

同位素择优溅射角分布研究

陈寿面 王震遐 潘冀生 郑里平

中国科学院上海原子核研究所

1989 年 1 月 3 日收到

本文从理论和实验两个方面探讨了同位素溅射角分布问题。从实验上得到的同位素溅射角分布曲线表明,在垂直靶面方向轻同位素择优溅射,而在倾斜方向,则重同位素择优溅射。在理论上考虑了原子级联碰撞过程中的能量和动量传输的不对称性,给出了一个与实验结果相符的同位素溅射角分布表达式。

一、引 言

同位素溅射最早是为了解释月球表面的同位素分馏现象^[1]而被提出来的。在研究单元素靶溅射机制时,这个效应并没有引起人们多大的注意。但近几年来,在研究合金择优溅射机制中,人们普遍认为有三种因素起着重要作用,即质量效应,键合效应,表面偏析。因此,同位素溅射作为研究择优溅射中的质量效应而又重新引起人们的注意。已做过的实验有低能下的 Cu, Mo, W 等同位素溅射^[2],较高能下的 Li, Mg, Ca 等同位素溅射^[3],其结果是轻核素择优溅射,但择优程度很小,而且还与原子出射角有关,垂直靶面方向,一般为轻核择优,倾斜方向则重核择优;当入射离子能量、剂量增大时,择优程度变小。有关的理论解释有低能下的二次碰撞假设^[2]和线性级联碰撞区 Sigmund 的一级近似计算^[4],以及 Cu(111) 面单晶同位素溅射计算机模拟^[5]等。其计算结果与实验结果定性符合,但在解释同位素溅射角分布时,遇到很大困难。线性级联碰撞理论认为运动原子是各向同性分布的,因此择优溅射与出射角无关。这显然与实验结果不符。为此, Sigmund 等人提出靶表面的浓度梯度对溅射角分布有影响^[6],如图 1。

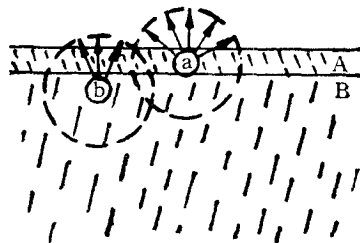


图 1 原子表面浓度对溅射角分布的影响

表面偏少的元素 b 的溅射角分布将趋于前倾。由此可以定性地说明一些实验现象,但人们并未对此做过专门的验证。我们认为对于同位素溅射,可以不必考虑表面浓度的梯度对溅射角分布的影响,并认为运动原子的各向异性分布在择优溅射角分布中起着重要作用。本文试图从理论和实验两个方面对同位素溅射角分布作进一步研究,并对所揭示出的一些溅射机制进行了探讨。

二、理论模型

考虑二元同位素靶。设入射粒子质量、能量分别为 M_0, E_0 ; 靶原子质量分别为 $M_1,$

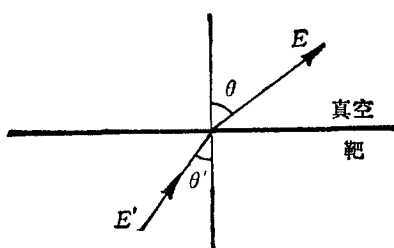


图2 靶原子穿出靶平面时能量和方向变化示意图

M_2 , 且 $M_1 < M_2$; 靶表面结合能为 u_0 ; 靶内运动原子能量为 E' , 方向角为 θ' ; 当它穿出靶平面后, 能量变为 E , 方向角为 θ , 如图2所示. 由边界条件得

$$\begin{aligned} E' &= E + u_0, \\ v' \sin \theta' &= v \sin \theta, \\ \cos \theta' &= \left[\frac{E \cdot \cos^2 \theta + u_0}{E + u_0} \right]^{1/2}. \end{aligned} \quad (1)$$

根据 Thompson 模型^[7], 对于单元素靶, 能量为

E , 出射角为 θ 的溅射产额为

$$\phi(E, \theta) = \frac{\cos \theta}{4\pi(1 + u_0/E)} \int_{E+u_0}^{AE_0} \frac{q(E_2) \nu(E_2, E')}{dE'/dx} dE_2, \quad (2)$$

式中 $\Lambda = \frac{4M_0M_1}{(M_0 + M_1)^2}$; dE'/dx 为靶对运动靶原子的阻止本领; $q(E_2)$ 为入射离子在单位时间、单位体积内产生的能量为 E_2 的初级反冲原子数; $\nu(E_2, E')$ 为初级反冲原子由能量 E_2 降为 E' 时所产生的能量为 E' 的运动靶原子数. 此模型的基本假设可归纳为: 1) 靶面为无损伤半无限平面, 即靶表面与体内浓度一致; 2) 靶内运动原子各向同性分布; 3) 忽略电子的阻止作用; 4) $q(E_2)$ 在粒子的逃逸深度内无变化. 本文对 2) 作了修改, 认为靶内运动原子存在着方向分布函数 $\phi(\theta')$, 因此, (2) 式应改为

$$\phi(E, \theta) = \frac{\cos \theta}{4\pi(1 + u_0/E)} \int_{E+u_0}^{AE_0} \frac{q(E_2) \nu(E_2, E') \phi(\theta')}{dE'/dx} dE_2. \quad (3)$$

此结果推广应用到同位素溅射时, 采用如下规定: 记二元系统的平均原子质量 M 为 $M = \frac{n_1}{n_0} M_1 + \frac{n_2}{n_0} M_2$; 同位素质量与平均质量之差 $\Delta M_i = M_i - M$, 其中 n_1, n_2 为同位素 1, 2 的数密度, $n_0 = n_1 + n_2$. 在此基础上, 分别作如下讨论:

1. 初级反冲原子数 $q_i(E_2)$

若采用平方反比势, $V(r) = \frac{2E_R}{e} (Z_0 Z_2)^{3/6} \cdot (a_0/r)^2$, 则有

$$q_i(E_2) = \begin{cases} 0 & E_2 > \Lambda_i E_0; \\ \frac{\pi a^2 n_i E_{ai} \Lambda_i^{1/2} \phi_0}{8 E_0^{1/2} E_2^{3/2}} \approx A_i E_2^{-3/2} & E_2 \leq \Lambda_i E_0, \end{cases} \quad (4)$$

$$A_i = 0.125 \pi a^2 E_{a_0} \Lambda_0^{1/2} \phi_0 E^{-1/2} n_i \left(1 - \frac{\Delta M_i}{2M} \right),$$

$$\Lambda_i \approx \Lambda_0 = \frac{4M_0 M}{(M_0 + M^2)},$$

$$E_{a_0} = 2E_R (Z_0 Z_2)^{7/6} \frac{M_0 + M}{eM},$$

$$E_R = 13.6 \text{ eV}, \quad a_0 = 0.53 \text{ \AA}, \quad a = a_0 (Z_0 Z_2)^{-1/6},$$

ϕ_0 为入射离子通量. 可见

$$\frac{q_1(E_2)}{q_2(E_2)} \approx \frac{n_1}{n_2} \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^{1/2} > \frac{n_1}{n_2}. \quad (5)$$

由于入射离子与靶原子之间的相互作用, 使得能量为 E_2 的初级反冲轻核数大于相应的重核数. 由此可以预测, 轻核将可能被择优溅射.

2. 单位时间内产生的能量为 E' 的运动靶原子数

每个能量为 E_2 的初级反冲 i 原子, 当它能量降为 E' 时, 分别产生能量为 E' 的 $v_{ii}(E_2, E')$ 个运动 i 原子和 $v_{ij}(E_2, E')$ 个运动 j 原子, 即产生的能量为 E' 的运动原子总数为

$$v_i(E_2, E') = v_{ii}(E_2, E') + v_{ij}(E_2, E'). \quad (6a)$$

假设所有运动 i, j 原子具有相同的能谱, 那么

$v_{ii}(E_2, E')/v_{ij}(E_2, E') =$ 运动 i 原子与静止 i, j 原子的作用几率之比, 即

$$\begin{aligned} v_{ii}(E_2, E')/v_{ij}(E_2, E') &= (n_i \sigma_{ii}^{\text{tot}})/(n_j \sigma_{ij}^{\text{tot}}) \\ &\approx \frac{n_i}{n_j} \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^m, \end{aligned} \quad (6b)$$

式中 $\sigma_{ii}^{\text{tot}}, \sigma_{ij}^{\text{tot}}$ 分别为 i, j 原子与运动 i 原子的碰撞总截面, 即 $\sigma_{ij}^{\text{tot}} = \int_{T=0}^{T=T_m} d\sigma_{ij}$, m 为阻止本领因子, $d\sigma_{ij}$ 的计算请见下面的讨论 3.

另外, 由于样品为同位素靶, 因此在计算 $v_i(E_2, E')$ 时, 可以近似把靶看成是由同种原子组成的, 这样 $v_i(E_2, E')$ 值还可以近似用辐射损伤中的位移原子数的表达式表示,

$$v_i(E_2, E') = \eta E_2/E' \quad \eta \text{ 为常数}. \quad (6c)$$

由此, 当 $q_i(E_2)$ 个 i 原子和 $q_j(E_2)$ 个 j 原子的能量都由 E_2 降为 E' 时, 将产生能量为 E' 的运动 i 原子数为

$$N_i(E') = \int_{E'}^{A_0 E_0} v_{ii}(E_2, E') q_i(E_2) dE_2 + \int_{E'}^{A_0 E_0} v_{ij}(E_2, E') q_j(E_2) dE_2. \quad (6d)$$

将 (6a)–(6c) 式代入 (6d) 式得

$$N_i(E') \approx \left[1 + \frac{n_j}{n_i} \left(\frac{M_i}{M_j} \right)^m \right]^{-1} \int_{E'}^{A_0 E_0} v_i(E_2, E') [q_i(E_2) + q_j(E_2)] dE_2, \quad (7)$$

则

$$\frac{N_1(E')}{N_2(E')} \approx \frac{n_1}{n_2} \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^m > \frac{n_1}{n_2}. \quad (8)$$

在能量为 E' 的所有运动靶原子中, 轻核数较多. 这与计算机模拟结果一致^[9].

上面仅仅考虑了碰撞过程中运动原子的产生, 下面讨论运动原子的受阻问题.

3. 阻止本领 dE'/dx

不计电子阻止, 而考虑核阻止, 并采用 Thomas-Fermi 公式

$$d\sigma_{ij} = C_{ij} E^{-m} T^{-1-m} dT \quad 0 \leq T \leq T_m, \quad T_m = A_0 E_0,$$

$$C_{ij} = \frac{\pi}{2} \lambda_m a_i' \left(\frac{M_i}{M_j} \right)^m (2A_{ij}')^{2m} \quad a_i' = 0.219 \text{ \AA},$$

$$A'_{ij} = 52(Z_i Z_j)^{3/4}, \quad m \leq 0.25.$$

则有

$$\begin{aligned} \left(\frac{dE'}{dx}\right)_i &= n_0 \left(\frac{n_i}{n_0} S_{ii} + \frac{n_j}{n_0} S_{ij} \right) \\ &= n_i \int_0^{E'} T d\sigma_{ii} + n_j \int_0^{E'} T d\sigma_{ij} = C_i E'^{1-2m}, \end{aligned} \quad (9)$$

$$C_i = \frac{C_{ii}}{1-m} \left[n_i + n_j \left(\frac{M_i}{M_j} \right)^m \right], \quad S_{ij} \text{ 为 } i \text{ 原子对运动 } j \text{ 原子的阻止截面。由此可见}$$

$$\frac{(dE'/dx)_1}{(dE'/dx)_2} = \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^m < 1. \quad (10)$$

轻核的受阻较小,或者说轻核的能量不易失去。

由上述 1, 2, 3 讨论可知,在粒子能量传输过程中,轻核较易得到能量,且不易失去能量,造成能量分配不对称,由此可能导致轻核被择优溅射。

4. 各向异性考虑

由于靶原子运动方向并非各向同性。Yamamura 认为靶内表面附近运动原子存在方向分布^[8]

$$\begin{aligned} Q(E_0, E', \theta') &= 1 + f(E_0, E') \cos \theta' + \dots \\ &= 1 + f(E_0, E') \left[1 - \frac{1}{2} \sin^2 \theta' - \frac{1}{8} \sin^4 \theta' - \dots \right]. \end{aligned}$$

由此导出了与实验符合得相当好的单元素溅射产额公式。文献[10]则假设靶内束流分布函数为

$$f(E', \theta') \sim \frac{\cos^k \theta'}{E'^2} \quad k \approx 2,$$

即方向分布函数 $\phi(\theta') \sim 1 - \frac{k}{2} \sin^2 \theta' + \frac{k}{4} \left(\frac{k}{2} - 1 \right) \sin^4 \theta' + \dots$, 并由此得到了与实验相当符合的能谱。因此,为便于计算,取简单的一级近似

$$\phi_i(\theta') \approx 1 - \frac{k_i}{2} \sin^2 \theta', \quad (11)$$

且认为 k_i 为与 E' 无关的常数,但与 E_0, M_i 有关,其值在 2 左右。根据计算机模拟结果可知^[5],原子碰撞过程中,不同同位素原子间的动量分配是不对称的,而且轻核的反向动量大于重核的反向动量。反映到运动原子的各向异性分布上,轻核的 k_i 值大于重核的 k_i 值。

5. 同位素溅射产额角分布

$$\begin{aligned} Y_i(\theta) &= \int_0^{A_0 E_0 - u_0} \phi(E, \theta) dE \\ &= \int_0^{A_0 E_0 - u_0} \frac{\cos \theta}{4\pi(1 + u_0/E)} \frac{N_i(E') \cdot \phi_i(\theta')}{(dE'/dx)_i} dE. \end{aligned} \quad (12)$$

将(7),(9),(11),(4),(6c)式代入上式得

$$Y_i(\theta) \propto \frac{\cos \theta}{u_0^{1-2m} C_i} \left[1 + \frac{n_i}{n_i} \left(\frac{M_i}{M_i} \right)^m \right]^{-1} \left(1 - \frac{k_i}{3-2m} \sin^2 \theta \right), \quad (13)$$

所以

$$\frac{Y_1(\theta)}{Y_2(\theta)} \approx \frac{n_1}{n_2} \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^{2m} \frac{3-2m-k_1 \sin^2 \theta}{3-2m-k_2 \sin^2 \theta}. \quad (14)$$

三、实验结果与模型计算的比较

有关同位素溅射实验,大都仅仅是测量了垂直靶面方向与倾斜方向溅射的产额比,完整的溅射角分布实验很少。因此,我们进行了一个比较详细的同位素溅射角分布实验。所用材料是高纯银,银仅有同位素 Ag^{107} 和 Ag^{109} , 其自然丰度分别为 51.82% 和 48.18%。样品表面做金相抛光后,在本所的小型同位素分离器上进行溅射实验,其装置如图 3。实验时,选用 27 keV Ar^+ 作入射离子,平均束流小于 $0.6 \mu\text{A}$,靶点直径为 3 mm,离子总剂量为 $4 \times 10^{17} \text{ion}/\text{cm}^2$ 。用钽片(纯度 99.99%)作收集膜,以避免在同位素丰度测量中,衬底对结果的干扰。用二次离子质谱仪(SIMS)测量收集膜上银同位素丰度随溅射原子

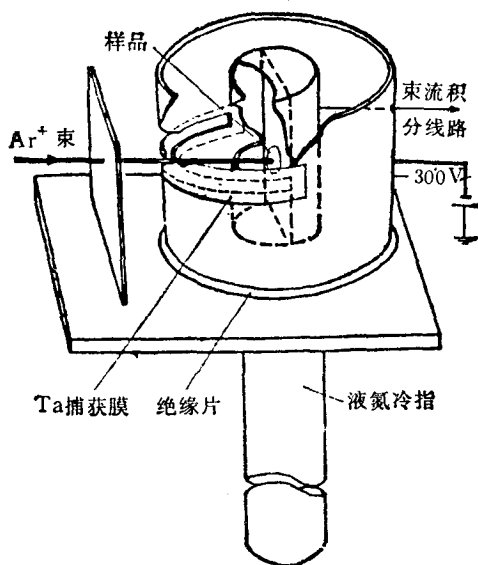


图3 实验装置示意图

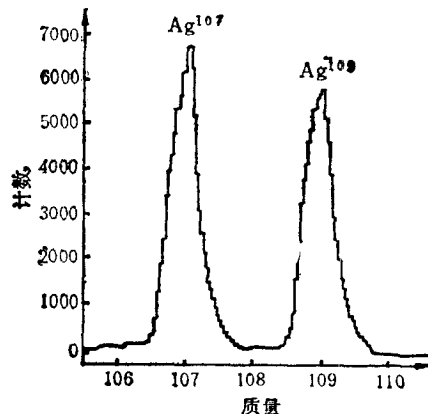


图4 银同位素质谱图

出射角的变化。测量条件为用 5.5 keV O^+ 作溅射离子,束流为 $0.2 \mu\text{A}$ 。所得银同位素质谱见图 4。角分布实验结果见图 5。

由图 5 可见,本实验结果基本上与模型计算结果一致。再把 Russell 等人的实验结果^[3]画于图 6 中,并与本文的模型计算结果相比较,结果符合得也很好。由此可见,运动靶原子各向异性分布确实在同位素溅射角分布中起着重要作用。

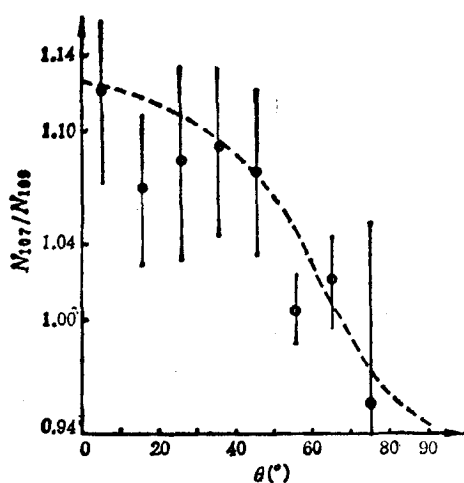


图5 银同位素靶溅射角分布 虚线为本文计算结果; 取 $k_1 = 2.041$, $k_2 = 1.875$, $m = 0.055$, $n_1/n_2 = 1.12$, 为相同条件下 SIMS 测得的靶表面同位素丰度

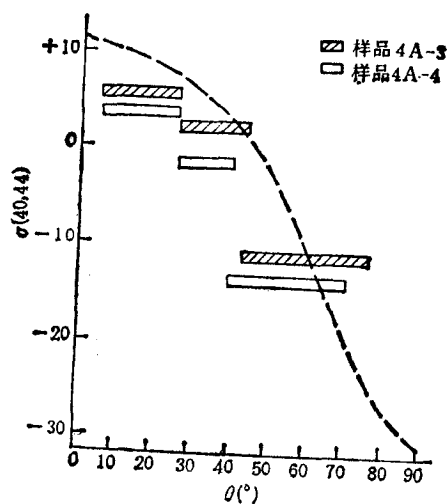


图6 钙同位素靶溅射角分布^[3] 虚线为本文计算结果; 取 $k_1 = 1.942$, $k_2 = 1.900$, $m = 0.055$, $\sigma(i, j) = (R_{ij}^M/R_{ij}^{STD} - 1) \times 10^3$, R_{ij}^M 为实验测得的样品的同位素 i, j 丰度之比, R_{ij}^{STD} 为标准丰度比

四、分析讨论

由上述的理论计算和实验结果可知,原子级联碰撞中,能量传输的不对称和动量传输的不对称是造成同位素择优溅射角分布的重要原因。那么,如何看待靶面浓度梯度对溅射角分布的影响呢? Sigmund 等人曾由此提出多组元靶溅射理论^[6]。由于反冲注入、级联混合等原因,靶面浓度或丰度可能会有所变化。还有人提出同位素溅射中无偏析的问题,对此,限于实验条件,不能直接由实验来检验。但可以通过比较已有的 Co-Ni 溅射实验结果^[9]加以说明。Co, Ni 为近邻元素,原子序数、质量极为接近,而且化学结合能也极其相近,可以预料此实验会有类似于同位素靶的结果。事实上,室温下的 Co-Ni 溅射角分布确实与同位素靶的结果相似,但在 300°C 时,Co-Ni 溅射角分布发生了明显的变化^[9]。这说明室温下的 Co-Ni 溅射中,不存在表面偏析。而在 300°C 的 Co-Ni 溅射中出现了表面偏析。由此也可说明室温下的同位素溅射中,不存在表面偏析,靶表面的同位素丰度变化极小,近似于均匀靶。因此,对于同位素溅射角分布现象,可以不必用靶表面丰度梯度对溅射角分布的影响来解释,完全可以用原子级联碰撞过程中,动量、能量传输的不对称现象加以说明。另外,结合 Kelly 等人对 Co-Ni 溅射角分布现象的解释^[11],他发现若用 Sigmund 等人的多组元溅射计算结果解释 Co-Ni 溅射现象,符合得不错,但是由此得到的偏析因子 K 值远远大于直接由浓度曲线得到的 K 值。这说明仅仅用表面浓度梯度对溅射的影响不足以很好地解释合金溅射角分布问题。由本文的结果和 Kelly 等人的结果,可以发现,在溅射机制研究中,还有一个现象需要仔细研究,即原子级联碰撞中的动量传输问题。此问题在单元素溅射现象中,可能不起什么作用,但在合金溅射中,可能起着重要作用,而至今的溅射理论中,人们主要考虑的还是级联碰撞中的能量传输问题,缺乏对动量传输的研究。

五、结 论

本文从理论模型配合实验测量, 比较仔细地研究了同位素靶的溅射问题, 其结果如下:

1. 在原子级联碰撞中, 轻核较易得到能量, 且较难失去能量, 从而可能被择优溅射, 但择优程度很小。
2. 靶内近表面运动原子各向异性分布, 以及原子碰撞级联中动量分配的不对称, 直接影响了溅射角分布, 使得垂直靶平面方向轻核择优, 倾斜方向重核择优。
3. 给出一个同位素溅射相对产额角分布表达式 (14)。
4. 在同位素溅射中, 不存在表面偏析, 表面丰度的深度变化极小, 近似均匀靶。

感谢本所同位素分离器组陈淼、邹志宜、黄建鸣、傅建国在离子溅射实验中的大力支持; 上海合金厂王承宝、林贞冒在制靶工作中给予的热情帮助; 上海测试研究所游俊富在 SIMS 测量中的热情合作。

- [1] S. Epstein and H. P. Taylor, Jr., Proc. 2nd Lunar Sci. Conf., (1971), p. 1421.
- [2] R. R. Olson, M. E. King and G. K. Wehner, *J. Appl. Phys.*, **50**(1979), 3677.
- [3] W. A. Russell, D. A. Papanastassiou and T. A. Tombrello, *Radiat. Eff.*, **52**(1980), 41.
- [4] P. Sigmund, *Nucl. Instr. Meth.*, **B18**(1987), 375.
- [5] M. H. Shapiro *et al.*, *Nucl. Instr. Meth.*, **B12**(1985), 137.
- [6] P. Sigmund, A. Oliva and G. Falcone, *Nucl. Instr. Meth.*, **194**(1982), 541.
- [7] M. W. Thompson, *Phil. Mag.*, **18**(1968), 377.
- [8] Y. Yamamura, *Radiat. Eff.*, **55**(1981), 49.
- [9] S. Ichimura, H. Shimizu and H. Murakami, *J. Nucl. Mat.*, **128 & 129**(1984), 601.
- [10] B. J. Garrison, *Nucl. Instr. Meth.*, **B17**(1986), 305.
- [11] R. Kelly and A. Oliva, *Nucl. Instr. Meth.*, **B13**(1986), 283.

STUDIES ON THE ANGULAR DISTRIBUTION OF ISOTOPIC PREFERENTIAL SPUTTERING

CHEN SHOU-MIAN WANG ZHEN-XIA PAN JI-SHENG ZHENG LI-PING

Shanghai Institute of Nuclear Research, Academia Sinica

(Received 3 January 1989)

ABSTRACT

The angular distribution of isotopic sputtering was studied theoretically and experimentally in this paper. A careful experiment was carried out, and a theoretical model was established. The result was that the light isotopes are preferential ejected "normally" and the heavy ones "obliquely". The reason was considered to be the energy and momentum asymmetry between light and heavy isotopes in the collision cascades. A simple formula of the angular distribution of isotopic sputtering which fits the experimental result is given in this paper.