

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА ЭМИССИЮ ВТОРИЧНЫХ ЧАСТИЦ С ПОВЕРХНОСТИ ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА

*И.А. Афанасьева¹, В.В. Бобков¹, В.В. Грицына¹, К.В. Ковтун², В.Т. Коппе¹,
В.А. Литвинов¹, И.И. Оксенюк¹, С.В. Ховрич², Д.И. Шевченко¹*

¹*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Харьков, Украина;*

²*ННЦ «Харьковский физико-технический институт», Харьков, Украина*

Эмиссия вторичных ионов и возбужденных частиц при ионной бомбардировке исследована методами вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) и ионно-фотонной спектрометрии (ИФС). Установлено, что зависимость выхода вторичных частиц от дозы облучения (вплоть до $3,5 \cdot 10^{17}$ ион·см⁻²) имеет различный вид для частиц, выбитых из химических соединений на поверхности и из объема мишени. Показано, что пространственное распределение излучения вторичных возбужденных частиц отличается для аморфного и кристаллического стекол. Из анализа влияния процесса резонансной ионизации на вероятность отлета частиц в возбужденном состоянии сделана оценка значения работы выхода объемного аморфного стекла $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ ($3,93 < \phi < 4,131$ эВ).

ВВЕДЕНИЕ

Класс металлических твердых тел с аморфной структурой, характеризующейся отсутствием дальнего порядка в расположении атомов, называется металлическими стеклами (МС). Как правило, МС намного превосходят по прочности кристаллические аналоги, так как в аморфной структуре нет типичных для решетки дефектов и внутренних напряжений, способных снизить устойчивость материала к различного рода нагрузкам. Однако МС имеют серьезный недостаток – они чувствительны к нагреву, так как при повышении температуры начинается активное кристаллообразование [1], что может приводить к возникновению неоднородностей структуры. В связи с этим, весьма актуальной является отработка методик, позволяющих определять начало процесса кристаллообразования в МС, происходящего, в частности, при их нагреве.

При ионной бомбардировке поверхности твердого тела пучками ускоренных ионов протекает целый ряд физических явлений и процессов. Это отражение части бомбардирующих ионов, эмиссия вторичных ионов (ВИЭ), эмиссия возбужденных частиц с последующим излучением ими фотонов (ионно-фотонная эмиссия – ИФЭ), оже-электронная эмиссия, ионно-электронная потенциальная и кинетическая эмиссии и т. д. [2]. К настоящему времени часть этих явлений легла в основу различных методов диагностики поверхности, позволяющих проводить качественный и количественный анализы элементного состава поверхности, наблюдать за процессами окисления и катализа на поверхности, определять объемные распределения примесей в твердых мишенях, анализировать степени модификации поверхности вследствие ионного облучения и т. д. Среди большого числа диагностических методик хочется выделить методы исследования поверхности, основанные на явлениях ВИЭ и ИФЭ, – вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) и ионно-фотонной спектрометрии (ИФС). ВИМС, являясь прямым методом определения (анализа) элементного, изотопного или даже молекулярного

состава любых твердых и многих жидких веществ неорганического и органического происхождения, позволяет получать данные об элементном составе, распределении элементов по глубине (профилирование), а также о физико-химических процессах, происходящих на исследуемой поверхности. При этом следует отметить высокую чувствительность данного метода, которая составляет по концентрации $\sim 10^{12} \dots 10^{16}$ атомов примеси в 1 см³ ($\sim 10^{-4} \dots 10^{-7}$ %), по расходу вещества $\sim 10^{-14} \dots 10^{-15}$ г ($\sim 10^{-6}$ моноатомного слоя). ИФС, в свою очередь, позволяет получить информацию не только о природе отлетающих частиц и их кинетической энергии, но и определить распределение частиц по возбужденным состояниям, что дает возможность получать данные об элементном составе исследуемого материала, а также сделать выводы о процессах, приводящих к распылению частиц в возбужденном состоянии [3–5]. Несомненным преимуществом ИФС является относительная простота экспериментального оборудования, необходимого для реализации данного метода.

С целью изучения влияния нагрева на изменение состава и свойств поверхности аморфных металлических сплавов в работе методами ВИМС и ИФС были исследованы объемные металлические стекла $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$, полученные методом электродуговой вакуумной плавки и подвергнутые отжигу при различных температурах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

При исследовании циркониевого сплава $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ методом ВИМС монолитные образцы облучались пучком ионов Ag^+ с энергией 8 кэВ при анализе положительных вторичных ионов. Остаточный вакуум в камере мишени составлял $4 \cdot 10^{-4}$ Па, плотность тока первичного пучка – $1,5 \dots 6,0$ мкА·см⁻², что соответствует динамическому режиму ВИМС. Система анализа вторичных ионов имела двойную фокусировку: по массе и энергии. Сформированный системой линз пучок вторичных ионов направлялся в сегментный магнитный анализатор, в котором происходила

сепарация ионов по соотношению m/e , затем вторичные ионы попадали в энергоанализатор типа цилиндрического дефлектора, работающего в режиме энергофильтра. Данная система регистрации вторичных ионов позволяла регистрировать частицы с энергией $E \sim 15$ эВ и энергетическим разбросом $\Delta E \sim 10$ эВ. Измерение интенсивности эмиссий вторичных ионов проводилось в динамическом диапазоне не менее 6 порядков.

ИФС-исследования были проведены на экспериментальной установке, позволяющей получать выделенный по массе пучок ионов Ar^+ с энергией 20 кэВ и плотностью тока $15 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ ($P_{\text{ост}} \sim 5 \cdot 10^{-4}$ Па) [6]. Расположение мишени относительно фото-электрической системы регистрации позволяло отделить излучение отлетающих возбужденных частиц от возможной ионолюминесценции самой поверхности мишени. Угол между направлением падения пучка на поверхность мишени и нормалью к поверхности составлял 45° . Излучение, испущенное распыленными возбужденными частицами, регистрировалось и анализировалось при помощи фотоэлектрической системы регистрации излучения (МДР-3, ФЭУ-106), работающей в режиме счета фотонов и чувствительной в интервале длин волн 250...800 нм.

Исследованные в работе объемные металлические стекла $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ были получены методом электродуговой вакуумной плавки в установке с нерасходуемым электродом. Для выплавки исследуемых образцов использовали высокочистые исходные компоненты с содержанием основного металла не менее 99,9 вес.%. В качестве исходных материалов были использованы: цирконий и титан, полученные методом йодидной очистки, катодный никель, электротехническая медь и дистиллированный бериллий. Для получения гомогенного состава сплавляемого материала использовалась многократная переплавка слитка с переворачиванием слитка в изложнице на 180° . Таким образом, был получен слиток аморфного металлического сплава $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ диаметром 25...28 мм, толщиной 10...14 мм и массой около 25 г. Дальнейшим этапом при подготовке образца к исследованиям был выбор температуры отжига, при которой в выплавленном аморфном сплаве сформируется кристаллическая структура. Согласно работе [7], в которой исследовался процесс образования кристаллических фаз в похожем по составу сплаве ($Zr_{50}Ti_{16}Cu_{15}Ni_{19}$), температурам ~ 725 и 773 К соответствуют начало второй стадии кристаллизации и ее завершение соответственно. Поэтому из полученного в ходе переплавки слитка с помощью электроэрозионной обработки вырезаны объекты для исследований, из которых были приготовлены три образца: 1 – исходный; 2 – отожженный при температуре 723 К; 3 – отожженный при 773 К. Отжиг образцов аморфного МС проводился в вакуумной печи в течение 1 ч.

Отожженные образцы циркониевого сплава $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ при помощи рентгеновского

дифрактометра ДРОН-4-07 были проверены на наличие кристаллической фазы. При этом использовалась рентгенооптическая схема Брэгга-Брентано с двойной щелью Соллера. Для регистрации применялся пропорциональный счетчик, в излучении CuK_{α} , с фильтрацией от K_{β} -излучения. Напряжение трубки – 37 кВ, ток – 16 мА. Угловое разрешение составляло $0,085^\circ$ (по 2θ); угловая неточность – не более $0,02^\circ$. Постоянная времени в угловом выражении составила: при обычной съемке $0,008^\circ$, при обзорной – $0,08^\circ$. Съемки проводились с компьютерной регистрацией по точкам – от 10 до 50 точек на градус. Учитывалось смещение углового положения каждой точки на половину углового шага.

На рис. 1 показаны результаты рентгеновской дифракции, полученные для трех типов образцов. Оказалось, что для образцов 1 и 2 на зависимости относительной интенсивности рентгеновских отражений от угла наклона образца проявляется диффузный горб, характерный для аморфной структуры. Отжиг при $T = 773$ К в течение 1 ч существенно изменяет результаты рентгеновской дифракции. Диффузный максимум рассеяния, который охватывает углы $\sim 30...50^\circ$, исчезает. Вместо него в образце, прошедшем отжиг при $T = 773$ К, фиксируются острые пики, свойственные кристаллической структуре. Анализ полученной дифракционной картины позволяет сделать заключение, что после указанной термообработки в образце 3 присутствуют кристаллические фазы. Таким образом, отжиг при $T = 773$ К приводит к упорядочению расположения атомов в сплаве $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$.

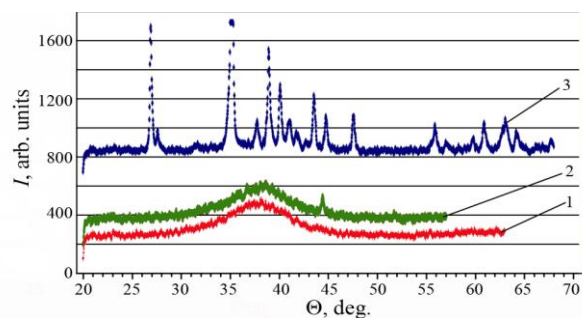


Рис. 1. Результаты рентгеновской дифракции, полученные на литых аморфных и отожженных микрокристаллических образцах

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ВИМС

Методом ВИМС исследовались образцы циркониевого сплава $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$. Измерялись масс-спектры низкоэнергетичных положительных вторичных ионов, распыленных с поверхности следующих образцов: исходного (1); отожженных при 723 К (2) и при 773 К (3). Образцы облучались ионами Ar^+ с энергией 8 кэВ, плотностью тока $3,0 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$; остаточный вакуум в камере мишени – $(2...3) \cdot 10^{-5}$ Па.

Исследовались зависимости интенсивности эмиссии различных вторичных ионов от дозы

облучения (первичными ионами) в диапазоне $0...3,5 \cdot 10^{17}$ ион/см².

Измерения показали, что состав масс-спектров является характерным для металлических образцов в указанных экспериментальных условиях. Такие масс-спектры содержат эмиссии:

- матричных вторичных ионов (соответствующих каждой из компонент сплава);
- вторичных ионов окислов;
- вторичных ионов гидридов и гидроокислов;
- вторичных ионов карбидов;
- кластерных вторичных ионов компонентов сплава (и их соединений с водородом, кислородом);
- комплексных вторичных ионов, объединяющих различные компоненты сплава;

вторичных ионов водорода, углерода, кислорода, углеводородов (и их фрагментов), наличие которых обусловлено как фрагментацией поверхностных химических соединений, имевшихся на поверхности изначально, так и текущим взаимодействием с газовой фазой.

Наиболее богатый спектр вторичных ионов для циркония: Zr^+ , ZrH^+ , ZrO^+ , ZrO_2^+ , $ZrOH^+$, ZrO_2H^+ , ZrC^+ , ZrC_2^+ , $ZrCH^+$, ZrC_2H^+ , ZrC_2OH^+ , $ZrTi^+$, $ZrTiO^+$, $ZrTiO_2^+$, Zr_2^+ , Zr_2O^+ , $Zr_2O_2^+$, $Zr_2O_3^+$.

В качестве примера на рис. 2 приведены участки масс-спектра вторичных ионов, распыленных с поверхности исходного образца при начальных дозах облучения.

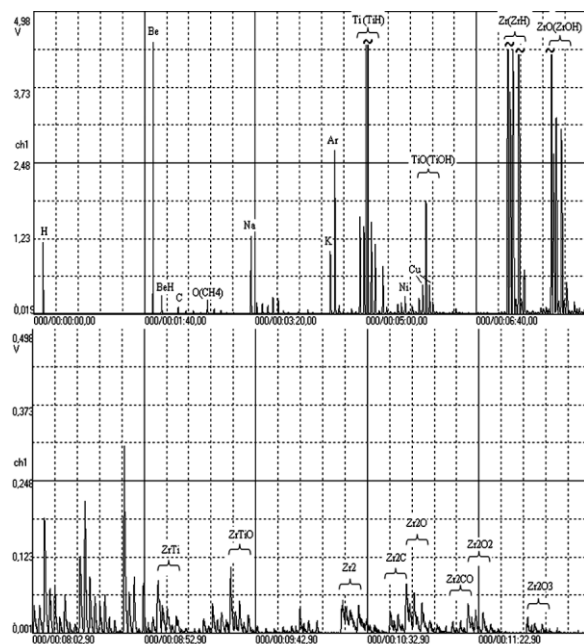


Рис. 2. Участки масс-спектра низкоэнергетических положительных вторичных ионов, распыленных с поверхности исходного образца (для удобства восприятия мультиграммы приведены с разницей в чувствительности – один порядок)

О количестве тех или иных соединений на поверхности по интенсивности эмиссий говорить сложно, поскольку отсутствует информация о коэффициентах ВИЭ из этих соединений, кроме того, необходим учет матричного эффекта и т. д. Для получения количественной информации необходимо проведение специальных, весьма

сложных и трудоемких исследований. Поэтому вся нижеследующая информация носит только качественный характер.

Далее приведены зависимости интенсивности (в относительных единицах) эмиссии ряда вторичных ионов от дозы облучения (рис. 3–5). Поскольку большинство компонентов сплава не моноизотопны, то информация приводится для наиболее распространенных изотопов или свободных от наложения; пересчет на 100-процентное содержание не производился.

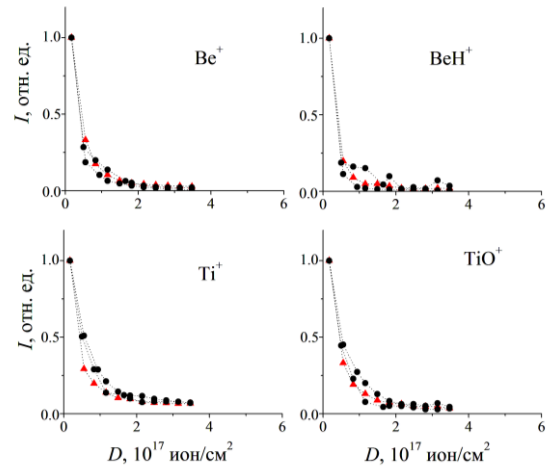


Рис. 3. Дозовые зависимости ионов Be^+ , BeH^+ , Ti^+ и TiO^+ : \blacktriangle – образец 1; \bullet – образец 2; \bullet – образец 3

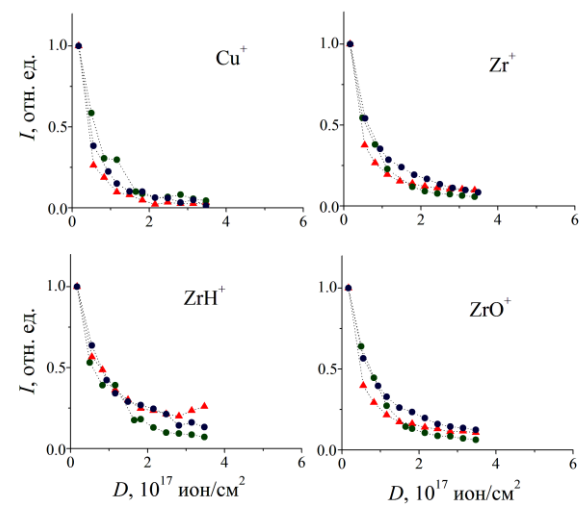


Рис. 4. Дозовые зависимости ионов Cu^+ , Zr^+ , ZrH^+ и ZrO^+ : \blacktriangle – образец 1; \bullet – образец 2; \bullet – образец 3

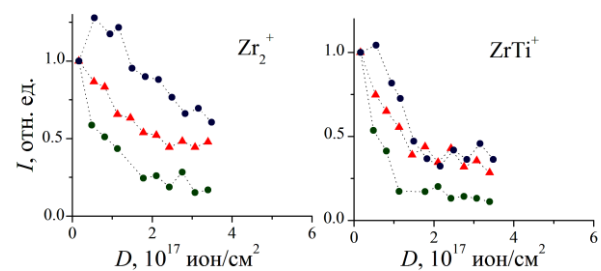


Рис. 5. Дозовые зависимости ионов Zr_2^+ , $ZrTi^+$: \blacktriangle – образец 1; \bullet – образец 2; \bullet – образец 3

Как видно (см. рис. 3–5), наблюдается три типа дозовых зависимостей. Резкое уменьшение интенсивности выхода ионов в начале ионной бомбардировки с последующим незначительным спадом в течение дальнейшей бомбардировки (см. рис. 3) – довольно равномерное падение интенсивности (см. рис. 5) и промежуточный тип зависимости (см. рис. 4). В работе [8] отмечается, что такое различие в виде дозовых зависимостей распыленных вторичных частиц связано с проявлением различных процессов, приводящих к их выбиванию. В первом случае это частицы, которые выбиваются из поверхностных соединений, и их количество быстро убывает при ионной бомбардировке за счет очистки поверхности. Во втором случае это ионы, выбиваемые из объема мишени. Наконец, третий случай это суперпозиция первых двух. Нужно отметить, что для всех трех типов мишеней (исходной и отожженных при температурах 723 и 773 К) не наблюдается существенного изменения выхода ионов типа MeO^+ и MeH^+ , выбитых из объема мишени. Это свидетельствует о том, что при этих температурах не происходит существенной десорбции водорода и кислорода из объема мишени. В работе [9] отмечалось, что выделение водорода в системе Ti-Zr-Ni быстрозакаленных сплавов происходит в области температур 500...700 °С с максимумом при 600 °С. Вероятно, подобное утверждение справедливо и для кислорода.

Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие заключения.

В масс-спектрах всех трех образцов наблюдаются одни и те же эмиссии, т. е. отжиг и при 723 К, и при 773 К не привел к появлению каких-либо дополнительных химических соединений на поверхности образцов.

Различие между исследованными образцами состоит в том, что интенсивности практически всех эмиссий для образца 3 (отжиг при 773 К) выше соответствующих эмиссий для образцов 1 и 2. Особенно это касается бериллия. Для образцов 1 и 2 интенсивности соответствующих эмиссий, в общем, близки. Однако нельзя утверждать, что для разных вторичных ионов ход дозовых зависимостей одинаков.

По мере увеличения дозы облучения интенсивности эмиссий всех наблюдаемых вторичных ионов уменьшаются. Это свидетельствует, во-первых, о том, что подавляющее большинство вторичных ионов распыляется из химических поверхностных соединений (тем более, что регистрируется низкоэнергетичная составляющая вторичных ионов). Во-вторых, количество этих химических соединений на поверхности уменьшается, т. е. сокращается площадь поверхности, занятая этими соединениями, изменяется стехиометрическое соотношение соединений и происходит очистка поверхности. Такое поведение характерно для всех трех образцов (так же, как характерно, в общем, для многих металлических мишеней). Необходимо отметить, что зависимость интенсивности

вторичных ионов от дозы облучения практически для всех эмиссий одинакова. Исключение – это кластерные ионы Zr_2^+ и ZrTi^+ , а также H^+ , интенсивности которых с увеличением дозы облучения уменьшаются значительно меньше, и Be^+ , и BeH^+ , интенсивности которых уменьшаются с увеличением дозы облучения значительно сильнее. В отношении кластерных ионов можно сделать допущение, что они выбиваются не только из комплексных соединений на поверхности мишени, но и из объема мишени. В работе [10] отмечается, что при бомбардировке металлов тяжелыми ионами выбивается большое число кластерных ионов, максимум энергетического распределения которых лежит в области нескольких электрон-вольт. Следовательно, они, так же, как и ионы, выбитые из поверхностных соединений, относятся к низкоэнергетической составляющей вторичных ионов, на регистрацию которых настроена система установки.

При больших дозах облучения интенсивности эмиссий вторичных ионов имеют тенденцию к выходу на плато. Спектры становятся значительно чище. В этом случае вторичные ионы распыляются как с «чистой» поверхности (свободной от соединений), так и из соединений, образующихся на поверхности в динамическом режиме в результате взаимодействия с остаточной газовой фазой (кислород, водород, углеводороды), а также из соединений, возможно, имеющихся в объеме образцов. Степень покрытия поверхности соединениями за счет взаимодействия с газовой фазой определяется динамическим равновесием между процессами образования химических связей на поверхности и процессом распыления поверхности первичными ионами.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ИФС

Методом ИФС исследовались образцы циркониевого сплава – исходные и отожженные при температурах 723 и 773 К. Образцы бомбардировались ионами Ag^+ с энергией 20 кэВ и плотностью тока $15 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$. Остаточный вакуум в камере мишени составлял $5 \cdot 10^{-4}$ Па. Спектры излучения выбитых возбужденных частиц исследовались в области длин волн 250,0...800,0 нм.

Анализ полученных спектров показал, что достоверно наблюдаются следующие линии:

$\lambda\lambda$ 332,1 нм Be I; 313,0 нм Be II;
 $\lambda\lambda$ 521,0 нм, 519,2 нм, 517,3 нм Ti I;
 $\lambda\lambda$ 327,3 нм, 324,7 нм Cu I;
 $\lambda\lambda$ 457,5 нм, 468,7 нм Zr I.

Необходимо отметить малую интенсивность линий спектра Ni I. Это дает большую ошибку при анализе результатов. Поэтому в работе не рассматриваются результаты, относящиеся к эмиссии частиц никеля.

Для каждой из указанных линий получены зависимости квантового выхода излучения возбужденных частиц от дозы облучения образца первичным пучком Ag^+ в области доз $0 \dots 6 \cdot 10^{17}$ ион $\cdot\text{см}^{-2}$. Значения квантового выхода излучения лежат в пределах $(30 \dots 200) \cdot 10^{-6}$ фотонов

на один падающий в единицу времени ион и существенно не меняются в процессе ионной бомбардировки. Для удобства сравнения данных по ИФС и ВИМС сравниваются дозовые зависимости интенсивности спектральных линий и линий масс-спектров в относительных единицах.

На рис. 6 и 7 приведены дозовые зависимости интенсивности излучения выше указанных линий исследованных образцов.

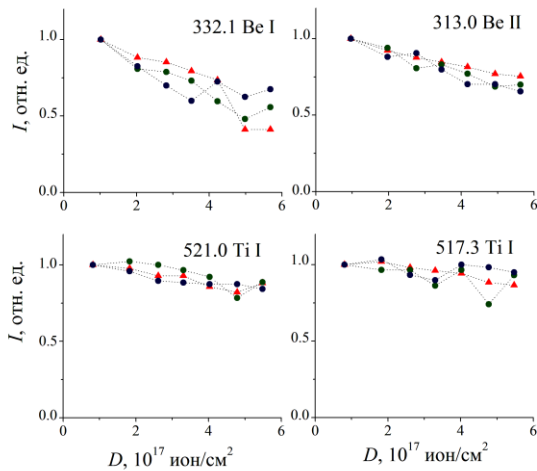


Рис. 6. Дозовые зависимости интенсивности (в относительных единицах) линий λ 332,1 нм Be I; λ 313,0 нм Be II; λ 521,0 нм Ti I и λ 517,3 нм Ti I: \blacktriangle – образец 1; \bullet – образец 2; \bullet – образец 3

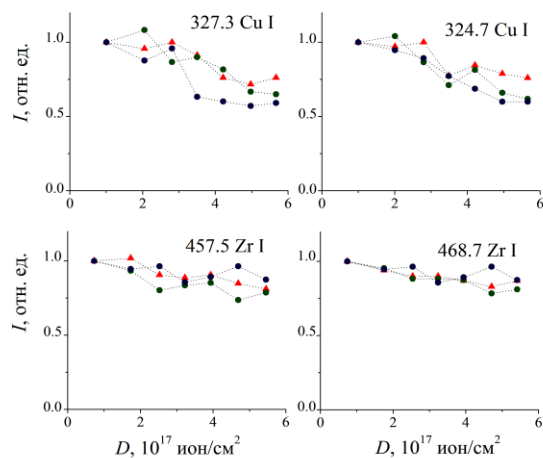


Рис. 7. Дозовые зависимости интенсивности (в относительных единицах) линий λ 327,3 нм Cu I; λ 324,7 нм Cu I; λ 457,5 нм Zr I и λ 468,7 нм Zr I: \blacktriangle – образец 1; \bullet – образец 2; \bullet – образец 3

Видно, что ход дозовых зависимостей интенсивности спектральных линий, испущенных выбитыми в возбужденном состоянии атомами и ионами элементов, входящими в состав сплава, во-первых, подобны между собой как для различных элементов, так и для различных мишеней; во-вторых, близки к ходу дозовых зависимостей кластерных ионов (см. рис. 5).

Следующим этапом работы было исследование пространственного распределения излучения выбитых возбужденных частиц с целью определения их кинетической энергии. Известно

[11], что зависимость интенсивности спектральной линии (I) от расстояния (l) до поверхности мишени может быть выражена формулой:

$$I = const \cdot \exp(-l/(v_{eff} \cdot \tau)), \quad (1)$$

где v_{eff} – эффективная скорость группы выбитых частиц, τ – время жизни возбужденного состояния. Несмотря на сложность определения физического смысла понятия «эффективная скорость», ее значение позволяет определить тип процесса, приводящего к выбиванию данной группы частиц. Это могут быть медленные частицы, образованные при развитии каскада столкновений в твердом теле в процессе ионной бомбардировки, и быстрые частицы, образованные в процессе кратных столкновений налетающего иона с поверхностными частицами мишени [12]. В первом случае энергия таких частиц порядка нескольких десятков электрон-вольт (если каскад столкновения развивается из глубины объема мишени) и нескольких сот электрон-вольт (при развитии каскада столкновений вблизи поверхности). Кинетическая энергия частиц, образованных в процессе кратных столкновений, сопоставима с энергией первичного пучка. Как следует из формулы (1), по экспериментально полученной зависимости $\ln I(l)$ можно определить значение эффективной скорости группы частиц (их кинетическую энергию) и сделать выводы о процессе их выбивания. В работе получены зависимости $\ln I(l)$ с помощью специальной насадки на входную щель спектрографа, которая позволяет перемещать горизонтальную щель шириной 0,1 мм вдоль изображения светящейся области над поверхностью мишени на плоскости входной щели спектрографа. На рис. 8 сопоставлены графики зависимости $\ln I(l)$ для указанных на графиках эмиссий двух мишеней – исходной и отожженной при температуре 773 К.

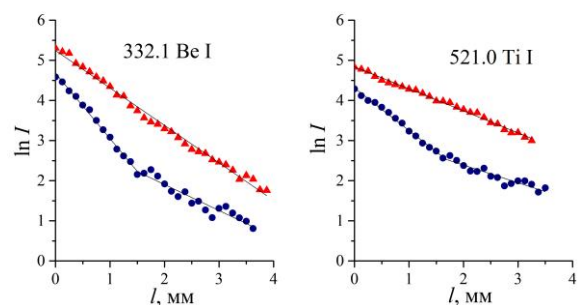


Рис. 8. Пространственное распределение излучения выбитых возбужденных частиц: \blacktriangle – образец 1; \bullet – образец 3

Уже из общего вида этих графиков видно различие между ними. Для исходного (неотожженного) образца экспериментальные точки ложатся на одну прямую, по тангенсу угла наклона которой может быть сделана оценка значения их кинетической энергии. Для образца, отожженного при температуре 773 К, экспериментальные точки могут быть аппроксимированы двумя отрезками прямой с различным наклоном. Следовательно, вклад в исследуемое пространственное

распределение излучения дают частицы, относящиеся к двум скоростным группам. В таблице приведены значения кинетической энергии, определенные для этих групп частиц. Также в таблице даны значения длин волн исследуемых

эмиссий, их интерпретация, указан электронный переход, а также дано значение электронного сродства μ (расстояние исследуемого возбужденного уровня от уровня вакуума).

Значения кинетической энергии расплывенных возбужденных частиц

λ , нм	Интерпретация	Переход	μ , эВ	Кинетическая энергия, эВ		
				Исходный образец	Отожженный при 773 К	
332,1	Be I	$3s^2S \rightarrow 2p^3P^o$	2,87	2200	430	14000
313,0	Be II	$2p^2P^o \rightarrow 2s^2S$	14,22	900	200	1500
521,0	Ti I	$z^3F^o \rightarrow a^3F$	4,39	42	3	64
327,3	Cu I	$4p^2P^o_{1/2} \rightarrow 4s^2S_{1/2}$	3,94	9000	1260	13000
457,5	Zr I	$z^3G^o \rightarrow a^3F$	4,13	120	22	420
468,7	Zr I	$y^5G^o \rightarrow a^5F$	3,47	1400	1500	20000

Видно, что в случае отоженного образца, для которого характерно наличие кристаллической структуры, наблюдается вклад излучения сравнительно медленных частиц, обусловленных развитием каскада столкновений в объеме исследуемой мишени. Для исходного образца с аморфной структурой вероятность развития каскада столкновений в объеме образца меньше.

На рис.9 приведено расположение уровней энергии исследованных возбужденных состояний относительно уровня вакуума и предложено положение уровня Ферми (значение работы выхода) сплава, исходящее из анализа скоростного состава отлетающих возбужденных частиц с учетом влияния процесса безызлучательной потери возбуждения резонансного типа (РИ).

Известно, что независимо от процесса образования частицы, выбитой из твердого тела в процессе ионной бомбардировки [13], на окончательное формирование возбужденного состояния отлетающей частицы влияют процессы безызлучательной потери возбуждения Оже и резонансного типа.

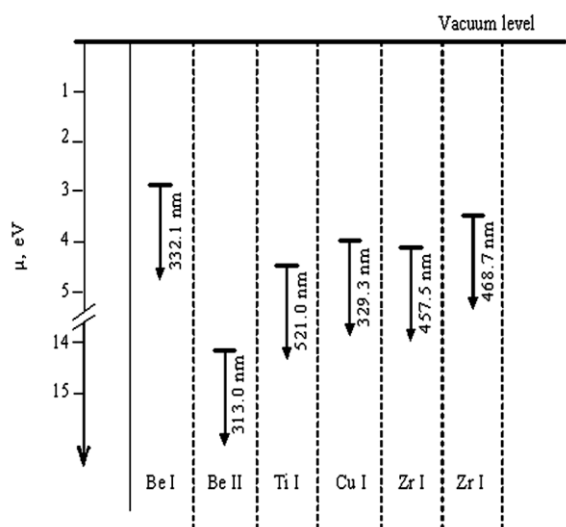


Рис. 9. Расположение уровней энергии возбужденных состояний относительно уровня вакуума

Причем, вероятность протекания этих процессов обратно пропорциональна скорости отлетающей

частицы. В частности, если возможен переход электрона с уровня возбужденного состояния отлетающей частицы на свободный (незанятый) уровень электронной структуры твердого тела, то отлетающая частица теряет возбуждение вследствие такого перехода. Из анализа результатов, приведенных в таблице и на рис. 9, видно, что для линий λ 521,0 нм Ti I и λ 457,5 нм Zr I наблюдается вклад излучения медленных частиц для обоих типов мишени. Это позволяет допустить, что уровни энергии возбужденного состояния, распад которого приводит к испусканию этих линий, расположены резонансно заполненной части зоны проводимости сплава. Резонансный переход электрона из возбужденного состояния в зону проводимости невозможен, в результате чего наблюдается спонтанный распад возбужденного состояния с излучением фотона. Для всех остальных атомарных линий для обеих мишеней наблюдается излучение только быстрых частиц. Вероятно, уровни соответствующих возбужденных состояний расположены резонансно свободной (не занятой электронами) части зоны проводимости. В этом случае велика вероятность потери возбуждения вследствие протекания процесса резонансной ионизации (РИ). В работе [13] показано, что для отлетающей частицы вероятность сохранить возбуждение (P), избежав процесса РИ, определяется соотношением:

$$P = \exp[-(A/a) \cdot v^{-1}], \quad (2)$$

где (A/a) – константы процесса РИ, v – скорость отлетающей возбужденной частицы. Следовательно, только наиболее быстрые частицы сохраняют возбуждение при отлете от поверхности с последующим спонтанным излучением фотона. Это позволяет допустить, что значение работы выхода ϕ исследуемого сплава лежит в пределах $3,93 < \phi < 4,131$ эВ. Сделанная таким образом оценка значения работы выхода для исследуемого циркониевого сплава близка к значению работы выхода аналогичного сплава, исследованного в работе [14].

В отношении ионной линии λ 313,0 нм Be II можно сказать следующее. Для возбужденного состояния, распад которого приводит к испусканию этой линии, влияние процесса РИ маловероятно, но

в ряде работ [15, 16] отмечается, что возбужденные состояния ионов формируются в результате жестких столкновений первичного иона и частицы мишени, при которых частице передается значительная кинетическая энергия. Этим и объясняется то, что возбужденные ионы бериллия, распад которых приводит к испусканию линии λ 313,0 нм, имеют значительную кинетическую энергию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено исследование влияния отжига на эмиссию вторичных частиц при ионной бомбардировке циркониевого сплава (объемного МС) $Zr_{41}Ti_{11}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$. Рентгеноструктурный анализ показал, что исходные образцы, не прошедшие отжиг, имеют аморфную структуру. Отжиг в течение 1 ч при 773 К приводит к формированию кристаллической структуры.

Исследование дозовых зависимостей вторичных низкоэнергетических ионов, проведенное методом МСВИ, показало наличие трех типов ионов: ионы, которые выбиваются из химических соединений на поверхности мишени за счет влияния газовой фазы; ионы, которые выбиваются из химических соединений, формирующихся на поверхности в результате десорбции газовых частиц из объема мишени; кластерных ионов, выбитых из объема мишени. Подобие дозовых зависимостей вторичных ионов, обусловленных десорбцией водорода и кислорода, свидетельствует о слабой десорбции газов из исследуемых сплавов в области температур до 773 К.

Исследование пространственного распределения излучения возбужденных частиц, проведенное методом ИФС показало, что атомы и ионы элементов, входящих в состав исследованных сплавов, выбиваются в основном из объема мишени. Скоростной состав выбитых возбужденных частиц чувствителен к кристаллическому состоянию мишени. Для аморфных мишеней мала вероятность развития каскада столкновений в объеме мишени.

Анализ влияния процесса безызлучательной потери возбуждения (резонансной ионизации) на скоростной состав возбужденных частиц, выбитых при ионной бомбардировке указанных сплавов, показал, что значение работы выхода этих сплавов лежит в пределах $3,93 < \phi < 4,131$ эВ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. P. Murali, U. Ramamurty. Embrittlement of a bulk metallic glass due to sub- T_g annealing // *Acta Materialia*. 2005, v. 53, p. 1467-1478.
2. N.V. Pleshivtsev, A.I. Bazhin. *Fizika vozdeistviya ionnykh puchkov na materially*. М.: "Vuzovskaya kniga". 1998, 392 p. (in Russian).
3. M. Ait El Fgih. Ion-induced atomic excitation in aluminum and copper // *Armenian Journal of Physics*. 2010, v. 3, p. 292-296.

4. I.O. Afanas'eva, V.V. Bobkov, S.P. Gokov, et al. Effect of phase on the formation of excited particles under ion bombardment of Fe-Co alloys // *Vacuum*. 2010, v. 84, p. 1011-1013.

5. V.V. Bobkov, I.A. Afanas'eva, V.V. Gritsyna, et al. Characteristic features of ion-photon emission from yttrium-iron garnets // *Vacuum*. 2012, N 86, p. 1624-1629.

6. V.V. Gritsyna, A.G. Koval', V.T. Koppe i dr. Issledovanie izlucheniya vzbushdennykh chastits, otletayuschikh ot poverkhnosti mednoi misheni pri ionnoi bombardirovke // *Optika i spektroskopiya*. 1995, v. 78, p. 212-216 (in Russian).

7. G.E. Abrosimova, A.S. Aronin, D.V. Matveev, V.V. Molokanov. Formation and structure of nanocrystals in bulk $Zr_{50}Ti_{16}Cu_{15}Ni_{19}$ metallic glass // *Physics of the Solid State*. 2004, v. 46, p. 2119-2123.

8. M. Ait El Fgih, P.G. Fournier. Ion beam sputtering monitored by optical spectroscopy // *Acta Physica Polonica A*. 2009, v. 115, p. 849-853.

9. V.M. Azhazha, A.M. Bovda, A.E. Dmitrenko i dr. Issledovanie protsessov sorbtsii desorbtsii vodoroda iz bystrozakalyonnykh splavov sistemy Ti-Zr-Ni // *Probl. of Atomic Science and Tecnology*. 2006, N 15, p. 156-161 (in Russian).

10. S.F. Belykh, A.B. Tolstoguzov, A.A. Lozovan, et al. Model for the emission of quasithermal atoms during sputtering of metals in the nonlinear collision cascade regime // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 2014, v. 118, p. 560-568.

11. V.V. Bobkov, S.P. Gokov, V.V. Gritsyna, D.I. Shevchenko, S.S. Alimov. Mechanism of formation of sputtered particles in excited states at Ar^+ ion bombardment on the oxide targets // *Nucl. Instrum. Meth.* 2007, v. B256, p. 501-505.

12. R. Behrisch. *Sputtering by particle bombardment I*. Berlin-Heidelberg-New-York: "Springer-Verlag", 1981, 278 p.

13. V.A. Pozdzersky, B.A. Tsipinyuk. Excited atom emission from metals under ion bombardment // *Vacuum*. 1982, v. 32, p. 723-728.

14. K. Luo, W. Li, H.Y. Zhang, H.L. Su. Changes of hardness and electronic work function of $Zr_{41,2}Ti_{13,6}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ bulk metallic glass on annealing // *Philosophical Magazine Letter*. 2011, v. 91, p. 267-245.

15. V.E. Yurasova, L.F. Urazgildin. Charge exchange features of excited sputtered particle production // *Rad. Eff. and Def. in Sol.* 1991, v. 117, p. 99-111.

16. V.V. Gritsyna, A.G. Koval', S.P. Gokov, D.I. Shevchenko. Ion-photon emission of titanium-containing targets and its use for analysis of the composition of the surface // *Ukr. Fiz. Zh.* 2000, v. 45, p. 265-269.

Статья поступила в редакцию 06.07.2017 г.

ВПЛИВ ВІДПАЛУ НА ЕМІСІЮ ВТОРИННИХ ЧАСТИНОК З ПОВЕРХНІ ЦИРКОНІЕВОГО СПЛАВУ

*І.О. Афанасьєва, В.В. Бобков, В.В. Грицина, К.В. Ковтун, В.Т. Коппе, В.О. Літвінов,
І.І. Оксенюк, С.В. Ховрич, Д.І. Шевченко*

Емісія вторинних іонів та збуджених частинок при іонному бомбардуванні досліджена методами вторинної іонної мас-спектрометрії (ВІМС) та іонно-фотонної спектрометрії (ІФС). Встановлено, що залежність виходу вторинних частинок від дози опромінення (до $3,5 \cdot 10^{17}$ іон·см⁻²) має різний вигляд для частинок, вибитих з хімічних сполук на поверхні та з об'єму мішені. Показано, що просторовий розподіл випромінювання вторинних збуджених частинок відрізняється для аморфного і кристалічного скла. З аналізу впливу процесу резонансної іонізації на ймовірність відльоту частинок у збудженому стані зроблена оцінка значення роботи виходу об'ємного аморфного скла $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ ($3,93 < \phi < 4,131$ eВ).

EFFECT OF ANNEALING ON THE SECONDARY PARTICLES EMISSION FROM THE ZIRCONIUM ALLOY SURFACE

*I.A. Afanasieva, V.V. Bobkov, V.V. Gritsyna, K.V. Kovtun, V.T. Koppe, V.A. Litvinov,
I.I. Okseniuk, S.V. Hovrich, D.I. Shevchenko*

The emission of secondary ions and excited particles under ion bombardment of the zirconium alloy (metallic glass) was studied by methods of secondary ion mass spectrometry (SIMS) and ion-photon spectrometry (IPS). It was ascertained that the dependence of the secondary particles yield on the radiation dose (up to $3.5 \cdot 10^{17}$ ion·cm⁻²) is different for the particles knocked out from the chemical compounds surface and for those knocked out from the target volume. It is shown that the spatial distribution of the secondary excited particles the amorphous metallic glass differs from that for the crystalline glass. From the analysis of the effect of resonant ionization process on the probability flying off of the excited particles, the work function of the bulk metallic glasses $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ ($3.93 < \phi < 4.131$ eV) was estimated.