

<https://doi.org/10.15407/ufm.19.04.418>

PACS numbers: 07.75.+h, 34.35.+a, 41.75.Ak, 61.80.Lj, 68.49.Sf, 79.20.Rf, 82.80.Ms

**В.Т. ЧЕРЕПИН¹, М.А. ВАСИЛЬЕВ¹, С.И. СИДОРЕНКО²,
С.М. ВОЛОШКО², И.А. КРУГЛОВ²**

¹ Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Академика Вернадского, 36; 03142 Киев, Украина

² Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»,
просп. Победы, 37; 03056 Киев, Украина

ВТОРИЧНО-ИОННАЯ ЭМИССИЯ: МАТРИЧНЫЙ ЭФФЕКТ

В статье описана физическая природа зависимости вероятности ионизации расплывлённых атомов от атомной и электронной структур металлической мишени, бомбардируемой ионами нейтральных газов (матричный эффект). Проведён систематический анализ литературных данных и результатов авторов данного обзора, полученных при исследовании вторичной ионной эмиссии (ВИЭ) чистых металлов, разбавленных твёрдых растворов и концентрированных сплавов. Практическая важность таких исследований обусловлена тем, что явление ВИЭ является основой уникального метода химического, изотопного и физико-химического анализа не только металлических материалов, но также полупроводников и органических веществ. Установлена высокая чувствительность ВИЭ к изменению сил межатомного взаимодействия и параметров электронной структуры. Систематические данные по «эффекту матрицы» в эмиссии вторичных ионов могут быть основой создания уникального количественного метода определения энергии связи различных атомов в составе многокомпонентных материалов.

Keywords: металлические сплавы, вторично-ионная эмиссия, масс-спектрометрия, химический анализ, изотопы, энергия связи, электронная структура.

Introduction

Явление вторичной ионной эмиссии (ВИЭ) заключается в выбивании ускоренными ионами ионизированных атомов материала мишени. Данное явление лежит в основе одного из современных аналитических методов анализа состава и физико-химического состояния поверхности твёрдых веществ, получившего название «Вторично-ионная масс-спектрометрия (ВИМС)». Физические основы явления ВИЭ и аналитические возможности ВИМС детально описаны в монографиях [1–3].

Метод ВИМС основан на измерении характеристик вторичных ионов соответствующих атомов, входящих в состав материала образца, бомбардируемого пучком первичных ионов с энергией в 1–20 кэВ. Первичный положительный ион при взаимодействии с поверхностью твёрдого тела может испытать упругое или неупругое рассеяние, перезарядиться, адсорбироваться либо проникнуть вглубь твёрдого тела. В последнем случае в результате многократных соударений с атомами твёрдого тела (каскад столкновений) ион теряет энергию, нейтрализуется и может либо имплантироваться в решётку, либо в результате рассеяния вылететь в вакуум. При этом часть атомов, находящихся вблизи поверхности, получает энергию, превышающую энергию межатомной связи в решётке, и при движении в направлении к поверхности может покинуть её, что приводит к катодному распылению (эмиссии нейтральных атомов) и к эмиссии вторичных положительных или отрицательных ионов.

Метод ВИМС первоначально развивался с целью химического и изотопного анализа примесных атомов в металлических и полупроводниковых материалах в диапазоне массовых чисел от 1 до >250. Важнейшим преимуществом ВИМС является сочетание низкого предела обнаружения примесей, достигающего 10^{14} ат./см³, и малого объёма анализируемой пробы (локальность). В качестве первичных ионов используются обычно положительно заряженные ионы инертных газов с энергией 3–6 кэВ. В настоящее время метод ВИМС является важнейшим средством получения информации о составе и структуре металлов, полупроводников, непроводящих материалов и других неорганических и органических веществ, а также уникальным методом исследования распределения легирующих атомов по толщине [4–16]. Наиболее важными характерными особенностями метода, которые вызывают повышенный интерес к нему, являются следующие: (1) чрезвычайно низкий порог обнаружения химических элементов, от 10^{-6} до 10^{-9} ат.%; (2) измерение профилей концентрации малых количеств примесей с разрешением по глубине лучше 2 нм; (3) разрешение по поверхности порядка 1 мкм; (4) возможность изотопного анализа; (5) анализ элементов с малыми атомными номерами, начиная с водорода; (6) возможность послойного анализа. С другой стороны, для этого метода, равно как и для других масс-спектрометрических методов элементного анализа, главной проблемой является получение надёжных количественных данных. Эксперименты [1, 2] показывают, что масс-спектры вторичных ионов не всегда соответствует элементному составу пробы. Причиной этого является неодинаковый выход вторичных ионов различных элементов, связанный с особенностями атомизации и ионизации, а иногда и дискриминацией по массе в системах разделения и регистрации ионов (так называемый «матричный эффект»). Для учёта этого несоответствия предлагается

использовать коэффициенты относительной чувствительности определяемого элемента по отношению к внутреннему стандарту, что позволяет снизить систематическую погрешность в среднем примерно на 20%. Однако, изготовление стандартных образцов с учётом жёстких требований для масс-спектрометрии вторичных ионов крайне затруднительно, поэтому определение относительных выходов вторичных ионов с помощью теоретических или эмпирических выражений все ещё остаётся актуальным.

Ниже рассматриваются результаты исследований матричного эффекта для чистых металлов, разбавленных твёрдых растворов металлов и концентрированных сплавов.

Чистые металлы

Одним из важнейших параметров, характеризующих явление ВИЭ, является дифференциальный коэффициент K_i^+ . Величина K_i^+ i -го химического элемента определяется как отношение интенсивности положительного ионного потока всех изотопов данного элемента I_i^+ к интенсивности первичного ионного пучка I_0 . Для чистых металлов K_i^+ на несколько порядков по величине меньше единицы. Впервые этот факт был установлен при исследовании ВИЭ 26 чистых металлов [17]. Максимальное значение K_i^+ ($9,0 \cdot 10^{-2}$) принадлежит Al, а минимальное Au ($1,5 \cdot 10^{-2}$). Абсолютные значения K_i^+ существенно зависят от таких экспериментальных параметров, как природа первичных ионов, их энергии и плотности ионного тока, угла падения первичного ионного пучка, вакуумных условий, типа масс-спектрометра и чистоты исследуемой мишени. Анализ экспериментальных исследований ВИЭ, выполненных различными авторами [3], указывает на чрезвычайно большой разброс данных по коэффициентам ВИЭ для одних и тех же элементов. Так как непосредственное сравнение данных в этом случае затруднительно, хорошим путём для сравнения

Таблица 1. Относительные коэффициенты ВИЭ $K_{\text{иотн}}^+$

Table 1. Relative coefficients of SIE $K_{\text{иотн}}^+$

Металл	$K_{\text{иотн}}^+$	Металл	$K_{\text{иотн}}^+$	Металл	$K_{\text{иотн}}^+$	Металл	$K_{\text{иотн}}^+$
Mg	500	Mn	110	Fe	32	Pt	7
Sc	470	Ti	83	Rh	31	Pb	5
Tb	400	Be	67	Bi	27	Cu	4
Al	333	In	66	Ni	23	Ag	3
Nd	263	Co	62	Mo	22	Pd	3
Cd	212	Nb	51	La	17	Zn	3
Hf	167	Re	43	Zr	16	Sn	2
V	134	Cr	33	W	13	Au	1

является построение рядов с внутренним эталоном, выбранным в пределах ряда исследованных металлов. В табл. 1 приведены относительные коэффициенты ВИЭ $K_{\text{ион}}^+$ для 32 чистых металлов, исследованных на отечественном масс-спектрометре МС7201М (Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины). Эти данные получены для первичных ионов Ar^+ с энергией 6 кэВ и плотностью тока $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$. В данном случае, внутренним эталоном выбрано золото, для которого $K_i^+ = 1$. Сравнение данных, приведённых в табл. 1, позволяет сделать важный вывод о том, что эмиссия вторичных ионов даже для чистых элементов является структурно-чувствительным явлением, так как зависит от строения и свойств материала мишени. В зависимости от типа металла интенсивность ВИЭ может различаться на несколько порядков (например, для Au и Mg). Сравнение K_i^+ с такой важной физической характеристикой, как энергия ионизации изолированного атома, позволяет заключить, что металлы с более низкими значениями энергия ионизации имеют и большие значения K_i^+ .

Таким образом, так называемый «матричный эффект» был установлен уже в первых исследованиях ВИЭ чистых металлов. Более сложная картина данного эффекта обнаружена в многокомпонентных мишенях. Литературные данные и собственные эксперименты авторов данного обзора рассматриваются ниже.

Разбавленные твёрдые растворы

Первоначальный интерес к исследованию ВИЭ разбавленных твёрдых растворов замещения или внедрения был обусловлен определением возможности применения данного эмиссионного явления для анализа концентрации малых примесей. Уже в первой работе [18] была установлена рекордно высокая химическая чувствительность масс-спектрометрии на основе ВИЭ (H, Li, B до 10^{-9} ат.%) и чрезвычайно малый расход вещества — порядка 10^{-9} – 10^{-11} г. В области концентраций примесных элементов до ~1 ат.% было показано, что количество вторичных ионов растворённых атомов прямо пропорционально их концентрации [19, 20]. Дальнейшие исследования показали, что интенсивность эмиссии вторичных ионов одного и того же элемента, находящегося в виде примеси с одной и той же концентрацией в разных металлических матрицах, оказывается существенно различной.

Для понимания природы структурной чувствительности и механизма ВИЭ многокомпонентных сплавов в разных концентрационных диапазонах важно было изучить особенности ионизации каждого компонента в сравнении с соответствующими чистыми металлами («матричный эффект»). В этой связи большой интерес представляют систематические исследования особенностей ВИЭ разбавленных твёр-

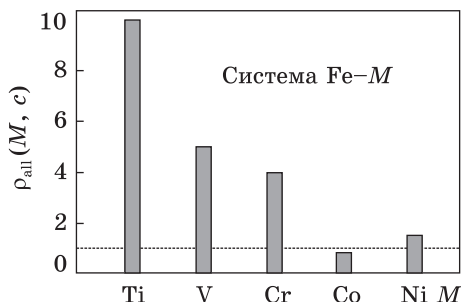


Рис. 1. Эффект матрицы для разбавленных твёрдых растворов системы Fe–M (где металл M = Ti, V, Cr, Co, Ni)
 Fig. 1. The matrix effect for dilute solid solutions of the Fe–M system (where metal M = Ti, V, Cr, Co, Ni)

дых растворов на основе переходных металлов выполненные впервые авторами [21]. Авторы данного исследования принимали за относительный коэффициент ионизации атома M (матричный эффект) в сплаве с концентрацией c выражение:

$$\rho_{\text{all}}(M, c) = \tau_{\text{all}}(M^+, c) / \tau(M^+), \quad (1)$$

где $\tau_{\text{all}}(M^+, c)$ и M^+ — вероятность ионизации элемента M для сплава и чистого элемента M соответственно. Равенство $\rho_{\text{all}}(M, c) = 1$ означает, что матричный эффект отсутствует, то есть вероятность ионизации растворенной примеси $\tau_{\text{all}}(M^+, c)$ не отличается от $\tau(M^+)$ чистого металла. Результаты расчёта по уравнению (1) приведены в табл. 2.

По данным табл. 2 можно отметить сильный эффект матрицы для Ti, V и Cr, но слабый эффект для Ni и Cu. Эффект матрицы наиболее сильно проявляется для растворённых металлов, относящихся к левой части серии переходных элементов и для матрицы правой части этой серии (например, Cu–Ti, Cu–V, Ni–Cr). Для соседних металлов этот эффект незначителен.

На рисунке 1 приведены данные, полученные нами при исследовании ВИЭ разбавленных твёрдых растворов на основе Fe–M, где

Таблица 2. Относительные коэффициенты ионизации $\rho_{\text{all}}(M, c)$ для растворенных металлов в слабо разбавленных растворах на основе переходных металлов (матрицах) [21]

Table 2. Relative ionization coefficients $\rho_{\text{all}}(M, c)$ for dissolved metals in low-diluted solutions based on transition metals (matrices) [21]

Металл (M)	Матрица-Fe	Матрица-Co	Матрица-Ni	Матрица-Cu
Ti	—	—	10	27
V	—	—	13	5,7
Cr	2,7	—	46	10
Mn	2,8	3,7	3,1	2,7
Fe	—	0,8	0,7	1,3
Co	0,7	—	0,4	0,2
Ni	1,3	1,1	—	2,8
Cu	1Б1	1,7	1.2	—

M — примеси переходных металлов (около 1 ат.%): Ti, V, Cr, Co, Ni. Экспериментальные данные показывают, что наиболее сильно матричный эффект проявляется для элементов начала периода (Ti, V, Cr). Эмиссионные характеристики элементов группы железа (Co, Ni) слабо изменяются при их растворении в железе.

Влияние матрицы можно рассматривать с точки зрения изменения величины энергии связи растворённых атомов и параметров электронной структуры этих атомов, расположенных в кристаллической решётке на значительном расстоянии, когда их взаимное влияние можно исключить. Для оценки роли энергий связи можно применить модель, развитую в работах [22, 23] и основанную на моделях катодного распыления [24] и ионизации [25]. Авторы [26] приводят для коэффициента ВИЭ примесных атомов следующее выражение:

$$K_i^+ = 3,9 \cdot 10^{-2} c_i \frac{[\delta S_i(E)]_M A_i^{3/2} (M_M M_i)^{1/2}}{a_M (V_i - \phi)^3 (M_M + M_i)^2}, \quad (2)$$

где δ — функция, зависящая от отношения масс первичного иона и мишени; $S_i(E)$ — сечение ядерного взаимодействия; a_M — постоянная кристаллической решётки; c_i — концентрация примесных атомов.

При выводе данной формулы предполагалось, что атомы примеси не принимают участие в развитии каскада столкновений, и последний определяется только параметрами взаимодействия матрицы $[\delta S_i(E)]_M$.

С помощью соотношения (2) в работе [26] рассчитаны коэффициенты ВИЭ примесей некоторых металлов, растворённых в алюминии. Вычисление энергии связи A_i основано на приближении идеальных растворов, в соответствии с которым энергия, приходящаяся на связь разнородных атомов, равна среднему арифметическому энергий связи пар атомов чистых элементов:

$$E_{iM} = (E_{i' } + E_{MM'})/2, \quad (3)$$

где индекс «'» относится к чистому металлу. Однако применение данной модели межатомной связи приводит к существенным ошибкам. Вычисление значений A_i и A_M можно осуществить на основе известного уравнения Полинга [27], которое успешно используется при определении характеристик связи металлических атомов, хемосорбированных на поверхности мишени [28]:

$$E_{iM} = S(E_{i' } + E_{MM'}) + 23,06(\chi_i - \chi_M)^2, \quad (4)$$

где χ — электроотрицательность по Полингу.

В приближении парного взаимодействия атомов в пределах первой координационной сферы, энергию связи атомов примеси можно вычислить из следующих уравнений:

$$A_i = (Z_M/2) [E_{i' } + (1 - c_i)E_{iM}], \quad (5a)$$

$$A_M = (Z_M/2)[(1 - c_i)E_{MM'} + c_i E_{iM}], \quad (56)$$

где Z_M — координационное число металла матрицы.

Значения $E_{i'}$ и $E_{MM'}$ определяются из выражений:

$$E_{i'} = 2E_v/Z_i, \quad (6a)$$

$$E_{MM'} = 2E_{M'}/Z_M, \quad (66)$$

где E_v и $E_{M'}$ — теплоты сублимации чистых элементов примеси и матрицы, соответственно. Подставляя уравнения (4) и (6) в уравнение (5), получим в окончательном виде следующие выражения:

$$A_i = c_i(Z_M/Z_i)E_v + (1 - c_i)T, \quad (7a)$$

$$A_M = (1 - c_i)E_{M'} + c_i T, \quad (76)$$

где $T = S[(E_{M'} + Z_M E_v/Z_i) + 23,06Z_M(\chi_i - \chi_M)^2]$.

Чтобы оценить влияние энергии связи на процессы ВИЭ, были рассчитаны отношения выходов ионов примесных и матричных атомов. В этом случае легко исключить трудную для определения функцию каскада столкновений $\delta S_i(E)$. В конечном виде уравнение, показывающее во сколько раз выход ионов примеси выше, чем выход ионов матрицы, выглядит следующим образом:

$$F_{iM} = \frac{\gamma_i^+}{\gamma_M^+} = 3,99 \left(\frac{A_i}{A_M} \right)^{3/2} \left(\frac{V_M - \phi_M}{V_i - \phi_M} \right)^3 \frac{(M_M M_i)^{1/2}}{(M_i + M_M)^2}. \quad (8)$$

На рис. 2 в относительных единицах приведены экспериментальные значения F_{iM} и $F_{i'}$ для примесных атомов переходных металлов, растворённых в железе (данные масс-спектрометра МС2701М).

Таким образом, подтверждается высказанное выше предположение о том, что характер эмиссии вторичных ионов примеси связан с изменением энергии связи атомов растворенного металла. Увеличение эффекта матрицы оказывается, кроме того, тем сильнее, чем выше сродство между атомами матрицы и примеси.

Представляется интересным рассмотрение особенности ВИЭ с точки зрения влияния электронной структуры на образование авто-

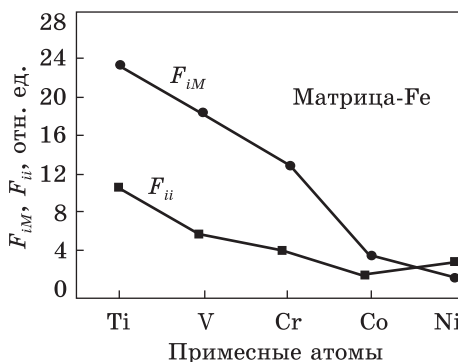


Рис. 2. Экспериментальные значения F_{iM} и $F_{ii'}$ для примесных атомов переходных металлов, растворённых в железе

Fig. 2. Experimental values of F_{iM} and $F_{ii'}$ for impurity atoms of transition metals dissolved in iron

ионизационных состояний при распылении поверхности мишени ионными пучками [23]. Согласно модели автоионизации вероятность распыления атомов в заряженном состоянии β_i^+ пропорциональна вероятности P заполнения автоионизационных состояний. Для группы переходных металлов эти вероятности были вычислены на основании предположений, приведённых ниже:

(1) начальное состояние перехода, ведущего к автоионизационным состояниям, задаётся распределением электронов в металле с плотностью состояний $N(E_F)$ вблизи уровня Ферми;

(2) конечное состояние соответствует свободному атомному состоянию;

(3) матричный элемент переходов не зависит от начальной энергии электронов;

В результате можно получить следующее соотношение:

$$P = \frac{E_F \int^{E_m} C(E) dE}{N^2/2} \quad \text{и} \quad P = \frac{\int^{E_m} C(E) dE}{N^3/3} \quad (9)$$

для возбуждения 2 и 3 электронов соответственно. Здесь N — общее число $(d + s)$ электронов атома; $C(E)$ — число состояний, выведенное из плотности $N(E_F)$ начального состояния со средним энергетическим уровнем E .

Рассмотрим для примера особенности примесных элементов первого переходного ряда в матрицах никеля и железа. Примем за константу сплава $A_{1-c}B_c$ величину $F = \gamma_B^+(AB)/\gamma_A^+(AB)$. Полученные в настоящей работе экспериментальные значения для F свидетельствуют, что для сплавов с содержанием примесей менее 2 ат. % не были обнаружены отличия между выходами ионов матрицы и соответствующего чистого металла. Однако выход ионов ряда примесей существенно зависит от природы растворителя. Согласно принятой модели ВИЭ, величина F характеризует отношение вероятностей заполнения состояний автоионизации атомов примеси к атомам матрицы. Однако следует учитывать различия в электронной структуре матрицы и окружения примеси. Известно, что в большинстве случаев растворённые атомы имеют электронную структуру, локализованную в малом объёме и отличающуюся от электронной структуры основы. В работе [29] экспериментально показано, что избыточные электроны, вносимые в решётку атомами примеси с валентностью Z , концентрируются непосредственно вблизи самих примесных центров. Изменение потенциала при наличии примеси описывается уравнением

$$\nabla^2 V_r = 8\pi e^2 N(E_F) V_r, \quad (10)$$

где $V_r = (-Ze^2/r)e^{-qr}$, $q^2 = 8\pi e^2 N(E_F)$. Вблизи примесного центра потенциал изменяется по экспоненциальному закону, так как избыточные электроны концентрируются вблизи атома примеси и экранируют его

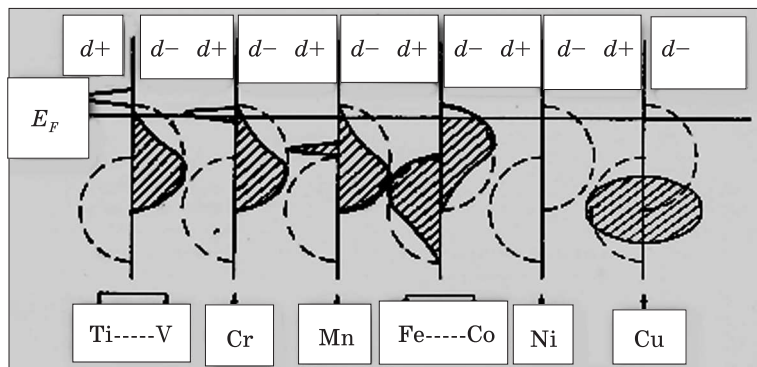


Рис. 3. Схема электронных структур примесных атомов, растворённых в никеле. Пунктирные линии — атомы матрицы; сплошные линии — растворённые атомы [30]

Fig. 3. The electronic structures' scheme of the impurity atoms dissolved in nickel. Dotted lines are the matrix atoms; solid lines are dissolved atoms [30]

заряд. При этом экранирование пропорционально корню квадратному из плотности электронных состояний на уровне Ферми. В сильно разбавленном твёрдом растворе на основе переходного металла каждый примесный центр экранирован в пределах одного-двух узлов решётки так, что избыточного заряда достаточно для соблюдения электронейтральности. Заметим, что d -электроны играют принципиальную роль в экранировании электронов атома и могут быть локализованы в узких зонах с высокой плотностью состояний вблизи уровня Ферми. Эти же электроны играют определённую роль в заполнении состояний автоионизации. Поэтому в дальнейших рассуждениях можно пренебречь вкладом $4s$ -электронов, которые распределены в широких зонах с малой плотностью при E_F .

Можно качественно связать особенности электронной структуры растворенного атома с изменением вероятности его ионизации, учитывая, что чем больше количество электронов в узкой энергетической полосе вблизи уровня Ферми, тем выше вероятность заполнения автоионизационных состояний. При оценке этих вероятностей следует исходить из плотности электронов на уровне Ферми, локализованных вокруг атомов примеси и заполняющих состояния автоионизации только этих атомов. Для атомов матрицы принимается плотность состояний матрицы.

На рис. 3 представлены схемы электронной структуры разбавленных твёрдых растворов на основе никеля. Обменное взаимодействие для d -оболочки Ni ведёт к расщеплению её на две половины с противоположными спинами. Если растворённый атом находится в периодической системе справа от металла растворителя, то отмечается избышек потенциала притяжения, и энергетическое состояние

d -электронов примеси понижается относительно состояния d -электронов матрицы. Наоборот, при $Z_i < Z_M$ для близкорасположенных элементов к матрице энергетический уровень d -состояния смещается вверх к уровню Ферми, но происходит это в пределах зоны допустимых значений энергии d -электронов. В этом случае возможна слабая деформация результирующего распределения электронов в области атомов примеси и малый сдвиг плотности состояний к уровню Ферми по отношению к плотности состояний матрицы. Все это приводит к небольшим изменениям вида зависимости вероятности ионизации расплывлённых частиц от Z по сравнению с соответствующей зависимостью для чистых металлов. Для рассматриваемой системы сплавов приблизительно

$$F = \frac{P_i^3}{P_M^3} \left(\frac{N}{N + Z_i} \right)^3, \quad (11)$$

где N — число $(d + s)$ электронов.

Наконец, когда растворённый атом находится слева и далеко от атомов матрицы (Mn, Cr, V, Ti), возникает потенциал, который достаточно сильный для удаления d -состояний примеси из d -состояний матрицы. В этом случае d -электроны примеси могут оказаться в связанном виртуальном состоянии, расположенном в зоне проводимости вблизи уровня Ферми, и их можно считать локализованными. Такое виртуальное связанное состояние является результатом резонансных эффектов между d -состояниями растворённого атома и состояниями зоны проводимости $4s$ матрицы. Указанное явление резонанса наблюдается в разбавленных растворах на основе алюминия и меди, а также в сплавах между переходными металлами, в которых валентность примеси слабее валентности матрицы. Последний случай наглядно реализуется в системе Ni–Cr. В этом случае резонансное состояние для атомов хрома наблюдается непосредственно на уровне Ферми, чем и объясняется аномально высокая эмиссия ионов хрома из никелевой матрицы. Для атомов ванадия и титана эти состояния находятся выше уровня Ферми и поэтому не оказывают большого влияния на эмиссию ионов.

Анализ матричного эффекта в серии гомогенных сплавов на основе переходных металлов сделан в рамках одномерной псевдо-атомной эмиссионной модели [31]. Для вероятности ионизации расплывлённого атома даётся выражение

$$R^+ = \left(\frac{1 - \beta}{1 + \beta} \right)^2; \quad (12)$$

здесь

$$\beta = \sqrt{\frac{2E_i - \Phi}{E_F + 2E_i \exp(-\lambda r_0)}}, \quad (13)$$

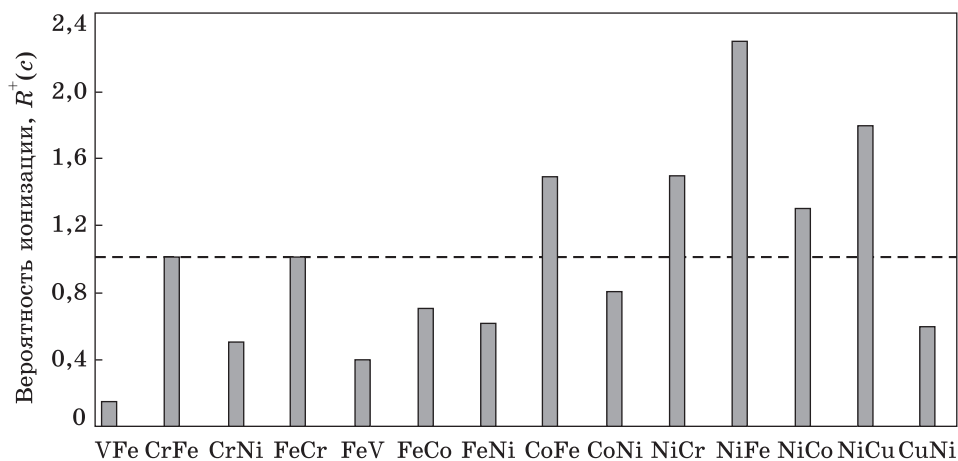


Рис. 4. Вероятность ионизации $R^+(c)$ растворённого металла (второй элемент) в металлической матрице (первый элемент). Разбавленные твёрдые растворы по данным в работе [31]

Fig. 4. The ionization probability $R^+(c)$ of dissolved metal (the second element) in a metal matrix (first element). The diluted solid solutions according to Ref. [31]

E_i — первая энергия ионизация распылённого атома, Φ — работа выхода, E_F — энергия Ферми,

$$\lambda^2 = 4\pi e^2 N(E_F), \quad (14)$$

$$r_0 = (3\pi\rho/4)^{1/3}, \quad (15)$$

где $N(E_F)$ — плотность электронных состояний на уровне Ферми, а ρ — объёмная атомная плотность металла.

Для гомогенных сплавов Φ , E_F (и λ) зависят от концентрации c одного из компонентов. Если E_{ix} означает первый ионизационный потенциал, то

$$R^+(c) = \left(\frac{1 - \beta_x(c)}{1 + \beta_x(c)} \right)^2; \quad (16)$$

здесь

$$\beta_x(c) = \sqrt{\frac{2E_{ix} - \Phi(c)}{E_F(c) + 2E_{ix} \exp(-\lambda(c)r_{0x})}}, \quad (17)$$

где

$$r_{0x} = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{1/3}. \quad (18)$$

Концентрационная зависимость работы выхода имеет вид:

$$\Phi(c) = c\Phi_1 + (1 - c)\Phi_2. \quad (19)$$

Энергия Ферми объёма аппроксимируется как

$$E_F(c) = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{2/3} (n(c))^{2/3}, \quad (20)$$

где

$$n(c) = \nu_1 \rho_1 c + \nu_2 \rho_2 (1 - c), \quad (21)$$

ν_1 , ν_2 , ρ_1 и ρ_2 — валентные и атомные плотности двух компонентов.

Результаты расчёта вероятности ионизации распылённых атомов $R^+(c)$ на основе указанной выше модели для разбавленных твёрдых растворов представлены на рис. 4. Величина $R^+(c) > 1$ означает, что вероятность ионизации растворённого элемента выше по сравнению с чистым металлом ($c = 1$). Анализ этих данных позволяет сделать следующее заключение о наличии матричного эффекта в эмиссии ионов растворённых атомов в разных системах разбавленных твёрдых растворов: для Fe он существенен в системах Co-Fe и Ni-Fe, для Cr — в Ni-Cr, для Cu — в Ni-Cu, а для Co — в Ni-Co.

Концентрированные сплавы

Первое систематическое исследование концентрационных зависимостей выхода вторичных ионов для большого числа сплавов проведено в работе [32]. Изучены сплавы на основе железа, содержащие один из следующих элементов с известной концентрацией (от 0,02 до 25 ат.%): Mo, Ni, Cu, V, Mn, Cr. Мишени облучали ионами аргона с энергией 12 кэВ при плотности тока $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Измерение зависимости выхода ионов растворённого элемента от его концентрации $\gamma_i^+(c_i)$ в сплаве показало, что эта величина для таких элементов, как Mo, Ni и Cu в исследованном диапазоне концентраций равны выходам, измеренным для соответствующих чистых металлов. По-иному ведут себя сплавы, содержащие V, Mn и Cr. В этом случае наблюдается рост выхода вторичных ионов данных элементов по сравнению с их выходом из соответствующих чистых металлов.

Впервые взаимосвязь ВИЭ с электронной структурой концентрированных сплавов изучена авторами [33]. Авторы полагают, что поскольку скорость распылённых атомов намного меньше, чем скорость электронов проводимости (приблизительно 10^4 м/с и 10^5 м/с , соответственно), поэтому движущийся в каскаде столкновений атом внутри приповерхностной области сохраняет нейтральное состояние. Однако когда атом пересекает границу металл-вакуум, то электроны его наружных оболочек претерпевают возмущение. Если энергия этого возмущения превышает энергию ионизации атома, то в этом случае формируется, так называемое, автоионизационное состояние. Релаксация последнего в вакууме приводит к вылету из мишени положительно заряженного иона M^+ металла M . Таким образом, вероятность ионизации распылённого атома P_M^+ определяется вероятностью

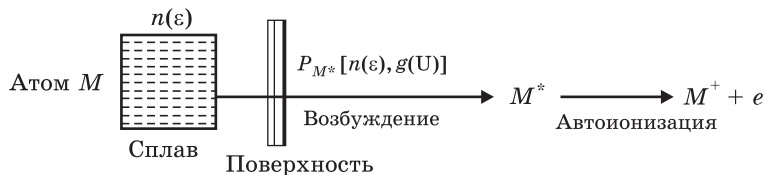


Рис. 5. Схема процесса ионизации распылённых атомов в вакууме [33]

Fig. 5. Schematic representation of the ionization process for the sputtered atoms in a vacuum [33]

формирования автоионизационного состояния P_{M^*} . На рис. 5 приведена энергетическая схема формирования автоионизационного состояния в распыляемом атоме M . На рис. 6 приведена схема процесса ионизации распылённых атомов в вакууме. Вероятность занятости P_{M^*} автоионизационного состояния со средней энергией U соответствующих уровней U_1 и U_2 должна зависеть, во-первых, от плотности $g(U)$ автоионизационных состояний со средней энергией U и, во-вторых, от плотности $n(\epsilon)$ электронов с энергией ϵ исходных атомов металлической мишени. Согласно рассматриваемому механизму ионизации распыляемого атома, только те электроны, которые изначально локализованы вокруг атома в низкой энергетической зоне шириной $(U_m - E_F)$, могут участвовать в автоионизации.

Вероятность формирования автоионизационного состояния описывается следующим выражением:

$$P^*(U_m - E_F) = \frac{\int_{E_F}^{U_m} C(U) dU}{N^3/3}, \quad (22)$$

где N — общее количество $(d + s)$ электронов атомов переходного металла. Величина степени 3 и фактора $1/3$ означает, что в ионизационном процессе задействованы три возбуждённых электрона, например, в атомах Fe и Ni в сплаве системы Fe–Ni; величина $C(U)$ характеризует число состояний с энергией U , полученное из энергетического распределения электронов $n(\epsilon)$ в начальном состоянии. Из соотношения (22) вытекает, что чем выше локальная электронная плотность Ni или Fe в энергетическом диапазоне $U_m - E_F$, тем больше будет ионный ток $I^+(\text{Ni})$ или $I^+(\text{Fe})$.

Авторы [33] определяли относительный коэффициент ионизации Fe по отношению к Ni для системы сплавов $\text{Ni}_{1-c}\text{Fe}_c$ с ГЦК структурой:

$$k_{\text{FeNi}}(c) = \frac{1-c}{c} \frac{I_c(\text{Fe}^+)}{I_{(1-c)}(\text{Ni}^+)}. \quad (23)$$

Однако более объективную количественную характеристику эффективности ионизации с точки зрения обнаружения матричного эффекта дают относительные коэффициенты ионизации в зависимости

от концентрации сплава. Они определяются отношением ионных токов $I_c^+(\text{Fe})$ и $I_{(1-c)}^+$ для сплава к ионным токам соответствующих чистых компонентов $I_0^+(\text{Fe})$ и $I_0^+(\text{Ni})$:

$$\rho_{\text{Fe}} = \frac{1}{c} I_c^+(\text{Fe})/I_0^+(\text{Fe}),$$

$$\rho_{\text{Ni}} = \frac{1}{1-c} I_{(1-c)}^+(\text{Ni})/I_0^+(\text{Ni}).$$
(24)

Эксперименты показали, что во всем диапазоне концентраций 0,8–с величина $\rho_{\text{Ni}} = 1$. Это означает, что вероятность ионизации атомов никеля в сплаве не отличается от чистого никеля. Это можно объяснить тем, что в узкой энергетической зоне около 0,5 эВ плотность электронов для атомов никеля не изменяется при сплавлении с железом. В тоже время, для ионов железа отмечен интенсивный монотонный рост ρ_{Fe} с ростом содержания железа при $c_{\text{Fe}} \geq 0,2$ (рис. 7). При концентрации железа меньше 0,2 ρ_{Fe} равно 0,8, то есть в этом случае вероятность ионизации атомов Fe меньше, чем для чистого Fe. Этот эффект можно объяснить тем, что плотность электронных состояний в узкой области ниже уровня Ферми меньше, чем у чистого Fe. В области концентраций $0,2 < c_{\text{Fe}} \leq 0,65$ вероятность ионизации быстро растёт с увеличением концентрации Fe. В ГЦК-сплавах $\text{Ni}_{1-c}\text{Fe}_c$, по мнению авторов [33], возможны два магнитных состояния атомов Fe в зависимости от их окружения в таком сплаве (см. также обзоры [34–36] и библиографию в них). В областях, богатых Ni, атомы Fe характеризуются сильным магнитным моментом ($2,8\mu_B$), а в областях богатых Fe, находятся в антиферромагнитном состоянии. Именно такие атомы Fe повышают концентрацию электронов проводимости в сплаве, что и обуславливает рост вероятности ионизации атомов Fe.

Закономерности ВИЭ концентрированных сплавов системы Fe–Al изучены авторами [37]. Мишени расплывались ионами Ar^+ с энергией

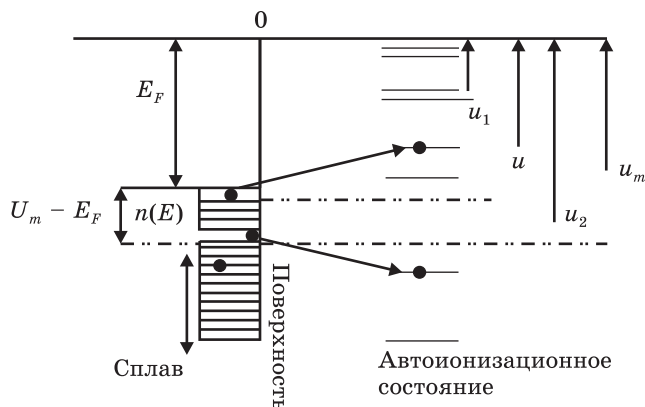


Рис. 6. Схема формирования автоионизационного состояния [33]

Fig. 6. Formation scheme of an autoionization state [33]

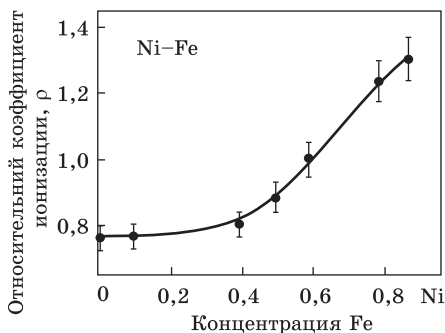


Рис. 7. Концентрационная зависимость вероятности ионизации распылённых атомов Fe в сплаве Ni-Fe [33]

Fig. 7. Concentration dependence of the ionization probability of the sputtered Fe atoms in the Ni-Fe alloy [33]

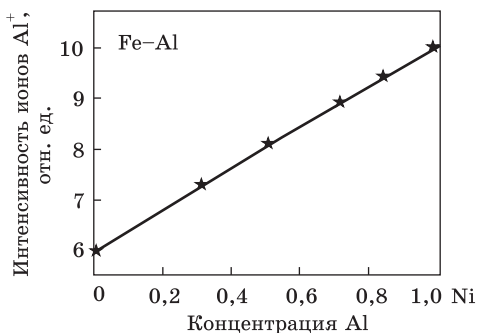


Рис. 8. Концентрационная зависимость интенсивности вторичных ионов Al⁺ для системы сплавов Fe-Al [34]

Fig. 8. The concentration dependence of the secondary ions intensity of Al⁺ for the system of Fe-Al alloys [34]

4 кэВ. Энергия первичных ионов Ar⁺ составляла 4–15 кэВ. Установлена линейная зависимость интенсивности ионов Al⁺ от содержания Al в сплаве Fe-Al во всем диапазоне исследованных концентраций (рис. 8). Аналогичная зависимость получена и для ионов Fe⁺. Сравнение с чистыми компонентами показало отсутствие матричного эффекта для системы Fe-Al.

Монокристаллические сплавы Pt₁₀Ni₉₀(111), Pt₅₀Ni₅₀(111) и Pt₇₈Ni₂₂(111) исследованы в работе [38]. Бомбардировка мишеней осуществлялась ионами Ar⁺ с энергией 2,5 кэВ. Установлено, что отношение вероятности ионизации распылённых атомов Ni для сплава к чистому никелю составляет 0,95, 1,4 и 0,45 для сплавов Pt₁₀Ni₉₀(111), Pt₅₀Ni₅₀(111) и Pt₇₈Ni₂₂(111) соответственно. Эффект матрицы для атомов Pt не удалось определить из-за чрезвычайно низкой интенсивности тока вторичных ионов Pt⁺. Авторы данной работы считают, что наблюдаемый эффект может быть обусловлен сильным электронным взаимодействием между компонентами сплава, особенно при высоком содержании Pt.

В работе [39] изучены зависимости вероятности ионизации $J_M^+(\epsilon, c)$ однозарядных ионов с энергией ϵ от концентрации c компонента M сплавов системы Ag-Mg по отношению к чистому компоненту m :

$$J_M^+(\epsilon, c) = \frac{I_M^+(\epsilon, c)}{I_m^+(\epsilon)} = (1 - c) \frac{S_M(c) n(\epsilon, c)}{S_m n(\epsilon)} \exp\left(\frac{\Delta W(c)}{A_m \sqrt{\epsilon}}\right), \quad (25)$$

где I_M^+ и I_m^+ — интенсивность вторичных ионов компонента M и чистого металла m ; S_M и S_m — коэффициенты распыления, соответствен-

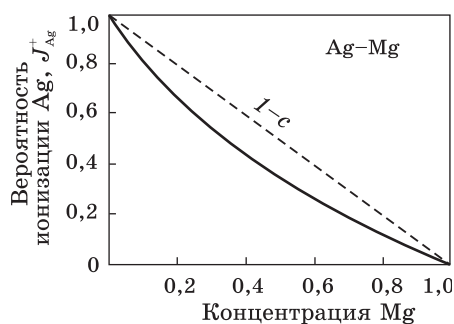


Рис. 9. Вероятность ионизации распылённых атомов Ag для системы Ag–Mg [37]
 Fig. 9. The ionization probability of the sputtered Ag atoms for Ag–Mg system [37]

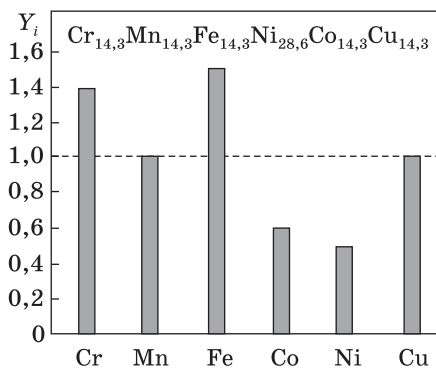


Рис. 10. Значения эффекта матрицы (Y_i) для всех металлических компонентов сплава $\text{Cr}_{14,3}\text{Mn}_{14,3}\text{Fe}_{14,3}\text{Ni}_{28,6}\text{Co}_{14,3}\text{Cu}_{14,3}$ [38]

Fig. 10. The matrix effect values (Y_i) for all metal components of the $\text{Cr}_{14,3}\text{Mn}_{14,3}\text{Fe}_{14,3}\text{Ni}_{28,6}\text{Co}_{14,3}\text{Cu}_{14,3}$ alloy [38]

но; $A_m = \sqrt{2/m \cos \theta (V_m - W_m) / v_m}$, ΔW — разница работ выхода сплава и чистого металла. Энергия первичных ионов Ar^+ равнялась 10 кэВ. Исследованы сплавы с концентрацией Mg 4, 8, 15, 24 и 43 ат.%. До 18 ат.% Mg сплавы являются твёрдыми растворами. Для более высоких концентраций при комнатной температуре отмечается наличие интерметаллидов типа Ag_3Mg , AgMg и AgMg_4 . На рис. 9 приведена зависимость вероятности ионизации распылённых атомов Ag от содержания Mg. Как видно из данного рисунка, эффект матрицы проявляется в уменьшении данной характеристики по сравнению с чистым серебром в соответствии с линейным законом $(1 - c)$. Особенности ВИЭ в исследованной системе авторы работы [40] связывают с механизмом ионизации распылённых атомов «поверхностного возбуждения», основанного на туннелировании электронов между матрицей и отлетающим атомом [33].

В последние годы большой научный и практический интерес представляет новый класс металлических материалов, получивший название «высокоэнтропийные сплавы» (ВЭС). Высокая энтропия смешения в сплавах при наличии пяти и более металлических компонентов, близких к эквиатомному составу, обуславливает формирование такого структурно-фазового состояния, которое обеспечивает уникальные физико-механические свойства. Физическая природа уникальных свойств ВЭС пока не имеет однозначной интерпретации. В частности, открытым остаётся вопрос о характере и силе межатомных взаимодействий в таких сложных многокомпонентных системах, в которых существует большое количество парных взаимодействий

между однородными и разнородными атомами. Как известно, величина модуля упругости, обусловленного характером и величиной межатомных связей, для ВЭС имеет более низкие значения, чем для чистых компонентов сплавов [41]. Классический способ определения энергии связи атомов в твёрдых телах основан, как известно, на измерении теплоты сублимации. Такие данные для чистых металлов приведены в монографии [42]. Энергию связи элементов в простых сплавах можно определять методом испарения в эффузионной ячейке Кнудсена с последующей ионизацией пара электронным ударом и масс-спектрометрическим анализом [43]. Основным недостатком данного метода является необходимость нагрева материала до высоких температур, при которых возможны существенные изменения его структурно-фазового состояния.

Авторами работы [41] впервые изучен матричный эффект в эмиссии вторичных ионов при бомбардировке ионами Ar^+ с энергией 5 кэВ поверхности высокоэнтропийного сплава состава $\text{Cr}_{14,3}\text{Mn}_{14,3}\text{Fe}_{14,3}\text{Ni}_{28,6}\text{Co}_{14,3}\text{Cu}_{14,3}$ с ГЦК структурой. Регистрация тока однозарядных положительных вторичных ионов компонентов сплава и соответствующих чистых металлов проводилась на масс-спектрометре MS-7201M. Мишени распылялись положительными ионами Ar^+ с энергией 5 кэВ. Величина матричного эффекта для i -того элемента, Y_i , определялась как отношение выходов вторичных ионов из сплава $Y_{i(\text{спл})} = I_{ni(\text{спл})}/c_{i(\text{спл})}$ и соответствующих чистых металлов $Y_{i(\text{мет})} = I_{ni(\text{мет})}/c_{i(\text{мет})}$, где $I_{n(i)}$ — интенсивность тока вторичных ионов максимального n -го изотопа элемента i , c_i — концентрация элемента i :

$$Y_i = Y_{i(\text{спл})}/Y_{i(\text{мет})}. \quad (26)$$

Рассчитанные по уравнению (26) величины эффекта матрицы для всех металлических элементов исследованного ВЭС приведены на рис. 10.

Как видно из данного рисунка, по изменению величины матричного эффекта можно выделить три характерные группы металлических компонентов сплава. Для первой группы, к которой относятся Mn и Cu, $Y_i = 1$. Этот факт означает, что вероятность ионизации при распылении атомов этих металлов в сплаве не изменяется по сравнению с соответствующими чистыми металлами. Для второй группы металлов (Cr и Fe) отмечается существенный рост данного параметра и, следовательно, вероятности ионизации $Y_i > 1$. К третьей группе относятся Co и Ni, для которых $Y_i < 1$, что свидетельствует об уменьшении эффективности ионизации атомов данных металлов при распылении сплава. Предложено несколько механизмов ионизации распылённых атомов, которые изложены в монографиях [1–3]. Туннельный электронно-обменный механизм ионизации распылённых частиц считается наиболее вероятным. Анализ некоторых теорий по-

казал существенную роль энергии связи атомов на поверхности E в формировании вторичных ионов. Однако эта величина в явном виде учитывается только в теоретической модели [25]. Согласно этой модели некоторая часть распыляемых нейтральных атомов мишени покидает поверхность в виде однозарядных положительных ионов благодаря квантово-механическим электронным переходам между распыляемым атомом и поверхностью. Описание таких электронных переходов даётся в адиабатическом приближении, при котором время изменения непрерывного электронного состояния движущегося атома много больше времени электронных переходов. Полученное в указанной работе выражение для вероятности ионизации имеет вид:

$$\alpha^+ = \left(\frac{E}{I - \phi} \right)^2 \left(\frac{\hbar v}{a(I - \phi)^3} \right)^k, \quad (27)$$

где E — энергия связи поверхностного атома, I — первый потенциал ионизации, ϕ — работа выхода электрона, v — средняя скорость распыляемого атома, \hbar — постоянная Планка, a — толщина поверхностного слоя, принимающего участие в электронном обмене, а k — подгоночный параметр.

Вероятность ионизации численно равна отношению количества вторичных ионов к количеству нейтральных распылённых атомов. Развивая модель [25], авторы [21] вывели следующее уравнение для коэффициента ВИЭ:

$$K^+ = 0,231 \frac{E^{2,5} S}{a M^{0,5} (I - \phi)^3}, \quad (28)$$

где S — коэффициент катодного распыления, M — масса распыляемого атома.

Рассчитанные данные по энергии связи для шести металлических атомов в исследованном высокоэнтропийном сплаве приведены в табл. 3. Здесь же дана величина эффекта (в %) изменения энергии связи в сплаве по сравнению с аналогичным чистым металлом.

Таблица 3. Результаты расчёта энергии связи элементов в сплаве $\text{Cr}_{14,3}\text{Mn}_{14,3}\text{Fe}_{14,3}\text{Ni}_{28,6}\text{Co}_{14,3}\text{Cu}_{14,3}$ и относительное изменение энергии связи по сравнению с чистыми металлами [38]

Table 3. Calculation results of the binding energy of elements in the $\text{Cr}_{14,3}\text{Mn}_{14,3}\text{Fe}_{14,3}\text{Ni}_{28,6}\text{Co}_{14,3}\text{Cu}_{14,3}$ alloy and the relative change in binding energy as compared with pure metals [38]

Металл	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Энергия связи, $E_{I(\text{спл})}$, эВ	5,05	2,35	5,14	3,54	4,25	3,43
Эффект изменения энергии связи, ΔE , %	+23	-21	+20	-19	-4	-2

Как видно из данных табл. 3, существует качественная корреляция между эффектом матрицы по выходу вторичных ионов Y_i и эффектом изменения энергии связи при сплавлении металлов ΔE_i . Наибольший рост энергии связи в сплаве отмечается для атомов Cr и Fe. Связи атомов Mn и Co существенно ослабевают. Уменьшение энергии связи для Co и Ni оказалось незначительным.

Заключение

В результате комплексного анализа структурно-чувствительных характеристик ВИЭ чистых металлов, разбавленных твёрдых растворов и концентрированных сплавов установлены важные физические закономерности ионизации распылённых атомов, интерпретируемые с позиций каскадной теории ионного распыления и электронно-обменной модели ионизации в системе металл–возбуждённый атом. Исследования металлических сплавов в широком диапазоне концентраций показало, что вероятность распыления атомов существенно зависит от энергии межатомного взаимодействия компонентов сплава, зависящей от электронной структуры матрицы и растворённого атома. Экспериментальные и теоретические исследования в этом направлении позволили углубить знания о природе явления вторично-ионной эмиссии, возникающего при бомбардировке металлических мишеней ионами инертных газов, а также наметить пути дальнейшего исследования и применения этого явления для целей диагностики поверхности и объёма твёрдых тел. В частности, метод ВИМС, основанный на ВИЭ, может быть использован для изучения диаграмм фазовых равновесий, а также фазовых превращений первого и второго рода. Учитывая высокую чувствительность ВИЭ к изменению сил межатомного взаимодействия и параметров электронной структуры, дальнейшие исследования должны быть направлены на установление более строгих соотношений между этими свойствами материала и такими характеристиками ВИЭ, как коэффициент эмиссии и вероятность ионизации распылённых атомов. Решение этой проблемы позволит создать новый количественный метод определения энергии связи различных атомов, входящих в состав многокомпонентных материалов.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. И.А. Мак-Хью, *Методы анализа поверхности* (ред. А.В. Зандерна) (Москва: Мир: 1979), гл. 6, с. 276 (пер. с англ.).
2. В.Т. Черепин, М.А. Васильев, *Методы и приборы для анализа поверхности материалов: Справочник* (Киев: Наукова думка: 1982).
3. В.Т. Черепин, М.А. Васильев, *Вторичная ионно-ионная эмиссия металлов и сплавов* (Киев: Наукова думка: 1975).

4. A. Tynkova, G.L. Katona, G. Erdélyi, L. Darycz, A.I. Oleshkevych, I.A. Vladymyrskyi, S. I. Sidorenko, S.M. Voloshko, and D.L. Beke, *Thin Solid Films*, **589**: 173 (2015).
5. P. Jörchel, P. Helm, F. Brunner, A. Thies, O. Krüger, and M. Weyers, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **34**, Iss. 3: 03H128 (2016).
6. A.M. Alnajeebi, J.C. Vickerman, and N.P. Lockyer, *Biointerphases*, **11**, Iss. 2: 02A317 (2016).
7. Ch. K. Singh, S. Ilango, S. Dash, and A.K. Tyagi, *Mater. Chem. Phys.*, **173**: 475 (2016).
8. B. Gong and Ch. E. Marjo, *Surf. Interf. Analys.*, **48**, Iss. 7: 422 (2016).
9. H. Tian, A. Wucher, and N. Winograd, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **27**, Iss. 12: 2014 (2016).
10. D. Huang, X. Hua, G.-L. Xiu, Y.-J. Zheng, X.-Y. Yu, and Y.-T. Long, *Analyt. Chim. Acta*, **989**: 1 (2017).
11. K. Takahashi, S. Aoyagia, and T. Kawashima, *Surf. Interface Anal.*, **49**, Iss. 8: 721 (2017).
12. A.C. Patrick, D.N. Marc, and C.B. Vickie, *Chemical Geology*, **467**: 122 (2017).
13. A.V. Walker, *Microsc. Microanal.*, **23**: 1042 (2017).
14. V.T. Cherepin, M.O. Vasylyev, I.M. Makeeva, V.M. Kolesnik, and S.M. Voloshko, *Usp. Fiz. Met.*, **19**, No. 1: 49 (2018).
15. R.R.-M. Smith, S. Sayen, N. Nuns, and E. Berrier, *Sci. Total Environment*, **639**: 841 (2018).
16. M.P. Seah and A.G. Shard, *Appl. Surf. Sci.*, **439**: 605 (2018).
17. V.T. Cherepin, *Secondary Ion Mass Spectroscopy of Solid Surfaces* (Utrecht, The Netherlands: VNU Science Press BV: 1987).
18. A.E. Barrington, R.P.K. Herzog, and W.P. Poschensieder, *J. Vac. Sci. Technol.*, **3**, Iss. 5: 239 (1966).
19. М.А. Васильев, Ю.Н. Иващенко, В.Т. Черепин, *Фазовые превращения* (Киев: Наукова думка: 1970), с. 148.
20. М.А. Васильев, Ю.Н. Иващенко, В.Т. Черепин, *Металлофизика* (Киев: Наукова думка: 1973), с. 42.
21. G. Blaise and A. Nourtier, *Surf. Sci.*, **90**, Iss. 2: 495 (1979).
22. W.H. Gries, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **30**, Iss. 2: 97 (1979).
23. P. Sigmund, *Phys. Rev.*, **184**, Iss. 2: 383 (1969).
24. М.А. Васильев, Ю.Н. Иващенко, В.Т. Черепин, *Доклады АН УССР*, **2**: 45 (1970).
25. J.M. Schroerer, T.N. Rhodin, and R.C. Bradley, *Surf. Sci.*, **34**, Iss. 3: 571 (1973).
26. R. Weissmann, R. Stier, and Z. Naturforsch, *Rad. Eff.*, **19**, Iss. 2: 69 (1973).
27. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bonds* (Ithaca, New-York: Cornell Univ. Press: 1960).
28. A.K. Vijn, *Surf. Sci.*, **46**, Iss. 1: 282 (1974).
29. И.Я. Дехтяр, В.В. Немошкаленко, *Электронная структура и электронные свойства переходных металлов и сплавов* (Киев: Наукова думка: 1971).
30. J. Friedel, *Nuovo Cimento*, **7**, Suppl. 2: 287 (1958).
31. М.М. Riedel, J. Antal, and S. Kugler, *Acta Phys. Academ. Sci. Hung.*, **49**, Iss. 1-3: 105 (1980).
32. H.C.Z. Beske, *Z. Naturforschung*, **22a**: 459 (1967).
33. G. Blaise and M.C. Cadeville, *J. Phys. France*, **36**, No. 6: 545 (1975).
34. М.А. Васильев, С.И. Сидоренко, С.М. Волошко, Т. Ишикава, *Успехи физ. мет.*, **17**, № 3: 209 (2016).

35. V.A. Tatarsenko, S.M. Bokoch, V.M. Nadutov, T.M. Radchenko, and Y.B. Park, *Defect Diffus. Forum*, **280–281**: 29 (2008).
36. Т.М. Радченко, В.А. Татаренко, *Успехи физ. мет.*, **9**, № 1: 1 (2008).
37. F. Henennequin, R.-L. Inglebert, and P.V. De Lesegno, *Surf. Sci.*, **140**, Iss. 1: 197 (1984).
38. M. Abon, J.C. Bertolini, and H. Montes, *Appl. Surf. Sci.*, **32**, Iss. 4: 343 (1988).
39. J.-F. Hennequin and J.-L. Bernard, *Surf. Sci.*, **234**, Iss. 1–2: 127 (1990).
40. L.M. Hennequin, O. Fade, J.G. Fays, J.F. Bic, S. Jaafar, A. Bertal, and D. Anthoine, *Radiology*, **196**, No. 2: 45 (1995).
41. S.A. Firstov, N.A. Krapivka, M.A. Vasiliev, S.I. Sidorenko, S.M. Voloshko, *Powder Metall. Met. Ceram.*, **55**, Iss. 7–8: 458 (2016).
42. Ch. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 6th ed. (New York: John Wiley: 1986).
43. U. Bardi, F. Niccolaic, M. Tostic, and A. Tolstogouzov, *Int. J. Mass Spectrom.*, **273**, Iss. 3: 138 (2008).

Получено 20 августа 2018 г.;
окончательный вариант — 18 октября 2018 г.

REFERENCES

1. J.A. McHugh, *Methods of Surface Analysis* (Ed. A.W. Czanderna) (North Holland: Elsevier: 1975), Ch. 6, p. 223.
2. V.T. Cherepin and M.A. Vasiliev, *Metody i Pribory dlya Analiza Poverkhnosti Materialov: Spravochnik* [Methods and Devices for the Materials' Surface Analysis: A Handbook] (Kiev: Naukova Dumka: 1982) (in Russian).
3. V.T. Cherepin and M.A. Vasiliev, *Vtorichnaya Ionno-Ionnaya Ehmissiya Metallov i Splavov* [Secondary Ion-Ion Emission of Metals and Alloys] (Kiev: Naukova Dumka: 1975) (in Russian).
4. A. Tynkova, G.L. Katona, G. Erdélyi, L. Daryczy, A.I. Oleshkevych, I.A. Vladymyrskyi, S.I. Sidorenko, S.M. Voloshko, and D.L. Beke, *Thin Solid Films*, **589**: 173 (2015).
5. P. Jörchel, P. Helm, F. Brunner, A. Thies, O. Krüger, and M. Weyers, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **34**, Iss. 3: 03H128 (2016).
6. A.M. Alnajeebi, J.C. Vickerman, and N.P. Lockyer, *Biointerphases*, **11**, Iss. 2: 02A317 (2016).
7. Ch.K. Singh, S. Ilango, S. Dash, and A.K. Tyagi, *Mater. Chem. Phys.*, **173**: 475 (2016).
8. B. Gong and Ch.E. Marjo, *Surf. Interface Analys.*, **48**, Iss. 7: 422 (2016).
9. H. Tian, A. Wucher, and N. Winograd, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **27**, Iss. 12: 2014 (2016).
10. D. Huang, X. Hua, G.-L. Xiu, Y.-J. Zheng, X.-Y. Yu, and Y.-T. Long, *Analyt. Chim. Acta*, **989**: 1 (2017).
11. K. Takahashi, S. Aoyagia, and T. Kawashima, *Surf. Interface Analys.*, **49**, Iss. 8: 721 (2017).
12. A.C. Patrick, D.N. Marc, and C.B. Vickie, *Chem. Geol.*, **467**: 122 (2017).
13. A.V. Walker, *Microsc. Microanal.*, **23**: 1042 (2017).
14. V.T. Cherepin, M.O. Vasylyev, I.M. Makeeva, V.M. Kolesnik, and S.M. Voloshko, *Usp. Fiz. Met.*, **19**, No. 1: 49 (2018).
15. R.R.-M. Smith, S. Sayen, N. Nuns, and E. Berrier, *Sci. Total Environment*, **639**: 841 (2018).

16. M.P. Seah and A.G. Shard, *Appl. Surf. Sci.*, **439**: 605 (2018).
17. V.T. Cherepin, *Secondary Ion Mass Spectroscopy of Solid Surfaces* (Utrecht, The Netherlands: VNU Science Press BV: 1987).
18. A.E. Barrington, R.P.K. Herzog, and W.P. Poschensieder, *J. Vac. Sci. Technol.*, **3**, Iss. 5: 239 (1966).
19. M.A. Vasiliev, Yu.N. Ivashchenko, and V.T. Cherepin, *Fazovye Prevrashcheniya* (Kiev: Naukova Dumka: 1970), p. 148 (in Russian).
20. M.A. Vasiliev, Yu.N. Ivashchenko, and V.T. Cherepin, *Metallofizika* (Kiev: Naukova Dumka: 1973), p. 42 (in Russian).
21. G. Blaise and A. Nourtier, *Surf. Sci.*, **90**, Iss. 2: 495 (1979).
22. W.H. Gries, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **30**, Iss. 2: 97 (1979).
23. P. Sigmund, *Phys. Rev.*, **184**, Iss. 2: 383 (1969).
24. M.A. Vasiliev, Yu.N. Ivashchenko, and V.T. Cherepin, *Doklady AN USSR*, **2**: 45 (1970) (in Russian).
25. J.M. Schroeer, T.N. Rhodin, and R.C. Bradley, *Surf. Sci.*, **34**, Iss. 3: 571 (1973).
26. R. Weissmann, R. Stier, and Z. Naturforsch, *Rad. Eff.*, **19**, Iss. 2: 69 (1973).
27. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bonds* (Ithaca, New-York: Cornel Univ. Press: 1960).
28. A.K. Vijh, *Surf. Sci.*, **46**, Iss. 1: 282 (1974).
29. I.Ya. Dekhtyar and V.V. Nemoshkalenko, *Ehlektronnaya Struktura i Ehlektronnnye Svoistva Perekhodnykh Metallov i Splavov* [Electronic Structure and Electronic Properties of Transition Metals and Alloys] (Kiev: Naukova Dumka: 1971) (in Russian).
30. J. Friedel, *Nuovo Cimento*, **7**, Suppl. 2: 287 (1958).
31. M. M. Riedel, J. Antal, and S. Kugler, *Acta Phys. Academ. Sci. Hung.*, **49**, Iss. 1–3: 105 (1980).
32. H.C.Z. Beske, *Z. Naturforschung*, **22a**: 459 (1967).
33. G. Blaise and M. C. Cadeville, *J. Phys. France*, **36**, No. 6: 545 (1975).
34. M.O. Vasylyev, S. I. Sidorenko, S.M. Voloshko, and T. Ishikawa, *Usp. Fiz. Met.*, **17**, No. 3: 209 (2016).
35. V.A. Tatarenko, S.M. Bokoch, V.M. Nadutov, T.M. Radchenko, and Y.B. Park, *Defect Diffus. Forum*, **280–281**: 29 (2008).
36. T.M. Radchenko and V.A. Tatarenko, *Usp. Fiz. Met.*, **9**, No. 1: 1 (2008).
37. F. Hennequin, R.-L. Inglebert, and P.V. De Lesegno, *Surf. Sci.*, **140**, Iss. 1: 197 (1984).
38. M. Abon, J.C. Bertolini, and H. Montes, *Appl. Surf. Sci.*, **32**, Iss. 4: 343 (1988).
39. J.-F. Hennequin and J.-L. Bernard, *Surf. Sci.*, **234**, Iss. 1–2: 127 (1990).
40. L.M. Hennequin, O. Fade, J.G. Fays, J.F. Bic, S. Jaafar, A. Bertal, and D. Anthoine, *Radiology*, **196**, No. 2: 45 (1995).
41. S.A. Firstov, N.A. Krapivka, M.A. Vasiliev, S.I. Sidorenko, S.M. Voloshko, *Powder Metall. Met. Ceram.*, **55**, Iss. 7–8: 458 (2016).
42. Ch. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 6th ed. (New York: John Wiley: 1986).
43. U. Bardi, F. Niccolaic, M. Tostic, and A. Tolstogouzov, *Int. J. Mass Spectrom.*, **273**, Iss. 3: 138 (2008).

Received August 20, 2018;
in final version, October 18, 2018

*В.Т. Черепин¹, М.О. Васильєв¹,
С.І. Сидоренко², С.М. Волошко², І.О. Круглов²*

¹ Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України,
бульв. Академіка Вернадського, 36; 03142 Київ, Україна

² Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
просп. Перемоги, 37; 03056 Київ, Україна

ВТОРИННО-ЙОННА ЕМІСІЯ: МАТРИЧНИЙ ЕФЕКТ

У статті описано фізичну природу залежності ймовірності йонізації розпоросених атомів від атомарної й електронної структур металевої мішені, бомбардуваної йонами нейтральних газів (матричний ефект). Проведено систематичну аналізу літературних даних і результатів авторів даного огляду, одержаних при дослідженні вторинної йонної емісії (ВЙЕ) чистих металів, розбавлених твердих розчинів і концентрованих стопів. Практичну важливість таких досліджень зумовлено тим, що явище ВЙЕ є основою унікальної методи хемічної, ізотопної та фізико-хемічної аналізи не лише металевих матеріалів, але також напівпровідників і органічних речовин. Встановлено високу чутливість ВЙЕ до зміни сил міжатомової взаємодії та параметрів електронної структури. Систематичні дані щодо «ефекту матриці» в емісії вторинних йонів можуть бути основою створення унікальної кількісної методи визначення енергії зв'язку різноманітних атомів у складі багатокомпонентних матеріалів.

Ключові слова: металеві стопи, вторинно-йонна емісія, мас-спектрометрія, хемічна аналіза, ізотопи, енергія зв'язку, електронна структура.

*V.T. Cherepin¹, M.O. Vasylyev¹,
S.I. Sidorenko², S.M. Voloshko², and I.O. Kruhlov²*

¹ G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine

² National Technical University of Ukraine
'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute',
37 Peremohy Ave., UA-03056 Kyiv, Ukraine

THE SECONDARY-ION EMISSION: MATRIX EFFECT

The paper is concerned with the description of the physical nature of the dependence of the sputtered-atoms' ionization probability on the atomic and electronic structures of a metal target bombarded with ions of neutral gases (matrix effect). A systematic analysis of the literature data and results of authors of this review is carried studying the secondary ion emission (SIE) of pure metals, dilute solid solutions, and concentrated alloys. The practical importance of such studies is because the phenomenon of renewable energy is the basis of a unique method of chemical, isotope as well as physical and chemical analysis not only of metallic materials, but of semiconductors and organic substances too. The high sensitivity of SIE to the change in the forces of interatomic interaction and the parameters of the electronic structure is revealed. Experimental and theoretical studies in this direction have made it possible to deepen the knowledge of the nature of the phenomenon of secondary ion emission that arises when metal targets are bombarded with inert-gas ions, and to outline ways for further studying and applying this phenomenon for diagnostics of solid surfaces and bulks. Particularly, the method of mass-spectro-

metry of secondary ions based on the SIE can be used to study the phase equilibrium diagrams as well as the first and second kind phase transformations. Taking into account the high sensitivity of SIE to the change in the forces of interatomic interaction and the parameters of the electronic structure, further investigations should be aimed at establishing stricter correlations between these properties of the material and such characteristics of SIE as the emission coefficient and the ionization probability of sputtered atoms. The solution of this problem will create a new quantitative method for determination of the binding energy of various atoms in the composition of multicomponent materials.

Keywords: metal alloys, secondary ion emission, mass spectrometry, chemical analysis, isotopes, binding energy, electronic structure.