

# 背散射方法研究金属中注入轻离子分布

瞿振元 马铁良 高乃飞 张宏涛 熊家炯

(清华大学物理系)

1983年11月28日收到

## 提 要

用能量为 MeV 量级的  $\alpha$  粒子背散射方法测定了大剂量  $N^+$  ( $5 \times 10^{17}$  atom/cm<sup>2</sup>, 100keV) 注入铁膜(厚约 4000 Å)及铁块(工业纯)的注入离子的浓度-深度分布。

由于大剂量杂质的注入,使基体背散射谱出现“凹坑”,提出了一种利用“凹坑”计算杂质分布的方法。

## 一、引 言

金属中注入杂质离子,以改善金属表面层的性能,尤其是提高其耐磨性和抗腐蚀性,是最近几年发展起来的新技术<sup>[1]</sup>。测定注入杂质离子在金属中的分布,对于研究表面改性机理甚为重要。

背散射方法(Rutherford backscattering spectrometry——简称 R. B. S.)是无损地研究杂质的浓度-深度分布的比较理想的方法。但是用它研究金属表面改性的注入离子分布,存在着一些以往研究中未曾出现的新问题,它主要来自两方面: 1. 为金属表面改性而注入的离子多是比基体物质轻的元素的离子(如  $N^+$  注入铁);2. 一般注入剂量比较大。由于这两个原因,使得杂质的能谱(计数往往比较少)迭加于一个很大计数的基体能谱上,而大剂量注入杂质后基体谱又往往偏离未注入(或低注入)的基体谱。这就使得由测得的能谱换算为杂质的浓度-深度分布比较困难或不够精确。本文以  $N^+$  注入铁为例,讨论解决这些问题的方法,得到了较为满意的结果。

## 二、基本 原 理

背散射方法的理论基础是 Rutherford 散射定律。一束单能离子入射于固体表面,会有一部分发生大角度散射,称为背散射。这种背散射离子的能量既依赖于散射原子的质量,又依赖于发生背散射事件的位置。关于散射原子质量的信息可由“二体碰撞问题”的能量关系中得出,而深度信息可由入射离子在路径上的能量损失中得到。背散射产额(谱高)则取决于靶物质中原子对入射离子的卢瑟福散射截面及散射中心数。因此,对背散射能谱中能量大小及计数多少的分析可以提供物质种类及深度等方面的定量的信息。其基本关系式可见文献[2,3]。

### 三、样品与能谱

样品 1 是氮离子 ( $N^+$ ) 注入纯铁块(工业纯)样品. 氮离子注入能量为 100keV, 标称注入剂量为  $5 \times 10^{17} \text{ atom/cm}^2$ . 背散射分析的  $He^+$  能量为 1.82MeV, 其背散射能谱如图 1 所示.

由图 1 可见, 注入氮离子的能谱计数少, 而且迭加于铁连续谱之上. 为了得到较为明显的独立的氮谱, 设计了一个铁膜注入  $N^+$ , 以期得到较为满意的能谱.

样品 2 是  $N^+$  注入铁膜的样品. 铁膜厚约 4000 Å,  $N^+$  的注入能量为 100keV, 标称注入剂量为  $5 \times 10^{17} \text{ atom/cm}^2$ . 背散射分析的  $He^+$  能量为 1.82 MeV. 其背散射能谱如图 2 所示.

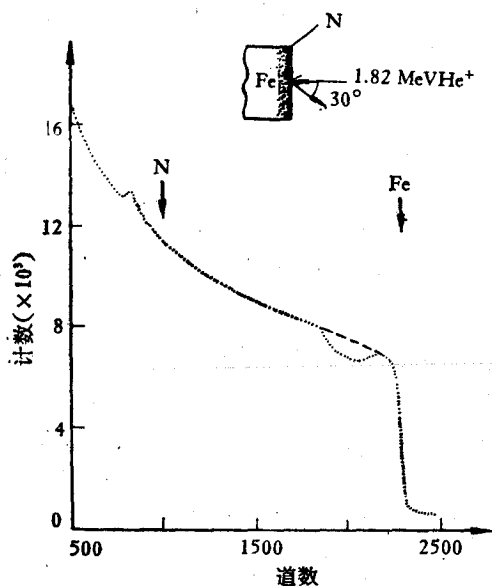


图 1  $N^+$  注入铁块的背散射能谱

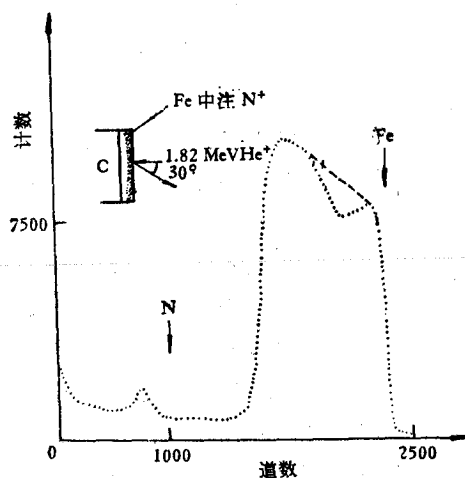


图 2  $N^+$  注入铁膜的背散射能谱

### 四、由背散射能谱计算杂质的浓度-深度分布

由上述背散射能谱可以看到, 在大剂量杂质注入的情况下, 基体谱偏离未注入杂质的基体谱而出现了“凹坑”. 为什么会出现“凹坑”? 能否利用“凹坑”得出注入杂质的浓度-深度分布? 这是我们要讨论的主要问题.

#### 1. “凹坑”的出现及其原因

为了确认“凹坑”的出现是由于大剂量注入杂质而引起, 我们将  $As^+$  注入 Si, 在注入剂量为  $10^{14} - 10^{15} \text{ atom/cm}^2$  时, Si 的基体谱与未注入  $As^+$  的 Si 的基体谱完全一致. 但当注

入剂量达  $1 \times 10^{17} \text{ atom/cm}^2$  时, Si 基体谱也出现了明显的“凹坑”(见图 3)。

为什么在大剂量注入杂质时基体谱会出现“凹坑”呢?

由谱高公式:

$$H = Q\Omega\sigma N\delta t$$

$$= Q\Omega\sigma\delta E(N/[s]). \quad (1)$$

式中  $H$  为谱高,  $Q$  为入射  $\alpha$  粒子总数,  $\Omega$  为探测器对靶的立体角,  $\sigma$  为 Rutherford 散射截面,  $N$  为原子密度,  $[s]$  为能量损失因子,  $\delta E$  为多道分析器中每道对应的能量间隔,  $\delta t$  为能量宽度  $\delta E$  对应的样品厚度. 在实验条件一定时, 谱高  $H$  正比于  $N$ , 反比于  $[s]$ . 其中  $[s]$  由 Bragg 定律给出:

$$[s] = N_s[\epsilon]_s + N_I[\epsilon]_I. \quad (2)$$

式中下标  $s$  表示基体,  $I$  表示杂质(下同),  $[\epsilon]$  为原子核的阻止截面因子. 形成“凹坑”的必要条件是杂质的能量损失因子  $N_I[\epsilon]_I$  相对于总的能量损失因子  $[s]$  为不可忽略. 因为若  $N_I[\epsilon]_I$  可以忽略, 则  $[s] \approx N_s[\epsilon]_s$ , 于是

$$H = Q\Omega\sigma\delta E[N_s/N_s[\epsilon]_s]$$

$$= Q\Omega\sigma\delta E/[\epsilon]_s. \quad (3)$$

即谱高  $H$  与杂质无关, 而只由实验条件和基体物质的阻止截面因子决定. 关于这一点, 可由碳基体上蒸镀铁膜和纯铁块的背散射能谱相同以及小剂量  $\text{As}^+$  注入 Si 中时 Si 谱不形成“凹坑”这两个事实而得到证实. 在前一个例子中, 蒸镀铁膜的铁原子密度和纯铁块的铁原子密度一般不会完全相同, 但是谱高与铁原子密度无关, 因而背散射能谱完全相同. 在后一个例子中, 注入  $\text{As}^+$  剂量为  $10^{14} - 10^{15} \text{ atom/cm}^2$ , As 对总的能量损失因子的贡献是可以忽略的, 因此, 这种低注入的基体 Si 谱与未注入的基体 Si 谱相同.

由(1)式可以看出, 形成“凹坑”的充分条件是  $N/[s]$  的值在注入前后发生变化. 在  $\text{N}^+$  注入铁的情况下, X 射线衍射技术及 Mössbauer 谱学技术分析证明了注入的氮是以间隙固溶体(或许是氮马氏体形式)而存在<sup>[4]</sup>. 因此, 可以认为大剂量  $\text{N}^+$  注入铁后, 铁基体的铁原子密度基本不变. 但是由于氮的浓度比较高, 因而它对总能量损失因子  $[s]$  的贡献是不可忽略的. 因此, 大剂量  $\text{N}^+$  注入铁后,  $N/[s]$  值由于  $[s]$  的增大而减小, 从而谱高  $H$  下降, 使基体谱出现“凹坑”.

## 2. 利用“凹坑”计算杂质的浓度-深度分布

在传统的由背散射能谱计算杂质的浓度-深度分布的方法中, 都是由杂质的能谱计算杂质的分布<sup>[2,5]</sup>. 这种方法确实是比较直观的, 而且在许多情况下, 尤其是重质量杂质注入轻质量基体的情况下是比较好的. 但是在轻质量杂质(简称轻杂质, 下同)注入重质量基体(简称重基体, 下同)时, 由于杂质谱的计数少, 而且迭加在计数很大的连续谱之上, 这就

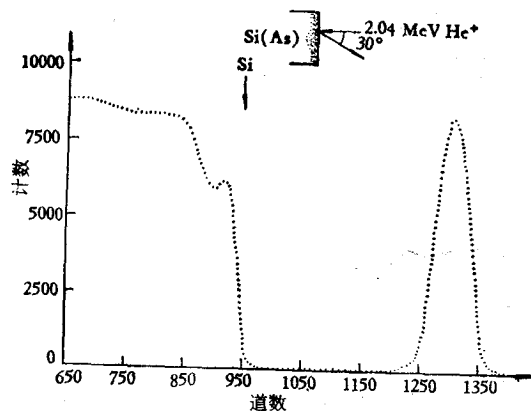


图 3  $\text{As}^+$  注入剂量为  $1 \times 10^{17} \text{ atom/cm}^2$  时 Si 的 R. B. S. 能谱

给计算带来较大的误差.

由于大剂量杂质注入的样品的基体谱中出现了明显的“凹坑”,这“凹坑”本身就提供了注入杂质分布的信息.因此,可以利用“凹坑”进行浓度-深度分布的计算.

假设计算的能谱如图4所示,其中虚线表示未注入样品的拟合谱,实线表示注入样品的

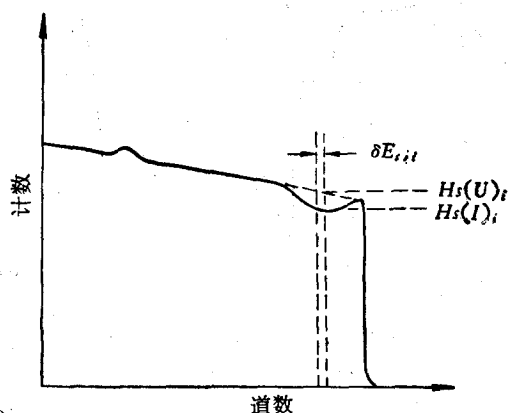


图4 利用“凹坑”计算浓度-深度分布的参考图

的真实谱,图中圆括号内的 $I, U$ 分别表示注入与未注入,下标 $i$ 表示计算的第 $i$ 通道,下标 $s, l$ 的意义同前.上角标 $M$ 表示混合体,上角标 $s$ 表示基体.由

$$\begin{aligned} \delta E_s(I)_i &= [\varepsilon]_{s,i}^M (N_s + N_l)_i \delta t_s(I)_i \\ &= [\varepsilon]_{s,i}^M (N_{\text{tot}} \cdot \delta t_s(I))_i, \quad (4) \end{aligned}$$

而

$$\delta E_s(U)_i = [\varepsilon]_{s,i}^s N_s \cdot \delta t_s(U)_i, \quad (5)$$

所以

$$\begin{aligned} (N_{\text{tot}} \cdot \delta t_s(I))_i &= ([\varepsilon]_{s,i}^s / [\varepsilon]_{s,i}^M) \cdot N_s \cdot \delta t_s(U)_i. \quad (6) \end{aligned}$$

上式中 $N \cdot \delta t$ 表示质量长度.对于未注入杂质的样品的各道能量 $\delta E_s(U)_i$ 对应的质量长度 $N_s \delta t_s(U)_i$ 可由(5)式得出.现在可由(6)式得到注入杂质后相应的质量长度 $(N_{\text{tot}} \delta t_s(I))_i$ .

由

$$\begin{aligned} H_s(I)_i &= Q Q \sigma_{s,i} N_{s,i} \delta t_s(I)_i \\ &= Q Q \sigma_{s,i} \delta E_s(I)_i N_{s,i} / [\varepsilon]_{s,i}^M (N_s + N_l)_i, \end{aligned}$$

而

$$H_s(U)_i = Q Q \sigma_{s,i} \delta E_s(U)_i N_s / [\varepsilon]_{s,i}^s N_s,$$

所以

$$\begin{aligned} \frac{H_s(I)_i}{H_s(U)_i} &= \frac{[\varepsilon]_{s,i}^s}{[\varepsilon]_{s,i}^M} \cdot \frac{N_{s,i}}{N_{s,i} + N_{l,i}} \\ &= \frac{[\varepsilon]_{s,i}^s}{[\varepsilon]_{s,i}^M} \cdot \frac{1}{1 + r_i} \end{aligned}$$

式中 $r_i = N_{l,i} / N_{s,i}$ ,而杂质原子的相对浓度 $\chi_i$ 为

$$\begin{aligned} \chi_i &= N_{l,i} / N_{\text{tot},i} = N_{l,i} / (N_{s,i} + N_{l,i}) \\ &= r_i / (1 + r_i). \end{aligned}$$

所以有

$$\chi_i = 1 - H_s(I)_i [\varepsilon]_{s,i}^M / H_s(U)_i [\varepsilon]_{s,i}^s. \quad (7)$$

这样,我们就可以利用大剂量注入时基体谱的“凹坑”和一条未注入的基体拟合谱,利用(6)及(7)式计算杂质原子的相对浓度沿质量长度的分布.当然式中 $[\varepsilon]_{s,i}^M$ 本身也是 $\chi_i$ 的函数,但可以先令 $[\varepsilon]_{s,i}^M = [\varepsilon]_{s,i}^s$ ,计算出零级近似的 $\chi_i^{(0)}$ ,然后用它对 $[\varepsilon]_{s,i}^M$ 进行修正,得到一级近似的 $\chi_i^{(1)}$ ,如此迭代,可以得到较为精确的 $\chi_i$ .

实际上,求得杂质原子的绝对浓度沿空间深度的分布是直观和方便的.为了得到这

种分布,应当考虑各种不同的情况,借助不同的物理模型而区别对待. 其中最基本的考虑可以从晶体结构入手. 杂质原子在基体物质中存在的方式可以是间隙式的,也可以是代位式的,或兼而有之. 因此,在计算杂质的相对浓度沿质量长度的分布后,可以根据材料制备的工艺条件合理地假设杂质原子的存在方式,或者与其他实验手段相结合而确定杂质原子的存在方式,从而确切地计算原子的绝对浓度沿空间深度的分布.

对于  $N^+$  注入铁的情况,前已述及,可以认为铁的原子密度基本不变,则得杂质的绝对浓度为

$$N_{I,i} = \frac{H_s(U)_i - H_s(I)_i}{H_s(I)_i} \cdot \frac{[\epsilon]_{I,i}'}{[\epsilon]_{I,i}'} N_s. \quad (8)$$

(6)式可变为

$$\delta t_I(I)_i = \delta t_I(U)_i \cdot \frac{H_s(I)_i}{H_s(U)_i}. \quad (9)$$

这样,就可以直接利用“凹坑”计算杂质氮的绝对浓度沿空间深度的分布.

对  $N^+$  注入铁的两个样品,用上述算法进行了计算,得到分布曲线如图 5 和图 6 所示. 为了对比,也将使用传统计算方法所得的结果分别示于图中. 其主要数据如表 1 所示.

表 1

| 计算方法                           | 样 品  | 射程 $R_p(\text{\AA})$ | 标准偏差 $\Delta R_p(\text{\AA})$ | 剂量( $\times 10^{17} \text{atom/cm}^2$ ) |
|--------------------------------|------|----------------------|-------------------------------|-----------------------------------------|
| 利用“凹坑”计算                       | 样品 1 | 1225                 | 403                           | 2.01                                    |
|                                | 样品 2 | 1146                 | 380                           | 2.71                                    |
| 传统计算方法<br>(利用杂质谱计算)            | 样品 1 | 950                  | 216                           | 2.1                                     |
|                                | 样品 2 | 1008                 | 326                           | 4.5                                     |
| L. S. S. 模型的理论值 <sup>[6]</sup> |      | 1142                 | 420                           |                                         |

从表 1 中可以看出,在大剂量  $N^+$  注入铁的情况下,用“凹坑”计算方法进行计算所得的结果更接近于 L. S. S. 模型的理论值;用铁膜注氮,避免了基体连续谱对杂质谱的

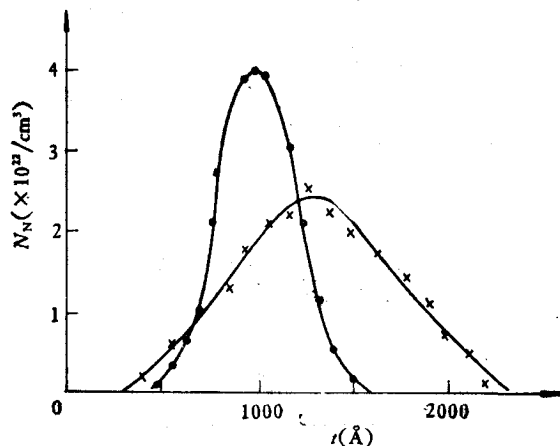


图 5 样品 1 注入杂质氮的浓度分布

•——由氮峰计算; ×——由“凹坑”计算

影响,得到更为满意的结果。

对两种计算方法的统计误差进行了估计。当用杂质(氮)谱用传统的方法计算时,半高宽处氮浓度的相对统计误差  $\Delta N_{N,i}/N_{N,i}$  为 70%;当用“凹坑”用本文的计算方法时,半高宽处的  $\Delta N_{N,i}/N_{N,i}$  为 43%。

为了验证利用“凹坑”计算的适用性,与中国科学院高能物理研究所、半导体研究所的同志们合作,对大剂量  $As^+$  注入 Si 的样品进行了试验。样品制备条件为:  $As^+$  注入 P 型硅单晶,注入剂量为  $1 \times 10^{17}$  atom/cm<sup>2</sup>,注入能量为 150keV。高能物理研究所、半导体研究所的同志们用 As 谱和基体 Si 谱的“凹坑”进行了对比计算,其结果如图 7 所示<sup>[7]</sup>。从图 7 中可以看出,两种计算方法的结果吻合良好。

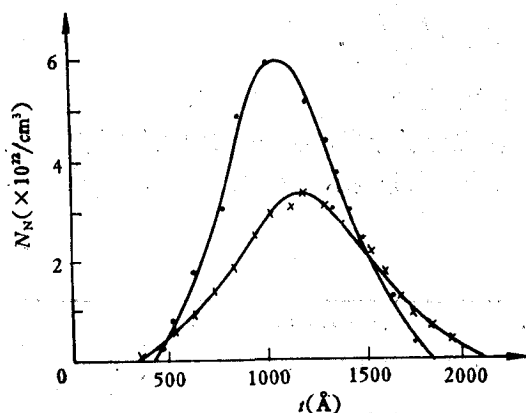


图 6 样品 2 注入杂质氮的浓度分布  
曲线说明同图 5

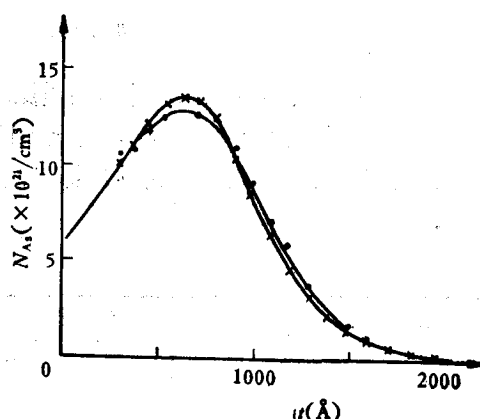


图 7  $As^+$  注入 Si 时两种计算方法的结果对比  
•——由 Si 谱“凹坑”计算; ×——由 As 谱计算

## 五、结 论

1. 大剂量轻杂质注入重基体时, R. B. S. 方法仍是有效的分析手段。但是,在计算方法上,如果利用“凹坑”计算杂质浓度,在一定条件下,可能会得到更为合理的结果。

2. 大剂量  $N^+$  注入铁( $5 \times 10^{17}$  atom/cm<sup>2</sup>, 100keV) 的射程  $R_p$ , 标准偏差  $\Delta R_p$  都与 L. S. S. 模型的理论值基本相符。

工作中得到本校李恒德教授,张效忠、柳百新、汪泓宏,中国科学院高能物理研究所高之伟、刘世杰、谢葆珍,半导体研究所殷士端、张敬平、顾诤等同志的支持和帮助,谨致谢意。

## 参 考 文 献

- [1] H. T. Li *et al.*, (李恒德等), *Nuclear Instruments and Methods*, **182/183** (1981), 915.
- [2] Wei-Kan Chu *et al.*, *Backscattering Spectrometry*, Academic, New York, (1978).
- [3] W. K. Chu, *New Uses of Ion Accelerators*, Plenum, New York, (1975), 135—155.
- [4] G. Longworth, N. E. W. Hartley, *Thin Solid Films*, **48** (1978), 95.

- [5] C. E. Christodoulides *et al.*, *Nuclear Instruments and Methods*, **149** (1978), 219.
- [6] J. Lindhard *et al.*, *Mat. -Fys. Medd.*, **33** (1963), 14.
- [7] Yin Shi-Duan *et al.*, *Nuclear Instruments and Methods*, **191** (1982), 147.

## A STUDY OF CONCENTRATION PROFILE OF LOW-MASS IONS IMPLANTED IN METALS BY R. B. S.

QU ZHEN-YUAN MA TIA-LIANG GAO NAI-FEI ZHANG HONG-TAO XIONG JIA-JIONG

(Department of Physics, Tsinghua University)

### ABSTRACT

The concentration profiles of high-dose implanted  $N^+$  ( $5 \times 10^{17}$  atom/cm<sup>2</sup>, 100 keV) in iron foils (about 4000 Å thick) and iron bulk sample (industrial purity) were measured by R. B. S. via  $\alpha$ -particle of energy in order of MeV. A dip was found in backscattering spectrum of the substrate, as a result of the high-dose impurity. implantation a method was developed to calculate the concentration profile of impurity based on the dip.