

溅射相关的 $Pb_{97.4}Sn_{2.6}$ 合金表面现象研究

倪宇红 张强基 陆全康 华中一

(复旦大学现代物理研究所)

1986年4月3日收到

提 要

本文对 $Pb_{97.4}Sn_{2.6}$ 合金表面在溅射时产生的一些现象进行了研究。实验在室温下,利用PHI-590型扫描俄歇微探针进行。根据理论计算结果对实验数据进行分析后,观察到了溅射增强扩散效应。当 Ar^+ 离子能量为5千电子伏,离子流密度为70微安/厘米²时,测得锡在合金中的扩散系数为 10^{-13} 厘米²/秒量级,影响层厚度约为200埃。

一、引 言

离子溅射在表面物理的研究和表面技术的应用上都占有重要地位,然而相对于它的应用方面的广泛程度而言,对作为其基础的离子和固体表面的相互作用本身却仍知之不多。本工作采用 Ho^{L1} 关于溅射影响层内的元素浓度均匀的假设,对 $Pb_{97.4}Sn_{2.6}$ 单相合金在溅射过程中以及溅射停止后,其表面成份的变化进行了测量和分析,从中获得了影响层的厚度,增强扩散系数等信息,并从溅射停止后的弛豫过程中直接得到了溅射增强扩散系数随时间的变化关系,并从中估算了溅射缺陷的平均寿命。

二、实 验

本工作的表面成份分析是在 PHI-590 扫描俄歇微探针上完成,所有实验在室温下进行。

单相合金 $Pb_{97.4}Sn_{2.6}$ 样品用99.99%的纯锡和纯铅制备而成。制备时真空度为 10^{-7} 托,温度为400℃。由于铅、锡在400℃下的饱和蒸汽压极小,因此采用称重法确定配比。将制得样品用清洁刀片切成2至3毫米见方的薄片,随即送入分析室进行实验。

为了测定样品表面的元素成份,首先用纯铅、纯锡样品测定相对灵敏度因子比值 S_{Sn}/S_{Pb} , 其中 S_{Sn} 和 S_{Pb} 分别为锡和铅的俄歇灵敏度因子值。采用的俄歇峰为 $Pb(NVV)$ -90 电子伏和 $Sn(MNN)$ -430 电子伏。在一次电子能量为3千电子伏,能量分析器分辨率为0.6%,调制电压峰-峰值为3伏时,测得的 S_{Sn}/S_{Pb} 为3.73。在随后的测量中采用同样测试条件,并以此数值进行锡、铅成分比的计算。

溅射开始前,先用法拉第筒测量 Ar^+ 离子流密度,待离子流密度稳定后再开始溅射。离子入射方向和样品表面法向成60°角。溅射离子能量分别为5千电子伏和3千电子伏,离子流密度分别为70微安/厘米²和60微安/厘米²。表面成份达到稳定后,停止溅射,

观察弛豫现象。

在溅射过程中,为了避免停止溅射以后弛豫效应的影响,采用连续溅射的数据采集方式,即在进行溅射的同时,对俄歇信号进行测定。实验中没有观察到离子激发的俄歇信号的干扰。

三、理 论

考虑上述铅锡合金在溅射过程中影响层内的浓度变化。取 x 轴垂直于样品表面并指向体内。影响层厚度为 δ_0 , 假定在影响层内原子浓度均匀。以 ρ 表示元素的粒子浓度(个/厘米³)。下标 Sn, Pb 分别表示锡和铅的量,上标 b 表示体内量。当 $x > \delta_0$ 时,铅和锡的原子浓度即为体浓度。经过时间 Δt 的溅射后,影响层将向体内移动,在此过程中单位面积影响层内锡原子浓度变化可用下式描写:

$$\delta_0 \frac{d\rho_{Sn}}{dt} = \rho_{Sn}^b \cdot \frac{dx}{dt} - \frac{1}{e} J_{Sn} Y_{Sn} \quad (1)$$

其中等式右边第一项为由于影响层以速度 dx/dt 向体内推移而引起的影响层内锡原子浓度的增加,第二项为溅射而使锡原子浓度的减少。其中 J 和 Y 分别为离子流密度和溅射产额, e 为电子电荷。而

$$\frac{1}{e} J_{Sn} Y_{Sn} = \frac{1}{e} \cdot \left(\frac{\rho_{Sn}}{\rho_{Sn} + \rho_{Pb}} \cdot J \right) \cdot Y_{Sn} = \frac{J}{e} \gamma_{Sn} \cdot \rho_{Sn}$$

其中 γ 为溅出几率, $\gamma_{Sn} = (Y_{Sn}/(\rho_{Sn} + \rho_{Pb}))$ 。利用溅出几率的表示法,并考虑到 $\rho_{Sn}^b \ll \rho_{Pb}^b$, 可将(1)式改写为

$$\frac{d\rho_{Sn}}{dt} = \frac{J}{e\delta_0} \cdot \gamma_{Pb} \rho_{Sn}^b - \frac{J}{e\delta_0} \cdot \gamma_{Sn} \rho_{Sn} \quad (2)$$

解(2)式可得

$$\rho_{Sn}(t) = \frac{\gamma_{Pb}}{\gamma_{Sn}} \rho_{Sn}^b + \left(\rho_{Sn}(0) - \frac{\gamma_{Pb}}{\gamma_{Sn}} \rho_{Sn}^b \right) \exp(-J\gamma_{Sn}t/e\delta_0) \quad (3)$$

显然

$$\rho_{Sn}(\infty) = \frac{\gamma_{Pb}}{\gamma_{Sn}} \rho_{Sn}^b \quad (4)$$

对(3)式两边取对数得

$$\ln[\rho_{Sn}(t) - \rho_{Sn}(\infty)] = \ln[\rho_{Sn}(0) - \rho_{Sn}(\infty)] - J\gamma_{Sn}t/e\delta_0 \quad (5)$$

(4)和(5)式可分别得到 γ_{Sn} 和 δ_0 。

溅射停止以后,由于锡元素在影响层内的浓度和体内不同而发生扩散运动,浓度变化满足下面的方程:

$$\begin{cases} \frac{\partial \rho_{Sn}}{\partial t} = D(t) \frac{\partial^2 \rho_{Sn}}{\partial x^2} \\ \frac{\partial \rho_{Sn}}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0, \quad \rho_{Sn} \Big|_{x=\delta_0} = \rho_{Sn}^b, \quad \rho_{Sn}(0) = \frac{\gamma_{Pb}}{\gamma_{Sn}} \rho_{Sn}^b \end{cases} \quad (6)$$

其中 $D(t)$ 为锡的扩散系数,方程的解为

$$\rho_{Sn}(0, t) = \rho_{Sn}^b + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2\rho_{Sn}^b}{\left(n + \frac{1}{2}\right)\pi} \left(\frac{\gamma_{Pb}}{\gamma_{Sn}} - 1\right) \times \exp \left[-\left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \pi^2 \int_0^t D(t) dt / \delta_0^2 \right] \cdot (-1)^n.$$

该式描写了实验上所观察到的弛豫过程。略去 $n \geq 1$ 的项, 并采用近似 $\rho_{Pb}(t) = \rho_{Pb}^b$, 可得

$$\frac{d}{dt} \ln \left(\frac{\rho_{Sn}(t)}{\rho_{Pb}^b(t)} - \frac{\rho_{Sn}^b}{\rho_{Pb}^b} \right) = -\frac{1}{4} \pi^2 D(t) / \delta_0^2. \quad (7)$$

利用(7)式可求得 $D(t)$ 。

四、结 果

1. 锡的溅出几率和影响层厚度

溅射过程中表面元素随时间的变化的典型曲线示于图 1, 其入射离子能量 E_{ion} 为 5 千电子伏。利用(4)式和(5)式可分别求得 γ_{Sn} 和 δ_0 。对于不同 E_{ion} 的数据列于表 1。其中 Y_{Pb} 采用 Keywell 的数据^[2]。

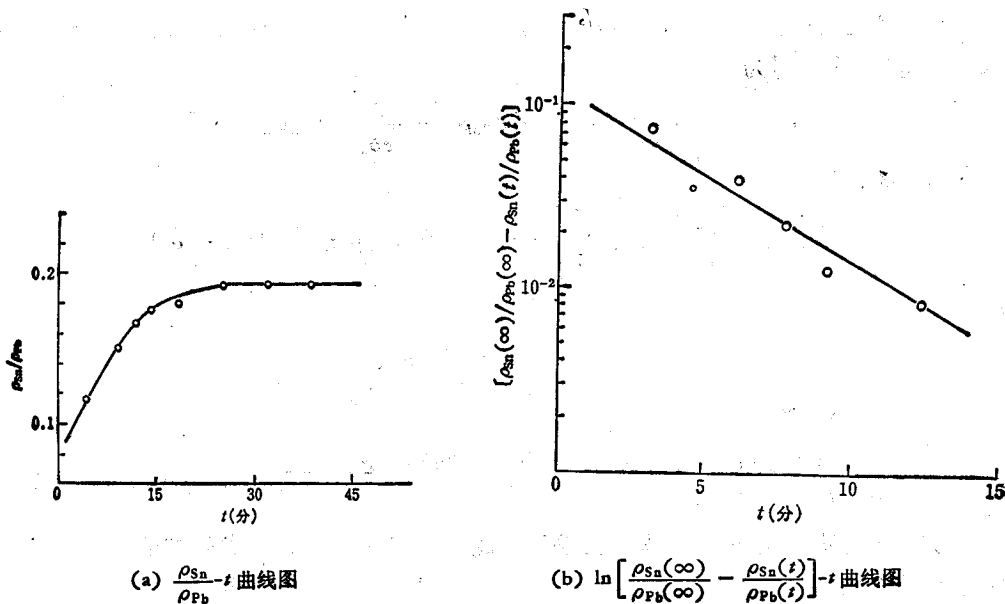


图 1

1) 根据实验数据估算, 略去 $n \geq 1$ 项和采用 $\rho_{Pb}(t) = \rho_{Pb}^b$ 的近似, 分别引入误差 $< 27\%$ 和 6% , 对扩散系数数值而言, 尚可允许。

表 1 实验测得的 γ_{Sn} 和 δ_0

E_{ion} (千电子伏)	Y_{Pb}	$\rho_{Sn}(\infty)/\rho_{Pb}(\infty)$	γ_{Pb}/γ_{Sn}	γ_{Sn} (厘米 ³ /离子)	J (微安/厘米 ²)	$J\gamma_{Sn}/e\delta_0$ (秒 ⁻¹)	δ_0 (厘米)
5.0	5.2	0.19	7.0	2.3×10^{-23}	70	4.1×10^{-3}	2.4×10^{-6}
3.0	4.8	0.20	7.2	2.0×10^{-23}	60	4.4×10^{-3}	1.7×10^{-6}

2. 溅射增强扩散系数

图 2(a) 是典型的 $\ln \left(\frac{\rho_{Sn}(t)}{\rho_{Pb}(t)} - \frac{\rho_{Sn}^b}{\rho_{Pb}^b} \right) - t$ 的弛豫曲线, E_{ion} 为 5 千电子伏. 利用(7)式可求得 $D(t) - t$ 曲线, 如图 2(b) 所示. 扩散系数随时间增加而减小, 测到最大扩散系数在 10^{-15} 厘米²/秒量级.

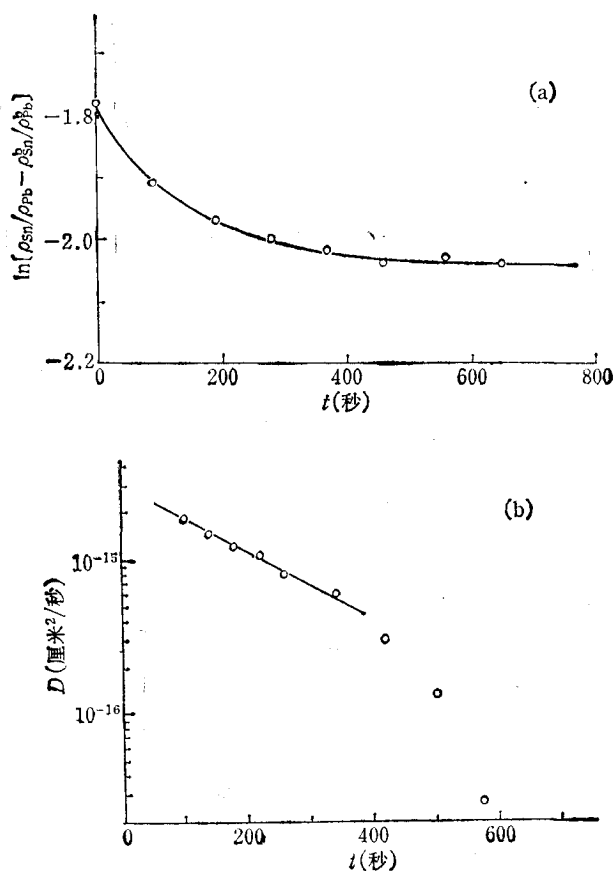


图 2

五、讨 论

能量为千电子伏量级的 Ar^+ 离子和固体表面作用, 在固体表面引起级联碰撞, 原子

的无规则动能很大,使体系自身产生的某些过程,例如扩散效应,热富集效应等等受到抑制,甚至变得不重要了,而作为级联碰撞的结果,原子混合效应则变得重要了.这是我们采用“影响层内元素浓度均匀”的假定的依据.本工作所获得的结果本身证明了这种假定的合理性,本工作所基于的理论模型是正确的. Ferron^[3] 和 Mathien^[4] 也曾使用此假定并获得合理的结果,也证明了这种假定的适用性.但是当入射离子能量减小到数电子伏至数百电子伏范围时,此时单级碰撞将成为主要过程,从而考虑影响层内元素分布的不均匀性及其扩散运动就成为必要^[5].

溅射停止后,观察到了扩散系数随时间下降的现象,由于未能得到本样品体系的标准扩散系数值,故无法获得溅射增强扩散效应达何种程度的估计.但值得指出的是室温下 10^{-15} 厘米²/秒的扩散系数是个相当大的数值.

由图 2(b) 可见, $\ln D(t)-t$ 的关系当 t 不大时,呈现良好的线性关系,一种可能的解释如下.

溅射在样品表面产生大量点缺陷,它们将对随后的扩散运动作出贡献.从扩散运动的微观过程来看,扩散机构主要有空位机构和填隙原子机构,并且一般说来,在同样温度下,前者比后者的扩散系数大得多.如果只考虑空位机构的扩散过程,显然其扩散系数正比于空位密度,即

$$D(t) = c_1 \rho_v(t).$$

其中 c_1 为常数, $\rho_v(t)$ 为空位密度. 而空位密度 $\rho_v(t)$ 和时间 t 的关系为

$$\rho_v(t) = \rho_v(0) e^{-\frac{t}{\tau}}.$$

其中 $\rho_v(0)$ 为 $t = 0$ 时的空位密度, τ 为空位的平均寿命,故有

$$D(t) = c_1 \rho_v(0) e^{-\frac{t}{\tau}}.$$

显然 $\ln D(t)-t$ 呈现线性关系. 从其斜率可求得空位的平均寿命为 2×10^2 秒.

由图 2(b) 明显可见, 当时间增大到某一数值后, 线性关系破坏. 这显示着溅射停止后的弛豫过程可分为不同的阶段. 第一阶段的物质迁移运动是以溅射产生的点缺陷引起的溅射增强扩散运动为特征. 随着时间增加, 这种缺陷逐渐消失, 因而基于这种点缺陷运动的扩散过程而计算得到的 $\ln D(t)-t$ 不再遵循应有的线性关系. 此时另一种驱动力作用下的弛豫过程成为主要的物质迁移运动, 这种第二阶段的弛豫过程以其表面成份由整个体系的自由能取极小来决定作为特征. 由于这种过程只能通过热缺陷进行, 因而是个相对缓慢的过程.

参 考 文 献

- [1] P. S. Ho *et al.*, *Surf. Sci.*, 57(1976), 393.
- [2] F. Keywell, *Phys. Rev.*, 97(1955), 1611.
- [3] J. Ferron *et al.*, *Appl. Surf. Sci.*, 17(1983), 241.
- [4] H. J. Mathien *et al.*, *Appl. Surf. Sci.*, 10(1982), 100.
- [5] P. S. Ho *et al.*, *Surf. Sci.*, 72(1978), 253.

SPUTTERING RELATED PHENOMENA ON THE SURFACE OF $\text{Pb}_{97.4}\text{Sn}_{2.6}$ ALLOY

NI YU-HONG ZHANG QIANG-JI LU QUAN-KANG HUA ZHONG-YI

(Institute of Modern Physics, Fudan University, Shanghai)

ABSTRACT

The surface phenomena of $\text{Pb}_{97.4}\text{Sn}_{2.6}$ alloy under the Ar^+ ion sputtering have been investigated using PHI-590 scanning Auger microprobe at room temperature. Theoretical analyses of experimental data showed that the ion-bombardment-enhanced diffusion occurred with diffusion coefficient up to 10^{-18} cm^2/s and the thickness of alter layer was about 200 Å. The possible explanation is given.