

УДК 539.534.9

ВЛИЯНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ ТРАВЛЕНИЯ ИОНАМИ АРГОНА НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ СПЛАВА NI-MN-GA С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ**Грибов И.В., Москвина Н.А., Дружинин А.В., Носов А.П.***ФГБУН «Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук», Екатеринбург, e-mail: gri@imp.uran.ru*

При анализе химического состава приповерхностных слоев сплава Ni-Mn-Ga с эффектом памяти формы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) зафиксировано изменение во времени состава анализируемых слоев в процессе воздействия потока ионов аргона. Обоснован режим анализа состава приповерхностных слоев сплава Ni-Mn-Ga. Результаты представляют интерес для разработки методик контроля химического состава объемных материалов и тонких пленок сплавов Ni-Mn-Ga с эффектом памяти формы.

Ключевые слова: поверхность, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, сплавы с эффектом памяти формы, Ni-Mn-Ga

THE INFLUENCE OF THE SELECTIVITY OF THE ETCHING BY ARGON IONS ON THE CHEMICAL COMPOSITION OF THE SURFACE LAYERS OF NI-MN-GA WITH SHAPE MEMORY EFFECT**Gribov I.V., Moskvina N.A., Druzhinin A.V., Nosov A.P.***M.N. Miheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, e-mail: gri@imp.uran.ru*

Temporal variation of chemical composition of surface layers of the shape memory Ni-MnGa alloy under argon ion bombardment upon Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA) is recorded. The regime of ESCA analysis of surface layers of the Ni-Mn-Ga alloy is validated. The results are of importance for development of ESCA methods of control of bulk and thin film materials of the shape memory Ni-Mn-Ga materials.

Keywords: surface, Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA), shape memory alloys, Ni-Mn-Ga

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) в сочетании с ионным травлением позволяет проводить количественный анализ состава приповерхностных слоев твердых тел с пространственным разрешением по глубине порядка $1\div 2$ нм, то есть, порядка нескольких монокристаллических слоев. Такая особенность метода является весьма ценной при исследованиях и аттестации образцов как объемных материалов, так и тонкопленочных материалов и наногетероструктур.

Сплавы системы Ni-Mn-Ga относятся к классу интеллектуальных функциональных материалов, в которых наблюдаются вызванные термоупругими мартенситными превращениями эффекты памяти формы и сверхупругости. В $L2_1$ сплавах на основе $Ni_{50+x}Mn_{25-x}Ga_{25}$ обнаружен эффект гигантской магнитоупругости, величина которого может достигать 6% [3]. Несомненным достоинством ферромагнитных $L2_1$ сплавов является возможность управления термоупругими мартенситными превращениями не только температурой и внешними механическими воздействиями, но и магнитными полями. Развитие современных нанотехнологий диктует необходимость получения тонкопленочных

и наногетероструктур на основе $L2_1$ сплавов. В связи с этим чрезвычайно актуальным является вопрос о развитии методик контроля химического состава приповерхностных слоев таких структур современными методами анализа состава поверхности. Традиционно, при анализе тонкопленочных структур в качестве эталона используют объемные образцы аналогичного химического состава.

Известно [2], что скорость удаления атомов с поверхности образца зависит не только от типа атомов, но и от энергии их связи, которая, в свою очередь, определяется кристаллической структурой исследуемого вещества. В зависимости от химического состава исследуемого вещества коэффициент его распыления при ионной бомбардировке может сильно изменяться. При длительном ионном травлении многокомпонентного вещества вследствие селективности ионного распыления состав приповерхностных слоев может изменяться в сторону увеличения концентрации атомов с низким коэффициентом распыления и уменьшения концентрации атомов с высоким коэффициентом распыления. Поэтому достоверность получаемых результатов зависит от режима ионного травления, который необходимо выби-

рать в зависимости от химического состава исследуемого вещества.

В настоящей работе показано, что при анализе химического состава приповерхностных слоев сплава $Ni_{53}Mn_{22}Ga_{25}$ эффектом памяти формы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) в сочетании с ионным травлением происходит изменение интенсивности спектров в зависимости от продолжительности травления и обоснован выбор оптимального режима анализа.

Материалы и методы исследования

Объемные образцы состава $Ni_{53}Mn_{22}Ga_{25}$ были получены методом индукционной плавки в аргоне. Образцы разрезали электроискровой резкой на пластины размерами $10 \times 10 \times 1$ мм, поверхность которых подвергали шлифовке алмазными пастами с последовательным уменьшением размера абразивных частиц до 0,5 мкм. Непосредственно перед установкой в спектрометр образцы промывали в спирте в ультразвуковой ванне.

РФЭС-спектры были получены на электронном спектрометре с магнитным энергоанализатором ЭС ИФМ-4 [1]. Рабочий вакуум спектрометра составлял порядка $1 \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст. С целью уменьшения эффектов воздействия высокоэнергетических ионов на исследуемую поверхность для ионного травления использовалась электростатическая пушка с энергией ионов 500 эВ. Напуск аргона в вакуумную камеру спектрометра осуществлялся до давления $1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст., что для тестового образца обеспечивало скорость удаления поверхностного слоя по глубине порядка 0,1 нм/мин.

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1 приведён низкоэнергетический участок РФЭС-спектра. Анализировался именно низкоэнергетический участок РФЭС-спектра, поскольку линии спектра отдельных элементов здесь расположены достаточно близко по энергии связи. Это удобно при анализе, так как уменьшает погрешность, вносимую при учете функции пропускания спектрометра.

Расшифровка пиков, имеющих в спектрах рис. 1, даёт следующие результаты: интенсивность вблизи нуля шкалы энергии связи дают валентные электроны, пик вблизи 20 эВ образован $Ga3d$ - и $O2s$ -электронами, 50 эВ – $Mn3p$ -, 68 эВ – $Ni3p$ -, область энергий связи 105÷110 эВ соответствует $Ga3p$ - и $Ni3s$ - электронам, пик с энергией 160 эВ соответствует $Ga3s$ - электронам.

Для анализа химического состава приповерхностных слоев можно использовать как неперекрывающиеся линии $Ni3p$, $Mn3p$, $Ga3s$, так и перекрывающиеся линии $Ga3p + Ni3s$ и $Ga3d + O2s$, хотя для линий $Ni3s$, $Ga3d$ и $Ga3p$ трудно разделить вклады от соседних линий из-за сильного перекрытия. Относительную интегральную интенсивность всех линий, кроме линии $Ga3s$, определяли, используя общепринятую процедуру вычитания фона по Ширли [2]. Для линии $Ga3s$ проводилось линейное вычитание фона.

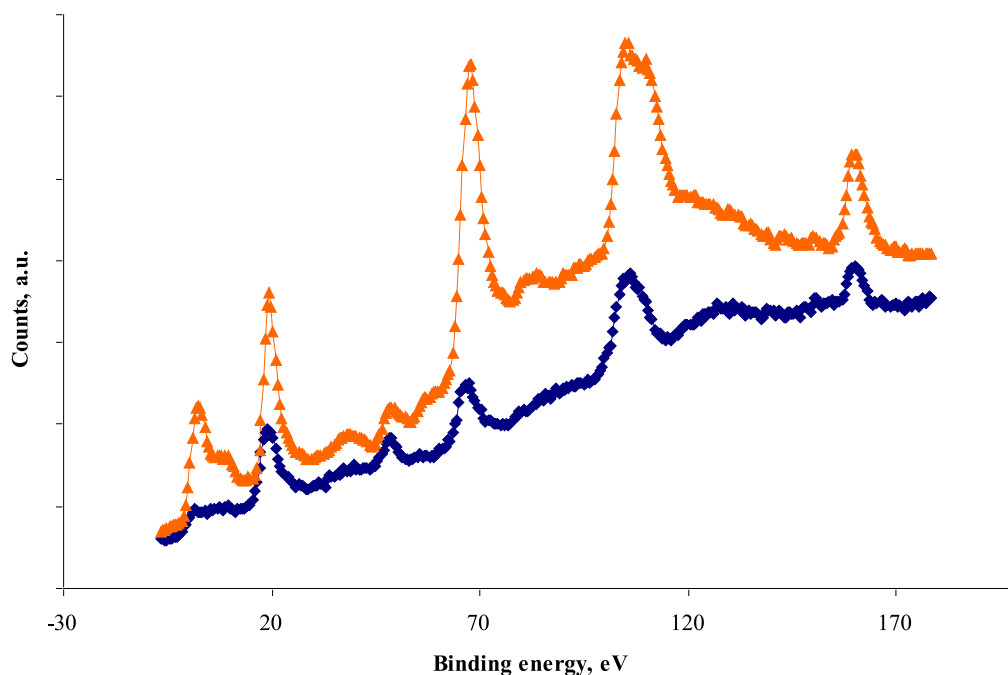


Рис. 1. Низкоэнергетический участок РФЭС-спектра до начала травления ионами аргона (нижняя кривая) и после длительного травления (верхняя кривая)

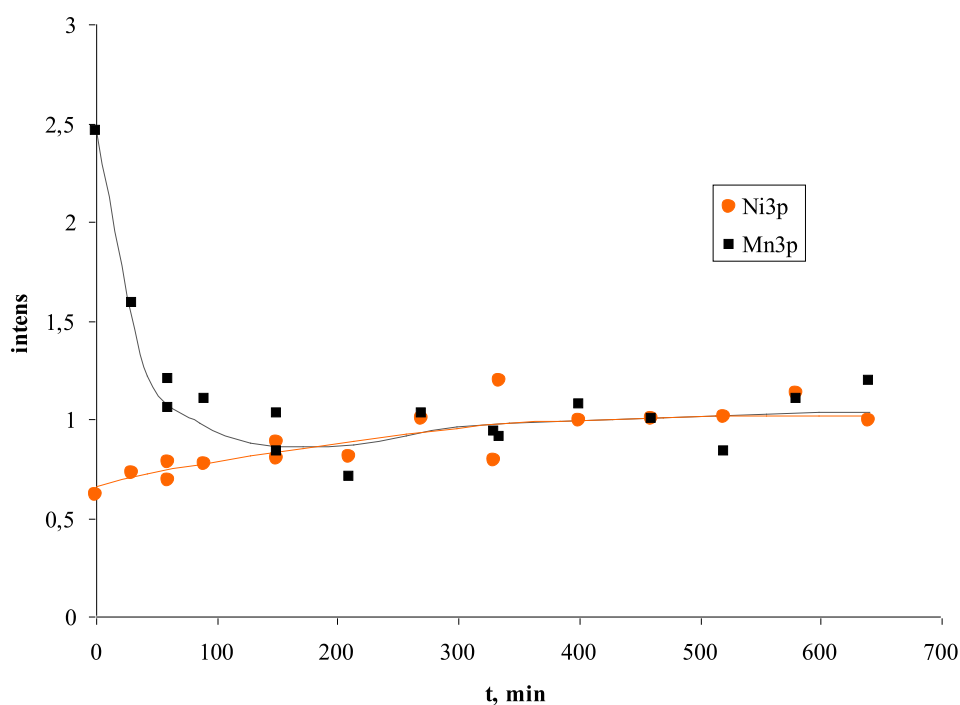


Рис. 2. Зависимость относительных интегральных интенсивностей линий $Mn3p$ (квадратные символы) и $Ni3p$ (круглые символы) от времени ионного травления, нормированные на интегральную интенсивность линии $Ga3s$

По интенсивности линий на спектрах рис. 1 видно, что в результате ионного травления интенсивность линии $Ni3p$ увеличивается по отношению к интенсивности линий других элементов, а линии $Mn3p$ уменьшается.

Детали зависимости относительных интегральных интенсивностей линий от продолжительности травления ионами аргона представлены на рис. 2 для линий $Ni3p$ и $Mn3p$ и рис. 3 для линий $Ga3p + Ni3s$ и $Ga3d + O2s$. Полученные после вычитания фона значения интенсивностей делились на интенсивность линии $Ga3s$, чтобы исключить возможное влияние нестабильности режима работы рентгеновской трубки, и для наглядности умножались на нормирующий числовой коэффициент, приводящий значение константы, на которую асимптотически выходит график при больших продолжительностях травления, к единице. Большая погрешность полученных результатов связана с заметным статистическим разбросом точек спектра и с неоднозначностью выбора точек фона в процедуре Ширли при использованных временах накопления сигнала. Тем не менее, сглаживание экспериментальных точек позволило оценить изменение состава поверхности образца в зависимости от времени травления.

Кривая, отражающая ход изменения отношения концентрации атомов Ni/Ga на поверхности исследуемого образца (см. рис. 2), плавно увеличивается от 0.66 до 1.00. Увеличение составляет 50 % относительно исходного значения. Для соотношения Mn/Ga характерно более чем двукратное уменьшение: от 2.46 до 1.00. На графике зависимости имеется слабо выраженный минимум, соответствующий продолжительности травления 150 мин. Аналогичный минимум при этой же продолжительности виден и на графиках для двухкомпонентных линий (см. рис. 3). При этом максимальное измеренное значение равно 1.53 для $Ga3d + O2s$ и 1.09 для $Ga3p + Ni3s$. Во всех случаях экстремум графиков соответствует началу травления.

На поверхности образца после помещения его в вакуум из атмосферы всегда содержатся посторонние загрязнения, содержащие C и O . Кроме того, соотношение интенсивностей линий от основных элементов может не совпадать с объёмным. Поэтому на начальных участках кривых рис. 2, рис. 3 превалирует процесс очистки поверхности от этих артефактов. В дальнейшем начинают сказываться последствия селективности травления атомов Ni , Mn и Ga . Одновременное действие этих факторов, видимо, и приводит к появлению минимума на кривых рис. 2 и рис. 3.

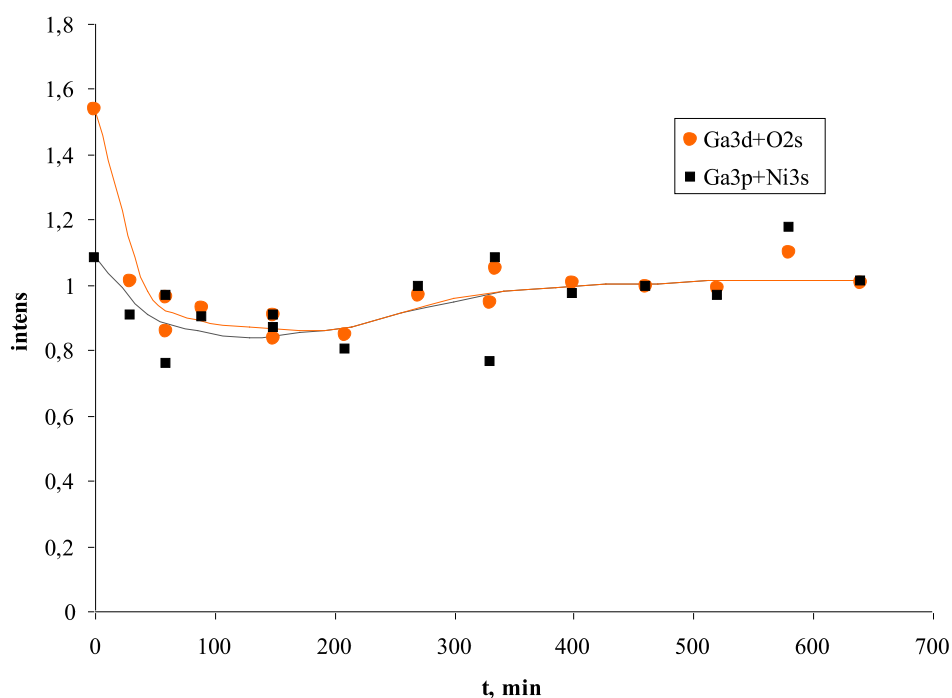


Рис. 3. То же, что на рис. 2, для интенсивностей линий Ga3p + Ni3s (квадратные символы) и Ga3d + O2s (круглые символы)

Заключение

Таким образом, ионную пушку не следует использовать более 50÷100 мин. в целях очистки поверхности исследуемых веществ и при длительном травлении вносить поправки в результаты анализа состава, основываясь на результатах настоящей работы.

При анализе химического состава приповерхностных слоев сплава Ni₅₃Mn₂₂Ga₂₅ с эффектом памяти формы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) в сочетании с травлением ионами аргона с энергией 500 эВ происходит существенное изменение интенсивности линий РФЭС спектров в зависимости от продолжительности травления. Стабилизация отношения относительных интегральных интенсивностей отдельных эле-

ментов наблюдается после не менее чем 300 минут травления, что соответствует толщине удаленного слоя порядка 30 нм. Приведенные данные следует учитывать при разработке методик контроля состава приповерхностных слоев сплавов системы Ni_{50+x}Mn_{25-x}Ga₂₅.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 15-02-01782.

Список литературы

1. Соколов О.Б., Кузнецов В.Л. Развитие экспериментальных возможностей метода электронной спектроскопии с использованием магнитного энергоанализатора. – Челябинск: ЧПИ, 1990. – 163 с.
2. Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. – Пер. с англ. Под ред. Д.Бриггса, М.П.Сиха. – М.: Мир, 1987. – 600 с., ил.
3. S.J. Murray, M. Marioni, S.M. Allen, R.C. O’Handley, and T.A. Lograsso. // Appl.Phys.Lett. v. 77 (2000), P. 886.