точностью, необходимой для создания современных устройств электроники, спинтроники, оптики и т.д. Показано, что облучение кластерными ионами Хе приводит к лучшему сглаживанию поверхности при значительно меньших флуенсах, а глубина нарушенного слоя значительно меньше, чем после облучения кластерными ионами Аг.
4. Полученные данные о температурной зависимости эволюции нанорельефа поверхности могут быть использованы для разработки

более совершенных методик сглаживания рельефа поверхности с помощью кластерного ионного облучения. Данные результаты также важны для более глубокого понимания фундаментальных аспектов процесса формирования нанорельефа под действием кластерного ионного облучения.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. При бомбардировке кластерными ионами состав поверхности зависит от дозы облучения. При этом наблюдаются два режима распыления: переходный (доза облучения меньше, чем $D_{кр} = 2,4 \times 10^{16}$ ион/см²) и стационарный ($D > D_{кр}$). В стационарном режиме для всех исследованных сплавов состав облученной кластерными ионами поверхности сильно отличается от состава исходной поверхности (отличие концентрации Pd до 25%).
2. Эффект селективного распыления кластерными ионами во много раз значительнее (концентрация Pd в облученной поверхности сплава NiPd отличается от объемной на 25%), чем при облучении атомарными ионами (отличие поверхностной и объемной концентраций Pd составляет около 1%). Величина эффекта зависит от размера кластеров, входящих в состав пучка. Топография поверхности не оказывает влияние на селективное распыление.
3. Облучение кластерными ионами Хе 10 кэВ поверхности SiC приводит к сглаживанию поверхности от средней шероховатости $R_a=3$ нм до $R_a = 1,32$ нм при флуенсе $5 \cdot 10^{15}$ ион/см² (для кластеров Ag 10 кэВ требуется флуенс в диапазоне $2 \cdot 10^{16} - 7 \cdot 10^{16}$ ион/см²).
4. Образование рельефа поверхности при кластерной бомбардировке происходит в рамках двух конкурирующих режимов распыления: диффузионного и эрозионного. Влияние данных режимов на формирующийся рельеф в большей степени регулируется

температурой мишени и углом падения пучка от нормали к поверхности.

5. При температуре 300 К, т.е. преобладающем эрозионном режиме распыления кристаллическая структура мишени не влияет на форму и направление развивающегося под действием кластерных ионов волнообразного рельефа. При преобладании диффузионного режима распыления (773 К) кристаллическая структура имеет принципиальное влияние на образование итогового рельефа поверхности.

Достоверность результатов

Для изучения топографии и элементного состава поверхности исследуемых материалов применялись самые современные методы диагностики, такие как атомно-силовая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, а также рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Что обеспечивает высокий уровень достоверности полученных данных.

Апробация работы

Результаты работы докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях, в том числе на

1. XLVII, XLVIII, XLIX международной Тулиновской конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (Москва, 2017, 2018, 2019)
2. 17й конференции по источникам и пучкам заряженных частиц, (Чжухай, Китай, 2018)
3. 28й международной конференции по атомным столкновениям в твердых телах (Кан, Франция, 2018)
4. 24й конференции по ионно-лучевому анализу (Антиб, Франция, 2019)

5. 21й международной конференции по модификации поверхности материалов ионными пучками (Москва, 2019)
6. 24й международной конференции по взаимодействию ионов с поверхностью (Москва, 2019).

И опубликованы в журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, SCOPUS, RSCI:

- A1) 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 // Surface Science 700 (2020): 121637.
- A2) Киреев Д.С., Иешкин А.Е., Шемухин А.А. Влияние температуры мишени на образование нанорельефа при облучении газовыми кластерными ионами // Письма в "Журнал технической физики" 46 9 (2020): 3-6. [Kireev D.S., Ieshkin A.E., Shemukhin A.A. Influence of Target Temperature on the Formation of a Nanorelief under Irradiation with Gas Cluster Ions // Technical Physics Letters 46 5 (2020): 409-412.]
- A3) Ieshkin A.E., Kireev D.S., Ermakov Yu A., Trifonov A.S., Presnov D.E., Garshev A.V., Anufriev Yu V., Prokhorova I.G., Krupenin V.A., Chernysh V.S. The quantitative analysis of silicon carbide surface smoothing by Ar and Xe cluster ions // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 421 (2019): 27-31.
- A4) Киреев Д.С., Иешкин А.Е., Черныш В.С. Влияние скважности поверхностных наноструктур на их эволюцию под наклонным пучком кластерных ионов // Вестник Московского университета. Серия 3: Физика, астрономия 1 (2019): 31-35. [Kireev D.S., Ieshkin A.E., Chernysh V.S. The Effect of Surface Nanostructures Duty Ratio

on Their Evolution under Oblique Cluster Ion Beam // Moscow University Physics Bulletin 74 1 (2019): 33-37.]

A5) Иешкин А.Е., Кушкина К.Д., Киреев Д.С., Ермаков Ю.А., Черныш В.С. Полировка поверхности сверхтвердых материалов пучками газовых кластерных ионов // Письма в "Журнал технической физики" 43 2 (2017): 18-23. [Ieshkin A.E., Kushkina K.D., Kireev D.S., Ermakov Yu A., Chernysh V.S. Polishing Superhard Material Surfaces with Gas-Cluster Ion Beams // Technical Physics Letters 43 1 (2017): 50-52.]

A6) Ieshkin A.E., Kireev D.S., Ozerova K.E., Senatulin B.R. Surface ripples induced by gas cluster ion beam on copper surface at elevated temperatures // Materials Letters 272 (2020): 127829.

A7) Ieshkin A.E., Nazarov A.V., Tatarintsev A.A., Kireev D.S., Zavilgelsky A.D., Shemukhin A.A., Chernysh V.S. Energy distributions of the particles sputtered by gas cluster ions. Experiment and computer simulation // Surface and Coatings Technology 404 (2020): 126505.

А также в журнале без индексации Web of Science, SCOPUS, RSCI:

A8) Киреев Д.С., Данилов А.В., Иешкин А.Е., Черныш В.С. Ускоритель кластерных ионов и его применение для сверхточной полировки поверхности // Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета 66 (2018): 40-48.

Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, 4-х глав и заключения. Работа содержит 121 страницы печатного текста, 51 рисунок, 5 таблиц. Список литературы включает 113 наименований.

Личный вклад автора

Автором были проведены основные эксперименты исследованию формирования нанорельефа поверхности твердых тел под действием ионного кластерного облучения. Разработана и реализована методика эксперимента. Автором самостоятельно разработаны и созданы устройства для проведения экспериментов по влиянию температуры мишени на топографию ее поверхности. Исследованы и объяснены результаты, отражающие зависимость итогового рельефа поверхности, образующегося в результате облучения при наклонном угле падения пучка кластерных ионов Ag от температуры мишени. Даны объяснения принципов работы физических процессов, лежащих в основе формирования рельефа поверхности при ионной кластерной бомбардировке. Автор принимал участие в подготовке и проведении экспериментов по распылению многокомпонентных материалов, а также в анализе и интерпретации полученных результатов. Так же автор активно участвовал в разработке время-пролетной методики диагностики состава пучка кластерных ионов.

Глава 1. Обзор литературы.

1.1. Формирование пучка газовых кластерных ионов.

1.1.1. Кластерные газовые ионы.

Кластерные ионы занимают промежуточное положение между атомарным состоянием вещества и твердотельным и содержат от нескольких атомов до нескольких десятков тысяч атомов или молекул. В случае газовых кластерных ионов это могут быть атомы или молекулы благородных газов (Ar_n , He_n , и т.д.), кислорода, азота, углекислого газа и т.д. Эти составные части удерживаются вместе за счет слабого Ван-дер-Ваальсовского взаимодействия, характерная энергия которого составляет несколько десятков электронвольт. При ионизации газовому кластеру сообщается заряд в одну или несколько единиц элементарного заряда [2].

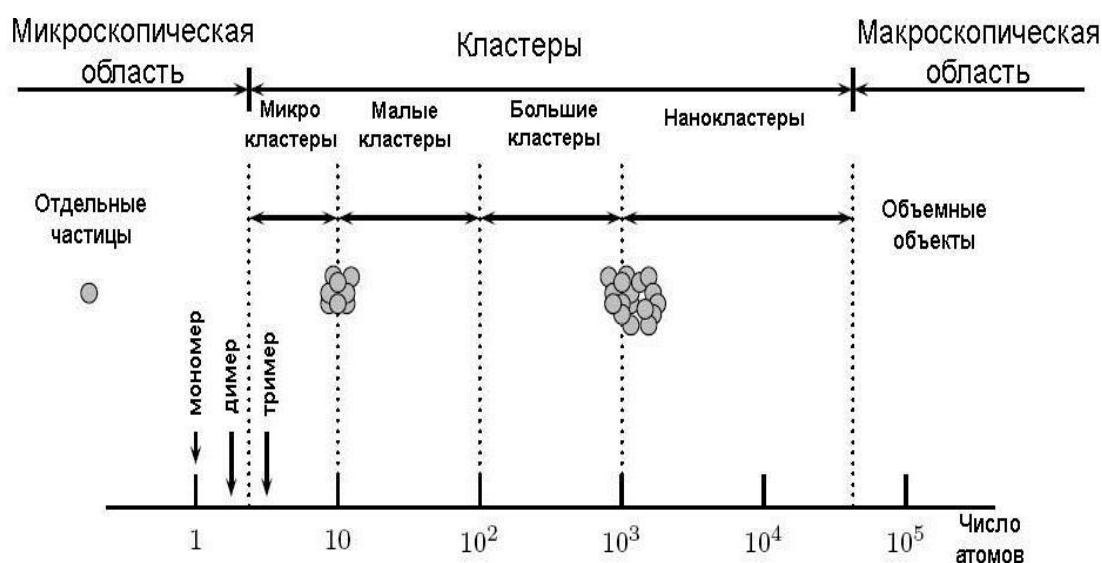


Рис. 1.1. – Иллюстрация «кластерного мира» расположенного между микроскопическими и макроскопическими объектами [3].

По своим свойствам кластеры занимают промежуточное положение между изолированными атомами и веществом в объемной фазе (рис. 1.1.) [3]. Химические и физические свойства кластеров могут отличаться от свойств в объемном веществе. Для кластеров больших размеров зависимость их свойств

от размера представляет собой равномерную функцию. С увеличением числа атомов или молекул, входящих в состав кластера, свойства последнего приближаются к свойствам макрообъектов. Для малых кластеров свойства сильно зависят от структуры молекулы и могут значительно меняться при изменении числа образующих атомов даже на один (рис. 1.2.) [3].

Подобное поведение объясняется тем, что в большей степени свойства атомов внутри кластера определяет его поверхность. В малых кластерах атомы с большей вероятностью, по сравнению с объемной фазой, будут располагаться вблизи поверхности. Так, например, если $\chi(n)$ – некоторый параметр кластера, то можно ожидать, что при увеличении количества атомов n достигнет значения, характерного для твердого тела, однако, для небольших кластеров он может значительно и немонотонно меняться с изменением n (рис. 1.2).

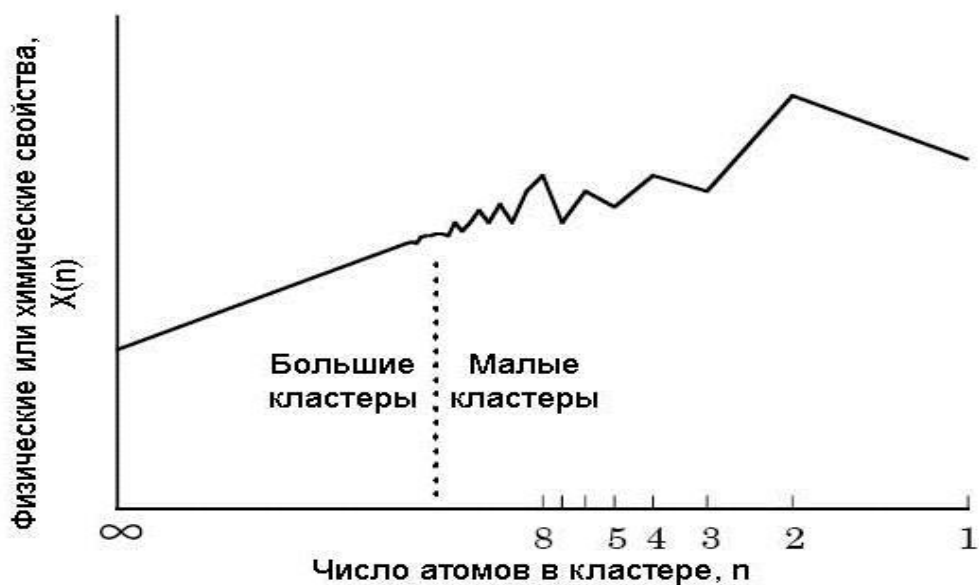


Рис. 1.2. – Изменение свойств кластеров в зависимости от числа, составляющих их атомов [4].

Из вышесказанного следует, что электронные, оптические и магнитные свойства кластеров нелинейно зависят от их размера, находясь между двух пределов – атомарным и твердотельным состоянием вещества.

1.1.2. Основные принципы формирования газовых кластеров.

Основным элементом источника газовых нейтральных кластеров является коническое сопло, представляющее собой газовый канал в виде двух усеченных конусов, соединенных узкими основаниями. Диаметр канала в наиболее узкой его части (перемычке) составляет около 0.1 мм. Газ поступает в рабочую камеру под давлением в диапазоне от 5 до 10 бар и, проходя через сопло, расширяется в вакуум (рис. 1.3.).

За срезом сопла образуются ударные волны, которые отражаются от граничной области струи, где давление газа струи сравнимо с давлением в окружающей сопло среде, в виде волн сжатия. Отраженные волны перемешиваются, что приводит к формированию скачка уплотнения и образованию диска Маха в месте пересечения отраженных волн. За диском Маха поток газа распространяется с дозвуковой, а до диска – со сверхзвуковой скоростью.

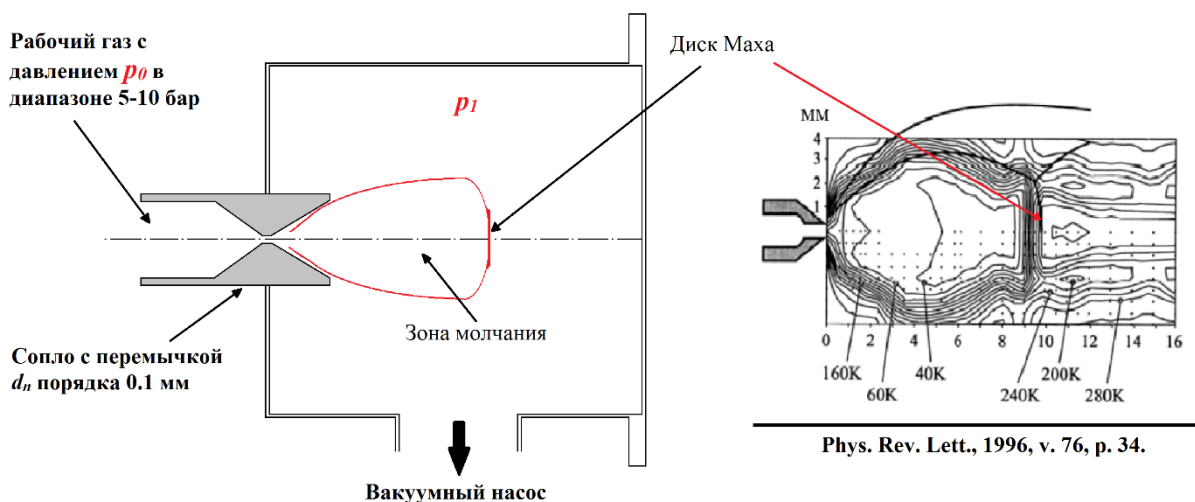


Рис.1.3. Структура струи газа при истечении из звукового сопла [5].

Для того, чтобы на срезе звукового сопла газовый поток мог достичь скорости звука, входное p_0 и выходное p_1 давления должны соотноситься следующим образом [6]:

$$\frac{p_0}{p_1} \equiv \alpha \geq \alpha_{кр} = \left(\frac{\gamma + 1}{2} \right)^{\frac{\gamma + 1}{\gamma}} \quad (1)$$

Расстояние от диска Маха до среза сопла определяется с помощью эмпирического уравнения [6]:

$$\frac{x_M}{d} = 0,67 \sqrt{\frac{p_0}{p_1}} \quad (2)$$

Таким образом, с учетом результатов экспериментов по измерению распределения скорости и температуры в струе [5], становится видно, что кластеры могут образовываться в бочкообразной области («зоне молчания») между срезом сопла и диском Маха. Для получения нейтрального пучка кластеров используется скиммер (соосный с соплом конус с отверстием на вершине), срез которого должен находиться в зоне молчания перед диском Маха.

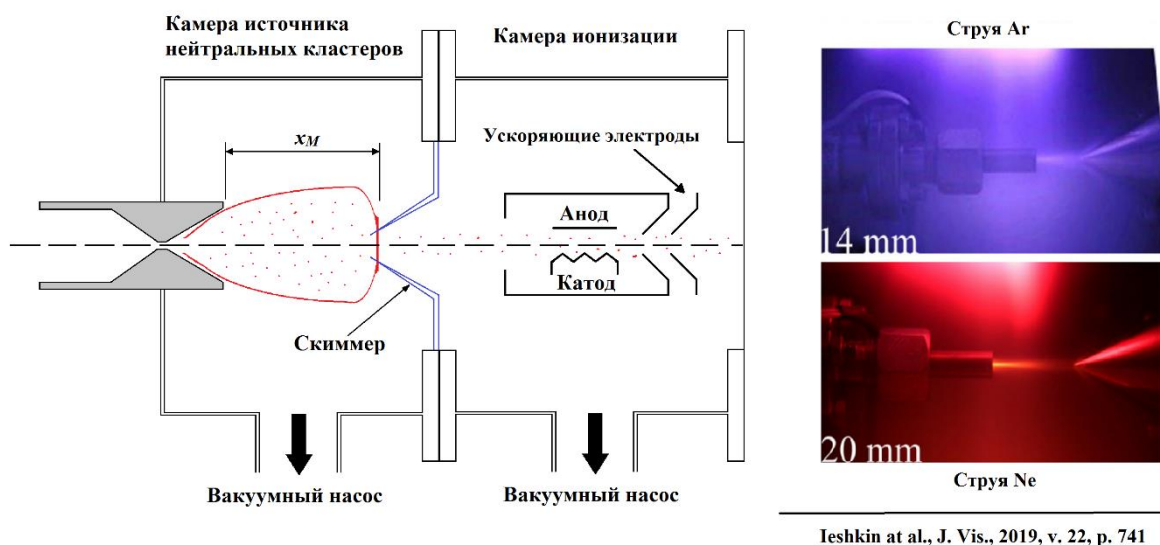


Рис. 1.4. Схема формирования кластерных ионов [7].

На рис. 1.4. приведены изображения сверхзвуковых струй для газов Ar и Ne со значениями параметра x_M , 14 мм и 20 мм, соответственно. После прохождения скиммера нейтральные газовые кластеры попадают в камеру ионизатора, где приобретают положительный заряд посредством

электронного удара. Стоит отметить, что при ионизации нейтральный кластер приобретает положительный заряд равный одному, двум, тем и четырем элементарным зарядам [8]. После ионизации кластерные ионы ускоряются до необходимой энергии с помощью ускоряющих электродов. Энергия кластерных ионов напрямую влияет на интенсивность процесса распыления атомов мишени [9], причем величина этой энергии пропорциональна заряду ионов. Таким образом величина заряда кластерного иона становится одним из основных параметров при анализе процесса их взаимодействия с атомами поверхности исследуемого материала. В работе [10] приводятся данные о влиянии параметров ионизации на распределение кластерных ионов в пучке по их размеру.

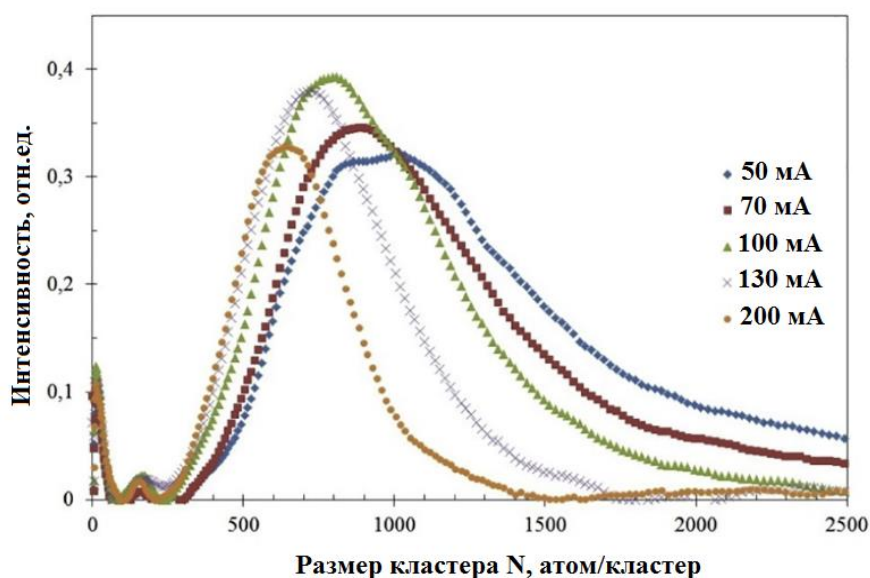


Рис.1.5. Зависимость распределения кластеров по размерам при различных величинах тока ионизирующих электронов [10].

Как видно из рис. 1.5. при увеличении тока ионизирующих электронов пик распределения смещается в область больших размеров. Такое поведение обусловлено двумя факторами. Прямой зависимостью между количеством ионизирующих электронов и величиной заряда, приобретаемого нейтральным кластером при ионизации. И зависимостью между величиной заряда

кластерного иона и размера кластера. Такая зависимость возникает из-за кулоновских сил, возникающих в многократно заряженном кластере. Если величина этих сил превосходит силы Ван-дер-Ваальса, удерживающие атомы внутри кластера, это приводит к распаду кластерного иона. Поэтому существуют минимальные значения размера для возможности приобретения многократного заряда кластером при ионизации. Так, двукратно заряженным кластерным ионам Ag соответствует минимальный размер N_c равный 122, для трехкратно заряженных $N_c = 333$, для четырехкратно заряженных $N_c = 648$ [8].

Затем поток кластерных ионов фокусируется с помощью электростатической линзы формируя таким образом ионных пучок.

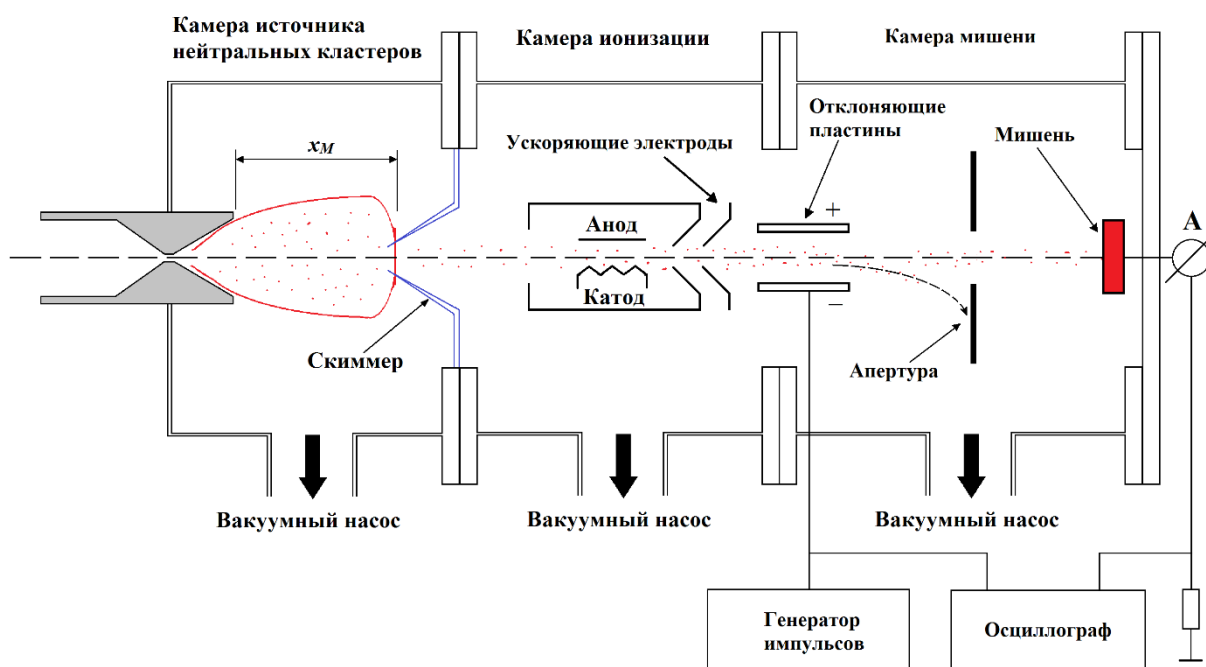


Рис. 1.6. Схема времяпролетной методики на ускорителе газовых кластерных ионов.

На этапе формирования нейтральных кластеров их размер варьируется случайным образом. Поэтому кластерный пучок имеет распределение кластеров по размерам с некоторым наиболее вероятным значением. Для определения параметров данного распределения используется времяпролетная методика (time – of–flight (ToF)). На рис.1.6. схематически

изображены основные узлы с помощью которых реализуется данная методика. Пучок кластерных ионов отклоняется с помощью металлических пластин, на которые в импульсном режиме подается электрический потенциал, отклоняющий пучок с первоначальной траектории. Периодические сигналы кластерных ионов, достигающих мишени, измеряются с помощью осциллографа и после обработки позволяют построить распределение размеров кластеров по размерам в кластерном ионном пучке.

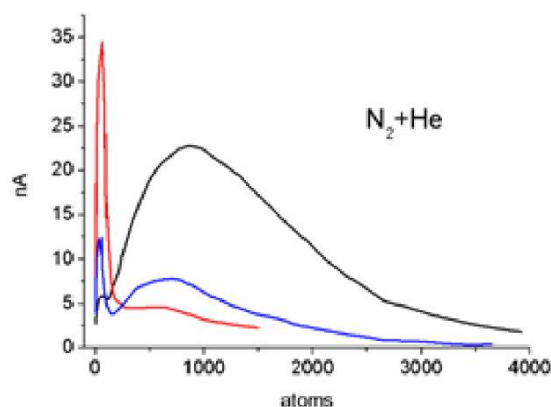


Рис. 1.7. Зависимость ионного тока кластеров Ar^+ от размера кластера.

Стоит отметить, что важной особенностью кластерных ионных пучков является зависимость величины ионного тока от размера кластеров. Подобная зависимость изображена на рис. 1.7.

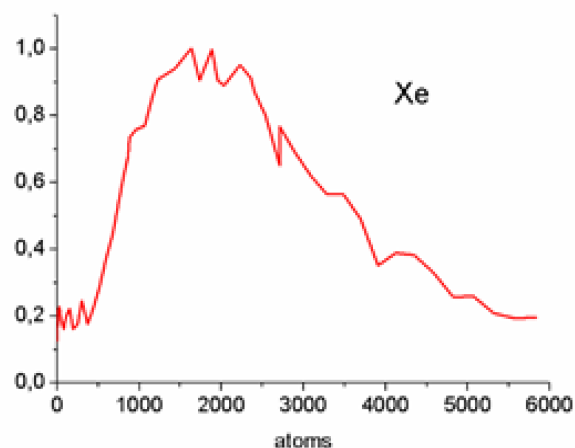
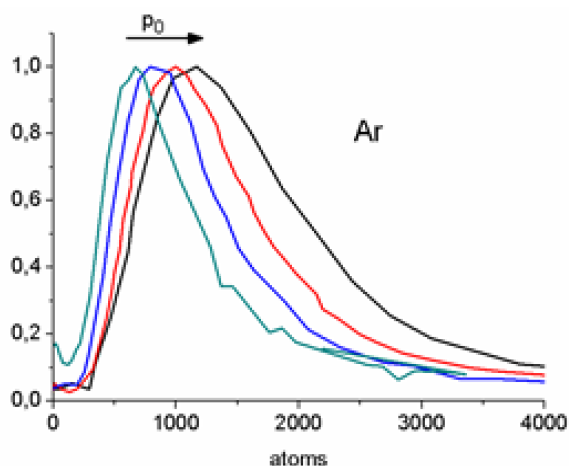


Рис. 1.8. Распределение кластерных ионов в пучке по их размерам [11].

На рис. 1.8. представлены времяпролетные спектры ToF для кластерных ионов Ar и Xe. Видно, что среди кластерных ионов присутствуют кластеры с некоторым наиболее вероятным значением размера кластера. Стоит отметить, что наиболее вероятный размер кластеров меняется в зависимости от используемого для их формирования газа. Для кластеров Ar⁺ данное значение составляет порядка 900 - 1000 атомов на кластер, в то время как для кластеров Xe⁺ это значение приблизительно равно 1900 - 2000.

В качестве основных отличий кластерных ионных пучков от атомарных пучков можно отметить:

- A9) Размер кластерного иона намного больше, чем размер атомного иона. Например, диаметр кластерного иона Ar, состоящего из 1000 атомов, составляет 3 нм.
- A10) При энергии кластера 10 кэВ атомы, входящие в состав кластера, имеют энергию всего 10 эВ.
- A11) В случае кластерной ионной бомбардировки большое количество атомов кластера одновременно взаимодействует с большим количеством атомов мишени.
- A12) Пучок может содержать двух- и трехкратно заряженные кластерные ионы.

1.2. Взаимодействие кластерных ионов с поверхностью твердого тела.

В отличие от атомных ионов, закономерности распыления поверхности кластерными ионами изучены мало. Тем не менее, существующие работы демонстрируют результаты, на основании которых видно, что механизмы взаимодействия с поверхностью кластерных ионов и ионов мономеров имеют существенное различие.

В работе [12] представлен анализ полученных коэффициентов распыления различных материалов кластерными ионами Ar₂₀₀₀ и ионами мономеров Ar с одинаковой энергией 20 кэВ. Для распыления Si в случае

кластерных ионов распыление составляет $Y_{\text{clust}} = 65,5$ ат/ион, тогда как при распылении ионами мономеров - $Y_{\text{mono}} = 5,3$ ат/ион. Как видно, коэффициенты распыления отличаются на порядок. Также было выявлено, что в случае бомбардировки кластерными ионами зависимость Y от атомного номера Z_2 мишени имеет осциллирующий характер, который повторяет аналогичную зависимость для мономеров (рис. 1.9.).

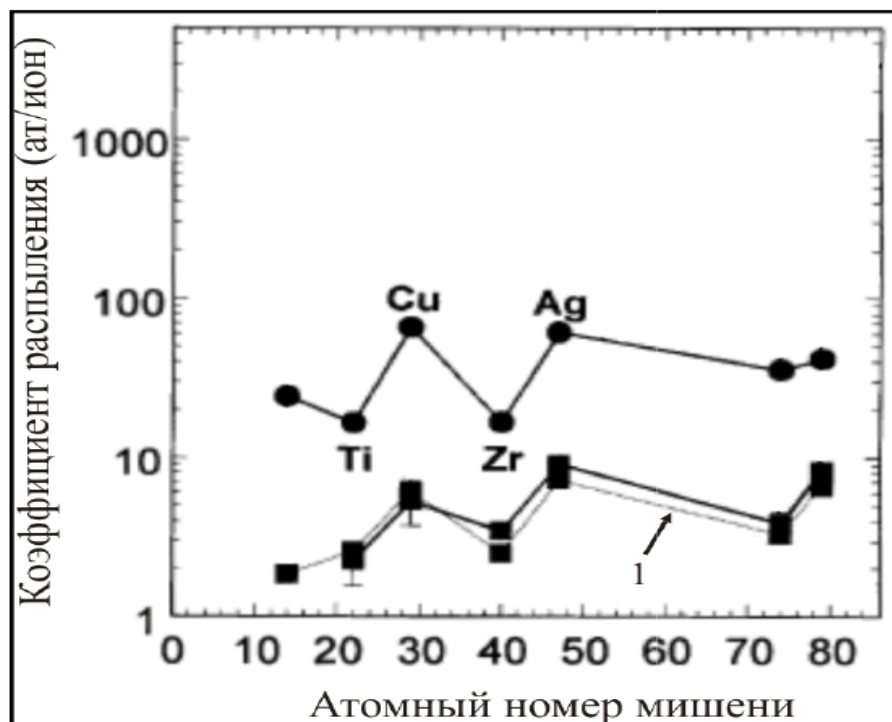


Рис. 1.9. Зависимость коэффициента распыления различных материалов при бомбардировке кластерными ионами Ar_{2000} (●) и ионами мономеров Ar (■) с энергией 20 кэВ. (1- результаты измерений из работы [13]).

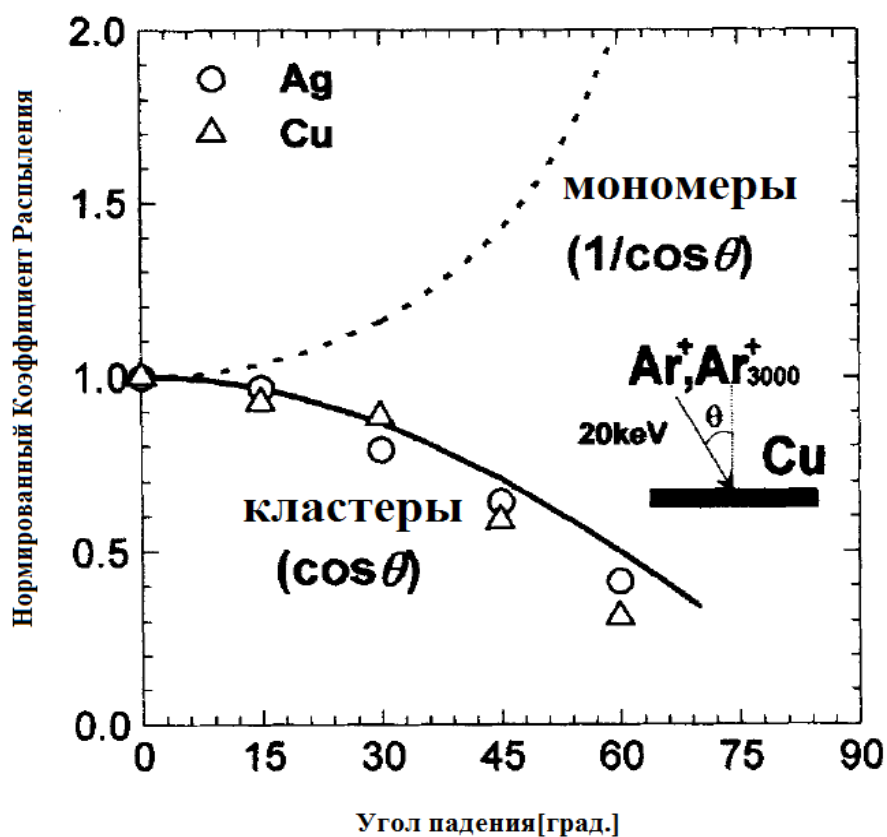


Рис. 1.10. Зависимость коэффициента распыления Cu и Ag кластерами Ar от угла падения [14].

Как показывают исследования [14], коэффициент распыления кластерами также сильно зависит от угла падения кластерного иона. Данная зависимость для кластеров кардинально отличается от аналогичной в случае мономеров (рис.1.10.). Из графика зависимости коэффициента распыления Cu и Ag кластерными ионами от угла падения кластеров становится видно, что максимально эффективно поверхность распыляется при нормальном угле падения. Помимо коэффициентов распыления, сильно различаются и угловые распределения. Так, например, на рис.1.11. представлены угловые распределения распыленных частиц при облучении Cu ионами Ar_{2000} с энергиями 10 и 20 кэВ и ионами мономеров Ar с энергией 20 кэВ [15].

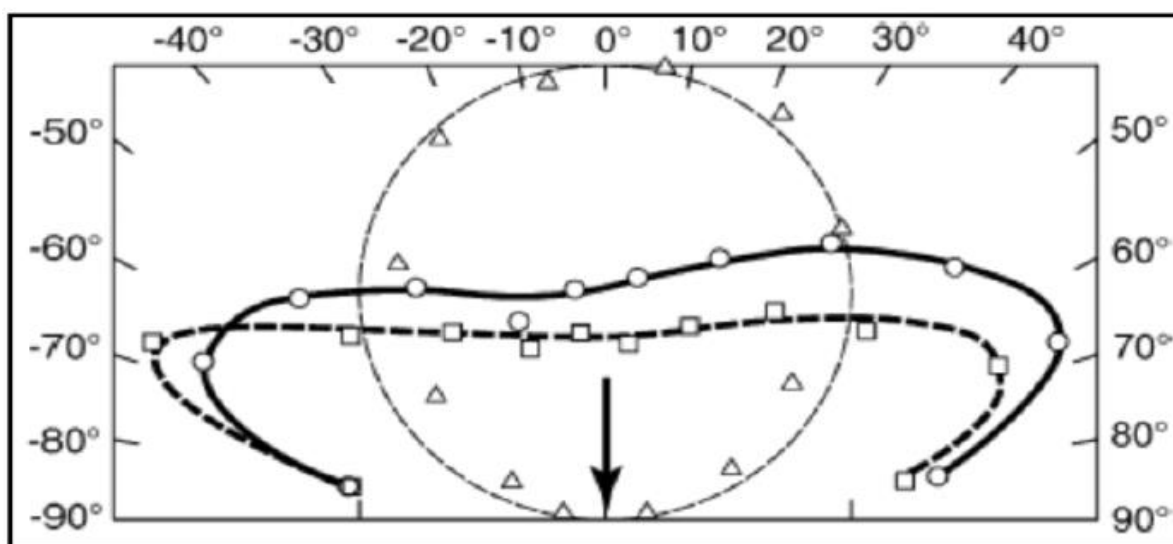


Рис. 1.11. Угловые распределения частиц, распыленных из поликристалла Si пучками ионов: Δ - Ag с энергией 20 кэВ, \circ – Ag_{2000} с энергией 20 кэВ и \square – Ag_{2000} с энергией 10 кэВ. Бомбардировка проводилась пучками, падающими по нормали к поверхности [15].

Как уже отмечалось выше, кластеры взаимодействуют с поверхностью не так, как ионы мономеров. В отличие от ионов мономеров, которые распыляют поверхность, вызывая каскад атомных столкновений, при взаимодействии кластерного иона с твердым телом от нескольких десятков, до нескольких тысяч атомов, в зависимости от размера кластера взаимодействуют одновременно с таким же количеством атомов мишени. Поскольку кинетическая энергия составляющих кластер атомов значительно ниже, чем та, до которой ускорен кластер, глубина проникновения в твердое тело бомбардирующих ионов очень мала. Размер каскада, образующегося при облучении мишени мономерами с такой же начальной энергией, как и кластер, существенно меньше области взаимодействия кластера с твердым телом. Поэтому при ударе кластера вблизи поверхности выделяется значительно более высокая энергия, чем та, которая выделяется при бомбардировке ионами мономеров.

Исследования в работах [16]–[18] по обработке различных поверхностей кластерными ионами показали эффективность подобной технологии. Так увеличение дозы облучения при облучении материалов кластерными ионами

приводит к сглаживанию рельефа. На рис. 1.12. представлены изображения поверхности Cu, подвергавшейся бомбардировке ионами мономеров Ar и кластерными ионами Ar₂₀₀₀ с энергиями 20 кэВ, падающими по нормали к поверхности. Данные изображения были получены с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ). Как видно из рисунка, при облучении поверхности кластерными ионами рельеф поверхности сглаживается значительней, чем в случае, когда используются ионы мономеров. Так при дозе облучения $5 \cdot 10^{15}$ ион/см² средняя шероховатость имеет значение около 1,3 нм. Рассмотрение других работ показало также, что можно использовать пучки газовых кластерных ионов для сглаживания рельефа поверхности практически очень большого количества материалов. Так, например, при облучении кластерами Ar поверхности FeNi пленок значения средней шероховатости уменьшается от 10,2 Å до 2,3 Å [19]. В случае же, когда бомбардировались поверхности алмазных пленок кластерами Ar₂₀₀₀ с энергией 20 кэВ при дозе 10^{17} ион/см². Средняя шероховатость уменьшается от 40 до 10 нм [20].

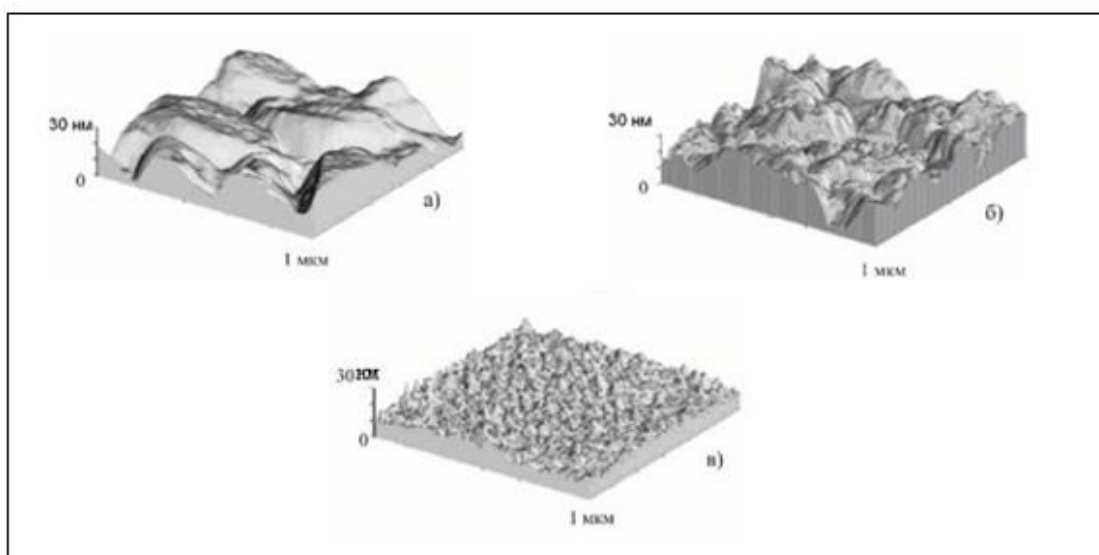


Рис. 1.12. АСМ-изображение поверхности поликристалла Cu: а) – необлученной, б) – облученной ионами Ar с энергией 20 кэВ, в) – облученной ионами Ar₂₀₀₀ с энергией 20 кэВ [16].

Стоит заметить, в этих экспериментах было выявлено, что сглаживание рельефа наблюдается лишь при нормальном падении пучка кластерных ионов. Интересно, что, несмотря на высокий коэффициент распыления, при сглаживании рельефа с поверхности материала удаляется небольшой слой, что может расширить границы применимости данной технологии планаризации.

Рассмотрим подробнее механизм сглаживания рельефа поверхности. В работе [20] приведены результаты компьютерного моделирования распыления фрагментов рифленой поверхности Si кластерами Ar_{349} с энергией 50 кэВ. Из результатов этих расчетов стало ясно, что бугорки на поверхности Si и их склоны распыляются быстрее под действием кластерных ионов, падающих по нормали (рис. 1.13, а), а впадины, распыляются медленнее (рис. 1.13, б), из-за особенного углового распределения распыленных частиц для кластерных ионов (рис. 1.11).

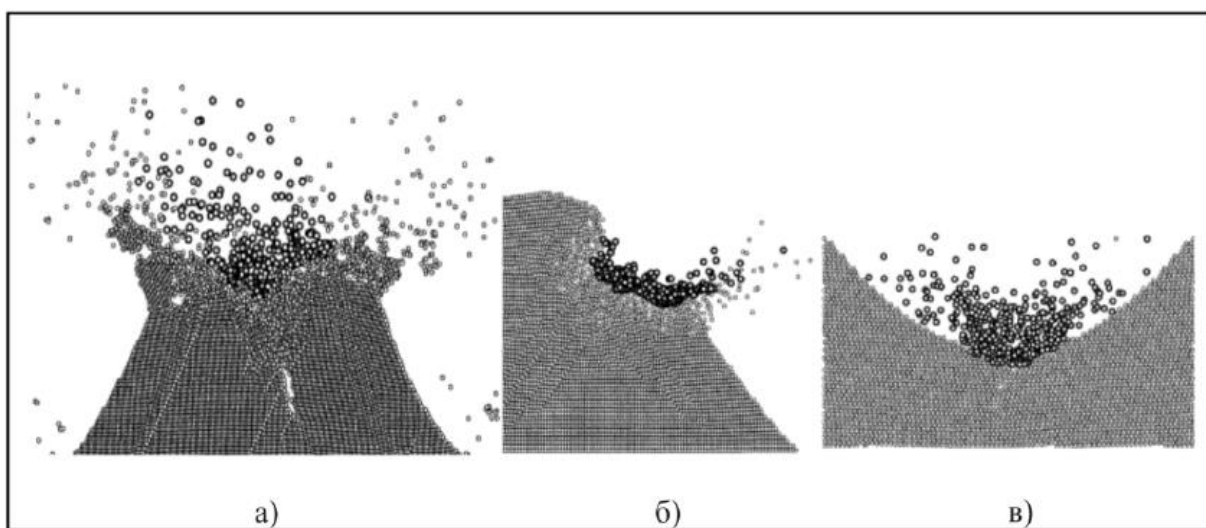


Рис. 1.13. Результаты компьютерного моделирования распыления фрагментов рифленой поверхности Si [20].

Для описания процессов формирования рельефа поверхности в результате бомбардировки ионов мономеров используется линейная теория Харпера-Брэдли (НВ теории) [21] и её модификации [22], [23]. В рамках этой теории к формированию рельефа поверхности приводят действие двух конкурирующих механизмов.

С одной стороны, локальная зависимость коэффициента распыления Y кластерными ионами от локальной кривизны рельефа поверхности θ : $Y(\alpha) \sim \frac{1}{\cos\alpha}$ приводит к развитию неровности поверхности, с другой стороны, поверхностная миграция атомов приводит к сглаживанию рельефа.

С помощью данной теории можно также объяснить процесс сглаживания рельефа, при бомбардировке поверхности кластерными ионами. В виду того, что подвижность атомов в зоне падения кластерного иона значительно выше, чем при падении иона мономера, поверхностная миграция более интенсивна. С другой стороны, как было отмечено выше (рис. 1.10.), в отличие от случая бомбардировки мономерами коэффициент распыления при облучении кластерными ионами убывает с ростом угла падения пучка: $Y(\theta) \sim \cos\theta$. Это приводит к уменьшению вклада распыления в развитии рельефа. Возможно, такое соотношение этих двух конкурирующих факторов и приводит к сглаживанию рельефа.

Подводя итоги, можно отметить основные факторы, влияющие на эффективность распыления поверхности при бомбардировке кластерными ионами:

- Зависимость коэффициента распыления от материала мишени.
- Зависимость коэффициента распыления от энергии кластерного иона.
- Сильная зависимость коэффициента распыления от угла падения кластерного иона.
- Сильная зависимость от размера кластерного иона.

Несмотря на то, что в данном разделе не рассматривался вопрос зависимости коэффициента распыления от типа кластеров, данный фактор также стоит учесть.

1.3. Формирование рельефа поверхности твердых тел под действием облучения кластерными и атомарными ионами.

1.3.1. Формирование рельефа поверхности под действием бомбардировки атомарными ионами.

Хорошо известно, что при облучении твердых тел ускоренными атомарными ионами на их поверхности может формироваться нанорельеф разнообразного характера. Это могут быть волны, пирамиды, вис커ры, ступени и т.д. В качестве основной причины формирования таких структур рассматривают два основных конкурирующих процесса. Это развитие неустойчивости Харпера - Бредли, приводящей к увеличению шероховатости поверхности, и сглаживание этой шероховатости под действием поверхностной диффузии атомов [24].

Неустойчивость в теории Харпера - Бредли возникает в результате зависимости коэффициента распыления от локальной кривизны поверхности (рис. 1.14.), появляющейся при рассмотрении каскада атомных столкновений, сформированного при падении иона на искривленную поверхность [21]. В результате вершины холмов распыляются медленнее, а впадины – быстрее, что приводит к нарастанию кривизны распыляемой поверхности. Скорость эрозии пропорциональна кривизне поверхности, то есть второй производной высоты поверхности в точке с координатами (x, y) по координатам.

Одновременно с процессом, ведущим к нарастанию шероховатости поверхности, происходит процесс, ведущий к ее сглаживанию. В результате диффузии атомы, мигрирующие по поверхности вещества, стремятся занять наиболее энергетически выгодные положения. Такими положениями являются впадины. В результате такого движения мигрирующие атомы заполняют впадины, уменьшая величину рельефа (рис. 1.15.). Движущей силой этого процесса является неоднородность локального химического потенциала поверхности, который пропорционален кривизне, то есть второй производной высоты поверхности по координатам. В результате поток атомов

пропорционален градиенту химического потенциала, то есть третьей производной по координатам, а в уравнении типа диффузии появляется четвертая производная.

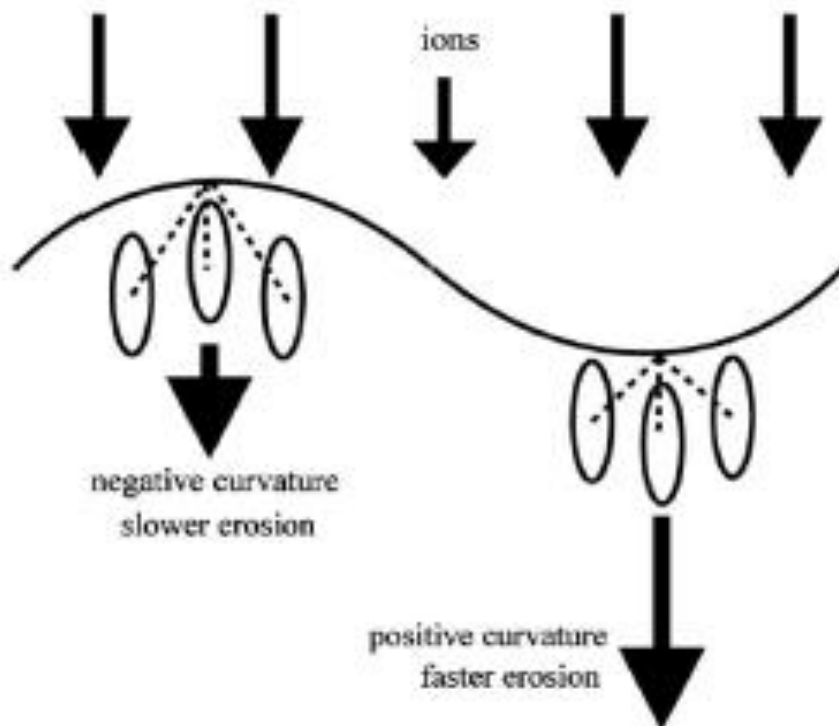


Рис. 1.14. Формирование каскадов атомных столкновений и распыление искривленной поверхности.

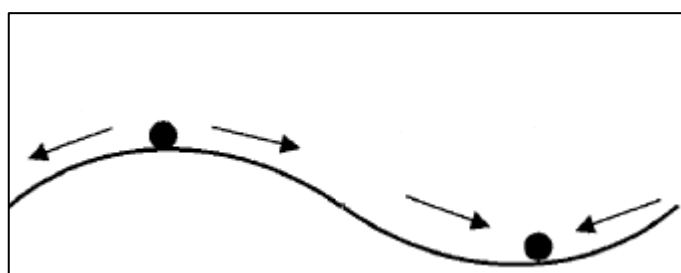


Рис. 1.15. Диффузия атомов на искривленной поверхности.

Обобщая сказанное, можно записать уравнение для скорости изменения высоты поверхности h , определяющее процесс формирования рельефа в теории Харпера - Бредли [23]:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -v_0 - v'_0 \frac{\partial h}{\partial x} + v_x \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + v_y \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} - K \nabla^4 h$$

В приведенном уравнении член, содержащий четвертые производные, соответствует потокам атомов в результате поверхностной диффузии, вторые производные – развитию рельефа в результате неустойчивости, а оставшиеся слагаемые – зависимости коэффициента распыления от локального угла падения и постоянной составляющей движения поверхности вглубь вещества в результате эрозии.

Таким образом, если при облучении ионами преобладает развитие неустойчивости, появляется характерный рельеф поверхности; если преобладают процессы диффузии, величина рельефа уменьшается [25]. Кроме отмеченных основных процессов, могут иметь место такие механизмы, как развитие рельефа под действием неустойчивости Эрлиха-Швобеля [26] или его сглаживания под действием баллистической диффузии [27], ионно-стимулированных вязких потоков [28], переосаждения распыленного вещества [23].

Несмотря на обширные теоретические и экспериментальные работы, рельеф, образующийся на поверхности в результате ионного облучения, пока с трудом поддается описанию и предсказанию. Ситуация усугубляется, если мишень представляет собой многокомпонентный или многофазный материал [29]. В первом случае ключевое значение могут иметь процессы селективного распыления, термической или радиационно-индуцированной гиббсовской сегрегации. Эти процессы приводят к тому, что поверхность неоднородно обогащается элементом одного сорта. Возникает пространственная модуляция коэффициента распыления, то есть снова появляются предпосылки к развитию неоднородностей высоты. Во втором случае такой предпосылкой служит неоднородность коэффициента распыления при облучении различных фаз. Например, аморфная фаза и кристаллические включения зачастую имеют различные скорости травления; кристаллиты, составляющие поликристалл и имеющие различную ориентацию, также демонстрируют различные коэффициенты распыления (рис. 1.16). В работе [30] показано, что остаточные механические напряжения, возникающие при абразивной обработке вещества,

также могут иметь различные скорости эрозии, что приводит к выделению таких напряженных участков к общей картине рельефа после ионной бомбардировки.

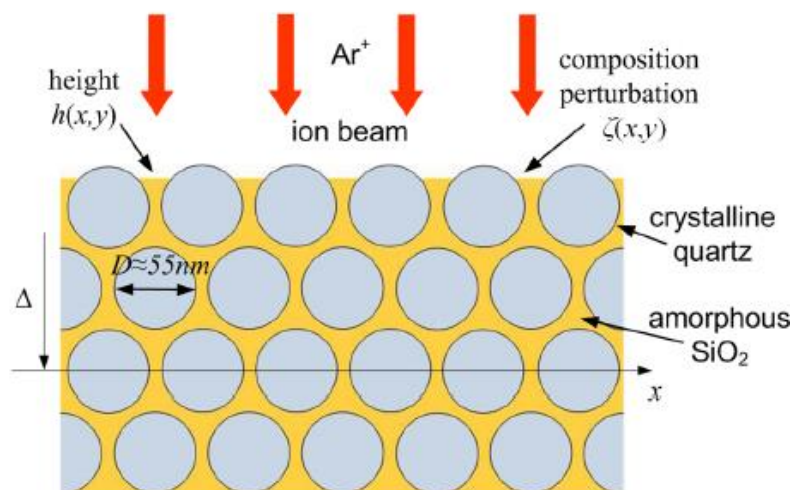


Рис. 1.16. Формирование рельефа при распылении многофазной стеклокерамики [30].

Пример рельефа, формирующегося на поверхности вещества под действием бомбардировки поверхности атомарными ионами аргона, приведен на рис. 1.17. [31]. Видно, что в данном случае определяющую роль играет направление падения пучка первичных частиц: при возрастании угла отклонения от нормали волнообразный рельеф становится более выраженным. При этом, как следует из уравнений теории Харпера-Бредли, при достаточном времени облучения процесс рельефообразования выходит на насыщение. При этом образуется волнообразная структура с доминирующими длиной волны (так называемые *ripples*) и высотой. Они определяются характеристиками мишени и ионного облучения, такими как соотношение масс атомных частиц, плотность ионного тока и угол падения пучка, энергия частиц в пучке, а также условиями облучения, такими как температура подложки и вакуумные условия в камере, в которой расположен образец во время облучения.

Режим сглаживания поверхности реализуется чаще всего в условиях повышенной температуры мишени или при уменьшении энергии бомбардирующих ионов (рис. 1.18.) [32].

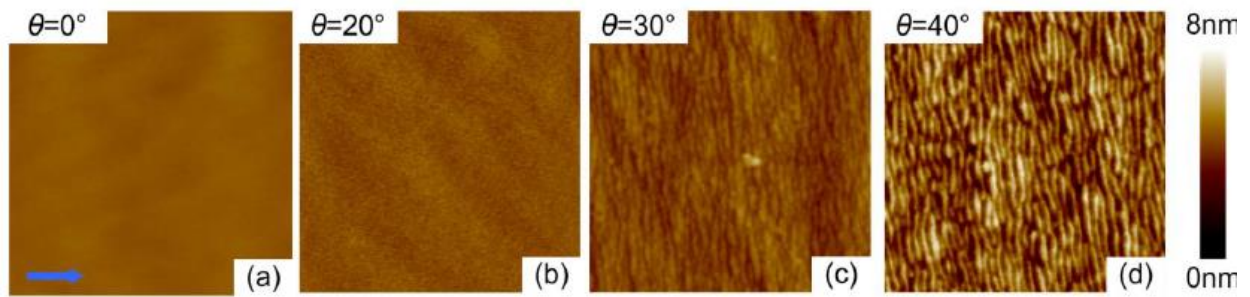


Рис. 1.17. Рельеф, формирующийся на поверхности плавленого кварца при облучении атомарными ионами аргона при различных углах падения пучка [31].

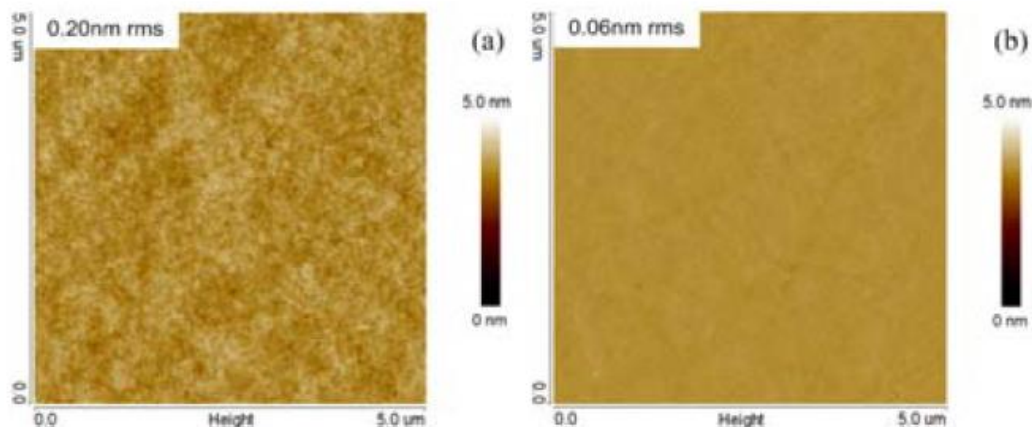


Рис. 1.18. Сглаживание поверхности кварца под действием низкоэнергетичных ионов при нормальном падении [32].

1.3.2. Формирование рельефа поверхности при облучении ускоренными кластерными ионами.

В основе принципа ионной полировки или образования рельефа поверхности лежит процесс перемещения атомов, расположенных вблизи вершины холма, то есть поверхностного выступа или неравномерности. Поскольку эти атомы имеют меньшую энергию связи, чем во впадинах, только атомы на холме могут перемещаться без возбуждения дислокации атомов во впадинах, при сообщении им соответствующей энергии. Кроме того,

кинетическая энергия падающих ионов должна быть достаточно низкой, чтобы атомы не перемещались вглубь, перпендикулярно поверхности мишени. Учитывая эти факторы часто для достижения эффекта сглаживания поверхность облучают под некоторым углом.

Однако высокоинтенсивные ионные бомбардировки создают множество поверхностных топологических особенностей. Наиболее интересной особенностью является формирование ряби или волнообразных структур на поверхностях различных материалах [33], [34]. Первые попытки теоретического обоснования возможности формирования такого рельефа появились только в 2020 году [35].

В случае газовых кластерных ионов GCIB рябь или волнообразные структуры образуются при наклонном облучении на различных материалах, хотя их характеристики процесса распыления полностью отличаются от характеристик процесса распыления в случае мономерных ионов, например, различаются зависимость коэффициента распыления от угла падения и угловое распределение распыленных атомов.

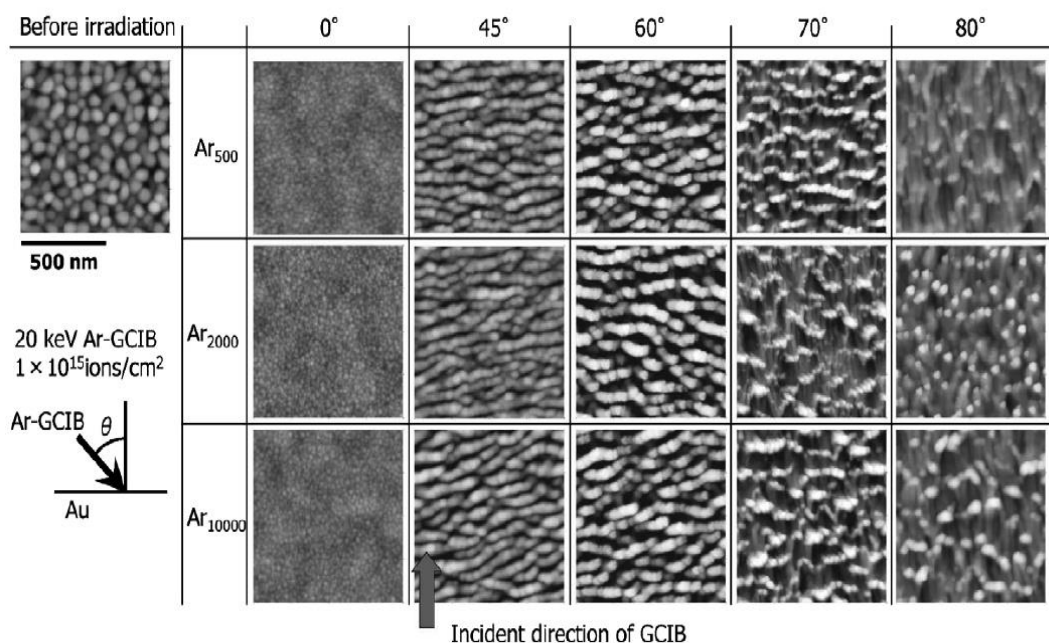


Рис. 1.19. АСМ изображения поверхностей Au после облучения кластерными ионами Ar₅₀₀, Ar₂₀₀₀, Ar₁₀₀₀₀ при углах падения пучка 0°, 45°, 60°, 70°, 80°. (Размер области изображения 1 x 1 мкм) [33].

На рис. 1.19. показаны АСМ-изображения поверхностей Au после облучения Ar_{500} , Ar_{2000} и Ar_{10000} при углах падения пучка 0° , 45° , 60° , 70° и 80° [33]. Ускоряющее напряжение и доза ионного облучения составляли 20 кэВ и 1×10^{15} ион/см², соответственно. Размер области АСМ-изображения 1 x 1 мкм.

В случае облучения при 0° (нормаль к поверхности) частицы, которые наблюдались на осажденной поверхности, исчезли, образовалась очень гладкая поверхность, независимо от размера кластера. Это можно объяснить наличием латерального эффекта распыления газовыми кластерными ионами. Когда угол падения составляет 45° или 60° , на поверхности образуется волнообразная структура («рипплы»), перпендикулярная направлениям падающего потока. Однако поверхностные структуры были схожими, и при этих углах падения не наблюдалось заметных эффектов, связанных с размером кластера. При угле падения 70° волнообразная структура стала размытой, длина волны увеличилась, рябь стала прерывистой. Кроме того, при угле падения 80° волны, перпендикулярные направлениям падения, исчезли, и появились канавки, параллельные направлению падения.

Похожие результаты получены в работе [34]. Была изучена зависимость морфологии поверхности и коэффициента распыления тонких пленок SiO_2 от угла падения пучка газовых кластерных ионов (GCIBs). Из рис. 1.20, видно, что при углах падения (θ) 0° , либо 30° , волнообразные структуры на поверхности SiO_2 не образовывались, а глубина распыления линейно возрастала с увеличением дозы облучения. При $\theta = 45^\circ$ формируются волнообразные структуры в направлении, перпендикулярном направлению падающего пучка. Форма данной «ряби» становилась шире, а длина волны увеличивалась с увеличением θ до 60° . Когда $\theta = 60^\circ$, длина волны образующейся структуры и амплитуда линейно возрастали с увеличением плотности потока ионов. Однако, когда $\theta = 80^\circ$, рябь образуется в направлении, параллельном направлению GCIB. Когда $\theta = 60^\circ$, глубина травления уменьшается с увеличением ионной дозы облучения (рис.1.21.). Это

изменение скорости распыления может быть связано с изменением структуры ряби.

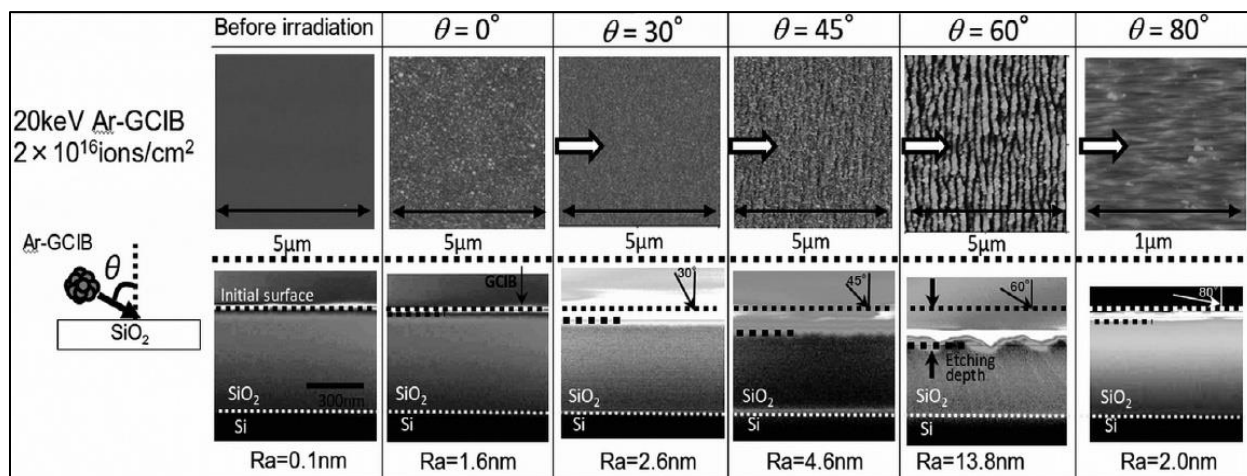


Рис.1.20. АСМ-изображения (сверху) поверхностей SiO_2 после облучения при углах падения пучка $0^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ$ и 80° . Соответствующие SEM-изображения поперечных сечений (снизу). Доза облучения газовыми кластерными ионами Ar с энергией 20 кэВ составляла 2×10^{16} ионов/см². Направление падения пучка обозначено стрелками [34].

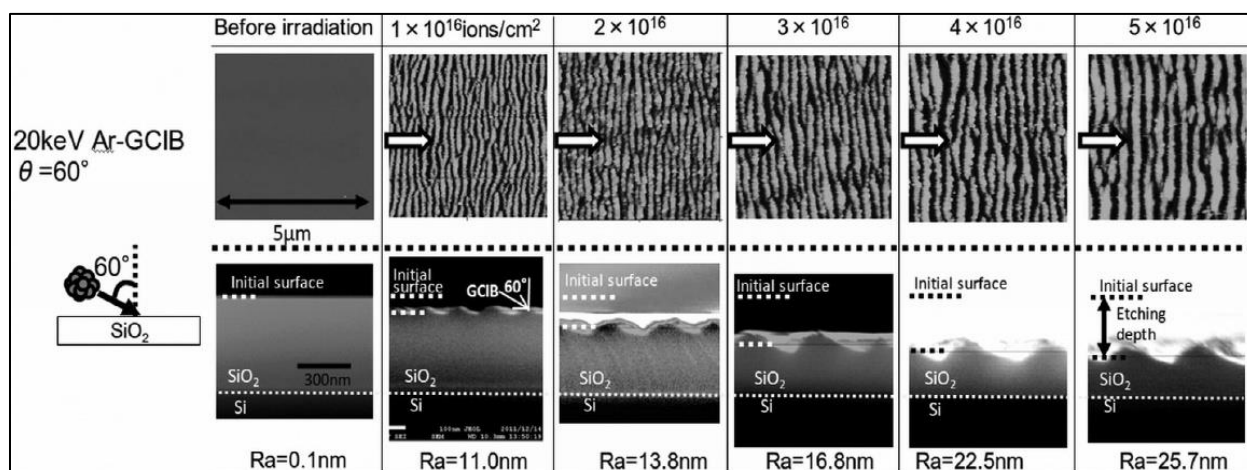


Рис. 1.21. АСМ-изображения (сверху) поверхности SiO_2 после облучения с ионной дозой в диапазоне от 1×10^{16} до 5×10^{16} ионов/см² при угле падения пучка 60° . Соответствующие СЭМ-изображения поперечных сечений (снизу). Направление падения пучка обозначено стрелками [34].

В работе [36] формирование волнообразной структуры при наклонном падении кластерных ионов на пленку золота использовалось для создания плазмонного покрытия (рис. 1.22.).

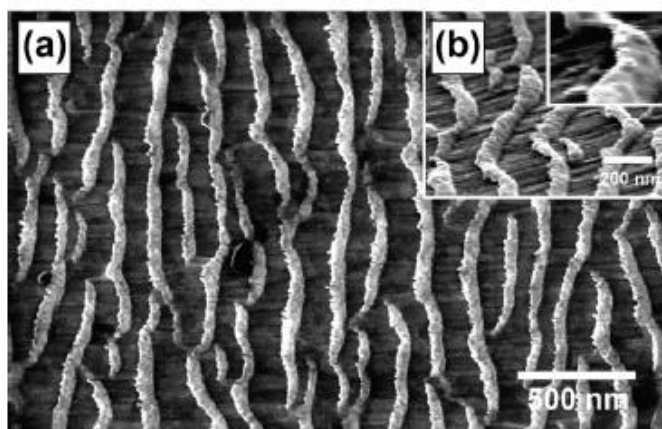


Рис. 1.22. Формирование рипплов при падении кластерных ионов аргона под углом 60° на пленку золота [36].

В работе [37] также исследовано влияние угла на параметры образующихся *рипплов*.

1.4. Селективное распыление компонентов при ионной бомбардировке поверхности твердых тел.

1.4.1 Селективное распыление компонентов при бомбардировке поверхности твердых тел атомарными ионами.

Явление *селективного* (или *преимущественного*) распыления играет важную роль в анализе поверхности и модификации многокомпонентных материалов. Гиллам впервые наблюдал преимущественное распыление Cu из сплава Cu_3Au при облучении ионами Ar^+ с энергиями 1-5 кэВ [38]. В этих экспериментах после бомбардировки сплава ионами аргона с различными энергиями вплоть до 5 кэВ электронные дифракционные картины показали наличие отчетливых дублетов, свидетельствующих о формировании слоя с составом, отличным от состава исходного сплава. Было установлено, что

толщина измененного слоя сравнима с глубиной проникновения бомбардирующих ионов.

Это замечательное открытие Гиллама долгое время оставалось в тени. И только в середине 1970-х годов, когда поверхностно-чувствительные методы анализа, такие как Оже-электронная спектроскопия (AES), начали активно развиваться, фундаментальные аспекты экспериментов Гиллама обратили на себя внимание. В это время были начаты обширные исследования процессов, ответственных за формирование измененного слоя.

Прежде всего было экспериментально установлено, что состав поверхности, а также состав распыленного вещества изменяются с дозой облучения: поверхность обедняется, а распыленный поток обогащен преимущественно распыляемым компонентом. Этот момент процесса принято называть переходным режимом распыления. При определенной дозе облучения (критической дозе $D_{кр}$) достигается стационарное состояние, в котором при дальнейшем увеличении дозы облучения сформированный состав поверхности не изменяется, состав распыленного потока соответствует объемному составу мишени [39], [40].

Экспериментальные и теоретические исследования распыления сплава на основе Ni показали, что профили глубины компонентов сплава, образующихся при низкоэнергетической ионной бомбардировке при повышенных температурах, не являются монотонными [41]–[43]. С помощью AES было обнаружено, что благодаря гиббсовской сегрегации самый верхний поверхностный слой сплава CuNi обогащается Cu в режиме стационарного распыления ионами Ar^+ 5 кэВ [41].

На рис. 1.23. представлены зависимости отношения сигналов низкоэнергетических оже-электронов Ni (102 эВ) и Cu (106 эВ) (рис.1.22. а)), измеренных во время распыления при 600 °С, а также высокоэнергетичных электронов: для Ni - (716 эВ) и для Cu - (920 эВ), измеренных во время распыления при различных температурах (рис.1.23. б)). Видно, что повышение температуры приводит к более высокому преобладанию компонента Ni.

Монотонный вид зависимости указывает на то, что атомы Cu распыляются преимущественно, а гиббсовская сегрегация пытается восполнить потери Cu, вызванные распылением. Таким образом, очевидно, что гиббсовская сегрегация на фоне преимущественного распыления ответственна за формирование измененного состава слоя.

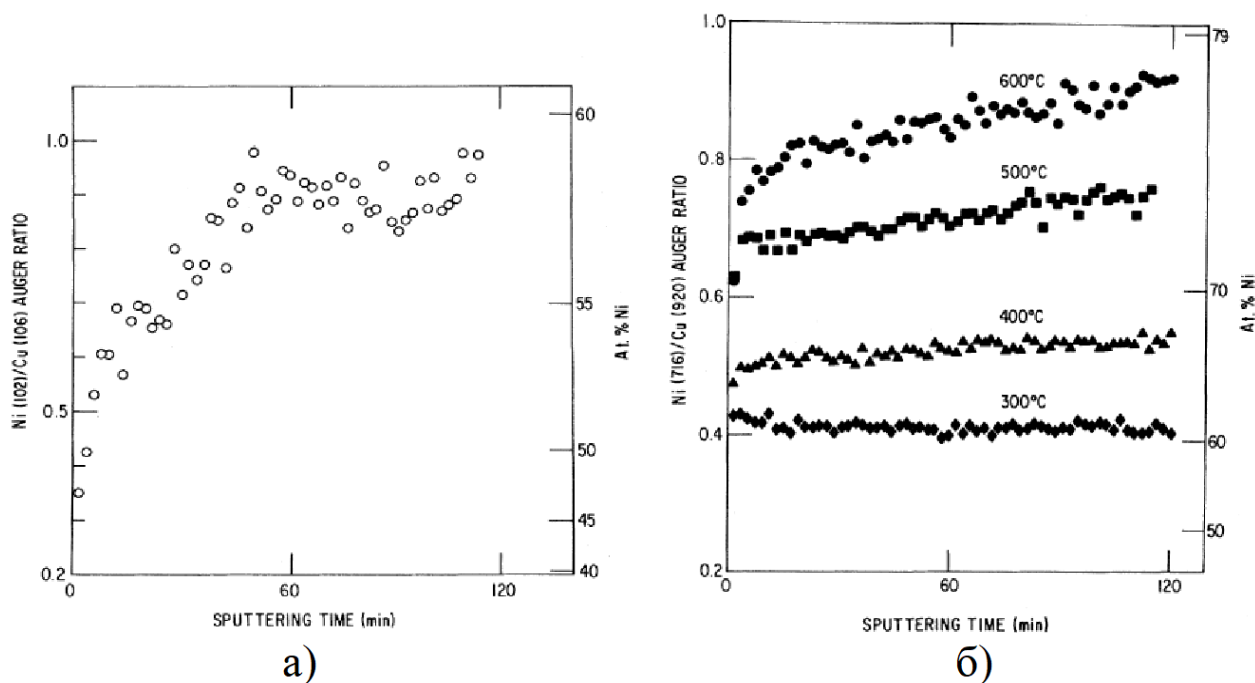


Рис. 1.23. Зависимость отношения оже пиков: а) Ni (102 эВ) и Cu (106 эВ) от времени облучения сплава CuNi Ar⁺ измеренных во время распыления при 600 °С. б) Ni (716 эВ) и Cu (920 эВ), измеренных во время распыления при различных температурах [41].

Что касается сплавов, распыляемых при комнатной температуре, где гиббсовская сегрегация практически не происходит, было обнаружено, что угловые распределения распыленных компонентов различны [40], [44]. В этих работах поликристаллические сплавы AgAu и CuPt облучались ионами Ar⁺ энергиями 20 – 320 кэВ. Чтобы объяснить различия в угловых распределениях компонентов, была выдвинута гипотеза о влиянии радиационно-индуцированной гиббсовской сегрегации на состав поверхности [44]. С другой стороны, теоретически было продемонстрировано, что, если существует градиент концентрации, угловое распределение компонента, которое

обеднено в самом верхнем слое, будет более пиковым в прямом направлении, тогда как угловое распределение другого компонента, обогащенного в самом верхнем слое, будет более широким [45].

Отметим, что при изучении селективного распыления PtSi при бомбардировке ионами Ar^+ с энергиями 10-80 кэВ наблюдалось значительное отклонение состава приповерхностного слоя от объемного (рис. 1.24.). Установлено, что концентрация компонентов монотонно уменьшается от Pt₂Si до объемного состава на глубине проникновения бомбардирующих ионов. Необходимо отметить при этом, что относительно слабое разрешение метода резерфордовского обратного рассеяния (РОР), использовавшегося в этой работе ($\sim 30 \text{ \AA}$), не позволило достоверно определить концентрацию самых верхних слоев в измененном слое.

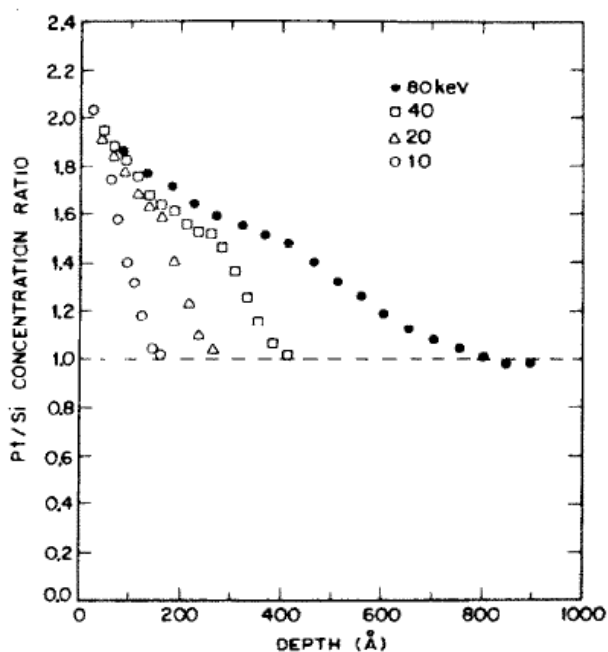


Рис. 1.24. Зависимость отношения концентраций компонентов от глубины при облучении PtSi ионами Ar^+ с энергиями от 10 до 80 кэВ [46].

Таким образом в рассмотренных работах были выявлены основные особенности селективного распыления многокомпонентных материалов: преимущественно распыляется сегрегирующий элемент, а радиационно-

индуцированная гиббсовская сегрегация приводит к формированию немонотонного профиля концентрации компонентов.

Однако, один из ключевых вопросов о том, как соотносятся концентрации компонентов в самом верхнем слое облучаемой ионами поверхности и объемными концентрациями до недавнего времени оставался открытым.

Попытка ответить на этот вопрос была предпринята в работе [47]. Состав сплавов Ni_xPd_y ($x, y = 1, 5$) и $NiMoRe$, облученных ионами Ar^+ 3 и 4 кэВ по нормали к поверхности образца, был исследован *in situ* методом низкоэнергетического рассеяния ионов (LEIS). Для анализа был использован пучок ионов Ne^+ 5 кэВ. На рис. 1.25. представлено распределение компонентов вышеуказанных сплавов по глубине при ионной бомбардировке. Было установлено, что состав самого верхнего слоя бомбардируемых сплавов Ni_xPd_y практически соответствует стехиометрии сплава. В случае облучения сплава $NiMoRe$ было обнаружено поверхностное обогащение более тяжелыми компонентами (Mo и Re).

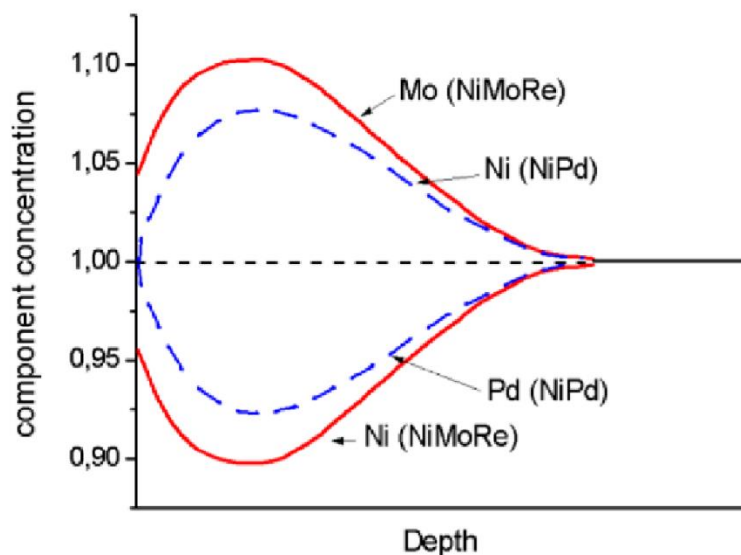


Рис. 1.25. Схема профилей распределения компонентов по глубине в сплавах при ионной бомбардировке [47].

Проведенные эксперименты позволяют сделать следующие выводы. Для сплавов Ni_xPd_y , в которых значения коэффициенты элементного распыления близки ($Y_{Ni}=3,0$, а $Y_{Pd}=3,2$), результирующий эффект вышеуказанных факторов

приведет к тому, что в режиме стационарного распыления состав самого верхнего поверхностного слоя будет близок к составу объема. В случае, когда коэффициенты элементного распыления компонентов сплава сильно различаются, то есть для распыления сплава NiMoRe ($Y_{Ni}=3,0$, а $Y_{Mo}=1,7$), было обнаружено более существенное различие между составом самого верхнего поверхностного слоя и объемного.

Подводя итоги, можно отметить, что явление преимущественного/ селективного распыления представляет собой сложный процесс, который определяется конкурирующим влиянием двух факторов. С одной стороны, ион бомбардировка поверхности многокомпонентного материала приводит к обеднению верхнего слоя преимущественно распыляемым компонентом. С другой стороны, радиационная сегрегация Гиббса стремится компенсировать это истощение. Следующие факторы играют важную роль в этой конкуренции: скорость изменения состава поверхности, которая определяется отношением коэффициентов распыления, и скорость радиационной сегрегации Гиббса, которая компенсирует дефицит преимущественно распыленного компонента в верхнем слое поверхности. При повышенных температурах, где подвижность атомов намного выше, термическая сегрегация Гиббса доминирует в формировании состава поверхности.

1.4.2 Селективное распыление компонентов при бомбардировке поверхности твердых тел кластерными ионами.

Газовые кластеры широко используются в масс-спектрометрии с органическими вторичными ионами (SIMS) в качестве зондирующего пучка, поскольку они способны отделять большую молекулу от поверхности образца без его фрагментации [48], [49]. Также показано, что применение кластерных ионов в SIMS для получения профилей распределения компонентов по глубине дает более четкие границы между слоями из-за меньшего перемешивания атомов мишени, вызванного пучком кластерных ионов [50]–

[52]. Другим мощным аналитическим методом является рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS), которая использует GCIB для очистки поверхности и получения профилей состава поверхности [53], [54].

Однако к моменту начала выполнения данной диссертационной работы было опубликовано незначительное количество работ по влиянию облучения кластерными ионами на состав поверхности. Часто опубликованные данные противоречивы. Так, в [55]–[57] было показано, что кластерные ионы аргона с достаточно низкой энергией эффективно удаляют углеродные загрязнения и не изменяют состав поверхности образца. А в работах [58], [59] обнаружено, что ионное облучение может изменять состав поверхности путем селективного распыления, радиационной сегрегации и т. д. Этот факт имеет решающее значение для количественных аналитических методов, таких как XPS.

В работе [60] описывается формирование наноструктур на поверхности полупроводникового соединения InP при облучении кластерами Ar^{+}_{300} с энергией 8 кэВ. Металлические наночастицы быстро развивались на поверхности и определяли ее последующую эволюцию. Такое поведение наблюдалось и в случае облучения атомарными ионами [61]. В работе [55] показано, что низкоэнергетическое облучение (6 кэВ) кластерами Ar^{+}_{1000} не изменяет состав поверхности полупроводниковых соединений CdTe, GaAs, GaP и ZnSe. Другим примером является преимущественное распыление селена при облучении полупроводникового соединения $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ кластерными ионами Ar^{+}_{1500} с энергией 10 кэВ [62]. В группе (InGa) 2/3 составляет In. Как видно из Рис. 1.26. эффект преимущественного распыления селена более значителен при облучении поверхности кластерными ионами.

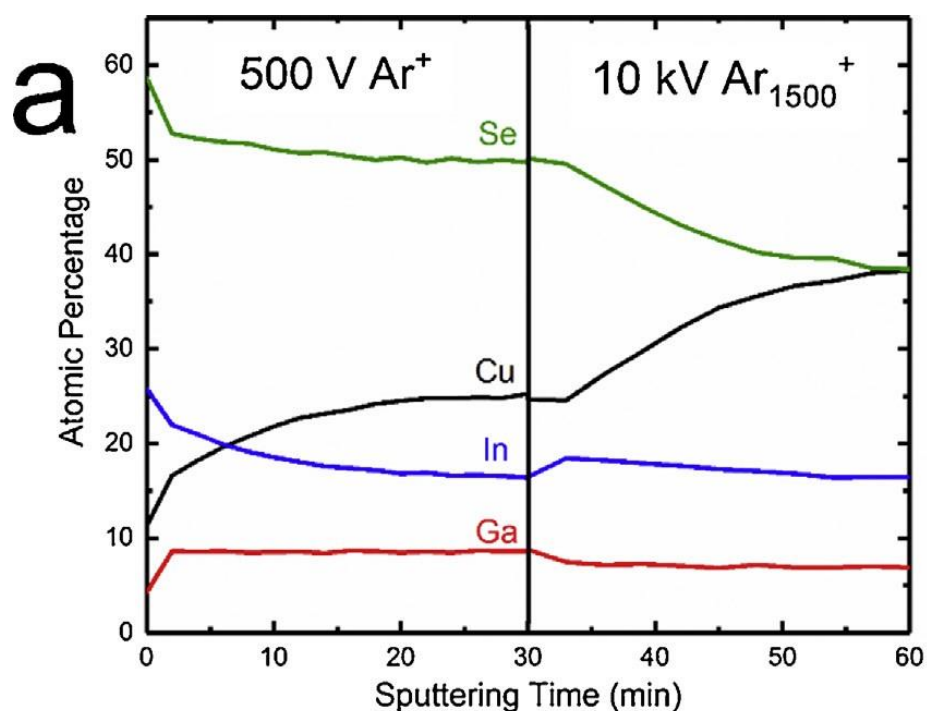


Рис. 1.26. Изменение состава поверхности Cu(InGa)Se_2 в процессе облучения атомарными и кластерными ионами Ar [62].

С другой стороны, в этой же работе установлено, что поврежденный слой, индуцированный на поверхности полимеров ПЭТ (полиэтилентерефталат) и ПТФЭ (политетрафторэтилен) ионами Ar^+ энергией 1 кэВ, восстанавливается до исходного после травления кластерными из полимеров ПЭТ и ПТФЭ. В [16] было проведено сравнение профилирования HfO_2 и SrTiO_3 с атомными и кластерными ионными пучками, и было обнаружено, что кластеры вносят меньше повреждений. Следует подчеркнуть, что InP , CIGS , HfO_2 и SrTiO_3 являются соединениями и имеют фиксированное соотношение между элементами, которое определяет процесс формирования измененного слоя; это затрудняет понимание физической основы процесса селективного распыления и предсказание свойств измененного слоя.

Глава 2. Модификация поверхности сплавов при облучении газовыми кластерными ионами.

2.1. Постановка задачи.

Основные экспериментальные результаты, описываемые в этой главе представлены в работе [A1] из списка публикаций по теме диссертации.

Одним из перспективных направлений применения пучков кластерных ионов является элементный анализ твердотельных структур. Особую актуальность это направление приобретает в связи с необходимостью разработки методов послойного анализа многослойных нано плёнок, которые являются конструкционным элементом устройств современной электроники, оптики и др.

Преимущества использования пучков кластерных ионов по сравнению с атомарными ионами очевидны. Во-первых, в силу своих свойств кластерные ионы в силу своих свойств проникают в облучаемый материал на значительно меньшие глубины по сравнению с глубиной проникновения атомарных ионов. Поэтому ожидается, что эффект перемешивания, который размывает границу раздела между двумя разнородными пленками при облучении атомарными ионами, будет менее выражен для кластерных ионов. Во-вторых, время анализа объектов пучками кластерных ионов может быть уменьшено, поскольку коэффициент распыления материалов кластерными ионами значительно выше, чем для атомарных ионов (рис.1.10.). Можно привести и другие аргументы в пользу применения кластерных ионов в анализе.

Однако разработка современных методов как диагностики поверхности, так и её модификации, сдерживается отсутствием полноценного объема данных о влиянии облучения кластерными ионами на элементный состав поверхности. Обзоре литературы отмечено, что к настоящему времени опубликовано небольшое число работ, которых кластерные ионы использовались в качестве зондирующего пучка. В качестве объектов в этих работах исследовались полимеры, оксиды металлов и сложные

полупроводниковые соединения. К сожалению, не удалось найти ни одной публикации, посвященной влиянию облучения кластерными ионами на состав поверхности 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).

В обзоре литературы отмечено, что селективное распыление никель-палладиевых сплавов на основе никеля: Ni_xPd_y и NiMoRe достаточно полно изучено для случая облучения мишеней атомарными ионами [47], [63]. В первой работе для изучения состава поверхности сплавов Ni_xPd_y и NiMoRe, в процессе облучения атомарными ионами Ar^+ 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.

2. 2. Методика эксперимента.

В качестве исследуемых материалов были выбраны поликристаллические сплавы Ni_5Pd , Ni_3Pd , NiPd, $NiPd_3$ и $NiPd_5$ с чистотой 99,9 ат. %, а также поликристалл NiMoRe (86-10.5-3.5 at %) с чистотой 99.99 ат. %. Отметим, что никель-палладиевые сплавы представляют собой твердый раствор, в котором кристаллическая структура остается практически неизменной при изменении соотношения концентраций компонентов.

Исследуемые образцы представляли собой пластины с размерами 4 x 10 мм² и толщиной 2 мм. Рабочая поверхность образцов была подвергнута предварительной механической полировке с использованием алмазного

абразивного порошка. Затем образцы были очищены в ультразвуковой ванне с органическими растворителями.

Проведенный рентгеноструктурный анализ показал отсутствие текстуры, т.е. поликристаллические зерна, размер которых не превышал 20 мкм, не имели какой-либо упорядоченной ориентации. Объемный состав контролировался в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (EDS). Параметры компонентов сплавов приведены в таблице 2.1 [64].

	Атомная масса M, а.е.м.	Поверхностная энергия связи U_0 , эВ
Ni	59	4,44
Pd	106	3,89
Mo	96	6,82
Re	186	8,03

Таблица 2.1. Параметры исследуемых образцов Ni и Pd [64].

Эксперименты проводились на вакуумной установке XPS - PHI - 5000 Versa Probe II (фирмы ULVAC-PHI) [65]. Общий вид установки показан на Рис. 2.1.

Рабочая камера установки откачивается последовательно форвакуумным, турбомолекулярным насосом Pfeifer 1500 до остаточного давления 10-8 Торр. Исследуемый образец устанавливался на специальном держателе вакуумного шлюза и после откачки шлюза до 10-6 Торр перемещался в рабочую вакуумную камеру.

На рис. 2.2 приведена схема эксперимента. Конструкция экспериментальной установки такова, что пушка атомарных ионов Ar^+ , источник кластерных ионов Ar_{2500}^+ и сферический энергоанализатор расположены под некоторыми углами относительно держателя образца. Вход

сферического анализатора располагался под углом 45° , относительно нормали к поверхности образца, перпендикулярной плоскости зондирующего ионного пучка. Пушки кластерных ионов Ar_{2500}^+ и атомарных ионов Ar^+ располагались под углом 55° от нормали к поверхности.

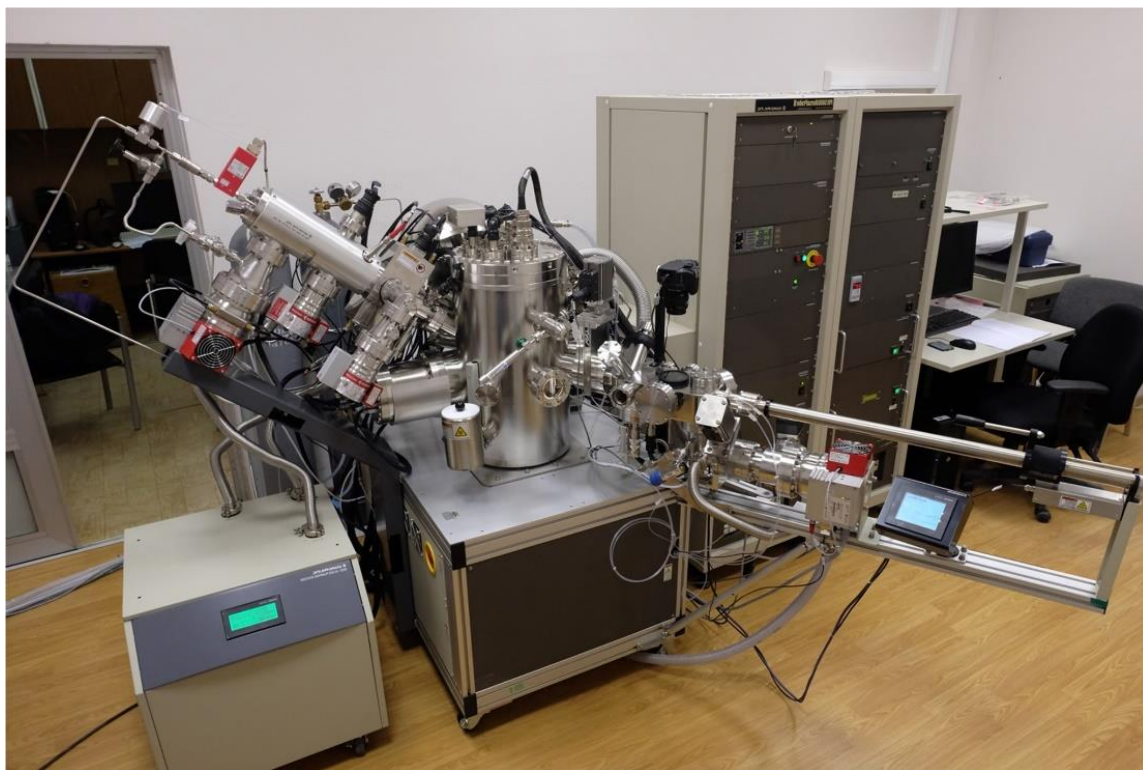


Рис. 2.1. Общий вид экспериментальной установки.

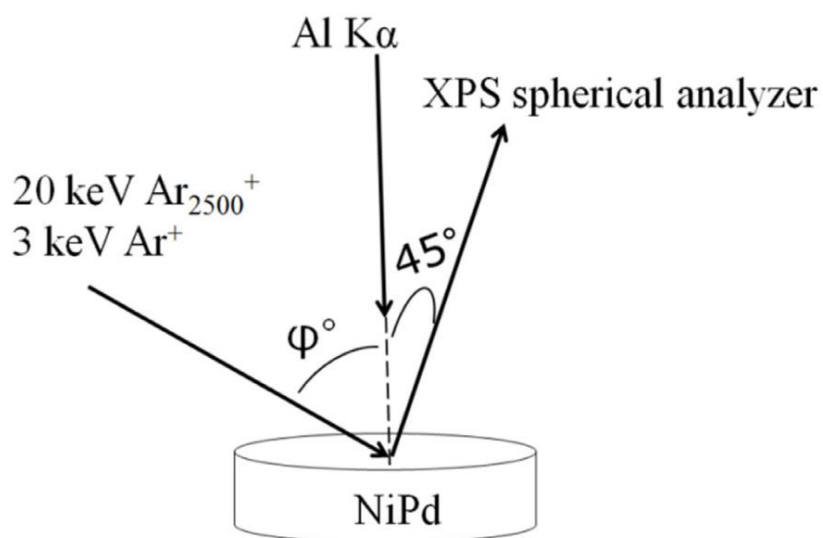


Рис. 2.2. Схема эксперимента.

Исследуемые образцы облучались кластерными ионами Ar_{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 $2 \times 2 \text{ мм}^2$. Система формирования состоит из системы подачи рабочего газа на вход сопла, источника нейтральных кластеров (сопло и скиммер), ионизатора с ускоряющей системой и фокусирующей системы с сепарацией пучка по массам. В качестве масс фильтра в системе используется фильтр Вина. Средний размер кластерных ионов в пучке составляет 2500 атомов.

Перед напуском газа промежуток между соплом и скиммером откачивается до давления $\sim 10^{-6}$ Торр. После подачи рабочего газа на вход сопла (около 5 Атм) давление в области за соплом возрастает до 10^{-2} Торр. За счет малого диаметра отверстия в скиммере и дополнительной откачки в камере ионизатора устанавливается давление $\sim 10^{-5}$ Торр.

В процессе облучения образца пучок сканировался по площади $1 \times 1 \text{ мм}^2$. Введение пучка кластерных ионов в рабочую камеру даже при высокой скорости откачки рабочей камеры возрастало до $\sim 10^{-7}$ Торр. Очевидно, что это изменение связано с поступлением в рабочую камеру аргона, нейтрализующегося из пучка бомбардирующих ионов.

При работе с пучком атомарных ионов рабочая камера и источник ионов откачивались до остаточного давления газов 10^{-8} Торр. Затем в источник ионов через микронатекатель напускался рабочий газ. Давление в рабочей камере возрастало при этом до 10^{-5} Торр. Очевидно, что указанное изменение вакуумных условий в рабочей камере связано с напуском инертного газа, слабая адсорбция которого не оказывает влияние на результаты анализа состава поверхности.

Пучок ионов Ar^+ с энергией 3 кэВ фокусировался на поверхности образца в пятно диаметром 0,8 мм. В процессе облучения проводилось сканирование пучка по площади $2 \times 2 \text{ мм}^2$. Ток пучка составлял 2,5 мкА.

Доза (или флуенс) облучения образца вычислялась с использованием выражения:

$$D \left[\frac{\text{ион}}{\text{см}^2} \right] = \frac{i \cdot t}{q \cdot S},$$

где i – ток ионного пучка, t – время облучения образца, q – заряд электрона и S – площадь сканирования ионного пучка.

Элементный анализ облучаемой ионами поверхности образцов изучался с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. В качестве источника возбуждения фотоэлектронов использовалось монохроматизированное Al K_α излучение ($h\nu = 1486,6$ эВ) мощностью 50 Вт. Диаметр зондирующего пучка составлял 200 мкм.

Энергетический спектр фотоэлектронов, эмитированных из необлученного ионами сплава Ni_5Pd , показан на рис. 2.3. На этом же рисунке представлен обзорный спектр фотоэлектронов, записанный после очистки и образца Ni_5Pd кластерным пучком ионов Ar_{2500}^+ с энергией 5 кэВ. Из рисунка видно, что адсорбированный на поверхности образца углерод удаляется ионным распылением. Таким образом достоверная информация об элементном составе поверхности может быть получена после очистки образца. Концентрации компонентов сплава определяли методом факторов относительной элементной чувствительности по измеренным интегральным интенсивностям следующих линий: $\text{Ni} 2p_3$ и $\text{Pd} 3d$ [66]. Для таких условий глубина анализа может быть оценена как ~ 1.1 нм для $\text{Ni} 2p_3$ и ~ 1.6 нм для $\text{Pd} 3d$ [67].

Эксперимент состоял из чередующихся актов распыления поверхности пучками кластерных или атомарных ионов аргона и РФЭС анализа, образуя отдельные циклы. Облучение и анализ чередовались до момента достижения поверхностной концентрацией равновесного состояния.

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.

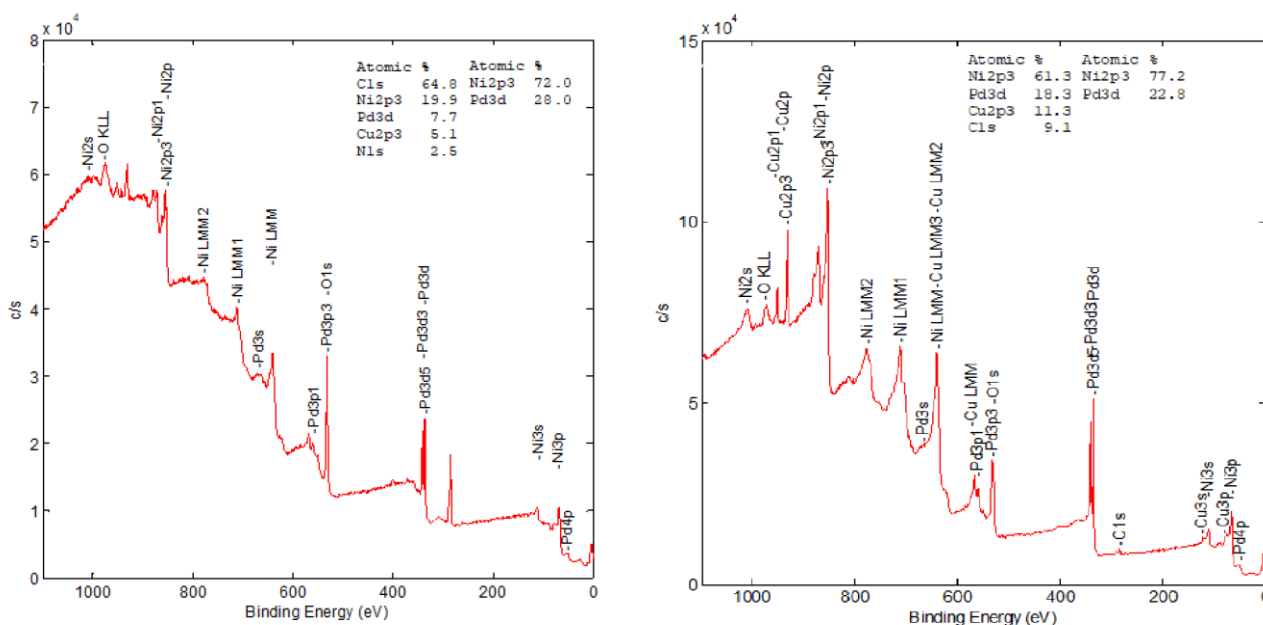


Рис. 2.3. Обзорные РФЭС спектры Ni₅Pd до (слева) и после (справа) очистки.

2.3. Влияние облучения кластерными и атомарными ионами Ag на состав поверхности сплавов Ni_xPd_y.

2.3.1. Состав поверхности сплавов Ni_xPd_y при наклонном падении пучка.

Образец, изготовленный из сплава NiPd, помещался в рабочую камеру и бомбардировался пучком кластерных ионов аргона (Ar₂₅₀₀⁺) с энергией 20 кэВ, падающим под углом 55°. При этом периодически проводилась запись интенсивности сигнала фотоэлектронов от основных компонентов: т.е. контролировалось изменение состава поверхности в зависимости от дозы облучения. После достижения стационарного состояния пучок кластерных ионов выключался. Запускался источник атомарных ионов, и необлученная

область образца бомбардировалась ионами Ar^+ с энергией 3 кэВ. Как и в предыдущем случае периодически проводилась запись интенсивности фотоэлектронов от основных компонентов сплава. Аналогичные эксперименты были выполнены и со сплавом Ni_5Pd . Результаты этих измерений представлены на Рис. 2.4.

Отметим основные особенности представленных зависимостей. В случае облучения кластерными ионами в начальный момент концентрация палладия значительно превышает номинальное (или объемное) содержание в сплаве (рис. 2.4. а.) и б.). Это можно объяснить, как влиянием механической полировки, так и наличием на поверхности образца адсорбированных загрязнений, в частности углерода. Этот слой быстро удаляется кластерным ионным распылением, и измеренное атомное отношение равно объемному соотношению концентраций (50:50 для $NiPd$ и 83:17 для Ni_5Pd). Дальнейшее облучение приводит к значительному обогащению поверхности никелем. В установившемся стационарном режиме распыления концентрация палладия уменьшается в случае сплава $NiPd$ на 30% и на 25% для Ni_5Pd .

При облучении атомарными ионами аргона, как видно из рис. 2.4. в), поверхность сплава $NiPd$ вопреки теоретическим предсказаниям Зигмунда [68] (рис. 2.4.г) обогащается Ni и обедняется Pd как и в случае облучения этого сплава кластерными ионами. Однако степень изменения состава поверхности сплава при облучении атомарными ионами значительно меньше, чем это наблюдалось для бомбардировки кластерными ионами: поверхностная концентрация Ni увеличивается, а концентрация Pd уменьшается приблизительно на 3%.

Отметим, что влияние облучения атомарными ионами Ar^+ на состав поверхности сплава $NiPd$ изучался в ряде работ. Например, в работе [69] с помощью Оже-спектроскопии (AES) было изучено изменение состава поверхности сплавов никель-палладий в результате облучения пучком ионов Ar^+ с энергией 2 кэВ. А в работе [47] поверхность никель-палладиевых сплавов, облученных ионами Ar^+ с энергией 3 кэВ изучалась с помощью

спектроскопии рассеяния ионов низких энергий (LEIS). Отметим, что в настоящей работе использовались те же образцы, что и в работе [46]. Результаты исследований из этих работ представлены вместе с данными, полученными в нашей работе, представлены в Таблице 2.1.

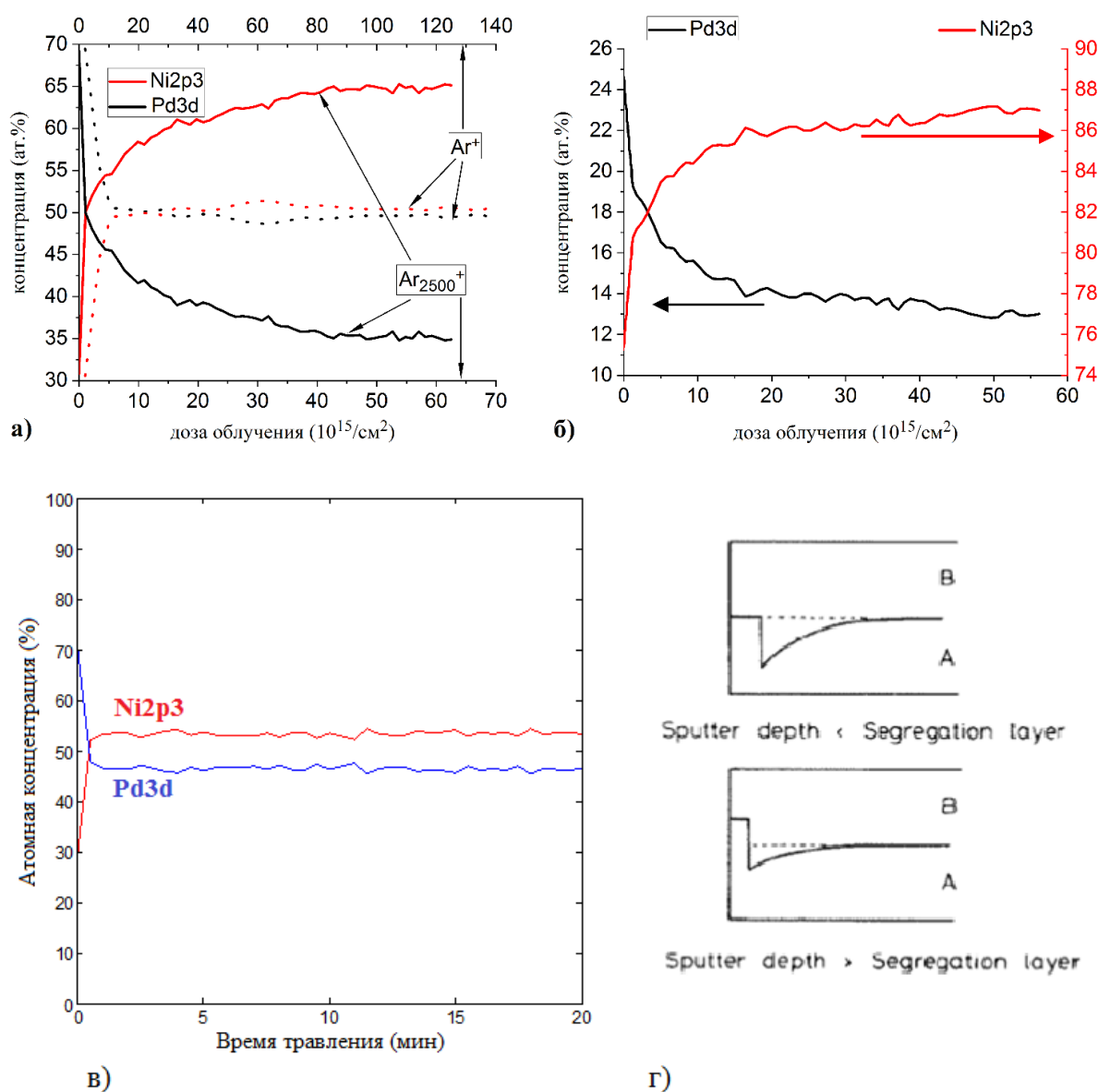


Рис. 2.4. Зависимости изменения состава поверхности сплавов NiPd: - а) и Ni₅Pd: - б) от дозы облучения пучками кластерных ионов Ar_{2500}^+ с энергией 20 кэВ и в) – для сплава NiPd при облучении атомными ионами Ar^+ с энергией 3 кэВ. Пучки падают под углом 55° относительно нормали к поверхности. г) - схематическое представление профиля концентраций первоначально однородного сплава АВ для случаев, когда толщина слоя сегрегации

компонента А больше глубины выхода распыленных частиц (верхний график) или меньше (нижний график).

	XPS	AES	LEIS
Концентрация никеля (%)	53	55	50

Таблица 2.2. Значения поверхностной концентрации Ni, измеренной разными методами.

В обзоре литературы показано, что при распылении атомарными ионами вследствие преимущественного распыления одного из компонентов и радиационно-стимулированной гиббсовской сегрегации преимущественно распыляемого компонента вблизи поверхности формируется измененный слой, толщина которого сопоставима с глубиной проникновения ионов в мишень. Концентрация компонентов в этом слое немонотонна: состав самого верхнего слоя близок к объемному составу, а низ лежащие слои мишени обеднены преимущественно распыляемым элементом. Показано также, что преимущественно распыляемым является компонент с меньшей энергией связи. Как видно из таблицы 2.1. поверхностная энергия связи U_0 меньше у Pd. Это и объясняет результаты, представленные на рис. 2.4. в) и в таблице 2.2.

Подчеркнём, что селективное (или преимущественное) распыление является дозовым эффектом. Из рис. 2.4. в) видно, что переход в стационарное состояние происходит при критической дозе $D_{кр} = 2,4 \times 10^{16}$ ион/см². А в работе[47] показано что стационарный режим устанавливался при $D_{кр}=10^{16}$ ион/см². Очевидно, что развитый топографический рельеф не образуется при таких дозах облучения. Поэтому можно утверждать, что топография

поверхности не оказывает влияния на результаты анализа состава сплава NiPd, представленные в Таблице 2.2.

Возвращаясь к рассмотрению зависимости концентрации компонентов сплавов NiPd и Ni₅Pd от дозы облучения кластерными ионами аргона отметим, что стационарный режим устанавливается при дозе облучения $D_{кр} = 5 \times 10^{16}$ ион/см². Таким образом значение $D_{кр}$ при облучении сплава кластерными ионами, более чем на порядок выше соответствующего значения, установленного при облучении сплавов атомарными ионами Ar⁺.

Как было показано в предыдущей главе, из опубликованных данных по изучению рельефа поверхности, образующегося при бомбардировке одноэлементных материалов кластерными ионами, известно, что при наклонном падении пучка кластерных ионов на поверхности и при дозах облучения порядка 10^{16} ион/см² может формироваться сильно развитый рельеф. Образование такого рельефа возможно и приводит к аномально сильному эффекту селективного распыления компонентов, обнаруженного для сплавов NiPd и Ni₅Pd.

Для того, чтобы проверить это предположения были выполнены эксперименты по изучению топографии поверхности сплава NiPd при наклонном падении пучка кластерных ионов Ar₂₅₀₀⁺ с энергией 20 кэВ.

Отметим, что такое исследование представляет и самостоятельный интерес, поскольку влияние облучения кластерными ионами на развитие рельефа поверхности сплавов до сих пор не проводилось.

2.3.2. Топография поверхности сплава NiPd при наклонном облучении кластерными ионами.

Перед облучением образцы механически полировали. Среднеквадратичная шероховатость образцов (RMS), измеренная с помощью АСМ, составляла порядка 10 нм (определяемой сканированием на области 10 × 10 мкм).

На рис. 2.5. представлено АСМ-изображение поверхности NiPd после кластерной ионной бомбардировки под углом 55° к нормали образца с ионной дозой облучения $6,2 \times 10^{16}$ ион/см². Отчетливо видна волнообразная структура (*т.н. рипплы*), образующаяся на поверхности после кластерного облучения. Волновой вектор лежит в плоскости падения пучка кластерных ионов. *Рипплы* имеют высоту около 250 нм, а полученная среднеквадратичная шероховатость поверхности $RMS = 76,4$ нм. Это значение превышает тенденцию, обнаруженную в [70] при облучении поверхности золота.

СЭМ-изображения образца показаны на рис. 2.6. В режиме топографического контраста видно, что рябь имеет сложную структуру. Луч падал с левой стороны холма, и на этой стороне развивались мелкие (~ 10 нм ширина) зерна. Подобные зерна на поверхности SiO₂ были описаны в [34]. На многих снимках СЭМ правая сторона холма выглядит скорее, как обрыв, нежели как склон.

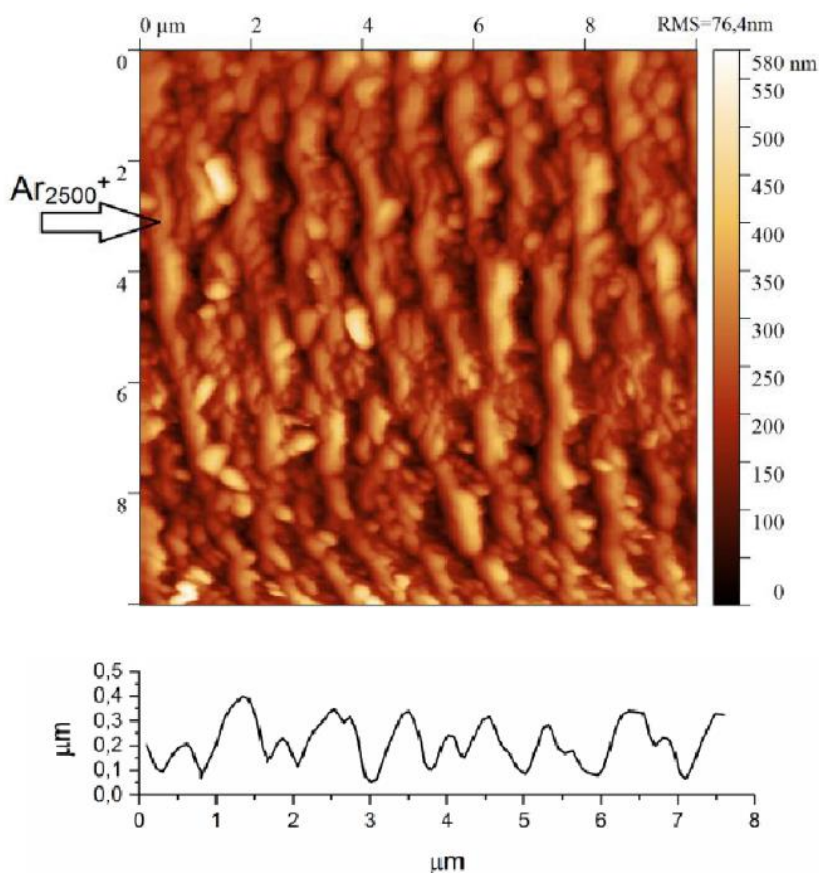


Рис. 2.5. АСМ изображение поверхности NiPd после облучения пучком кластерных ионов Ar_{2500}^+ (при наклонном падении пучка) и профиль поверхности вдоль волнового вектора.

Таким образом, чтобы понять реальную форму пульсации из АСМ-изображения (рис. 2.6. d), необходимо принять во внимание форму зонда АСМ, который может влиять на изображение. Между рябью имеются хорошо развитые дрейфовые линии, описанные в [70] для золота.

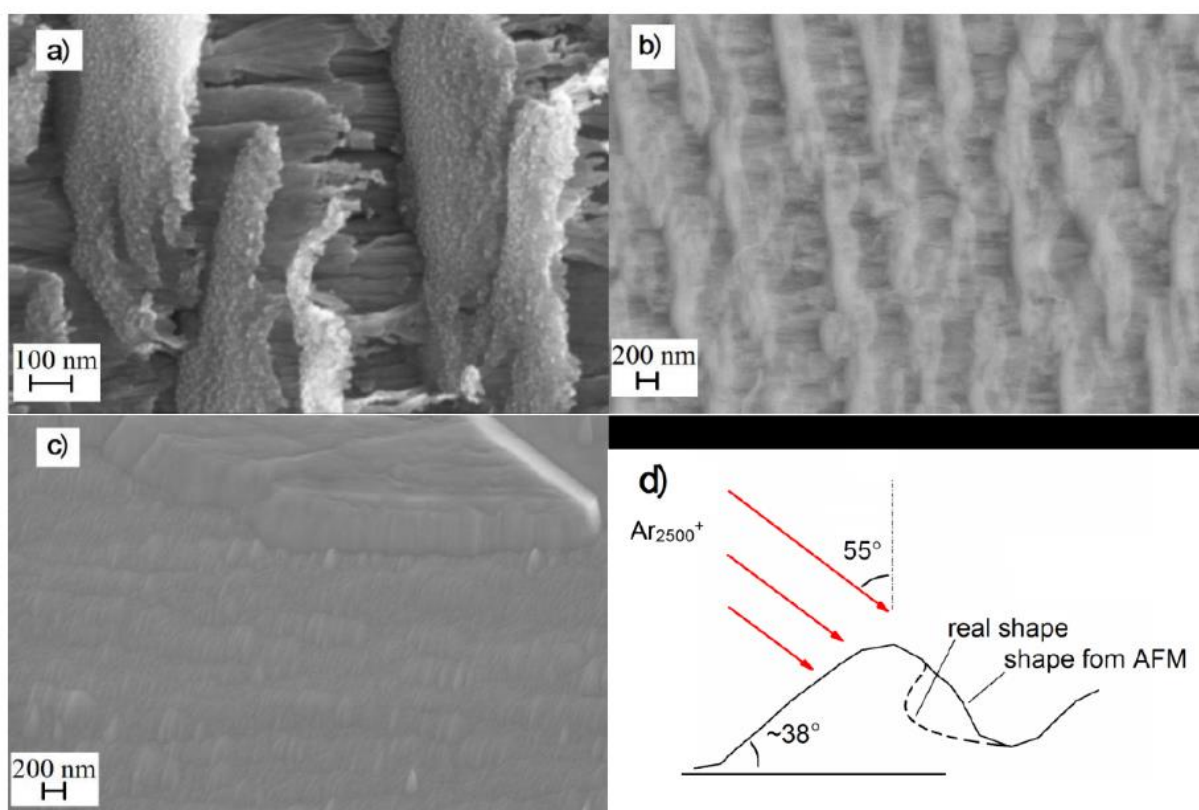


Рис. 2.6. СЭМ изображения облученной кластерными ионами поверхности сплава NiPd.

Изображения, полученные в режиме композиционного контраста (рис. 2.6. b), содержат интересную информацию о связи элементном составе и топографии поверхности. Более светлые области изображения соответствуют повышенной концентрации более тяжелого элемента (Pd). При облучении

кластерными ионами компоненты сплава перераспределялись по поверхности таким образом, что на левых склонах ряби было больше палладия, чем на остальной части поверхности. Это можно объяснить следующим образом. В [29] было показано, что более тяжелый элемент сплава распыляется под большим углом от нормали. В нашем случае это Pd. Следовательно, распыленные атомы Pd в значительно большем количестве попадают в ближайший склон волнообразного рельефа. Таким образом, после процесса распыления этот элемент задерживается склоном риппла более эффективно, чем Ni, вызывая его обогащение Pd.

СЭМ-изображение сплава после облучения атомарными ионами показано на рис. 2.6. (с). Видны следы царапин после механической полировки, заметного рельефа поверхности не наблюдается. В то же время кристаллиты с различной ориентацией можно выделить из-за зависимости коэффициента распыления от ориентации кристаллов. Для кластерных ионов мы не заметили влияния кристаллитов на волновую структуру. Волны имели одинаковую форму на всей облучаемой поверхности. Таким образом, можно предположить, что кристаллическая ориентация не повлияла на процесс образования рипплов.

На данном этапе неизвестно, какой процесс является первичным: селективное распыление Pd или перераспределение атомов компонентов на поверхности. Чтобы ответить на этот вопрос мы провели облучение сплава кластерными ионами при нормальном падении пучка.

2.4. Состав поверхности сплава NiPd при падении кластерного пучка вдоль нормали к поверхности.

В этой серии экспериментов образец из сплава NiPd облучался пучком ионов Ar_{2500}^+ с энергией 20 кэВ, падающим вдоль нормали к его поверхности.

Зависимости изменения концентрации компонентов от дозы облучения представлены на рис. 2.7. Как видно из рис. 2.7. характер дозовой зависимости

концентраций компонентов практически совпадает с характером такой же зависимости, измеренной для случая наклонного падения пучка кластерных ионов аргона: в стационарном режиме распыления отношение концентраций компонентов сплава C_{Ni}/C_{Pd} одинаково и равно 66/34. Отметим, что в случае бомбардировки поверхности сплавов атомарными ионами Ar^+ также не наблюдалось влияние угла падения пучка на состав поверхности [47]. Также, как и при наклонном падении пучка, при нормальном падении кластерных ионов наблюдается выход в стационарное состояние при относительно большой критической дозе (более, чем $3,5 \times 10^{16}$ ион/см²). Поверхностная концентрация Pd в стационарном состоянии уменьшается на всё те же 30%.

При измерении дозовой зависимости концентрации компонентов была обнаружена интересная особенность. Измерение проводилось при токе пучка бомбардирующих ионов равном 30 нА. При попытке подкорректировать ток ионного пучка в момент времени, который соответствует точке А на графике зависимости, ток пучка вырос до 80 нА. При этом концентрация Pd плавно возросла до ~ 40%, а концентрация Ni – уменьшилась до ~ 60%. В следующем эксперименте дозовая зависимость концентраций компонентов сплава NiPd проводилась при токе пучка 80 нА. А затем при достижении стационарного режима ток пучка кластерных ионов уменьшали до 20 нА.

Дозовая зависимость концентраций компонентов сплава NiPd для этого случая так же представлена на рис. 2.7. Из рисунка видно, что, как и в предыдущем эксперименте, изменение тока пучка кластерных ионов приводит к изменению соотношения концентраций сплава в приповерхностном слое мишени.

Наблюдаемое в экспериментах влияние тока пучка на изменение состава поверхности образца не связано на наш взгляд с тепловыми эффектами вследствие нагрева образца током пучка. Мощность пучка находится на уровне 10 мВт. Температура образца если и изменяется при подводе такой мощности, то незначительно. По-видимому, изменения вследствие такого температурного воздействия проявлялись бы очень быстро. В нашем случае

изменения в составе поверхности проявляются за промежуток в дозе облучения около $1,5 \times 10^{16}$ ион/см², что соответствует временному промежутку ~ 20 мин.

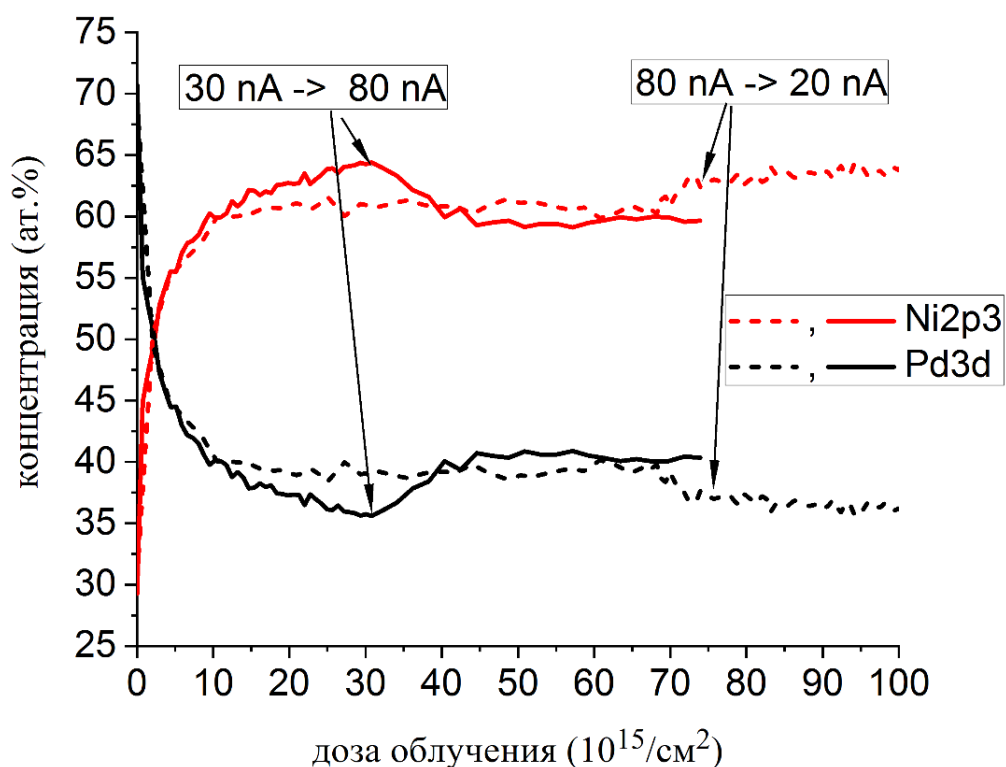


Рис.2.7. Зависимость концентраций компонентов сплава NiPd от дозы облучения кластерными ионами аргона.

Наиболее вероятной причиной наблюдаемого изменения является следующее обстоятельство. Известно, что одна из особенностей пучков газовых кластерных состоит в том, что в пучке одновременно присутствуют кластеры различных размеров. Также известно, что распределение кластеров по размерам в ионном пучке определяется в сильной степени параметрами ионизатора: током эмиссии катода и ускоряющем электроны напряжении [71]. Изменение этих параметров приводит к изменению распределения по размерам кластеров. Поскольку в состав линии формирования пучка кластерных ионов входит фильтр Вина, изменение распределения по размерам кластера приводит к изменению тока кластеров на мишень.

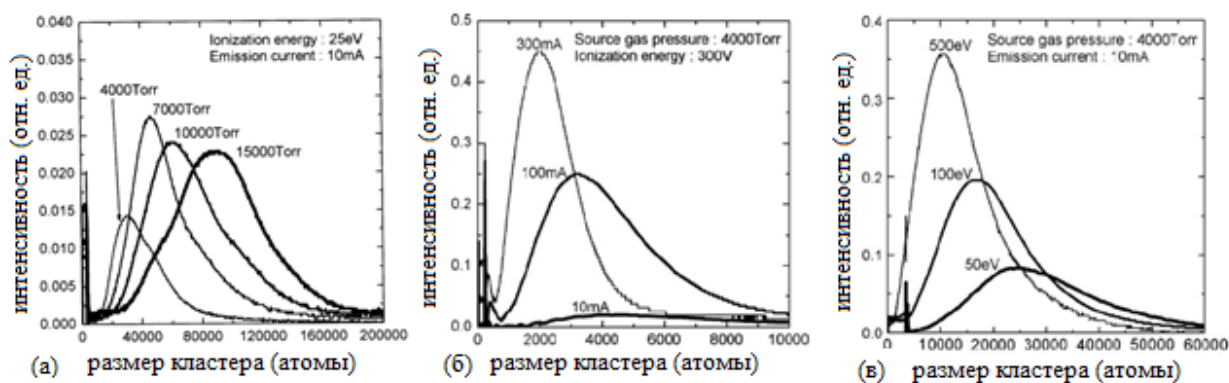


Рис. 2.8. Распределение по размерам кластеров в пучке при различных токах катода ионизатора [71].

Рис.2.8. убедительно демонстрирует зависимость размера кластеров в пучке от величины тока катода ионизатора. Таким образом, можно предположить, что изменение тока пучка (причиной которого с высокой вероятностью может являться изменение величины потока эмиссии электронов с катода), которое проводилось в описываемых экспериментах, приводило к изменению распределения по размерам кластеров в пучке бомбардирующих ионов. Это предположение позволяет сделать вывод о том, что эффект селективного распыления сплава NiPd чувствителен к размеру бомбардирующих кластеров.

2.5. Изменение состава поверхности сплава сплава NiMoRe под действием кластерного облучения.

Прежде чем перейти к обсуждению механизмов, ответственных за эффект селективного распыления сплавов Ni_xPd_y при облучении кластерными ионами, обратимся к работам по исследованию этого эффекта при бомбардировке атомарными ионами. В обзоре литературы отмечалось, явление преимущественного/ селективного распыления представляет собой сложный процесс, который определяется конкурирующим влиянием двух факторов. С одной стороны, ион бомбардировка поверхности многокомпонентного материала приводит к обеднению верхнего слоя преимущественно

распыляемым компонентом. С другой стороны, радиационно-индуцированная сегрегация Гиббса стремится компенсировать это истощение. Движущей силой сегрегации является различие в поверхностной энергии связи компонентов. При этом очевидно, что преимущественно распыляемым компонентом будет элемент с меньшей поверхностной энергией связи. В случае Ni_xPd_y сплавов сегрегируемым и преимущественно распыляемым элементом является Pd, поверхностная энергия связи у которого меньше чем у Ni. В то же время атомная масса Pd больше чем Ni. Поэтому, для того чтобы понять возможное влияние радиационно-индуцированной сегрегации (т.е. энергии связи) и атомной массы компонентов на процесс взаимодействия кластерных ионов с веществом, представляло интерес изучить распыление сплава NiMoRe. Данные по компонентам сплава представлены в Таблице 2.1.

Дозовая зависимость концентраций компонентов сплава NiMoRe, измеренная при облучении кластерными ионами Ar, представлена на рис. 2.9. Пучок ионов с энергией 20 кэВ падал под углом 55° к поверхности образца. Из рисунка видно, что, как и в экспериментах со сплавами Ni_5Pd и NiPd, облучение приводит к сильному изменению соотношения концентраций сплава в приповерхностном слое мишени.

Прежде всего мы видим, что из сплава NiMoRe также, как и для сплавов Ni_xPd_y преимущественно распыляется компонент с меньшей энергией связи – Ni. Однако в отличие от распыления Ni_xPd_y в случае облучения сплава NiMoRe мы видим более существенные изменения поверхностной концентрации компонентов: концентрация Ni уменьшается приблизительно на 30%, а концентрация Mo и Re возросла более чем вдвое!

Из рисунка видно, что даже при дозе облучения порядка 2×10^{17} ион/см² не устанавливается стационарный режим распыления. Если аппроксимировать дозовую зависимость одного из компонентов, например, Ni, то оказывается, что стационарный режим распыления достигается для сплава NiMoRe при флуенсе облучения равном $\sim 4 \times 10^{17}$ ион/см² (рис. 2.9).

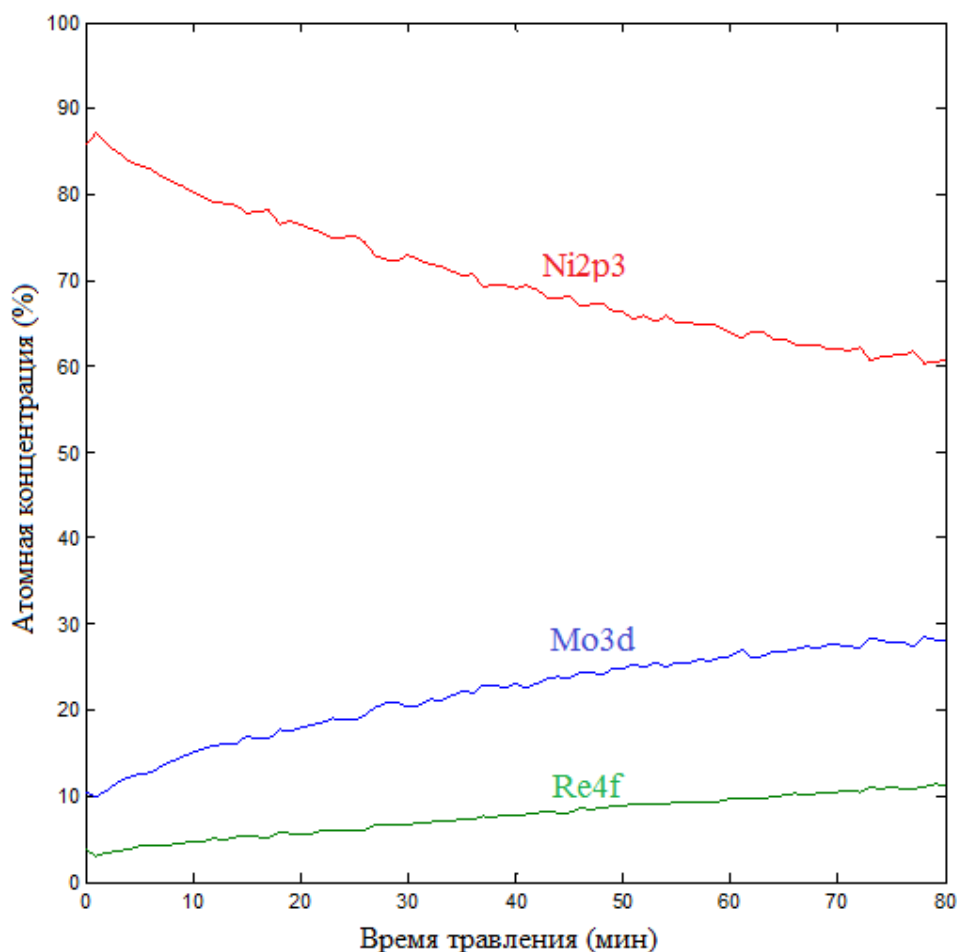


Рис. 2.9. Дозовая зависимость концентраций компонентов сплава NiMoRe, измеренная при облучении кластерными ионами Ar.

Полученные данные по элементному составу облученного кластерными ионами сплава NiMoRe в сравнении с составом исходной поверхности и облучением сплава атомарными ионами Ar⁺ с энергией 4 кэВ представлены в Таблице 2.3. Данные по облучению сплава атомными ионами взяты из работы [47]. Представленные в Таблице 2.3. результаты наглядно демонстрируют, что как и в случае с облучением сплавов Ni_xPd_y эффект селективного распыления компонентов кластерными ионами более значителен по сравнению с бомбардировкой атомными ионами.

Компонент сплава	Исходный состав (ат. %)	После облучения кластерными ионами	После облучения атомарными ионами
Ni	86	60	82
Mo	10,5	28	14
Re	3,5	12	4

Таблица 2.3. Состав поверхности сплава NiMoRe.

Естественно возникает вопрос о причинах сильного различия представленных результатов с результатами исследований для сплавов Ni₅Pd и NiPd. По-видимому, основная причина состоит в различии коэффициентов распыления компонентов указанных сплавов. К сожалению, к настоящему времени нет информации о парциальных коэффициентах распыления компонентов сплавов при их облучении кластерными ионами.

Единственная информация о соотношении коэффициентов распыления элементных мишеней атомарными и кластерными ионами представлена на рис. 1.9 в настоящей работе. Из рисунка видно, что коэффициент распыления атомарными ионами зависит от энергии связи (ассоциируемой с теплотой сублимации). При переходе к облучению кластерными ионами эта тенденция сохраняется при возрастании величины коэффициента распыления почти на порядок. Значения коэффициентов распыления компонентов рассматриваемых сплавов для атомарных ионов Ag с энергией 3 кэВ приведены в Таблице 2.4.

Мишень	Y (ат/ион)
Ni	3
Pd	3.5
Mo	2
Re	2.2

Таблица 2.4. Значения коэффициентов распыления одноэлементных мишеней, при распылении атомарными ионами Ar^+ с энергией 3 кэВ. Значения взяты из базы данных [64].

Из таблицы 2.4. видно, что в случае распыления сплава NiMoRe коэффициент распыления преимущественно распыляемого компонента (Ni) в 1.5 раз выше коэффициентов распыления более тяжелых компонентов. А для сплавов Ni_xPd_y это соотношение составляет 1,16. Таким образом, наиболее вероятно, что именно этот фактор приводит к более сильному эффекту селективного распыления для сплава NiMoRe. Аналогичная ситуация наблюдалась для этих сплавов в работе [47].

2.6. Механизмы преимущественного распыления сплавов при облучении кластерными ионами.

В обзоре литературы отмечалось, что имеется небольшое количество данных по влиянию облучения кластерных ионов на состав поверхности многокомпонентных материалов. Часто эти данные противоречивы. Например, состав поверхности полупроводниковых соединений CdTe, GaAs, GaP и др. не изменялся при бомбардировке кластерными ионами. А в случае облучения соединения $Cu(InGa)Se_2$ кластерными ионами Ar_{1500}^+ обнаружено

сильное обеднение приповерхностного слоя селеном: концентрация Se уменьшалась на 12% (см. рис. 1.24). Отметим, что это изменение близко к изменению концентрации Pd, обнаруженному в наших экспериментах. Отметим также, что $D_{кр}$ составляет для сплава NiPd $3,5 \times 10^{16}$ ион/см², а для полупроводникового соединения Cu(InGa)Se₂ $D_{кр} = 3,6 \times 10^{16}$ ион/см².

Авторы, опираясь на тот факт, что температура кипения селена (958 К) значительно ниже чем для меди, индия и галлия (3200 К, 2345 К and 2477 К, соответственно), объясняют полученные результаты эффектом испарения селена.

Хорошо известно, что угловое распределение вещества при испарении описывается законом Ламберта – Кнудсена:

$$I(\theta) = I_0 \cos \theta,$$

где $I(\theta)$ – интенсивность испарения под углом θ к нормали, а I_0 – интенсивность испарения вдоль нормали к поверхности. Результаты экспериментов[15] и компьютерного моделирования[72] показали, что основное количество вещества распыляется в основном при больших углах эмиссии θ (так называемое латеральное распыление, см. рис. 1.10.). Как видно из рис.1.10. такие угловые распределения сильно отличаются от предсказаний закона Ламберта-Кнудсена и могут быть описаны выражением:

$$Y(\theta) = Y_0 \cos (\theta - \theta_{max}),$$

где Y_0 – максимальный выход распыления при угле θ_{max} .

Более того, в нашей лаборатории был обнаружен новый механизм распыления кластерными ионами, действие которого помимо латерального распыления приводит для ряда материалов к значительной эмиссии распыленного вещества вдоль нормали к поверхности мишени[73] и впервые были выполнены эксперименты по исследованию угловых распределений

частиц, распыленных из сплавов кластерными ионами[29]. Угловые распределения распыленных компонентов сплава NiPd и зависимость относительного выхода компонентов Y_{Pd}/Y_{Ni} от угла эмиссии θ представлены на рис. 2.10.

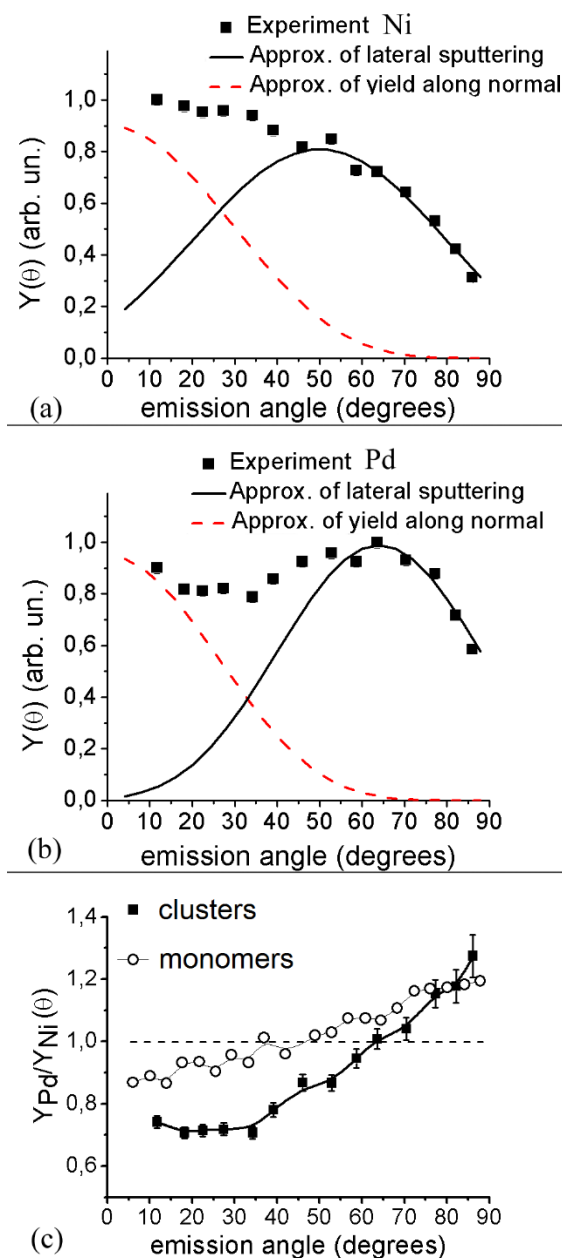


Рис. 2.10. (а) Угловое распределение атомов никеля, распыленных из сплава NiPd кластерными ионами; (б) Угловое распределение атомов палладия, распыленных из сплава NiPd кластерными ионами; (в) Зависимость относительного выхода компонентов, распыленных из сплава NiPd

кластерными ионами от угла эмиссии. Также представлена аналогичная зависимость для случая распыления атомарными ионами Ar^+ [63].

В работе[73] показано, что угловые распределения компонентов могут быть аппроксимированы выражением:

$$Y(\theta) = Y_0 \cos^n(\theta - \theta_{\max}) + Y_{d0} \cos^m \theta,$$

где Y_0 – максимальный выход распыления при угле θ_{\max} , Y_{d0} – интенсивность распыления вдоль нормали к поверхности мишени, а n и m – параметры.

Отметим также, что результат, представленный на рис. 2.10.с, свидетельствует о том, что, как и в случае облучения атомарными ионами, состав потока, распыленного из сплава NiPd, и при распылении кластерными ионами соответствует объемному составу.

Таким образом, результаты исследований, представленные на рис. 2.10., убедительно демонстрируют несостоятельность модели, предложенной в работе[62]. Очевидно, что объяснение аномального селективного распыления связано с особенностями взаимодействия кластерных ионов. В обзоре литературы отмечалось, что главной особенностью является то, что при подлете кластера к поверхности большое число атомов, составляющих кластер, одновременно взаимодействуют с большим числом атомов мишени. Вследствие передачи импульса от атомов кластера атомам мишени кластер оказывает давление на поверхность, вызывая сжатие мишени в направлении своего движения (рис. 2.11.) [20].

В результате в области падения кластера образуется кратер. Как показало компьютерное моделирование процесса, выполненное в нашей лаборатории (рис.2.12.)[74], поверхность кратера покрыта слоем, в котором энергия атомов сильно превышает тепловую. По-видимому, поверхность этого слоя, как это наблюдалось и при бомбардировке атомными ионами, самый верхний слой мишени обогащается вследствие действия радиационно-индуцированной

сегрегации элементом с наименьшей энергией связи (или теплотой сублимации), а низ лежащие слои обедняются этим элементом.

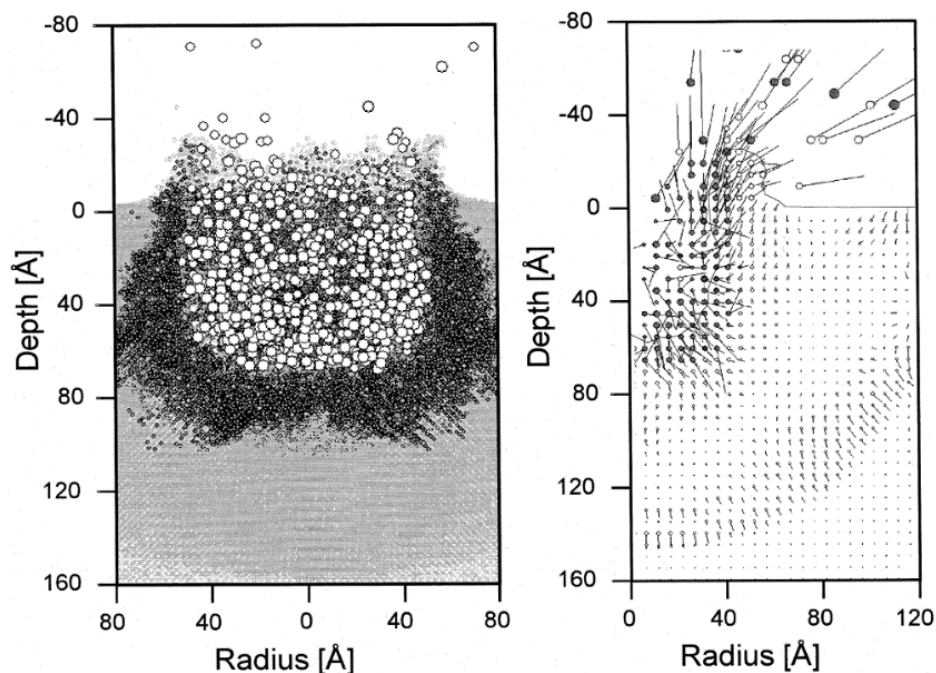


Рис.2.11. Вид поперечного сечения удара кластера Ar_{688} с энергией 55 кэВ в поверхность Si, полученный с помощью МД-моделирования, через 1,2 пс после удара (а) и профили энергии (кружки) и импульса (линии) для того же удара (б). Закрашенные кружки показывают кинетическую энергию атомов кластера, а светлые кружки - атомы-мишени[20].

В случае сплава NiPd это Pd, а в случае $Cu(InGa)Se_2 - Se$. Таким образом, в приповерхностном слое формируется немонотонный профиль концентраций компонентов по глубине. Градиент концентраций компонентов в этом слое определяется двумя факторами: скоростью радиационно-стимулированной сегрегации и скоростью распыления сегрегирующего на поверхность компонента. Как уже отмечалось при облучении атомными ионами сплава NiPd баланс между этими двумя процессами, т.е. переход в стационарный режим, достигается при $D_{кр}=2,3 \times 10^{16}$ ион/см². А в случае бомбардировки кластерными ионами $D_{кр}$ почти на порядок выше. На наш взгляд скорость сегрегации мало изменяется при переходе от облучения атомными ионами к кластерным ионам. Однако скорость распыления как это следует из

экспериментальных данных, представленных на рис. 1.8. возрастает более чем на порядок при переходе к кластерным ионам. Это и объясняет значительное увеличение $D_{кр}$, обнаруженное в нашей работе.

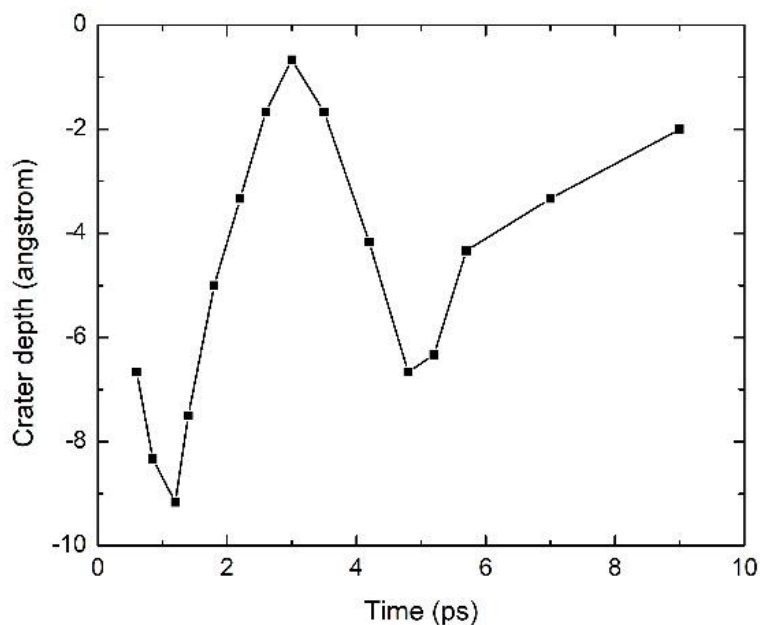


Рис. 2.12. Зависимость глубины кратера от времени при взаимодействии кластера Ar_{500} с мишенью из Мо [74].

Отметим также, что из экспериментов по компьютерному моделированию известно, что коэффициент распыления мишени сильно зависит от размера бомбардирующего кластера. Изменение соотношения коэффициента распыления и радиационно-стимулированной сегрегации, происходящее при изменении тока пучка, приводит к тому, что стационарный режим устанавливается при другом соотношении концентраций компонентов в измененном слое.

2.7. Влияние концентрации компонентов на эффект селективного распыления сплавов Ni_xPd_y .

При изучении распыления сплавов NiPd и Ni_5Pd было замечено, что селективное распыление по-разному влияет на состав облученной

поверхности (см. п. 2.3.1). Такой эффект не наблюдался при изучении влияния ионной бомбардировки атомарными ионами на состав поверхности сплавов. Поэтому было принято решение из было принято изучить 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 на рис. 2.13.

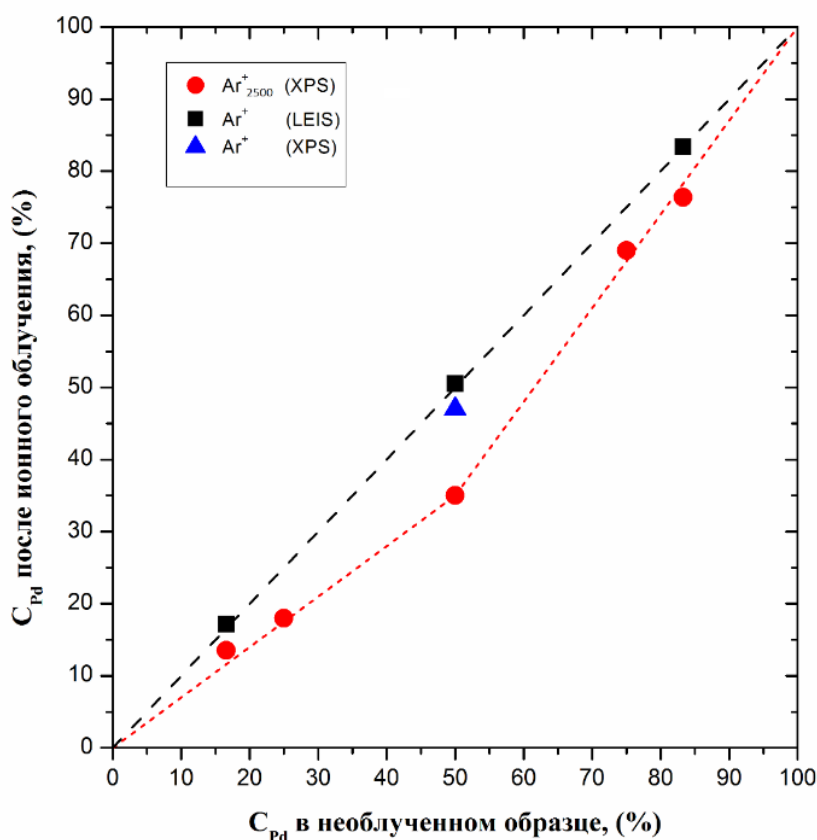


Рис. 2.13. Зависимость концентрации Pd на поверхности сплавов Ni_xPd_y от его концентрации в исходном образце: ○ – после облучения ионами Ar₂₅₀₀⁺ с энергией 20 кэВ; △ и □ - после облучения атомными ионами Ar⁺ с энергией 3 кэВ, измеренные с помощью XPS и LEIS [47], соответственно.

Рассмотрим представленные на рис. 2.13. результаты. Отметим, прежде всего, что большая диагональ, изображенная на рисунке черной пунктирной линией, соответствует случаю, когда селективное распыление отсутствует. Из рисунка 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. Экспериментальные данные хорошо аппроксимируются на этом участке линейной зависимостью (красная пунктирная линия). Наиболее сильное действие селективного распыления наблюдается для сплава эквиатомного состава: концентрация Pd в поверхностном слое уменьшается до 35 ат.%.

Топография поверхности облученных кластерными ионами образцов контролировалась с помощью РЭМ. Результаты этих экспериментов представлены на рис. 2.14.

Далее, из рисунка видно, что степень обеднения поверхности сплавов палладием уменьшается при переходе от облучения сплава NiPd к сплаву NiPd₅.

Очевидно, 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. Об этом убедительно свидетельствуют РЭМ изображения, представленные на Рис. 2.14. В первой колонке показаны РЭМ изображения с увеличением 50К X в центре пятна, образованного на поверхности образца пучком кластерных ионов. В средней колонке - с увеличением 200К X в центре пятна, а в третьей правой колонке – на краю зоны облучения с увеличением 50К X.

Представленные РЭМ изображения показывают, что для образцов сплава разного состава в результате облучения формируется практически одинаковый рельеф. Поэтому основная особенность зависимости концентрации Pd (и,

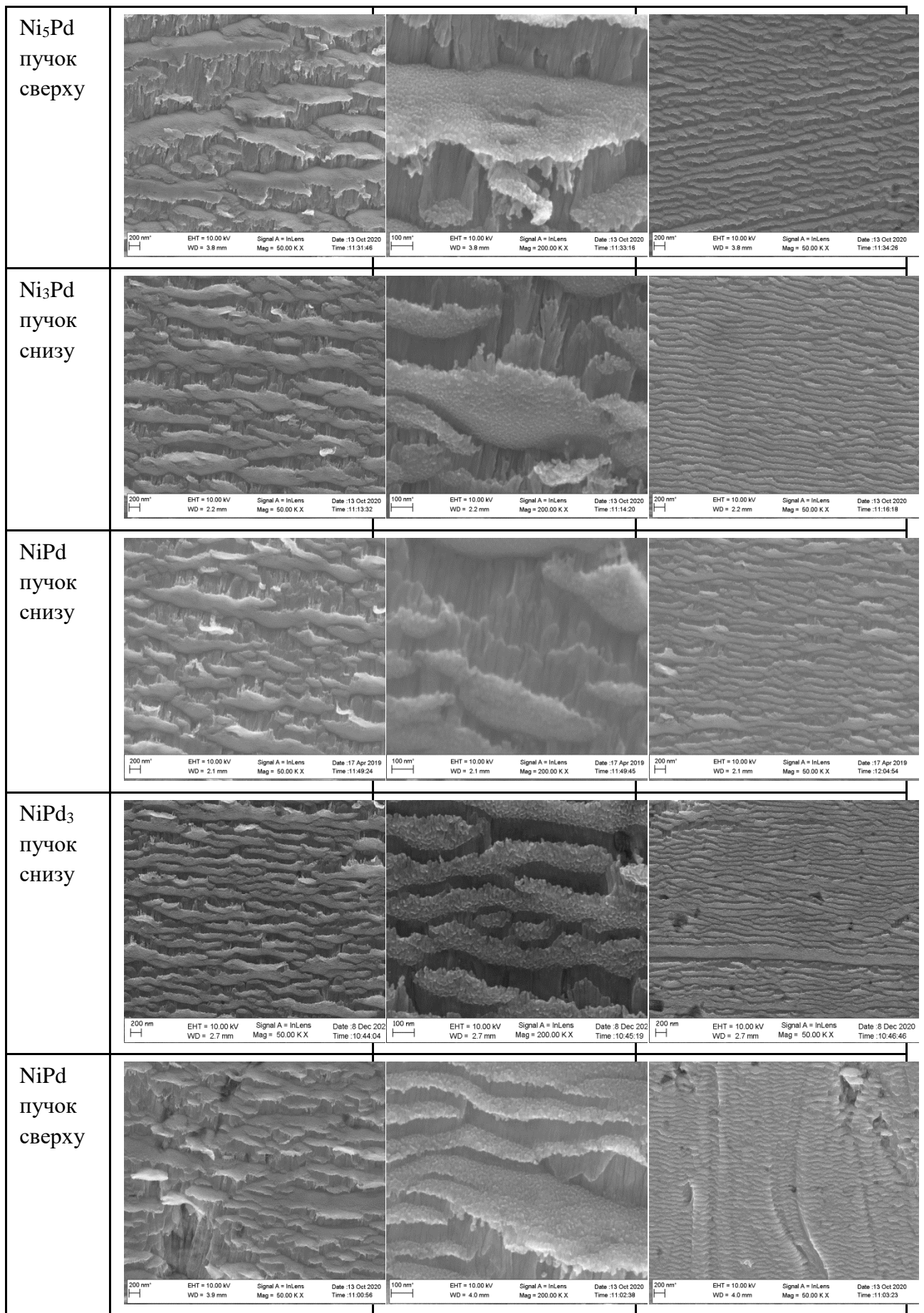


Рис 2.14. РЭМ изображения поверхности Ni_xPd_y после облучения кластерными ионами.

соответственно, Ni) в поверхностном слое облученного сплава от концентрации компонентов в исходном образце не может быть объяснена за счет топографии поверхности. Таким образом очевидно, что наблюдаемые особенности зависимости, представленной на Рис. 2.14., связаны с особенностями процесса селективного распыления сплава при кластерной бомбардировке поверхности. В обзоре литературы отмечалось, 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. Как показали эксперименты, выполненные в настоящей работе, 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). Поэтому попытаемся проинтерпретировать зависимость, представленную на Рис. 2.14., с позиций, развитых для случая бомбардировки материалов атомарными ионами.

Попытаемся понять, что изменяется при переходе от облучения сплава Ni₅Pd к облучению Ni₃Pd? Прежде всего можно предположить, что из-за увеличения концентрации Pd в исходном образце увеличится скорость распыления поверхности сплава Ni₃Pd. Вследствие этого поверхность в большей степени будет обедняться преимущественно распыляемым Pd. Радиационно-индуцированная сегрегация будет стремиться скомпенсировать обеднение поверхности палладием. Но, поскольку концентрация Pd в исходном образце ниже концентрации Ni, сегрегация не может скомпенсировать потерю Pd и, в итоге, поверхность сплава Ni₃Pd в большей степени обедняется Pd. Такая же картина наблюдается и при переходе к распылению сплава NiPd. Из Рис. 2.14. видно, что ситуация изменяется при переходе от распыления сплава NiPd к

распылению NiPd₃. Концентрация Pd в исходном образце уже превышает концентрацию Ni. Это приводит к тому, что изменяется темп радиационно-индуцированной сегрегации. И хотя распыление поверхности сплава, по-прежнему возрастает, радиационно-индуцированная сегрегация успевает скомпенсировать дефицит преимущественно распыляемого из поверхностного слоя Pd. Поэтому концентрация Pd в измененном кластерным облучением слое по мере увеличения концентрации этого компонента в исходном образце стремится к объемной. Это и приводит к изменению наклона зависимости концентрации Pd в облученном поверхностном слое от концентрации Pd в исходном сплаве, представленной на Рис. 2.14.

Как уже отмечалось настоящая работа является одной из первых работ, в которой изучалось влияние облучения газовыми кластерными ионами на состав сплавов. На основании полученных в работе данных трудно построить модель, объясняющую в деталях процесс формирования измененного слоя поверхности под действием кластерной бомбардировки. Для создания такой модели предстоит решить много новых экспериментальных и теоретических задач. Например, при рассмотрении распыления вещества атомарными ионами существует такое понятие как глубина выхода распыленных частиц. Известно, что 80%-90% частиц распыляется из самого верхнего слоя поверхности, а остальные частицы эмитируются из второго слоя. Толщина измененного бомбардировкой слоя определяется глубиной проникновения атомарных ионов (20-30 нм в рассматриваемом в настоящей работе диапазоне энергий атомарных ионов Ar). А зона действия радиационно-индуцированной сегрегации составляет порядка 1 нм. Что касается глубины выхода распыленного материала при облучении кластерными ионами (а в этом случае из мишени могут распыляться атомы не только отдельные атомы, составляющие мишень, но достаточно большие кластеры), то к настоящему не сформировалось четких представлений о таком понятии как глубина выхода. Кроме того, в силу своих особенностей кластерные ионы не проникают глубоко в мишень. И в этом случае толщина измененного слоя (если она определяется глубиной проникновения кластерных

ионов) и зона действия радиационно-индуцированной гиббсовской сегрегации имеют размер одного порядка. Поэтому без детальных исследований профилей концентрации компонентов в измененном слое по глубине с субнанометровым разрешением сейчас невозможно построить детальную модель формирования измененного кластерной ионной бомбардировкой слоя поверхности. Такие эксперименты, которые будут сопровождаться компьютерным моделированием процесса, планируются в нашей лаборатории.

2.8. Выводы по Главе 2.

Исследования состава поверхности сплавов на основе никеля, облученных газовыми кластерными ионами Ar_{2500}^+ с энергией 20 кэВ и атомарными ионами Ar^+ , с использованием фотоэлектронной спектроскопии (XPS) показали, что:

1) При бомбардировке кластерными ионами состав поверхности зависит от дозы облучения, данная зависимость нелинейная и при определенном значении дозы, называемой критической, достигает “насыщения”. При этом наблюдаются два режима распыления: переходный и стационарный. Критическая доза при облучении кластерными ионами ($D_{кр} = 5 \times 10^{16}$ ион/см²) на порядок выше по сравнению с облучением атомарными ионами ($D_{кр} = 5 \times 10^{15}$ ион/см²).

2) В стационарном режиме для всех исследованных сплавов состав облученной кластерными ионами поверхности сильно отличается от состава исходной поверхности (отличие концентраций компонентов сплава NiPd составляет 28%). Это различие определяется эффектом селективного/преимущественного распыления одного из компонентов сплава, обладающего наименьшей энергией связи.

3) Эффект селективного распыления кластерными ионами во много раз значительнее, чем при облучении атомарными ионами. В случае кластерных ионов концентрация компонентов поверхности облученного сплава

отличается на несколько десятков процентов от исходной (28% для поверхности NiPd), для атомарных ионов это отличие составляет единицы процентов (до 5% для поверхности NiPd).

4) Величина эффекта селективного распыления зависит от размера кластеров, входящих в состав пучка. При увеличении среднего размера кластеров, увеличивается степень обеднения поверхности одним из компонентов сплава.

5) Величина эффекта селективного распыления кластерными ионами определяется соотношением коэффициентов распыления компонентов сплава.

6) При наклонном падении пучка кластерных ионов на поверхности исследованных образцов наблюдалось формирование рельефа в виде рипплов, а при нормальном падении происходило сглаживание рельефа поверхности. При этом топография поверхности не оказывает влияние на селективное распыление.

7) Состав облученной кластерными ионами поверхности сложным образом зависит от соотношения концентраций в исходном образце. Отличие концентрации компонентов облученной поверхности от изначальной концентрации достигает максимума для сплава NiPd.

Глава 3. Сглаживание рельефа поверхности при распылении газовыми кластерными ионами

3.1. Постановка задачи

Основные экспериментальные результаты, описываемые в этой главе представлены в работе [А3] из списка публикаций по теме диссертации.

Кристаллические пластины из карбида кремния (SiC) широко используются в производстве полупроводниковых приборов для высокопроизводительной и высокочастотной электроники, работающих в широком диапазоне температур [75]. Значительный прогресс в производстве

полупроводниковых приборов требует увеличения интеграции элементов, уменьшения рассеиваемой мощности, что приводит к уменьшению характерных размеров элементов до нескольких нанометров. Такие размеры сравнимы со средним расстоянием между легирующими атомами в подложке, и ожидается появление нового класса электронных устройств с одиночными атомами в качестве ключевых активных элементов. Кристаллический карбид кремния является очень перспективным материалом для таких устройств благодаря его уникальным свойствам, шириной запрещенной зоны и полной совместимости с существующей технологией изготовления КМОП. В последнее время было успешно продемонстрировано множество удивительных разработок на основе одноатомных примесей в структурах на основе кремния [76]–[79]. Использование карбида кремния в наноразмерной электронике значительно улучшит производительность устройств и повысит их рабочую температуру, надежность, степень интеграции элементов и радиационную стойкость.

Свойства наноэлектронных устройств сильно зависят от качества исходного материала, используемого для их изготовления. Существенными параметрами кристаллической пластины из карбида кремния, помимо чистоты, являются *шероховатость поверхности* и *глубина дефектного слоя*. Из-за высокой твердости карбид кремния является сложным для механической обработки, и существует значительная технологическая проблема полировки поверхностей SiC-подложек до уровня, приемлемого для изготовления наноэлектронных устройств. Ионные пучки газовых кластеров (GCIB) стали уникальным инструментом для получения плоских поверхностей, благодаря своим преимуществам [1]:

- Относительная простота использования
- Применимость к различным материалам
- Малая глубина приповерхностного нарушенного слоя
- Высокая скорость травления

- Контроль скорости травления
- Совместимость с КМОП

Кластеры газа содержат от нескольких до тысяч атомов, связанных слабым взаимодействием Ван-дер-Ваальса. В пучке кластерных ионов с типичными энергиями 10 кэВ и размерами кластеров 1000 атомов в составе отдельного кластера кинетическая энергия, переносимая отдельным атомом, составляет всего несколько электронвольт [16]. Уникальная особенность взаимодействия кластера с поверхностью заключается в том, что большое количество атомов с низкой энергией сталкиваются одновременно с одинаковым количеством атомов-мишеней в подложке. В результате полная энергия выделяется в небольшом объеме взаимодействия, и атомы слабо ограниченного кластера не проникают глубоко в мишень. Вследствие особых закономерностей процесса распыления кластерных ионов, таких как так называемое латеральное угловое распределение распыляемого вещества [73] и убывающая зависимость коэффициента распыления от локального угла падения, шероховатость поверхности мишени уменьшается [14]. В то же время облучение поверхности твердого тела кластерными ионами не приводит к разрушению кристаллической решетки и образованию объемных дефектов.

Существует ряд работ, касающихся сглаживания поверхности различных материалов с использованием кластеров инертного аргона [80], химически активных кластеров, таких как кислород [81], [82], и изучения толщины дефектного слоя, создаваемого при распылении поверхности газовыми кластерными ионами [83], [84]. Значительное преимущество пучка кластерных ионов инертных газов для обработки поверхности состоит в том, что атомы не образуют химических границ с поверхностью и не вносят загрязнений в объем. Однако взаимодействие кластерных ионов Хе с поверхностью твердых тел экспериментально не исследовано. Из-за более высокого параметра конденсации кластеры Хе имеют большую молекулярную массу по сравнению с кластерами Ar, и при взаимодействии с поверхностью

это приводит к различиям передачи импульса от кластера к атомам подложки. Хотя метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) широко используется для прямой визуализации дефектной области в подповерхностном слое [80], [85], для кластеров Хе и кристаллов карбида кремния такие данные пока не сообщались.

В данной работе мы исследовали и количественно сравнили процессы сглаживания поверхности кристаллического карбида кремния путем распыления его поверхности кластерными ионами Ar^+ и Xe^+ с энергиями 10 кэВ. Как для Ar , так и для Xe рельеф профиля поверхности был исследован с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ). Поверхностно-дефектные слои исходного и обработанного GCIB образцов были исследованы непосредственно методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Результаты исследования поверхности до и после облучения кластерными ионами Ar^+_{800} приведены в таблице 3.1.

Ионная доза облучения, ион/см ²	R_a , нм	Δz , нм
0	3.0 ± 0.2	15.5 ± 0.4
$2.2 \cdot 10^{16}$	1.74 ± 0.1	7.5 ± 0.3
$4.4 \cdot 10^{16}$	1.06 ± 0.1	5.3 ± 0.3
$6.6 \cdot 10^{16}$	0.99 ± 0.1	4.1 ± 0.3

Таблица 3.1. Шероховатость поверхности после облучения кластерными ионами Ar с различной ионной дозой.

3.2. Методика эксперимента

Облучение карбида кремния кластерными ионами Ar^+ и Xe^+ проводили на ускорителе газовых кластерных ионов МГУ [86]. Ускорительная система состоит из трех вакуумных камер: камеры формирования кластера, камеры

ионизатора и камеры для образцов. Пучок кластера проходит между камерами через специальные небольшие отверстия. Каждая камера имеет свои собственные насосные и вакуумметрические системы. Кластеры формировались в первой камере при подаче рабочего газа через сверхзвуковое сопло под давлением 3–7 бар. Для уменьшения газовой нагрузки на вакуумную систему использовался импульсный режим подачи газа; таким образом, пучок кластеров существует в виде отдельных импульсов. Коэффициент заполнения определялся условиями вакуума и настройками импульсного клапана. В следующей камере кластеры ионизировались электронным ударом 280 эВ с током электронов 50 мА и дополнительно ускорялись разностью потенциалов 10 кВ. Типичный ток пучка составлял 2 мкА для Ar^+ и 1 мкА для Xe^+ с коэффициентом заполнения 0,25. В последней камере для образцов пучок кластерных ионов фокусировался электростатической линзой и проходил через фильтр массы с постоянным магнитным полем, чтобы отсеивать одноатомные ионы и легкие кластерные ионы. Влияние излучения измерялось интегратором тока и пересчитывалось в предположении об однозарядных кластерах. Типичные значения флуенсов составляли $2 \cdot 10^{16} - 7 \cdot 10^{16}$ ион / см^2 и $0,5 \cdot 10^{16}$ ион / см^2 для ионных кластеров Ar и Xe соответственно.

Топография поверхности измерялась с помощью полуконтактного режима атомно-силового микроскопа AIST-NT, модель Smart SPM-1000. Использовались зонды с монокристаллическим алмазным наконечником (D300, SCD probes) с кривизной наконечника < 10 нм. Для оценки параметров шероховатости были отсканированы три случайно выбранных области 10×10 $\mu\text{м}^2$, и была рассчитана усредненная шероховатость (R_a) и максимальная резкость (то есть от пика до впадины, Δz) для каждой области сканирования. Тонкий поверхностный слой анализировали с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения Libra 200 MC (CarlZeiss), работающей при 200 кВ. Из каждого образца были приготовлены несколько тонких пластин с использованием фокусирующих ионно-лучевых машин Vion

PFIB и Quanta 3DFEG (FEI). Во время приготовления поверхность образца была защищена слоем хрома 100 нм с последующим добавлением слоя платины 1 мкм. Отображение ПЭМ применяли параллельно с EDX-картированием элементов для подтверждения поверхности SiC.

Для исследования глубины нарушенного в ходе ионной кластерной бомбардировки приповерхностного слоя важную роль играет размер кластерного иона. Как было указано в главе 1, пучок кластерных ионов состоит из кластеров различных размеров. В распределении кластерных ионов по размерам существует наиболее вероятное значения количества атомов в кластере. Для определения данного размера, которым обладает значительная часть кластеров в пучке применялась времяпролетная методика (ToF).

3.3. Сглаживание шероховатости поверхности SiC после облучения GCIB.

В экспериментах использовались механически полированные монокристаллические образцы 6H-SiC (0001) типичного размера $10 \times 10 \text{ мм}^2$ и толщиной 0,3 мм. Поверхность имела начальную среднюю шероховатость $R_a \sim 3,0 \text{ нм}$ и при наибольшем перепаде высоты выступов $\Delta z \sim 15 \text{ нм}$ (см. Таблицу 3.1). Типичная топография поверхности АСМ и профили сечения образца SiC до и после обработки кластера ионов Хе и Аг показаны на рис. 3.1. Времяпролетный масс-спектр (ToF) кластеров Ag^+ и Xe^+ показан на рис. 3.2, также указаны экспериментально используемые давления рабочего газа. Установлено, что средний размер кластера составляет 1000 атомов на единицу заряда для Аг и 2500 атомов на единицу заряда для Хе. Соответствующие параметры шероховатости приведены в таблице 3.1. Шероховатость была уменьшена с $R_a = 3,0 \pm 0,2 \text{ нм}$, $\Delta z = 15,5 \pm 0,4 \text{ нм}$ до $R_a = 0,99 \pm 0,1 \text{ нм}$ и $\Delta z = 4,1 \pm 0,3 \text{ нм}$. Чтобы определить скорости распыления SiC, часть образца была покрыта механической маской, а высота созданного порога была измерена с помощью АСМ. Для флуенса 10^{16} ион/см^2 глубина распыленного слоя

составляла 70 нм и 190 нм для Ar^+ и Xe^+ соответственно. Для достижения того же уровня гладкости поверхности было необходимо в несколько раз уменьшить влияние кластерных ионов Xe^+ ($R_a = 1,32 \pm 0,2$ нм, $\Delta z = 5,8 \pm 0,3$ нм для флуенса $0,5 \cdot 10^{16}$ ион/см²). Это может быть объяснено значительно более высокой эффективностью распыления, создаваемой относительно тяжелыми кластерами Xe^+ . Также процессы переосаждения и стимулированная поверхностная диффузия могут быть ответственны за усиление эффекта сглаживания. Действительно, как показывает спектр ToF, пучок кластеров Xe^+ содержит большое количество тяжелых кластеров, которые имеют низкую вероятность распыления, но доставляют энергию на поверхность и, таким образом, вносят значительный вклад в диффузию на поверхности.

Хорошо известно, что распределение массы кластера, полученное при начальном давлении газа p_0 , температуре T_0 и критическом сечении сопла d , может характеризоваться средним размером кластера с использованием эмпирического масштабного параметра Хагены:

$$\Gamma_* = \frac{k d^{0.85} [\mu\text{м}] p_0 [\text{мбар}]}{(T_0 [\text{К}])^{0.29}} \quad (2)$$

где k - параметр конденсации, зависящий от типа газа. k равно 1650 для Ar и 5500 для Xe [87]. Средний размер кластера увеличивается с увеличением параметра Хагена. Таким образом, для формирования кластера того же размера, для Xe требуется более низкое давление газа, поступающего в сопло, что приводит к меньшей скорости потока по сравнению с Ar . Поскольку в нашей экспериментальной установке имеется небольшой объем буфера между импульсным клапаном и соплом, длина импульса тока кластера также определяется временем истечения газа из этого объема и пропорционально квадратному корню из молекулярной массы газа [88]. Таким образом, использование газа Xe с повышенным коэффициентом заполнения также снижает газовую нагрузку на насосную систему.

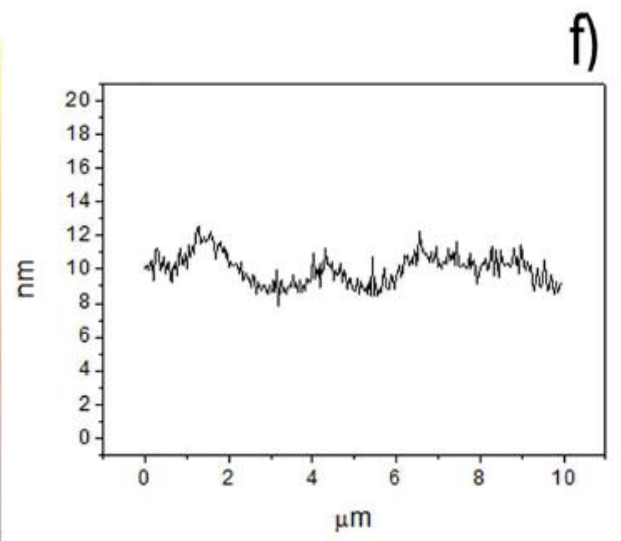
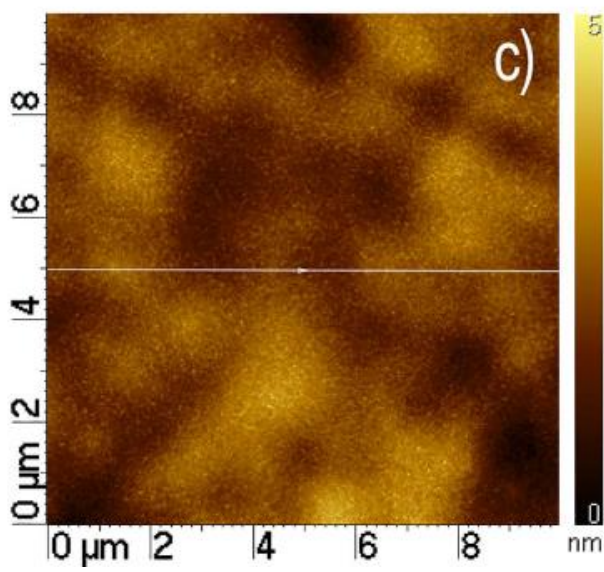
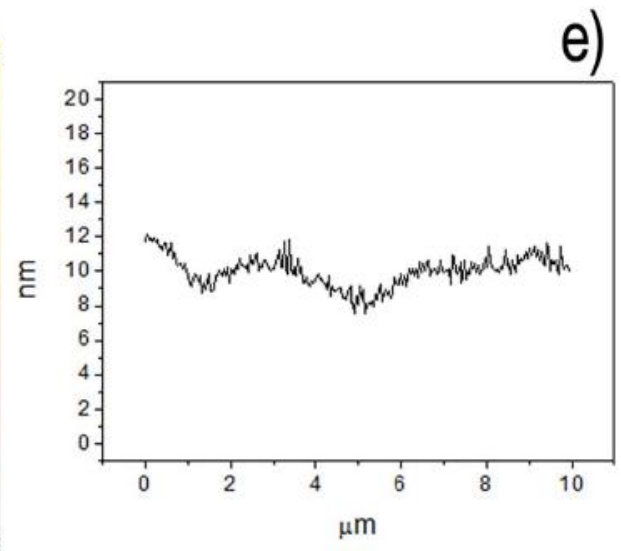
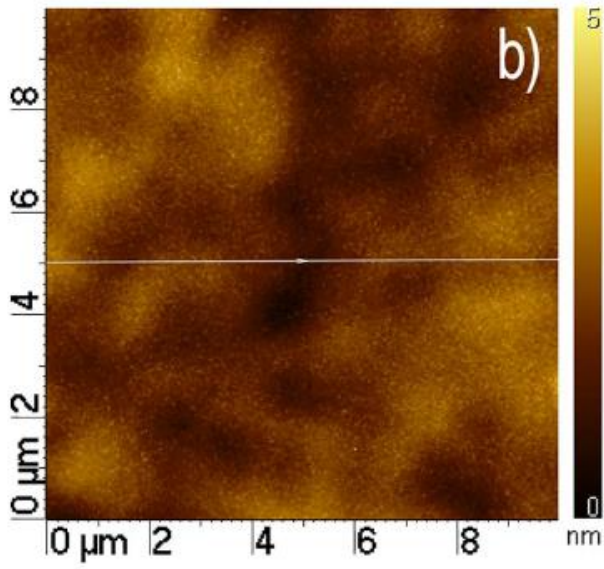
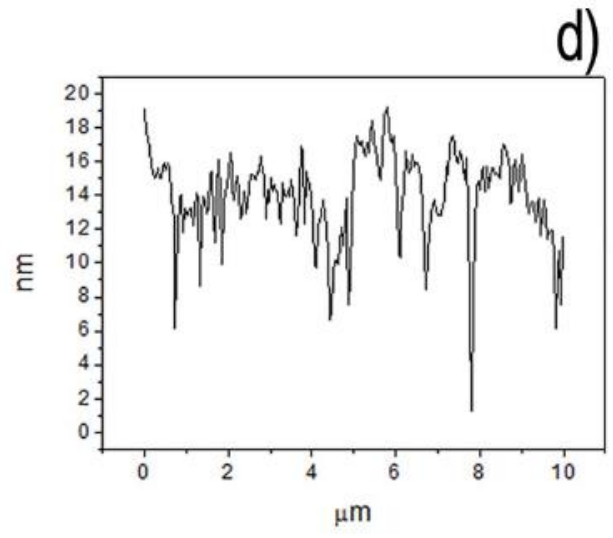
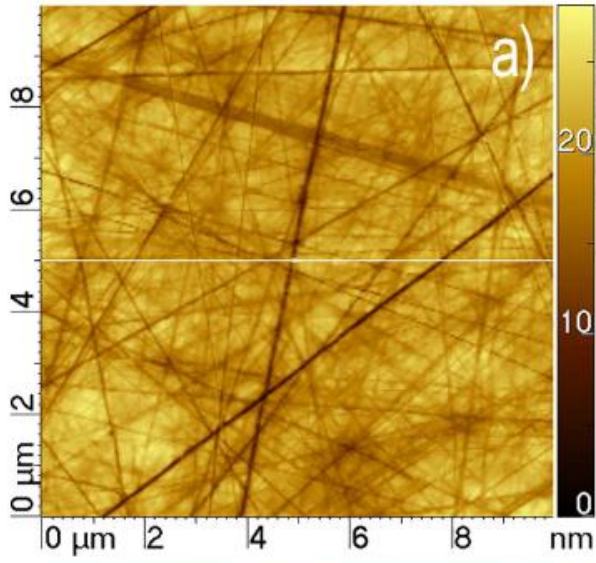


Рис. 3.1. АСМ изображения и профили поверхности SiC до и после облучения кластерными ионами Ar и Xe. Топография: а) до GCIB, б) Xe GCIB, в) Ar GCIB; Профили: d) перед GCIB, e) Xe GCIB, f) Ar GCIB[89].

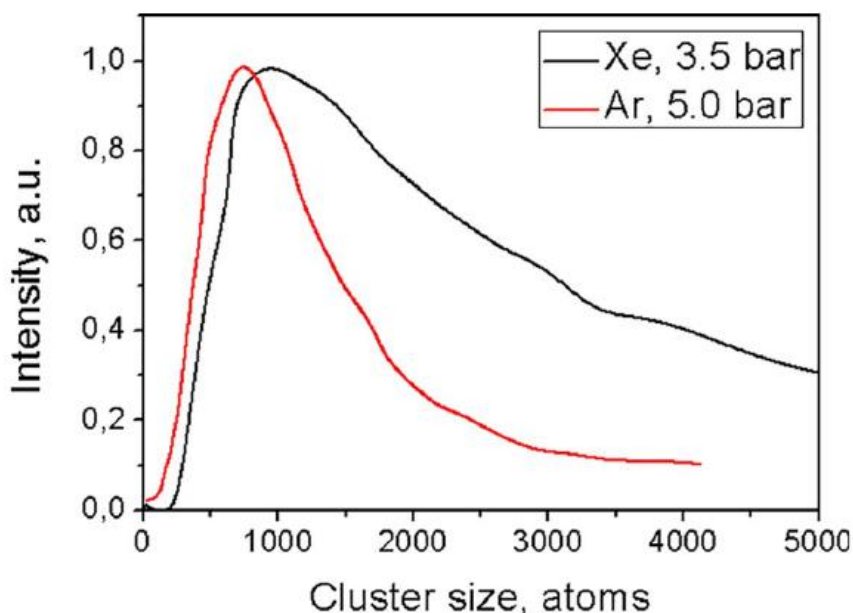


Рис.3.2. Времяпролетные спектры кластеров Xe и Ar в условиях, использованных в экспериментах [89].

На рис. 3.3 показаны ПЭМ-изображения высокого разрешения сечений поверхности SiC после обработки кластерными ионами Ar^+ и Xe^+ . Поверхность кристалла, плоскостью (0001), была ориентирована точно перпендикулярно плоскости наблюдения ПЭМ, что подтверждается рентгеноструктурным анализом объемного и порошкового материала. Толщина дефектного слоя исходного образца составляла 30–40 нм. Толщина дефектного слоя после удаления 100 - 150 нм была уменьшена до 7 ± 2 нм в случае облучения кластерными ионами Ar и 8 ± 2 нм в случае облучения кластерными ионами Xe и больше не менялась при дальнейшей обработке. Хотя измерения ПЭМ показали небольшое увеличение глубины дефектного слоя после облучения кластерами Xe, абсолютные значения шероховатости поверхности после облучения Ar и Xe практически одинаковы, и более тяжелые ионы Xe проникают на значительно меньшую глубину в образец, чем

ионы Ar. Влияние видов кластеров и размеров кластеров на формирование повреждений было смоделировано с помощью расчетов методом молекулярной динамики (МД) в [90]. Поскольку Хе тяжелее, кластеры Хе имеют больший импульс, чем кластеры Ar с тем же размером. В то же время, когда размер кластера увеличивается, плотность высвобождаемой энергии для Хе уменьшается быстрее. Таким образом, кластеры Хе, состоящие из нескольких тысяч атомов, не распыляют поверхность и почти не производят дополнительного повреждения, но вносят значительный вклад в диффузию и сглаживание поверхности.

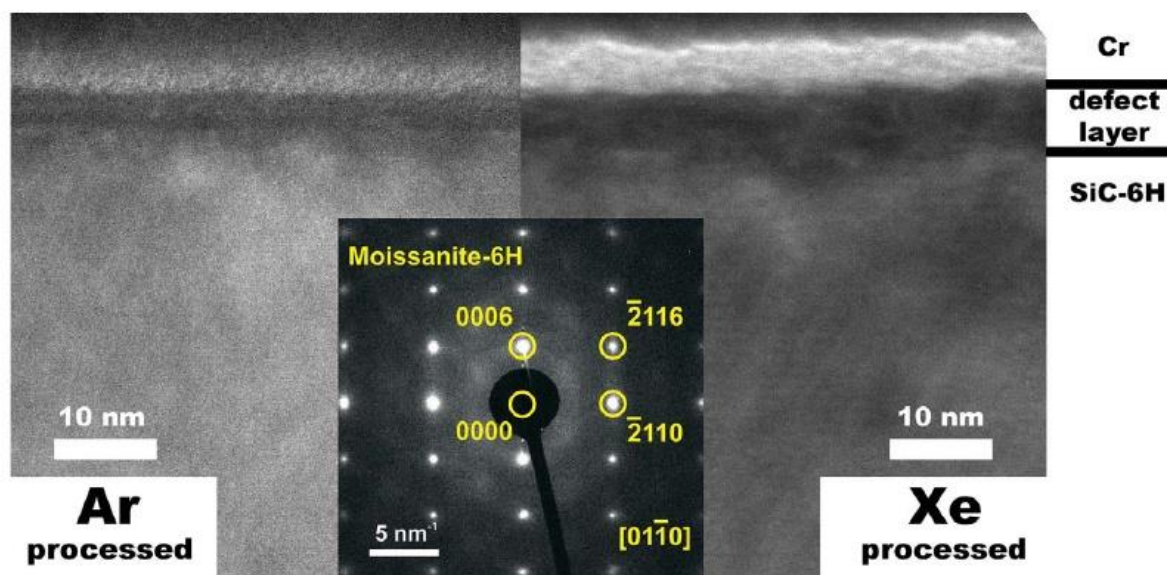


Рис. 3.3. ПЭМ-изображения и электронограмма поперечного сечения поверхности SiC для образца, обработанного Ar и Хе [89].

3.4. Выводы по главе 3.

Исследования поверхностей карбида кремния, облученных кластерными ионами Ar_{800}^+ и кластерными ионами He_{1000}^+ с энергией 10 кэВ, с использованием атомно-силовой микроскопии (АСМ) и просвечивающей электронной микроскопии, показали, что:

1. Применение кластерного облучения 10^{16} ион/см² приводит к сглаживанию рельефа поверхности до средней шероховатости около 1 нм при облучении кластерными ионами обоих типов.
2. Использование Хе в качестве рабочего газа более эффективно для сглаживания поверхности. Средняя шероховатость $R_a = 1,32$ нм поверхности SiC при облучении кластерами Хе с энергией 10 кэВ достигается при дозе облучения $5 \cdot 10^{15}$ ион/см², что на порядок ниже, чем при облучении кластерами Ar с такой же энергией. В то же время средний размер кластеров Хе, входящих в состав пучка, равен 1000 атомов на кластер, что больше, чем средний размер кластеров Ar, имеющего значение 800 атомов на кластер.
3. Анализ ПЭМ поверхностного дефектного слоя дает значения 7 ± 2 нм для Ar и 8 ± 2 нм для обработки кластерами Хе, что более, чем в два раз ниже, чем при обработке атомарными ионами.

Глава 4. Формирование периодического рельефа поверхности твердых тел под действием ионного кластерного облучения.

4.1. Постановка задачи.

Основные экспериментальные результаты, описываемые в этой главе представлены в работах [A2], [A4] и [A6] из списка публикаций по теме диссертации.

Современные технологии, применяемые при производстве элементов и устройств электроники, оптики, сенсорики предъявляют высокие требования к состоянию поверхности материалов, в частности, к имеющемуся на поверхности рельефу. Эти требования варьируются в зависимости от типа прикладных задач. Например, быстрый рост степени интеграции в электронных схемах значительно влияет на требования к планарности поверхности полупроводниковых структур на всех этапах создания микросхем и высокому качеству кристалличности интерфейсных слоев [88]. Одним из способов достижения высокого уровня гладкости поверхности различных материалов является использование ионных пучков, в частности, хорошо зарекомендовала себя в этой области технология ускоренных газовых кластерных ионов [63], [91], [92].

Обзор литературы показывает, что сглаживание шероховатостей кластерными ионами происходит при нормальном падении ионного пучка на поверхность. Напротив, наклонное падение пучка может приводить к развитию поверхностного нанорельефа [60]. Появление волнообразного рельефа на кремнии было продемонстрировано в [93], аналогичный рельеф на золоте исследован в [62]. Обзор имеющихся на сегодняшний день данных, касающихся формирования волн при наклонном падении кластерных ионов, приведен в [94], там обсуждаются возможности использования этого явления, например, для создания сенсорных структур на основе плазмонного резонанса.

Несмотря на то, что существует большое количество работ, направленных на исследование возможности сглаживания и модификации поверхности с помощью пучков ускоренных кластерных ионов, на данный момент процессы формирования рельефа на облучаемой поверхности не изучены в достаточной степени. В частности, не известна роль температуры облучаемой мишени. В настоящем исследовании описан нанорельеф, формирующийся на поверхности меди при облучении кластерными ионами аргона при наклонном падении при комнатной температуре и при нагреве мишени.

4.2. Методика эксперимента.

4.2.1. Облучение поверхности поликристаллического Си кластерными ионами Ar^{+800} 10 кэВ при различных температурах мишени и ионных флуенсах.

Эксперимент состоит из двух частей. Первая часть эксперимента проводилась на ускорителе газовых кластерных ионов МГУ имени М.В. Ломоносова. Более подробно параметры данной установки и основные механизмы формирования кластерных ионов описаны в [11]. В качестве рабочего газа, из которого формировались кластерные ионы, использовался аргон особой чистоты. Поток кластерных ионов генерировался при адиабатическом расширении рабочего газа через сверхзвуковое сопло и последующей ионизации образовавшихся нейтральных кластеров. Полученные ионы ускорялись напряжением 10 кВ. Процессы, происходящие при столкновении с мишенью атомарных и легких кластерных ионов, имеющих сравнительно высокую энергию на составляющий атом, коренным образом отличаются от случая тяжелых кластерных ионов [20]. Поэтому ускоренный ионный пучок проходил через область постоянного магнитного поля, и на мишень попадали кластерные ионы, состоящие более чем из 70 атомов аргона. Средний размер кластерных ионов, попадающих на мишень,

контролировался времяпролетной системой и составлял 1200 атомов аргона на элементарный заряд.

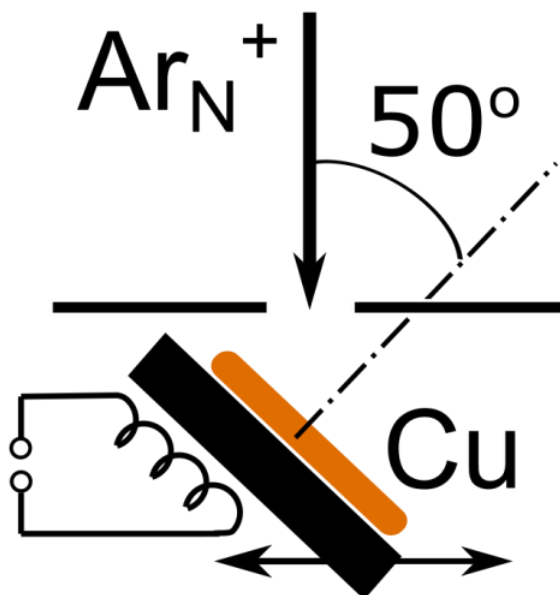


Рис. 4.1. Схема эксперимента.

Образцы были вырезаны из чистой поликристаллической меди в виде прямоугольных пластин размерами 20x10x1,5 мм. Поверхность полировалась свободным абразивом и очищалась в органических растворителях в ультразвуковой ванне. Среднеквадратичная остаточная шероховатость составляла 3–5 нм. При облучении кластерными ионами образец закреплялся на поверхности нагревателя, нормаль к поверхности которого составляла угол 50° к линии падения ионного пучка. Выбор угла обусловлен тем, что, согласно [34], наиболее эффективно рельеф развивается при углах падения кластеров в диапазоне $40\text{--}65^\circ$. Диаметр пучка составлял 50 мм. Перед мишенью располагалась диафрагма диаметром 3 мм, изготовленная из титановой фольги (рис. 4.1.). Средний ток пучка, попадавшего на образец, составлял примерно 100 нА. При проведении эксперимента каждый из образцов нагревался до температуры 773 К, затем при этой температуре осуществлялось его облучение с выбранной дозой, после чего образец остужался до комнатной температуры, смещался относительно диафрагмы, и облучался с той же дозой при комнатной температуре. Температура мишени контролировалась

термопарой. Облучение проводилось в вакууме, уровень которого составлял $1,5 \cdot 10^{-5}$ Торр при нагреве мишени до и $3 \cdot 10^{-6}$ Торр в отсутствие нагрева. Дозы облучения измерялись при помощи интегратора тока и в приближении однозарядных ионов равнялись $1,2 \cdot 10^{16}$ ион/см² и $4,2 \cdot 10^{16}$ ион/см².

Рельеф поверхности перед облучением и после него контролировался с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) ZEISS Ultra 55 и атомно-силового микроскопа (АСМ) NT-MTD SolverPro в полуконтактном режиме.

4.2.2. Облучение поверхности поликристаллического Си кластерными ионами Ar⁺₂₅₀₀ 20 кэВ при различных температурах мишени.

Вторая часть эксперимента проводилась на вакуумной установке XPS - PHI - 5000 Versa Probe II (фирмы ULVAC-PHI) [65], подробно описанной в главе 2. Так же как и в первой части эксперимента образцы были вырезаны из чистой поликристаллической меди в виде прямоугольных пластин размерами 20x10x1,5 мм. Поверхность полировалась свободным абразивом и очищалась в органических растворителях в ультразвуковой ванне. Среднеквадратичная остаточная шероховатость составляла 3–5 нм.

Сначала образец облучали при комнатной температуре (RT). Затем второй образец был отожжен при 773 К в течение одного часа в высоком вакууме, затем перенесен в камеру для образцов и облучению подверглись четыре области на его поверхности. Температура образца составляла: 373 К для первого облученной области, 473 К для второй, 573 К и 673 К для остальных. Давление внутри камеры для образцов не превышало 10^{-9} Торр перед каждым облучением и $2,5 \cdot 10^{-7}$ Па во время облучения. Ионный пучок диаметром около 0,5 мм направлялся под углом 55 ° от нормали к поверхности образца и сканировал область площадью 1x1 мм². Ток пучка имел значение 87 ± 2 нА в течение всех 15 мин облучения для каждой облученной области. Таким образом каждая область была облучена при одном и том же значении

флуенса. Рельеф поверхности и кристаллической структуры были исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Quanta 3D FEG с модулем EBSD (дифракция обратно отражённых электронов). Во время сбора данных EBSD образцы наклонялись на угол 70° .

4.3. Влияние флуенса на формирование рельефа поверхности поликристаллического Si при облучении кластерными ионами Ar.

Рассмотрим результаты, полученные в первой части эксперимента, описанного в 4.2.1. Изображения СЭМ области, облученной при комнатной температуре, приведены на рис. 4.2. На врезках даны двумерные фурье-преобразования (БПФ) аналогичных изображений, полученных при меньшем увеличении. При дозе облучения $1.2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ на поверхности наблюдается слабо развитый рельеф, образованный зернами с характерным размером 15–20 нм. БПФ демонстрирует некоторую степень его упорядоченности в плоскости падения пучка. С увеличением дозы облучения развивается хорошо выраженный волнообразный рельеф с волновым вектором, лежащим в плоскости падения пучка. Длина волны составляет 145 нм и соответствует максимуму фурье-преобразования. Заметно, что, как и в случае меньшей дозы облучения, рельеф имеет зернистую структуру.

На рис. 4.3. приведены результаты исследования поверхности образца, облученного с дозой $4.2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, с помощью АСМ. Среднеквадратичные значения шероховатости, определенные по области $2 \times 2 \text{ мкм}$, составляют 7.3 нм для комнатной температуры облучения и 0.7 нм для повышенной температуры. Последнее значение существенно ниже исходной величины шероховатости, таким образом, ионная бомбардировка в таких условиях не только не приводит к развитию волнообразного рельефа, но и обеспечивает сглаживание поверхности.

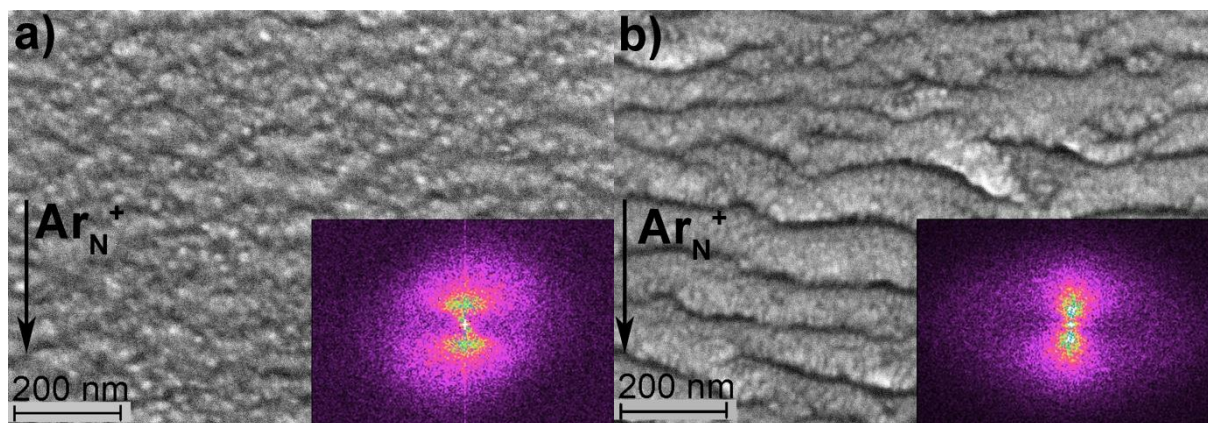


Рис. 4.2. Изображения СЭМ поверхности меди, облученной при комнатной температуре с дозами: а) $1.2 \cdot 10^{16}$ ион/см², б) $4.2 \cdot 10^{16}$ ион/см². На врезках приведены фурье-преобразования изображений. Стрелкой показано направление падения пучка кластерных ионов. [95]

Таким образом, видно, что флуенс влияет на степень выраженности волнообразного рельефа. При малых значениях флуенса рельеф только начинает развиваться и при увеличении флуенса в 4 раза формируется упорядоченная волнообразная структура в виде рипплов.

4.4. Влияние температуры мишени на формирование рельефа при ионном облучении.

4.4.1. Влияние температуры мишени на формирование рельефа при облучении атомарными ионами.

Бомбардировка металлической поверхности ионным пучком средней энергии E приводит к образованию периодического рельефа. Это связано с работой двух механизмов: зависимостью коэффициента распыления от локальной кривизны поверхности [21], [96]–[99] и наличием дополнительного энергетического барьера, барьера Эрлиха – Швобеля (ЭШ), когда диффундирующие адатомы пытаются спуститься по краям ступеней [100], [101]. Эффект был впервые обнаружен в Ag (110) [102] и в Cu (110) [103] и показан на

рис. 4.3. При фиксированной скорости эрозии, то есть потоке ионов Φ , изменение температуры подложки T может активировать различные диффузионные процессы.

На рис. 4.3. показана топография поверхности Ag (110), полученная после распыления при $\Phi = 4 \text{ mA/cm}^2$ и различных T . При самой низкой из рассматриваемых температур $T = 160 \text{ K}$, поверхность почти равномерно шероховатая (рис. 4.3. а). В диапазоне температур 230–270 К поверхность характеризуется хорошо выраженной волнообразной структурой (длина волны $\sim 15 \text{ nm}$) с гребнями, расположенными вдоль $\langle 001 \rangle$ (рис. 4.3. б). Небольшое повышение температуры распыления приводит к ухудшению структуры, и на поверхности появляется рисунок из впадин и холмов (рис. 4.3.с), который возникает в результате наложения двух перпендикулярных рисунков рипплов: первая с ориентированными гребнями вдоль $\langle 001 \rangle$, таким образом, подобный наблюдаемому при более низких температурах, а второй - новый, ориентированный вдоль $\langle 1\bar{1}0 \rangle$. Дальнейшее увеличение T приводит к постепенному исчезновению волновой структуры $\langle 001 \rangle$ (рис. 4.3. d), пока для $T = 320 \text{ K}$ не будет наблюдаться только одна хорошо развитая периодическая структура (длина волны $\sim 60 \text{ nm}$) с гребнями вдоль $\langle 1\bar{1}0 \rangle$. (90° пульсация вращения) (рис. 4.3. d). Наконец, при более высоких температурах наблюдается квазислойная эрозия (рис. 4.3. е).

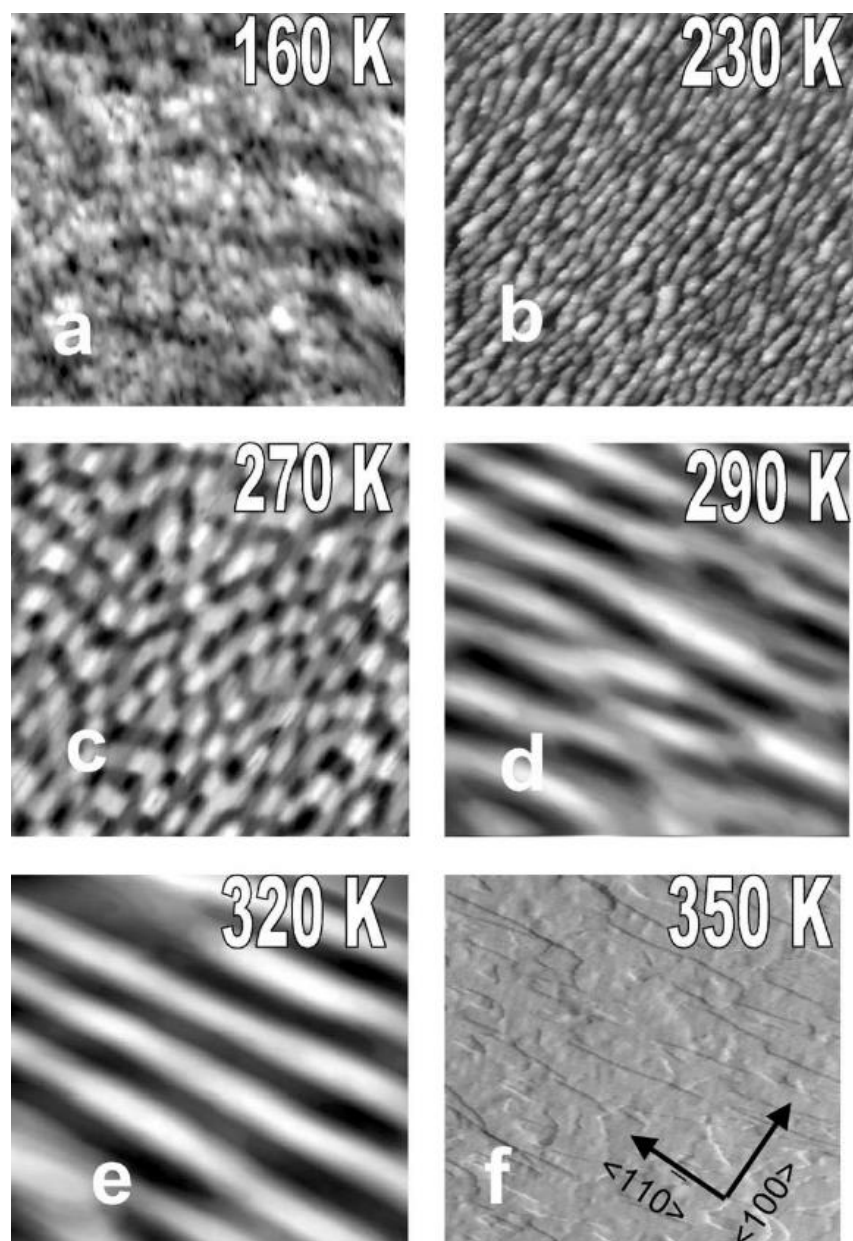


Рис. 4.3. СPM изображения топографии после распыления ($\theta = 0^\circ$) поверхности Ag (110) ионами 1 кэВ Ar^+ при потоке $\Phi = 4 \text{ mA} / \text{cm}^2$ в течение $t = 15$ мин. Топографии имеют размер $175 \times 175 \text{ nm}^2$ (a), $350 \times 350 \text{ nm}^2$ (b – f). Температуры подложки соответственно: (a) 160 K, (b) 230 K, (c) 270 K, (d) 290 K, (e) 320 K, (f) 350 K [102].

4.4.1. Диффузионный и эрозионный режимы.

Видно, что эрозия поверхности при ионном распылении позволяет создавать поверхностные наноструктуры разного размера и ориентации, просто изменяя условия распыления и температуру поверхности подложки. Типичный

пример представлен на рис. 4.4, где сравниваются поверхности Ag (100) и Ag (110) после бомбардировки Ar^+ [104].

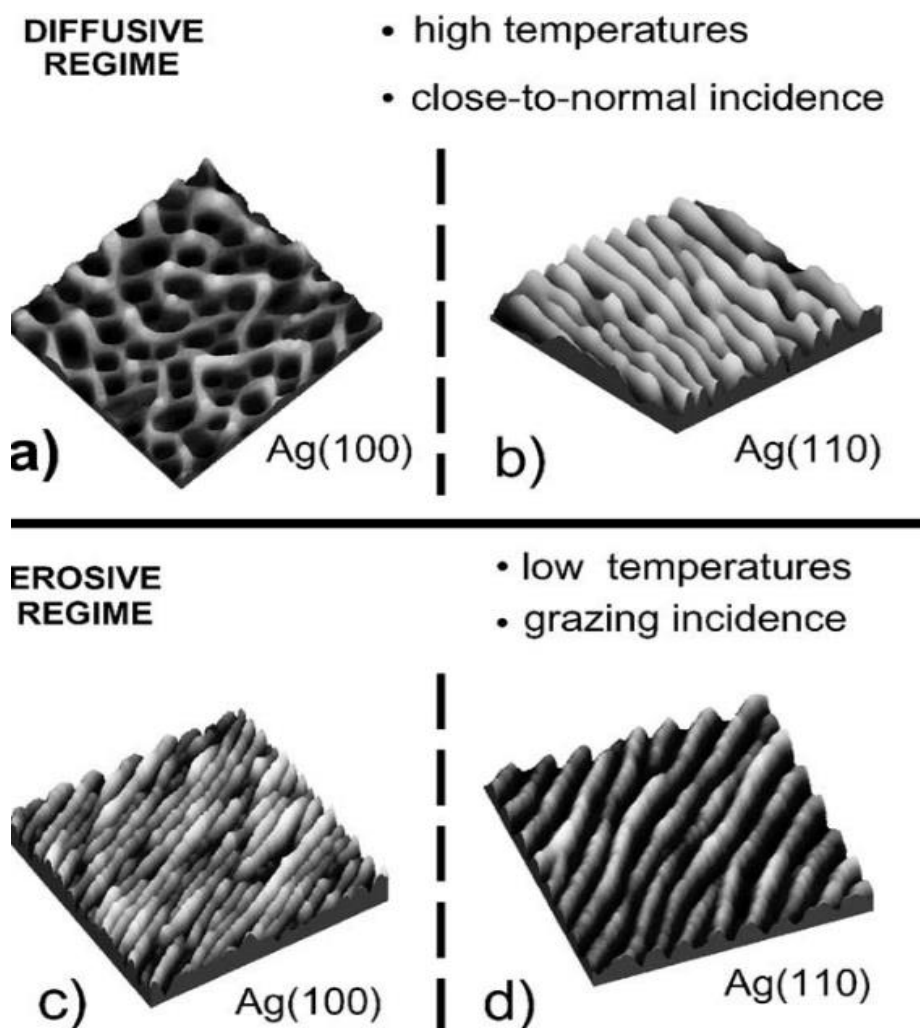


Рис. 4.4. Трехмерное изображение морфологии поверхности после 20-минутной бомбардировки Ne^+ Ag (100) (a) и (c) и Ag (110) (b) и (d) при потоке ионов $\Phi = 5 \text{ mA} / \text{cm}^2$. Изображения (a) и (b) получены после распыления при нормальном падении при $T = 400$ и 320 K , соответственно (диффузионный режим) и четко показывают формирование наноструктур, отражающих симметрию поверхности (шахматная доска ямок в случае квадратной симметрии). Ag (100) и волновая структура в случае прямоугольной симметрии Ag (110)). Изображения (c) и (d) получены после распыления при наклонном падении $\theta = 70^\circ$ при $T = 200 \text{ K}$ и $T = 180 \text{ K}$ соответственно

(эрозионный режим). В этом случае, независимо от симметрии и ориентации подложки, поверхность характеризуется наличием рипплов, ориентированных вдоль направления ионного пучка. Топографии имеют размер (a) $570 \times 570 \text{ нм}^2$, (b) $400 \times 400 \text{ нм}^2$, (c) и (d) $200 \times 200 \text{ нм}^2$ [104].

В случае Ag (110) рипплы выстраиваются вдоль кристаллографической симметрии направления, но в случае Ag (100) появляется красивый и регулярный узор в виде шахматной доски. Если распыление происходит при скользящем падении, и (100), и (110) имеют четко выраженную морфологию ряби, которая зависит от ориентации луча, а не от кристаллографических направлений.

Конкуренция между эрозией и диффузией (т.е. между условиями распыления ионов и температурой поверхности) вызывает такую реорганизацию поверхности. Эти эксперименты указывают на наличие двух режимов [105], один так называемый «диффузионный», в котором регулярный массив создаваемых наноструктур отражает наличие диффузионного смещения вдоль доминирующих (и обычно анизотропных) направлений диффузии, а второй называется «эрозионный», в котором полученные наноструктуры имеют форму ряби, ориентированы вдоль направления ионного пучка и не зависят от ориентации кристаллов, как показано на рис. 4.4.

В «эрозионном» режиме форма и направление рипплов остается постоянной независимо от образца и ориентации кристалла. Независимо от типа кристалла и длительности облучения, волнообразный рельеф растет параллельно направлению ионного пучка и при аналогичных условиях распыления показывает сопоставимую длину волны.

Ионное распыление — это кинетический процесс, в котором скорость эрозии, то есть падающий поток ионов, определяет временной масштаб, в то время как барьеры энергии активации устанавливают иерархию между различными процессами диффузии, которые перераспределяют дефекты, вызванные каждым ударом ионов. В этой структуре и температура подложки,

и поток ионов могут использоваться для выбора и усиления только определенных процессов диффузии и, следовательно, для настройки окончательной морфологии поверхности. В частности, на анизотропной поверхности, такой как Ag (110), они решают, в каком из двух кристаллографических направлений будет подавляться межслойная подвижность, что приводит к росту двух различных и перпендикулярных волновых структур, тогда как на изотропной поверхности, такая как Ag (001), температура и поток ионов только определяют, активность диффузионной нестабильности. Сравнение этих двух систем вместе с обсуждением теоретической модели приводится в работе [106].

Своеобразная роль, которую играет барьер Эрлиха – Швобеля, проиллюстрирована на изображениях рис. 4.3. При $T = 230$ К диффузия начинается вдоль $\langle 1-10 \rangle$, но температура слишком мала для преодоления барьера Эрлиха-Швобеля в этом направлении, и таким образом образуется рябь по длине $\langle 100 \rangle$. При повышении температуры атомы сначала начинают диффундировать также по $\langle 100 \rangle$, а затем начинают спускаться по краю островков по $\langle 1-10 \rangle$, образуя четкую волнистую структуру вдоль $\langle 1-10 \rangle$ ($T = 320$ К). При более высоких температурах атомы спускаются по краям островков в обоих направлениях $\langle 100 \rangle$ и $\langle 1-10 \rangle$, образуя плоскую поверхность. Эффект известен как волновое вращение [107]. Поверхностная нестабильность, вызванная наличием ЭШ-барьера, ответственна за структуры, наблюдаемые под углами, близкими к нормальному («диффузионный» режим), в то время как особенности, наблюдаемые в «эрозийном» режиме, не зависят от кристаллического типа, симметрии и ориентации.

Важно отметить, что все вышеописанное рассматривалось в рамках линейной теории Зигмунда для распыления атомарными ионными пучками. Однако, в случае кластерных ионов, в виду нелинейности каскадов столкновений неизвестно, насколько хорошо данная теория применима к описанию формирования рельефа поверхности. Чтобы прояснить данный

вопрос, был поставлен аналогичный эксперимент по облучению поликристаллической меди. Результаты эксперимента будут описаны ниже.

4.4.2. Влияние температуры мишени на формирование рельефа при облучении кластерными ионами.

Продолжим анализ результатов, полученных в первой части эксперимента, методика которого описана в разделе 4.2.1. данной главы. Определенная по профилю изображения АСМ (рис. 4.5.) характерная высота волнообразного рельефа от впадины до выступа равняется 15–20 нм, длина волны соответствует приведенному ранее значению 145 нм. Отметим, что длина волны наблюдаемого нами рельефа точно ложится на закономерность, полученную в [108] для золота, облучаемого кластерами со средним размером 3000 атомов аргона и энергией 30 кэВ, то есть со средней энергией в расчете на один атом кластера, близкой к нашей, среднеквадратичная шероховатость также близка к значению, указанному в этой работе.

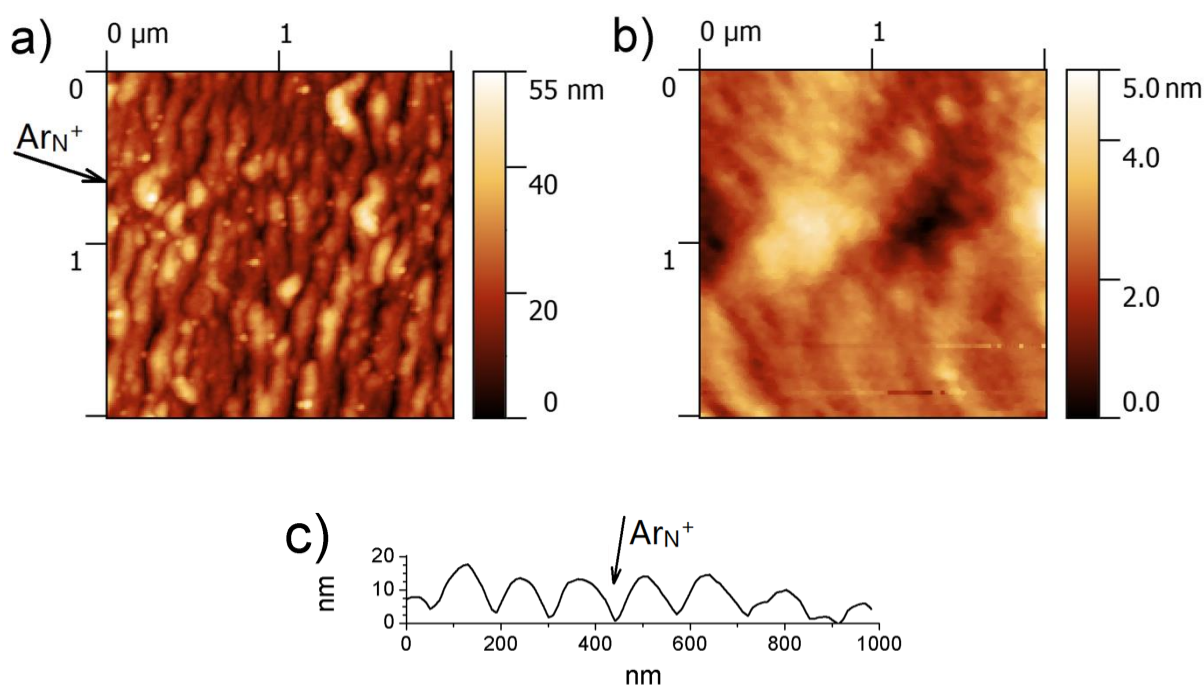


Рис. 4.5. Изображения АСМ поверхности меди, облученной с дозой $4.2 \cdot 10^{16}$ ион/см²: а) – при комнатной температуре, б) – при температуре 773 К.

с) – профиль волнообразного рельефа, образованного при комнатной температуре. Стрелками показано направление падения пучка кластерных ионов. [95]

Для более наглядного качественного сравнения поверхности образцов после облучения были исследованы методами электронной сканирующей микроскопии (СЭМ), результаты приведены на рис. 4.6. Как видно из рисунка 4.5, что при облучении мишени с температурой 773 К рельеф не развивается даже при высоком флуенсе. Что говорит о преобладании диффузного режима распыления.

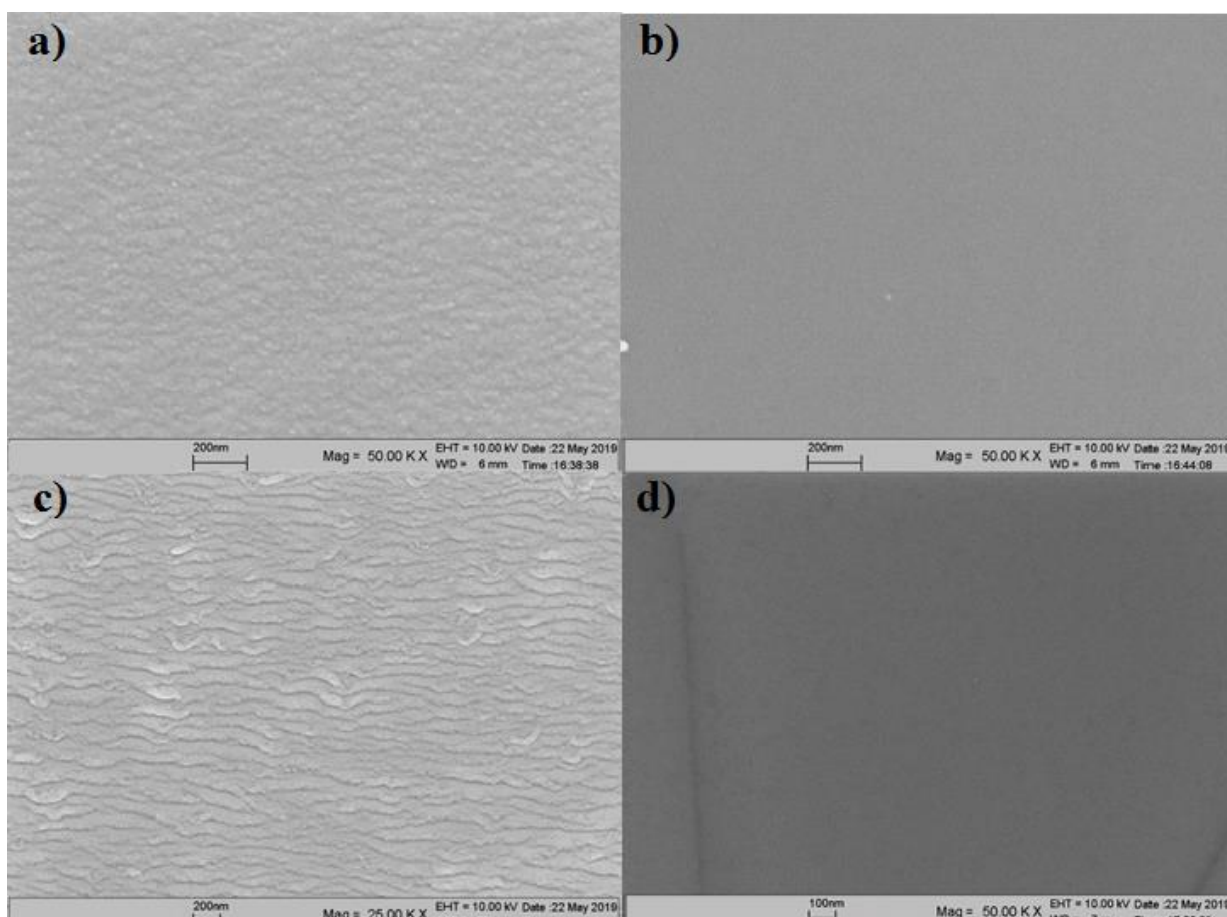


Рис. 4.6. СЭМ изображения поверхности поликристаллического Cu после облучения кластерными ионами Ar^{+}_{800} с энергией 10 кэВ при различных температурах мишени и значениях флуенса. а) $T = 300$ К, $1,5 \cdot 10^{16}$ ион/см². б) $T = 773$ К, $1,5 \cdot 10^{16}$ ион/см². в) $T = 300$ К, $4,2 \cdot 10^{16}$ ион/см² д) $T = 773$ К, $4,2 \cdot 10^{16}$ ион/см².

Оценка эффективной толщины удаленного кластерами слоя вещества [108] с учетом зависимости коэффициента распыления от угла падения [70] дает значения 30–50 нм. Это значение незначительно превосходит глубину волнообразного рельефа, таким образом, только зависимость коэффициента распыления от локального угла падения и кривизны поверхности не может привести к формированию такого рельефа. Его формирование обеспечивается также за счет перераспределения вещества вдоль поверхности при диффузии и пересадении распыленных атомов [109].

В то же время, поверхностная диффузия обеспечивает механизм сглаживания рельефа. Сделаем оценку изменения коэффициента поверхностной диффузии D_s при нагреве мишени. Считая, что D_s равен произведению концентрации адатомов n_a на коэффициент их диффузии D_a [110],

$$D_s = n_a D_a = n_a D_0 \exp\left(-\frac{E_m^a}{kT}\right) \quad (3)$$

где E_m^a - энергия миграции адатома. В условиях ионного облучения в последней формуле предэкспоненциальный множитель определяется в основном темпом генерации дефектов на поверхности и остается неизменным в условиях эксперимента. Подстановка значений энергии миграции [110] показывает, что изменение температуры от комнатной до 773 К приводит к увеличению коэффициента поверхностной диффузии на 2 порядка, что и обеспечивает сглаживание поверхности мишени при нагреве. Таким образом, показано, экспериментально показано, что преобладание диффузионного режима приводит к исчезновению выраженного волнообразного рельефа поверхности, что согласуется с описанием работы механизмов диффузного режима распыления.

Теперь рассмотрим результаты, полученные во второй части эксперимента, методика которого описана в разделе 4.2.2. текущей главы. На рис. 4.7. (а) показано СЭМ-изображение образца, облученного температуре

300 К. Проекция направления пучка кластерных ионов на поверхность, представленную на всех изображениях имеет вертикальную ориентацию снизу-вверх. Видны хорошо развитые рипплы, ориентированные перпендикулярно направлению ионного пучка. То есть, видна волнообразная структура, волновой вектор которой со направлен с проекцией направления кластерного пучка на плоскость поверхности. Стоит обратите внимание на наличие «капелек» меди на гребнях волн. Предположительно образование подобных капель, происходит в результате захвата атомов меди, распыленных вдоль поверхности рипплов.

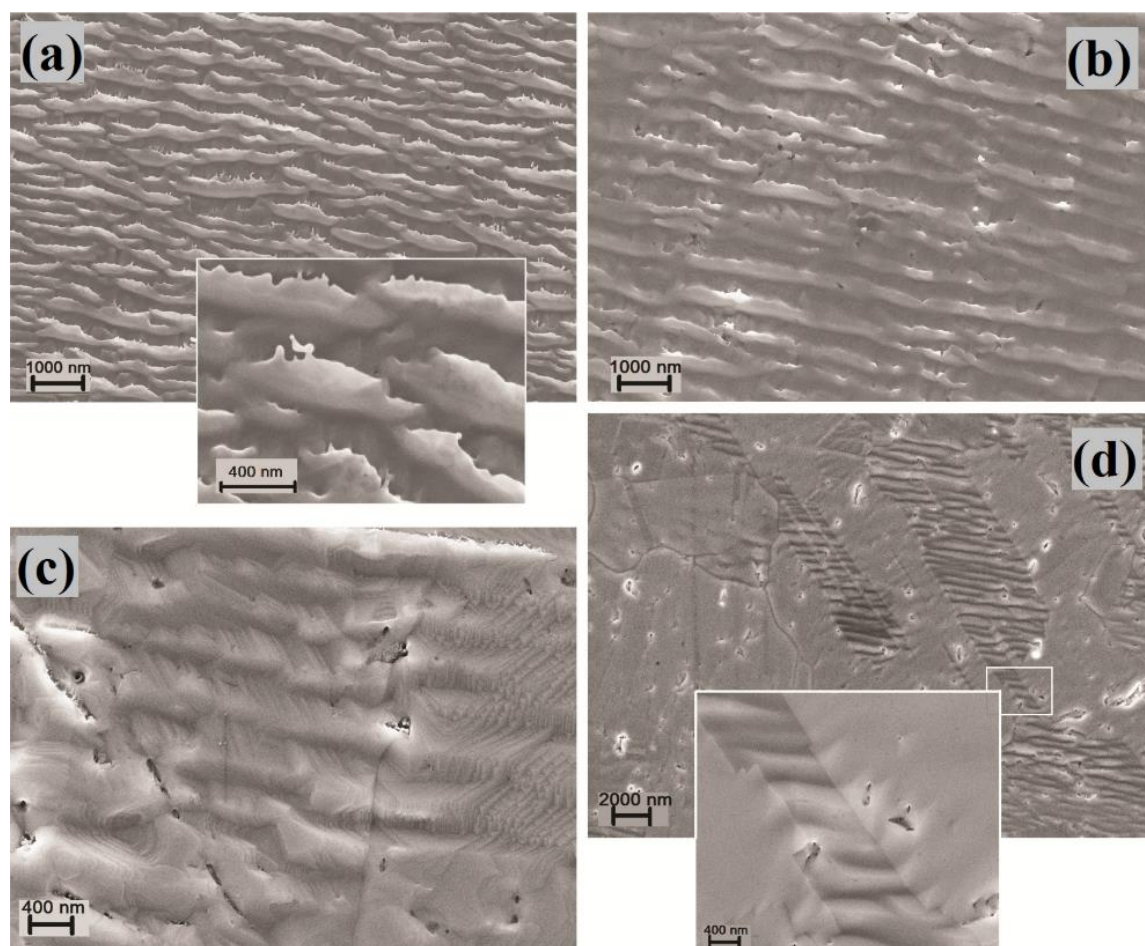


Рис. 4.7. СЭМ изображения поверхности меди, облученной при а) 300 К; б) 373 К; в) 573 К, видны грани различной ориентации; д) 673 К.[111]

Для области, облученной при 373 К, также отчетливо видны хорошо упорядоченные рипплы (рис. 4.7. (b)). Если при 300 К у каждой волны есть начало и конец, то при 373 К они выглядят более непрерывными и однородными. Поликристаллическая медь состоит из зерен с различной ориентацией кристаллических. При большом увеличении отчетливо видны области имеющие различное направление рипплов. Это связано с тем, что рипплы ориентированы вдоль определенного кристаллического направления, которые отличаются для разных зерен. Такая картина показана на рис. 4.7. (c) для области, облученной при 573 К, для которой такая структура рипплов была видна наиболее отчетливо.

В областях, облученных при 473 К и 573 К, рябь была хорошо видно наличие рипплов, однако они не распространялись на всю поверхность. Поверхность некоторых кристаллитов стала еще более гладкой, чем до облучения. В области, облученной при 673 К, гладкие кристаллиты более распространены, чем те, на поверхности которых развился волнообразный рельеф. (рис. 4.7. d). На волнистой поверхности кристаллита ориентация рипплов оставалась перпендикулярной кластерному пучку. На вставке рис. 4.7. (d) рипплы распространяются до соседнего кристаллита, но меняют свою ориентацию и быстро исчезают. В отличие от рис. 4.7. (a), образовавшиеся при высокой температуре рипплы не содержат вышеописанных «капель» на своих гребнях и напоминают террасированную поверхность. Террасы очень ровные по длине волокон, даже если зерно имеет небольшой размер, сопоставимый с длиной волны.

В центрах всех облученных областей длина волны рипплов составляла 450–550 нм и не обнаруживала четкой температурной зависимости. Стоит отметить, что в [94] сообщается, что длина волны изменилась с 200 до 140 нм при повышении температуры с 300 К до 400 К. Учитывая дозовую зависимость, известно, что длина волны увеличивается с дозой [108]; действительно, на поликристаллических медных образцах рипплы были

заметно короче на периферии облучаемых областей, в виду неоднородности пучка, т.к. плотность тока убывает с расстоянием от центра пучка.

Отсутствие рипплов (по крайней мере, на некоторых кристаллитах) можно объяснить термической активацией изотропной поверхностной диффузии, когда при высоких температурах преобладает направленное движение атомов, вызванное столкновением кластеров. Механизмы релаксации позволяют преодолевать шероховатость (барьеры ЭШ), а облучение пучком кластерных ионов приводит к сглаживанию поверхности.

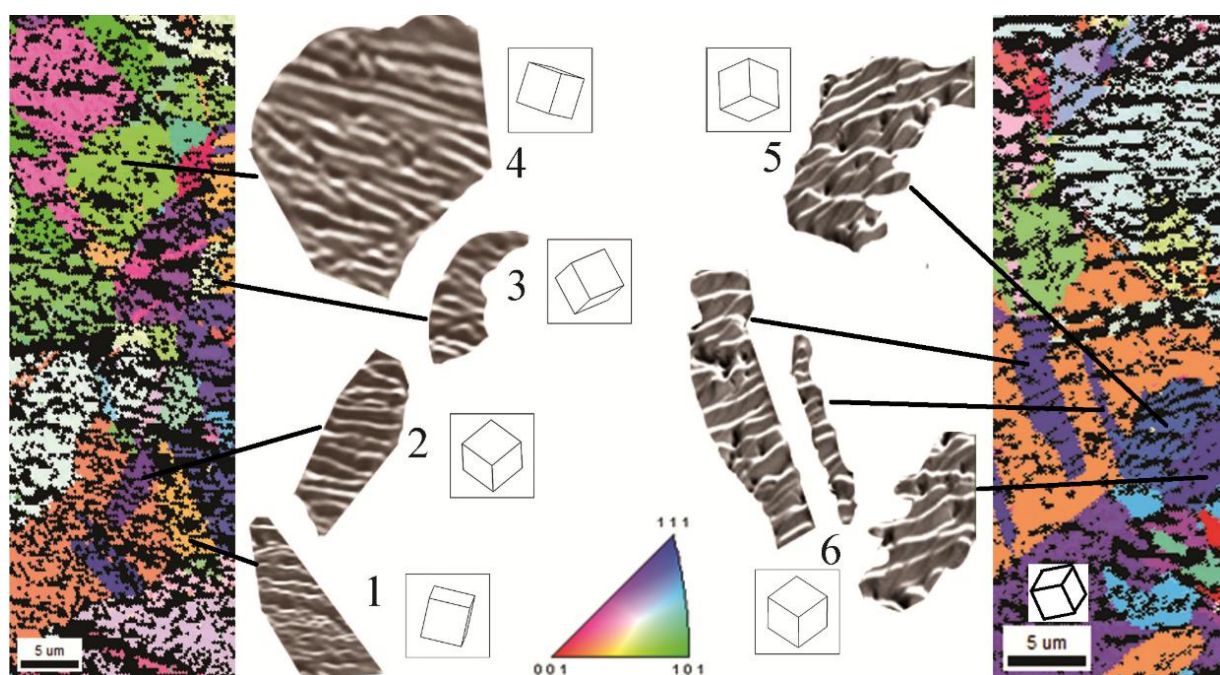


Рис. 4.8. Карта ориентации кристаллов для областей, облученных при 573 К (слева) и 673 К (справа). СЭМ-изображения показаны для зерен с волнистой поверхностью. [111]

На поверхности некоторых зерен даже при самой высокой температуре появлялись рипплы. Чтобы понять влияние кристаллической ориентации на их формирование, мы провели исследование облученной поверхности образца с помощью дифракции обратно отраженных электронов. Результаты для областей 573 К и 673 К показаны на рис. 4.8. Для области 473 К мы не смогли однозначно согласовать кристаллографическую ориентацию зерен с их

рельефными особенностями, а при более низкой температуре рипплы были однородными по всей поверхности.

На рис. 4.7 видно, что при 673 К рябь появлялась только на зернах с ориентацией, близкой к (111) и, если проекция ионного пучка на поверхность была близка к проекции на нее края элементарной ячейки. Таким образом, рипплы образуются вдоль атомных ступенек на поверхности (напоминающая нестабильность ЭШ), и они все еще перпендикулярны ионному пучку. Поверхность (111) ГЦК-решетки имеет шестикратную осевую симметрию, и действительно, изгибы рипплов, ясно видимые на зерне 5 и в правой части зерна 6, имеют угол немного больше 120° . Таким образом, рипплы при высокой температуре возникает в результате синергетического эффекта нестабильности, стимулированной наклонным пучком кластерных ионов, и нестабильности типа ЭШ.

Изображение, полученное с помощью дифракции обратно отраженных электронов (рис. 4.8.) демонстрирует, что границы зерен в исследуемой медной мишени претерпели фазовые переходы фасетирования и потери огранки. Это явление для границ зерен меди хорошо известно [112]. Кроме того, температурная зависимость структуры и свойств (фасетирование-огранка) поверхностей и границ зерен может влиять на эффект образования рипплов, уменьшающийся с температурой [113].

В области, облученной при 573 К, большее количество зерен имеет волнистую поверхность. Некоторые из них (111), так как зерно 2 имеет прямые хорошо развитые волны, перпендикулярные проекции элементарной ячейки на поверхность образца. На зерне 3, которое имеет ориентацию, близкую к (110), рипплы ориентированы в направлении $\langle 1-10 \rangle$. Они повернуты только примерно на 10° относительно проекции пучка на поверхность. Для этой поверхности направление $\langle 010 \rangle$, перпендикулярное предыдущему, имеет самые высокие барьеры для диффузии и вызывает образование ряби. Аналогичное поведение было обнаружено в [103] для атомарных ионов при

более низких температурах. Зерна 1 и 3 не близки к какой-либо очевидной низкоиндексной ориентации. Тем не менее, их поверхность имеет рябь с множеством изломов. Изгибы показывают, что рипплы не направлены строго по атомной ступеньке поверхности с низким индексом.

Подводя итог, можно отметить, что облучение поликристаллической медной поверхности пучком кластерных ионов под углом от нормали к поверхности мишени приводит к образованию волнообразной структуры, ориентированной перпендикулярно проекции направления пучка. Длина волны не зависит от температуры образца и убывает с уменьшением дозы, о чем можно косвенно судить по различию параметров рипплов в центре облучаемой области и на ее периферии. При повышенной температуре рипплы становились более равномерными и непрерывными. При дальнейшем повышении температуры рельеф поверхности сглаживался, а волнообразная структура не развивалась. Этот факт можно объяснить сглаживающим действием температурно-стимулированной поверхностной диффузии и использовать для усиления эффекта сглаживания поверхности. Тем не менее, на некоторых зернах рябь все же появилась. EBSD-анализ показал, что кристаллическая ориентация зерна определяет, будет ли рельеф развитым или сглаженным. Рипплы, образованные при высокой температуре мишени также были перпендикулярны проекции направления ионного пучка на плоскость, но в то же время располагались вдоль ступенек на поверхности. Таким образом, они возникли как результат одновременное действия двух режимов распыления: механизмов неустойчивости, вызванной взаимодействием ускоренных кластерных ионов, падающих под углом к поверхности (эрозионный режим распыления), и поверхностной миграцией распыленных атомов, определяемой кристаллической структурой материала мишени (диффузионный режим распыления). Важно отметить, что в связи с тем, что для различных кристаллических плоскостей условия образования рипплов в диффузионном режиме распыления различаются, (т.к. отличаются величины ЭШ барьера) как это было показано в 4.4.1. В виду этой особенности, при

определенных условиях самодиффузии на поверхности поликристаллической мишени рипплы могут образовываться только на отдельных зернах, имеющих определенную ориентацию кристаллической плоскости, обращенной к поверхности (рис. 4.7. (d)).

Также стоит отметить, что результаты первой части эксперимента показали, что при различных флуенсах при комнатной температуре на поверхности поликристаллической меди развивается волнообразный рельеф. Однородность этого рельефа, говорит о том, что при преобладающем эрозионном режиме распыления кристаллическая ориентация не влияет на форму и направление волнообразного рельефа.

Таким образом, можно сделать вывод, что при преобладающем диффузионном режиме распыления кластерными ионами ориентация кристаллических плоскостей на поверхности мишени влияет на эволюцию рельефа поверхности, так же, как и в случае распыления одноатомными ионными пучками. Это означает, что кристалличность поверхности может влиять на эволюцию рельефа поверхности при высоких температурах.

Итак, показано, что формирование рельефа поверхности металла при кластерном облучении происходит согласно вышеописанным режимам диффузионного и эрозионного распыления, несмотря на нелинейность каскадов столкновений.

4.4. Выводы по главе 4.

Таким образом, было проведено исследование нанорельефа, формирующегося при наклонном облучении мишени кластерными ионами в зависимости от дозы облучения и температуры мишени.

- Экспериментально показано, что при комнатной температуре на поверхности меди развивается рельеф, с увеличением дозы переходящий в упорядоченный волнообразный.

- При комнатной температуре, т.е. преобладающем эрозионном режиме распыления кристаллическая структура мишени не влияет на форму и направление развивающегося под действием кластерных ионов волнообразного рельефа.
- Экспериментально показано, что при повышенной температуре мишени 573 К и 673 К конкурирующие эрозионный и диффузионный режимы распыления кластерными ионами приводят к появлению волнообразного рельефа на отдельных кристаллитах, что говорит о влиянии кристаллической структуры на образование рельефа при данных условиях.
- Обнаружено, что с увеличением температуры мишени до 773 К развития рельефа не происходит, более того, происходит сглаживание исходной шероховатости.
- Даны теоретические обоснования предполагаемых механизмов, участвующих в формировании рельефа поверхности при ионном кластерном облучении.
- Усиление эффекта сглаживания поверхности при повышенной температуре можно использовать для более эффективной планаризации материалов кластерными ионами и для получения более качественных пленок при ассистированном осаждении и выращивании кристаллов.

Заключение.

1. Впервые получены данные об изменении элементного состава многокомпонентных мишеней, в частности сплавов NiPd с различным соотношением компонентов под действием облучения кластерными ионами Ar_{2500}^+ с энергией 20 кэВ. Впервые установлено наличие аномально эффекта селективного распыления многокомпонентных материалов под действием облучения пучком кластерных ионов. Полученные спектры существенно

отличаются от имеющихся данных для пучков атомарных ионов. Различие концентраций компонентов поверхности сплавов NiPd от изначальной концентрации после облучения кластерными ионами на порядок выше, чем после облучения атомарными ионами. Так же критическая доза облучения, соответствующая стационарному режиму при кластерном ионном облучении на порядок выше, чем при атомарном.

2. Дано описание возможных механизмов, приводящих к существенному отличию элементного состава поверхности от изначального состава после облучения кластерными ионами, в частности два конкурирующих процесса: ионно-индуцированная сегрегация и преимущественное распыление одного из компонентов сплава. Показано, что поверхность обедняется преимущественно распыляемым элементом, обладающим наименьшей энергией связи как в случае сплавов NiPd, так и в случае сплава NiMoRe.
3. Впервые получены экспериментальные результаты о влиянии температуры подложки на итоговый нанорельеф поверхности, образующийся при наклонном падении ускоренных кластерных ионов Ag на мишень. Описаны два конкурирующих режима распыления, обуславливающих форму итогового рельефа поверхности под действием ионного кластерного облучения: эрозионный и диффузионный. Вклад первого процесса уменьшается с ростом температуры подложки, в то время как вклад второго процесса растет.
4. Показано различие эффективности использования пучков кластерных ионов Ag и Xe для сглаживания шероховатости поверхности твердых материалов. На примере сглаживания рельефа поверхности карбида кремния впервые проведено сравнение влияния облучения кластерными ионами Ag и Xe, показывающее большую эффективность последних.

Благодарность

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю В.С. Чернышу за поддержку и внимание к работе на все ее

этапах, а также своему коллеге А.Е. Иешкину. Автор также крайне благодарен сотрудникам физического факультета А.А. Татаринцеву и А.С. Трифанову, сотрудникам института МИСиС Е.А. Скрылевой и Б. Р. Сенатулину. И отдельная благодарность кафедре физической электроники, на которой выполнялась данная работа, а также лаборатории ионно-пучковых технологий, за поддержку и помощь на всех стадиях выполнения работы.

Список литературы

- [1] I. Yamada, “Historical milestones and future prospects of cluster ion beam technology”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 310, pp. 77–88, 2014.
- [2] D. R. Swenson, “Measurement of averages of charge, energy and mass of large, multiply charged cluster ions colliding with atoms”, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 222, no. 1–2, pp. 61–67, 2004.
- [3] А. Ю. Карпенко and В. А. Батулин, “Источники кластерного пучка. Часть 1. Методы получения кластерных пучков”, *Журнал нано- та электронной фізики*, vol. 4, no. 3, pp. 1–13, 2012.
- [4] J. Goldby, “Dynamics of Molecules and Clusters at Surfaces”, *Thesis*, no. April, p. 121, 1996.
- [5] G. Tejada, B. Maté, J. M. Fernández-Sánchez, S. Montero, “Temperature and density mapping of supersonic jet expansions using linear raman spectroscopy”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 76, no. 1, pp. 34–37, 1996.
- [6] S. Crist, P. M. Sherman, D. R. Glass, “Study of the highly underexpanded sonic jet”, *AIAA J.*, vol. 4, no. 1, pp. 68–71, 1966.
- [7] A. E. Ieshkin, A. V. Danilov, V. S. Chernysh, I. E. Ivanov, I. A. Znamenskaya, “Visualization of supersonic flows with bow shock using transversal discharges”, *J. Vis.*, vol. 22, no. 4, pp. 741–750, 2019.
- [8] N. Toyoda and I. Yamada, “Evaluation of charge state of gas cluster ions by means of individual crater observations”, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 307, pp. 269–272, 2013.
- [9] R. J. Paruch, B. J. Garrison, M. Mlynek, Z. Postawa, “On Universality in sputtering yields due to cluster bombardment”, *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, no. 18, pp. 3227–3230, 2014.
- [10] N. G. Korobeishchikov, I. V. Nikolaev, M. A. Roenko, “Effect of argon cluster ion beam on fused silica surface morphology”, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 438, no. September

- 2018, pp. 1–5, 2019.
- [11] D. S. Kireev, A. V. Danilov, A. E. Ieshkin, V. S. Chernysh, “Cluster Ion Accelerator and Its Application for High-Precision Surface Polishing”, *Vestn. Ryazan State Radio Eng. Univ.*, vol. 66–2, pp. 40–48, 2018.
- [12] J. Matsuo, N. Toyoda, M. Akizuki, I. Yamada, “Sputtering of elemental metals by Ar cluster ions”, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 121, no. 1–4, pp. 459–463, 1997.
- [13] Р. Бериш, *Распыление твердых тел ионной бомбардировкой*. Москва: Мир, 1984.
- [14] N. Toyoda, J. Matsuo, I. Yamada, “The sputtering effects of cluster ion beams”, *AIP Conf. Proc.*, vol. 483, pp. 483–486, 1997.
- [15] N. Toyoda, H. Kitani, N. Hagiwara, T. Aoki, J. Matsuo, I. Yamada, “Angular distributions of the particles sputtered with Ar cluster ions”, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 54, no. 1–3, pp. 262–265, 1998.
- [16] I. Yamada, J. Matsuo, N. Toyoda, A. Kirkpatrick, “Materials processing by gas cluster ion beams”, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 34, no. 6, pp. 231–295, 2001.
- [17] Z. Insepov, A. Hassanein, J. Norem, D. R. Swenson, “Advanced surface polishing using gas cluster ion beams”, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 261, no. 1-2 SPEC. ISS., pp. 664–668, 2007.
- [18] T. Seki, “Nano-processing with gas cluster ion beams”, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 203, no. 17–18, pp. 2446–2451, 2009.
- [19] A. Kirkpatrick, “Gas cluster ion beam applications and equipment”, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 206, pp. 830–837, 2003.
- [20] I. Yamada, J. Matsuo, Z. Insepov, T. Aoki, T. Seki, N. Toyoda, “Nano-processing with gas cluster ion beams”, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 164, pp. 944–959, 2000.
- [21] R. M. Bradley, J. M. E. Harper, “Theory of ripple topography induced by ion

- bombardment”, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 6, no. 4, pp. 2390–2395, 1988.
- [22] M. A. Makeev, R. Cuerno, A. L. Barabási, “Morphology of ion-sputtered surfaces”, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 197, no. 3–4, pp. 185–227, 2002.
- [23] W. L. Chan, E. Chason, “Making waves: Kinetic processes controlling surface evolution during low energy ion sputtering”, *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 12, 2007.
- [24] X. Xie, W. Liao, Y. Dai, “Nanopatterning of optical surfaces during low-energy ion beam sputtering”, *Opt. Eng.*, vol. 53, no. 6, p. 065108, 2014.
- [25] U. Valbusa, C. Boragno, F. Buatier de Mongeot, “Nanostructuring by ion beam”, *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 23, no. 1–2, pp. 201–209, 2003.
- [26] Y. Ishii, W. L. Chan, E. Chason, “Kinetic Monte Carlo simulation of ripple formation by sputtering: Effects of multiple defects and Ehrlich-Schwoebel barriers”, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 272, pp. 188–192, 2012.
- [27] B. W. Dodson, “Atomistic simulation of silicon beam deposition,” *Phys. Rev. B*, vol. 36, no. 2, pp. 1068–1074, 1987.
- [28] K. Zhang, Z. Hu, F. Li, B. Wei, “Viscous surface flow induced on Ti-based bulk metallic glass by heavy ion irradiation”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 390, pp. 941–945, 2016.
- [29] A. E. Ieshkin, Y. A. Ermakov, V. S. Chernysh, “Angular distributions of particles sputtered from multicomponent targets with gas cluster ions”, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 354, pp. 226–229, 2015.
- [30] W. Liao, Y. Dai, X. Xie, L. Zhou, “Microscopic morphology evolution during ion beam smoothing of Zerodur[®] surfaces”, *Opt. Express*, vol. 22, no. 1, p. 377, 2014.
- [31] W. Liao, Y. Dai, X. Xie, L. Zhou, “Morphology evolution of fused silica surface during ion beam figuring of high-slope optical components”, *Appl.*

- Opt.*, vol. 52, no. 16, pp. 3719–3725, 2013.
- [32] L. Zhou, S. Li, W. Liao, H. Hu, Y. Dai, X. Xie, “Ion Beam Technology: Figuring, Smoothing and Adding for High-precision Optics”, *Class. Opt.*, vol. OM4B, pp. 4–6, 2014.
- [33] N. Toyoda, I. Yamada, “Cluster size dependence of surface morphology after gas cluster ion bombardments”, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 266, no. 10, pp. 2529–2532, 2008.
- [34] K. Sumie, N. Toyoda, I. Yamada, “Surface morphology and sputtering yield of SiO₂ with oblique-incidence gas cluster ion beam”, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 307, pp. 290–293, 2013.
- [35] D. MacIązek, M. Kański, Z. Postawa, “Intuitive Model of Surface Modification Induced by Cluster Ion Beams”, *Anal. Chem.*, vol. 92, no. 10, pp. 7349–7353, 2020.
- [36] I. Saleem, B. P. Tilakaratne, Y. Li, J. Bao, D. N. Wijesundera, W. K. Chu, “Cluster ion beam assisted fabrication of metallic nanostructures for plasmonic applications”, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 380, pp. 20–25, 2016.
- [37] O. Lozano, Q. Y. Chen, B. P. Tilakaratne *et al.*, “Evolution of nanoripples on silicon by gas cluster-ion irradiation”, *AIP Adv.*, vol. 3, no. 6, pp. 0–10, 2013.
- [38] E. Gillam, “The penetration of positive ions of low energy into alloys and composition changes produced in them by sputtering”, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 11, no. 1–2, pp. 55–67, 1959.
- [39] M. Szymonski, R. S. Bhattacharya, H. Overeijnder, A. E. De Vries, “Sputtering of an AgAu alloy by bombardment with 6 keV Xe⁺ ions”, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 11, no. 5, pp. 751–759, 1978.
- [40] H. H. Andersen, J. Chevallier, V. Chernysh, “The angular distribution of material sputtered from AgAu and CuPt by 20-80 keV argon”, *Nucl. Instruments Methods*, vol. 191, no. 1–3, pp. 241–244, 1981.
- [41] L. E. Rehn, S. Danyluk, H. Wiedersich, “Sputter-Induced Subsurface

- Segregation in a Cu-Ni Alloy”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 43, no. 19, pp. 1437–1440, 1979.
- [42] G. K. Leaf, N. Q. Lam, H. Wiedersich, “SPUTTER-INDUCED SURFACE COMPOSITION CHANGES IN ALLOYS”, *J. Nucl. Mater.*, vol. 88, pp. 289–298, 1980.
- [43] N. Q. Lam, H. Wiedersich, “Modifications of subsurface alloy composition during high- temperature sputtering”, *J. Nucl. Mater.*, pp. 433–437, 1981.
- [44] H. H. Andersen, V. S. Chernysh, B. Stenum, T. Sorensen, H. J. Whittlow, “Measurements of angular distributions of sputtered material as a new tool for surface-segregation studies: segregation in CuPt alloys”, *Surf. Sci.*, vol. 123, pp. 39–46, 1982.
- [45] P. Sigmund, A. Oliva, G. Falcone, “Sputtering of multicomponent materials: Elements of a theory”, *Nucl. Instruments Methods*, vol. 194, no. 1–3, pp. 541–548, 1982.
- [46] Z. L. Liau, J. W. Mayer, W. L. Brown, J. M. Poate, “Sputtering of PtSi”, *J. Appl. Phys.*, vol. 49, no. 10, pp. 5295–5305, 1978.
- [47] V. S. Chernysh, H. H. Brongersma, P. Br uner, T. Grehl, “Surface composition of ion bombarded nickel based alloys”, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 460, no. February, pp. 180–184, 2019.
- [48] S. J. Lee, C. M. Choi, B. K. Min, J. Y. Baek, J. Y. Eo, M. C. Choi, “Development of an Argon Gas Cluster Ion Beam for ToF-SIMS Analysis”, *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 40, no. 9, pp. 877–881, 2019.
- [49] M. Kusakari, H. Gnaser, M. Fujii, T. Seki, T. Aoki, J. Matsuo, “Molecular cluster emission in sputtering of amino acids by argon gas-cluster ions”, *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 383–384, no. 1, pp. 31–37, 2015.
- [50] S. Ninomiya, K. Ichiki, H. Yamada *et al.*, “Analysis of organic semiconductor multilayers with Ar cluster secondary ion mass spectrometry”, *Surf. Interface Anal.*, vol. 43, no. 1–2, pp. 95–98, 2011.
- [51] A. Theodosiou, B. F. Spencer, J. Counsell, A. N. Jones, “An XPS/UPS study

- of the surface/near-surface bonding in nuclear grade graphites: A comparison of monatomic and cluster depth-profiling techniques”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 508, no. August, p. 144764, 2020.
- [52] T. Conard, C. Fleischmann, R. Havelund, A. Franquet, C. Poleunis, A. Delcorte, W. Vandervorst, “Inorganic material profiling using Ar_n^+ cluster: Can we achieve high quality profiles?”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 444, pp. 633–641.
- [53] J. D. McGettrick, E. Speller, Z. Li, W. C. Tsoi, J. R. Durrant, T. Watson, “Use of gas cluster ion source depth profiling to study the oxidation of fullerene thin films by XPS”, *Org. Electron.*, vol. 49, pp. 85–93, 2017.
- [54] W. F. Stickle, C. N. Young, “Applying XPS to support industrial research and manufacturing”, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 231, no. 2010, pp. 50–56, 2019.
- [55] A. J. Barlow, J. F. Portoles, P. J. Cumpson, “Observed damage during Argon gas cluster depth profiles of compound semiconductors”, *J. Appl. Phys.*, vol. 116, no. 5, pp. 2–7, 2014.
- [56] G. Purvis, N. Graya, N. Sano *et al.*, “Decontamination of geological samples by gas cluster ion beam etching or ultra violet/ozone”, *Chem. Geol.*, vol. 466, no. December 2016, pp. 256–262, 2017.
- [57] J. Zemek, P. Jiricek, J. Houdkova, K. Jurek, O. Gedeon, “Lead-silicate glass surface sputtered by an argon cluster ion beam investigated by XPS”, *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 469, no. April, pp. 1–6, 2017.
- [58] O. Romanyuka, I. Gordeeva, A. Paszuk *et al.*, “GaP/Si(0 0 1) interface study by XPS in combination with Ar gas cluster ion beam sputtering”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 514, no. February, 2020.
- [59] R. Simpson, R. G. White, J. F. Watts, M. A. Baker, “XPS investigation of monatomic and cluster argon ion sputtering of tantalum pentoxide”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 405, pp. 79–87, 2017.
- [60] A. J. Barlow, N. Sano, B. J. Murdoch, J. F. Portoles, P. J. Pigram, P. J. Cumpson, “Observing the evolution of regular nanostructured indium phosphide after gas cluster ion beam etching”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 459, no.

- March, pp. 678–685, 2018.
- [61] R. Q. Odendaal, J. B. Malherbe, “Deconvolution models for determining the real surface composition of InP (1 0 0) after bombardment with 5 keV Ar ions at different angles”, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 460, no. May, pp. 147–154, 2019.
- [62] D. F. Yancey, C. Reinhardt, “Damage and repair of organic and inorganic surfaces by Ar⁺ ion and gas cluster ion beam sputtering”, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 231, pp. 104–108, 2019.
- [63] V. S. Chernysh, A. S. Patrakeev, “Angular distribution of atoms sputtered from alloys”, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 270, no. 1, pp. 50–54, 2012.
- [64] Y. Yamamura, H. Tawara, “Energy dependence of ion-induced sputtering yields from monatomic solids at normal incidence”, *At. Data Nucl. Data Tables*, vol. 62, no. 2, pp. 149–253, 1996.
- [65] “PHI 5000 VersaProbe II.” <https://www.ulvac-phi.com/en/products/xps/versaprobe-iii/>.
- [66] D. Briggs, “X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)”, *Handb. Adhes. Second Ed.*, pp. 621–622, 2005.
- [67] F. A. Stevie, C. L. Donley, “Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy”, *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 38, no. 6, p. 063204, 2020.
- [68] P. Sigmund, “Mechanisms and theory of physical sputtering by particle impact”, *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B*, vol. 27, no. 1, pp. 1–20, 1987.
- [69] H. J. Mathieu, D. Landolt, “Quantitative auger electron spectroscopy analysis of AgPd and NiPd alloys”, *Surf. Sci.*, vol. 53, no. 1, pp. 228–240, 1975.
- [70] N. Toyoda, T. Mashita, I. Yamada, “Nano structure formation by gas cluster ion beam irradiations at oblique incidence”, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 232, no. 1–4, pp. 212–216, 2005.
- [71] T. Seki, J. Matsuo, G. H. Takaoka, I. Yamada, “Generation of the large current cluster ion beam”, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam*

- Interact. with Mater. Atoms*, vol. 206, pp. 902–906, 2003.
- [72] Z. Insepov, I. Yamada, “Molecular dynamics simulation of cluster ion bombardment of solid surfaces”, *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B*, vol. 99, no. 1–4, pp. 248–252, 1995.
- [73] V. S. Chernysh, A. E. Ieshkin, Y. A. Ermakov, “The new mechanism of sputtering with cluster ion beams”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 326, pp. 285–288, 2015.
- [74] V. S. Chernysh, A. E. Ieshkin, D. S. Kireev, A. V. Nazarov, A. D. Zavilgelsky, “Interaction of gas cluster ions with solids: Experiment and computer simulations”, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 388, no. November 2019, p. 125608, 2020.
- [75] J. B. Casady, R. W. Johnson, “Status of silicon carbide (SiC) as a wide-bandgap semiconductor for high-temperature applications: A review”, *High-Temperature Electron.*, vol. 39, no. 96, pp. 511–524, 1998.
- [76] B. E. Kane, “A silicon-based nuclear spin quantum computer”, *Nature*, vol. 393, no. 6681, pp. 133–137, 1998.
- [77] J. J. Pla, K. Y. Tan, J. P. Dehollain *et al.*, “A single-atom electron spin qubit in silicon”, *Nature*, vol. 489, no. 7417, pp. 541–544, 2012.
- [78] M. Veldhorst, C. H. Yang, J. C. C. Hwang *et al.*, “A two-qubit logic gate in silicon”, *Nature*, vol. 526, no. 7573, pp. 410–414, 2015.
- [79] V. V. Shorokhov, D. E. Presnov, S. V. Amitonov, Y. A. Pashkin, V. A. Krupenin, “Single-electron tunneling through an individual arsenic dopant in silicon”, *Nanoscale*, vol. 9, no. 2, pp. 613–620, 2017.
- [80] D. Fathy, O. W. Holland, R. Liu, J. Wosik, W. K. Chu, “Cluster ion beam smoothing of SiC and YBCO surfaces”, *Mater. Lett.*, vol. 44, no. 3, pp. 248–252, 2000.
- [81] E. J. Teo, N. Toyoda, C. Yang, A. A. Bettioli, J. H. Teng, “Nanoscale smoothing of plasmonic films and structures using gas cluster ion beam irradiation”, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 117, no. 2, pp. 719–723, 2014.

- [82] N. Toyoda, N. Hagiwara, J. Matsuo, I. Yamada, “Surface treatment of diamond films with Ar and O₂ cluster ion beams”, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 148, no. 1–4, pp. 639–644, 1999.
- [83] I. Saleem, B. P. Tilakaratne, Y. Li *et al.*, “Smoothing metallic glasses without introducing crystallization by gas cluster ion beam”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 10, pp. 1–6, 2013.
- [84] Y. K. Kyoung, H. I. Lee, J. G. Chung *et al.*, “Damage profiles of Si (001) surface via Ar cluster beam sputtering”, *Surf. Interface Anal.*, vol. 45, no. 1, pp. 150–153, 2013.
- [85] C. E. Ascheron, M. Akizuki, J. Matsuo, Z. Insepov, G. H. Takaoka, I. Yamada, “Cluster ion bombardment-induced surface damage of Si,” *Surf. Rev. Lett.*, vol. 3, no. 1, pp. 1045–1049, 1996.
- [86] A. A. Andreev, V. S. Chernysh, Y. A. Ermakov, A. E. Ieshkin, “Design and investigation of gas cluster ion accelerator”, *Vacuum*, vol. 91, pp. 47–53, 2013.
- [87] A.E. Ieshkin, D.S. Kireev, Yu.A. Ermakov *et al.*, “The quantitative analysis of silicon carbide surface smoothing by Ar and Xe cluster ions”, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 421, no. November 2017, pp. 27–31, 2018.
- [88] R. A. Smith, T. Ditmire, J. W. G. Tisch, “Characterization of a cryogenically cooled high-pressure gas jet for laser/cluster interaction experiments”, *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 69, no. 11, pp. 3798–3804, 1998.
- [89] A. E. Ieshkin, Y. A. Ermakov, V. S. Chernysh, “Gas cluster ion formation under pulsed supply of various working gases”, *Tech. Phys. Lett.*, vol. 41, no. 11, pp. 1072–1074, 2015.
- [90] T. Aoki, J. Matsuo, G. Takaoka, I. Yamada, “Cluster species and cluster size dependence of damage formation by cluster ion impact”, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 206, pp. 861–865, 2003.
- [91] B. J. Murdoch, A. J. Barlow, I. W. Fletcher, P. J. Cumpson, “The plasmonic

- properties of argon cluster-bombarded InP surfaces”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 111, no. 8, pp. 1–6, 2017.
- [92] Н. Г. Коробейщиков, И. В. Николаев, М. А. Роевко, “Финишная Обработка Поверхности Монокристаллов Титанил-Фосфата Калия Кластерными Ионами Аргона”, *Письма В Журнал Технической Физики*, vol. 45, no. 6, p. 30, 2019.
- [93] M. Kang, R. S. Goldman, “Ion irradiation of III-V semiconductor surfaces: From self-assembled nanostructures to plasmonic crystals”, *Appl. Phys. Rev.*, vol. 6, no. 4, 2019.
- [94] N. Toyoda, B. Tilakaratne, I. Saleem, W. K. Chu, “Cluster beams, nano-ripples, and bio applications”, *Appl. Phys. Rev.*, vol. 6, no. 2, 2019.
- [95] Д. С. Киреев, А. Е. Иешкин, and А. А. Шемухин, “Влияние Температуры Мишени На Образование Нанорельефа При Облучении Газовыми Кластерными Ионами,” *Письма В Журнал Технической Физики*, vol. 46, no. 9, p. 3, 2020.
- [96] P. Sigmund, “Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets”, *Phys. Rev.*, vol. 184, no. 2, pp. 383–416, 1969.
- [97] R. Cuerno, A. L. Barabási, “Dynamic Scaling of Ion-Sputtered Surfaces”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 74, no. 23, pp. 4746–4749, 1995.
- [98] R. Cuerno, H. A. Makse, S. Tomassone, S. T. Harrington, H. E. Stanley, “Stochastic model for surface erosion via ion sputtering: Dynamical evolution from ripple morphology to rough morphology”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 75, no. 24, pp. 4464–4467, 1995.
- [99] M. Makeev, C. Lee, R. Cuerno, “Roughening of ion-eroded surfaces”, no. May, 1997.
- [100] P. Politi, J. Villain, “Ehrlich-Schwoebel instability in molecular-beam epitaxy: A minimal model”, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 54, no. 7, pp. 5114–5129, 1996.
- [101] J. Villain, D. E. Wolf, “Growth with surface diffusion”, *Epl*, vol. 13, no. 5, pp. 389–394, 1990.

- [102] S. Rusponi, C. Boragno, U. Valbusa, “Ripple Structure on Ag(110) Surface Induced by Ion Sputtering”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, no. 14, pp. 2795–2798, 1997.
- [103] S. Rusponi, G. Costantini, C. Boragno, U. Valbusa, “Scaling laws of the ripple morphology on Cu(110)”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, no. 19, pp. 4184–4187, 1998.
- [104] S. Rusponi, G. Costantini, F. Buatier De Mongeot, C. Boragno, U. Valbusa, “Patterning a surface on the nanometric scale by ion sputtering”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, no. 21, pp. 3318–3320, 1999.
- [105] U. Valbusa, C. Boragno, F. B. De Mongeot, “Nanostructuring surfaces by ion sputtering”, *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 14, no. 35, pp. 8153–8175, 2002.
- [106] G. Costantini, S. Rusponi, F. B. De Mongeot, C. Boragno, “Periodic structures induced by normal-incidence sputtering on Ag (110) and Ag (001): flux and”, *J. Phys. Condens. Matters*, vol. 13, pp. 5875–5891, 2001.
- [107] S. Rusponi, G. Costantini, C. Boragno, U. Valbusa, “Ripple Wave Vector Rotation in Anisotropic Crystal Sputtering”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, no. 13, pp. 2735–2738, 1998.
- [108] B. P. Tilakaratne, Q. Y. Chen, W. K. Chu, “Self-assembled gold nano-ripple formation by gas cluster ion beam bombardment”, *Materials (Basel)*, vol. 10, no. 9, 2017.
- [109] A. E. Ieshkin, D. S. Kireev, A. A. Tatarintsev, V. S. Chernysh, “Evolution of periodical surface nanostructures under off-normal gas cluster ion irradiation”, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 460, no. August 2018, pp. 165–168, 2019.
- [110] Г. Н. Елманов, А. . Залужный, В. И. Скрытний, Е. А. Смирнов, В. Н. Яльцев, *Физическое материаловедение. Том 1*. Москва: МИФИ, 2007.
- [111] A. Ieshkin, D. Kireev, K. Ozerova, and B. Senatulin, “Surface ripples induced by gas cluster ion beam on copper surface at elevated temperatures,” *Mater. Lett.*, vol. 272, p. 127829, 2020.
- [112] B. B. Straumal, S. A. Polyakov, E. Bischoff, W. Gust, E. J. Mittemeijer,

- “Faceting of $\Sigma 3$ and $\Sigma 9$ grain boundaries in copper”, *Interface Sci.*, vol. 9, no. 3–4, pp. 287–292, 2001.
- [113] B. B. Straumal, O. A. Kogtenkova, A. S. Gornakova, V. G. Sursaeva, B. Baretzky, “Review: grain boundary faceting–roughening phenomena”, *J. Mater. Sci.*, vol. 51, no. 1, pp. 382–404, 2015.