

NiPd 合金在升温过程中择优溅射的研究

王震遐 潘冀生 陈寿面 郑里平 陶振兰

中国科学院上海原子核研究所, 上海, 201800

王 承 宝

上海合金厂, 上海, 201800

张慧明 张伟坪 卢兆伦

杭州大学物理系, 杭州, 310028

1989 年 4 月 27 日收到

用卢瑟福背散射技术, 测定了 NiPd (48.2wt%Pd) 合金在不同温度时的溅射原子角分布, 从而确定了 Ni 和 Pd 原子的部分产额随样品温度的变化关系. 结果发现: Ni 和 Pd 的部分溅射产额在居里温度附近均有较大变化, 而且 Pd 的产额变化幅度比 Ni 的变化幅度大; Ni 是择优溅射元素, 但是在磁相转变过程中, 其择优溅射程度却随样品温度的升高而减小. 经讨论后指出, 上述现象可能是由于在磁相转变过程中原子表面结合能减小和离子轰击引起的表面偏析共同引起的.

PACC: 7920; 7530K

一、引 言

离子溅射现象的研究对于固体中原子碰撞基本物理过程的理解和对众多实际应用领域的探索, 都是很有意义的. 人们对于离子择优溅射现象虽然已经进行了不少探讨, 但是直到目前为止还没有令人满意的理论. 在实验研究方面已知若干因子对择优溅射过程具有重要影响. 将这些因子加以分类, 可以把多元材料样品中第 i 种元素的溅射产额 Y_i 写成

$$Y_i = P_i(1)c_i(1) + P_i(2)c_i(2) + \dots, \quad (1)$$

式中 $P_i(1)$ 和 $P_i(2)$ 为在表面第 1 和第 2 原子层中组分 i 原子被溅射的几率, $c_i(1)$ 和 $c_i(2)$ 为当地 i 原子分数.

可以看出, 部分溅射产额与溅射几率 P_i 和原子分数 c_i 两个因素有关. 1) P_i 与入射离子能量、质量和靶材料本身性质有关, 即由级联碰撞动力学决定. 2) c_i 与辐射引起的原子扩散, Gibbisan 偏析以及原子反冲注入等有关, 即决定于局域原子浓度变化因子.

二元合金是研究择优溅射程相对简单的系统, 过去已有不少文献发表. 但是在实验工作中, 往往是众多因子同时起作用, 很难从实验结果获得明确的结论. Whener 建议并进行了同位素溅射实验研究^[1], 目的在于突出质量差别因子的作用. Yurasova 等人曾经做过单元素 Ni, Co 和 Gd 等铁磁性材料在升温过程中离子溅射实验^[2], 这是一种突出表面结合能因子的很好实验方法. 在本实验中选取了 NiPd (48.2wt%Pd) 磁性合金, 其

居里温度为 260°C , 样品升温条件容易达到. 另外, NiPd 为完全固溶体, 并且 Ni 和 Pd 的原子序数差别大, 很容易在卢瑟福背散射能量中分开, 便于定量测定. 在本实验安排中, 原子质量 M_{Ni} 和 M_{Pd} 以及其碰撞动力学因子是固定的, 但 NiPd 原子的表面结合能将随磁相转变而改变. 因此, 通过对温升过程中 Ni 和 Pd 的部分产额的测定可以检验表面结合能的作用. 当然, 在改变温度过程中, 离子轰击引起的表面偏析和原子扩散也可能引起两种组分原子部分溅射产额差别的变化, 即择优溅射程度随温度的变化.

二、实 验

1. 样品制备

用纯度为 99.99% 的金属 Ni 和 Pd, 以 Ni (51.8wt%) Pd (48.2wt%) 按配比冶炼成合金, 并在冷却状态下切割成厚 1mm 直径为 15mm 的圆片, 然后将坯片按照金相抛光要求进行抛光, 制成表面无擦痕(在放大 200 倍的金相显微镜下检查)的平整镜面. 在上述每一道工序过程中, 都注意到使样品充分冷却.

2. 溅射实验

离子溅射实验是在本所 R35cm 小型同位素分离器上进行的. Ar^+ 离子经过磁屏蔽分析器和可调狭缝和准直器之后进入靶室. 垂直轰击到样品上的 Ar^+ 离子总剂量由束流积分器记录, 误差为 $\pm 2\%$. 平均束流 $\leq 8.6\mu\text{A}/\text{cm}^2$. 样品温度通过 DWT-702 型精密温度自动控温仪控制, 实测控温精度为 $\pm 1^{\circ}\text{C}$. 对离子轰击过程中样品温度的升高也进行了测试. 结果发现, 在用强度为 $8.6\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的 27keV Ar^+ 束进行长时间轰击之后, 样品温度的最大升值为 1.5°C , 这样大小的温度完全在控温仪的控制范围之内, 不会影响控温的稳定性和精确度.

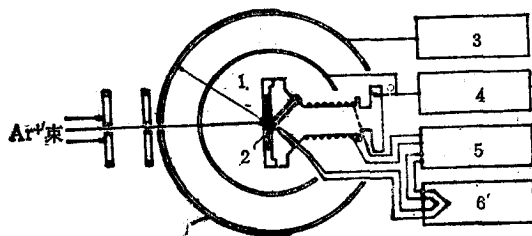


图1 样品自动控温溅射实验装置示意图 1 为溅射原子; 2 为样品; 3 为 -300V ; 4 为束流积分器; 5 为自动控温仪; 6 为 0°C 参考; 7 为 Al 捕获膜

溅射的靶原子由置于以靶点为中心, 半径为 30mm 的圆形支架上的高纯度 (99.999%) Al 箔捕获. 图 1 给出样品溅射原子捕获 Al 箔以及自动控温系统等的配置图. 在样品温度达到需要的稳定数值后, 使用强度不超过 $8.6\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 能量为 27keV Ar^+ 离子束进行轰击, 总剂量对各样品均为 $1.2 \times 10^{18} \text{ion}/\text{cm}^2$.

3. 部分溅射产额的测定

捕获箔所捕获的 Ni 和 Pd 原子用卢瑟福背散射技术进行分析. 分析时使用 2.0MeV 的 He^+ 离子束, 金硅面垒型探测器置于 170° 处对背散射的 He^+ 离子进行测量, 探测系统的总能量分辨率对 Si 而言为 16keV. 可以利用下述公式求出单位面积的溅射原子数 $(Nt)_i$,

$$(Nt)_i = (A_i/H_{\text{Al}})(\sigma_{\text{Al}}/\sigma_i)(\epsilon[\epsilon_0]_{\text{Al}}), \quad (2)$$

式中 A_i 为能谱中对应于待分析的第 i 种原子的峰下总计数; H_{Al} 为捕获箔 Al 在能谱中的高度; σ_i 和 σ_{Al} 分别为第 i 种原子和 Al 原子的卢瑟福散射截面, s 为道宽, $[s_0]_{Al}$ 为 He^+ 离子在 Al 中的阻止截面因子。

由于捕获箔上的不同位置对应于不同的溅射原子发射角度 θ (见图 1), 因此对各个捕获箔均进行 8—9 个位置分析之后, 可以得到相应的溅射原子角分布。图 2 给出不同温度时 Ni 和 Pd 溅射原子角分布结果, 其中实线是利用公式 $A \cos^n \theta$ 对实验数据进行最佳拟合的结果, A 和 n 为调节参数, 使用最佳拟合参数对上式进行积分后而求出 Ni 和 Pd 的部分溅射产额 Y_{Ni} 和 Y_{Pd} , 图 3 给出 Ni 和 Pd 的部分产额随温度的变化曲线, 并标出 NiPd (48.2wt%) 合金的居里温度 T_c 。

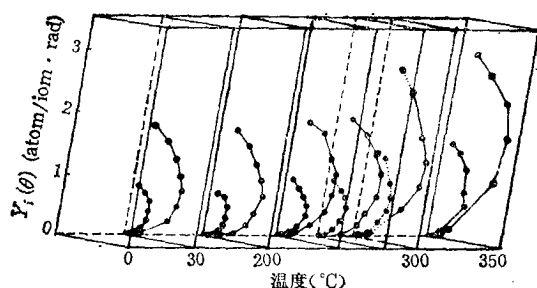


图 2 27keV/Ar⁺ 轰击 Ni-Pd 合金(样品在不同温度条件下)的溅射原子角分布。○为 Ni 原子微分产额 $Y_{Ni}(\theta)$; ●为 Pd 原子微分产额 $Y_{Pd}(\theta)$

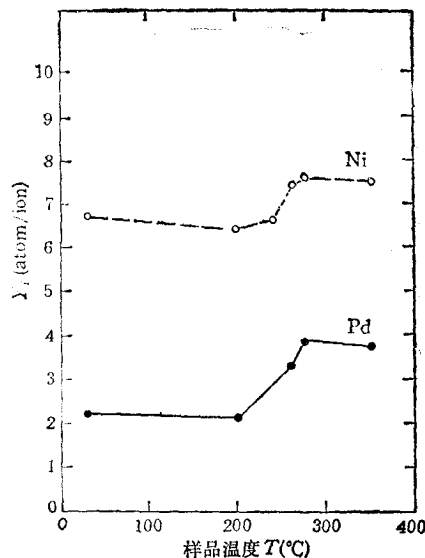


图 3 27keV Ar⁺ 轰击 Ni Pd 合金时, Ni 和 Pd 的溅射部分产额 Y_i 随温度 T 的变化

三、结果与讨论

由图 3 可见, 在居里温度 T_c 附近, Ni 和 Pd 的溅射产额都有明显增大。对造成溅射产额增大的原因, 准备结合现在的实验条件进行如下分析:

1. Roosendaal 评论铁磁物质在磁相转变过程中溅射产额的温度效应时指出, 不能排除靶点表面特征的影响^[3]。另外, 在 FeW 合金的离子溅射研究中也发现靶点的表面形貌, 使 Fe 和 W 的溅射原子角分布出现很大差异^[4], 为此, 分别对不同温度条件下 NiPd 样品靶点进行了扫描电子显微镜观察, 发现在样品温度从 200°C 到 350°C 变化范围内表面形貌几乎没有变化。由此可以认为, 温度升高直到 350°C, 靶点形貌不可能对溅射产额产生可观影响。

2. 有些作者报道在样品温度升高时溅射产额随温度指数增大^[5], 因此怀疑温度增大时是否会引起“热钉扎”效应。但是也有人在测量中没有看到这种现象^[6]。1987 年 Bohdan. sky 等人^[7]对上述争论作出了明确回答。他们用 keV 级能量的 Ar⁺ 离子轰击 Cu 和 Ag

样品时证实,只有当样品温度 $T \geq 0.7T_m$ (T_m 为熔化温度)时溅射产额才开始增大;随后的产额呈指数增加是由于热蒸发效应造成的. 由于 NiPd(48.2wt%) 的熔点 $T_m \approx 1300^\circ\text{C}$, 实验中最高温度为 350°C , 它远远低于 NiPd 的熔点, 因此不可能产生附加的热蒸发影响.

3. 其它因素的影响. Sigmund 的原子级联碰撞理论^[8]指出, 溅射产额 Y 与原子的表面结合能 U 成反比. 对二元合金 NiPd 而言, 这一基本关系仍然正确. 根据 Kelly 等人^[9]的结果, Ni 和 Pd 原子的表面结合能可以写成

$$\begin{aligned} U_{\text{Ni}} &= -Z_2[\alpha_{\text{Ni}(2)}U_{\text{NiNi}} + \alpha_{\text{Pd}(2)}U_{\text{NiPd}}], \\ U_{\text{Pd}} &= -Z_2[\alpha_{\text{Pd}(2)}U_{\text{PdPd}} + \alpha_{\text{Ni}(2)}U_{\text{PdNi}}], \end{aligned} \quad (3)$$

式中 Z_2 为假设与核素无关的表面原子配位数, $\alpha_{i(2)}$ 表示合金中 i 组份的表面原子分数. U_{ii} , U_{ij} 和 U_{ji} (或 U_{ji} , $U_{ij} = U_{ji}$) 分别为最近邻原子 $i-i$, $i-i$ 和 $i-i$ 的结合能.

另外,原子的表面结合能由表面原子之间的相互作用势 u 决定. 对铁磁性物质而言, 这种相互作用势可以写成

$$u = u_0(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) + u_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2), \quad (4)$$

u_0 是与原子自旋 s 无关的作用势; 而 u_1 是与自旋 s 有关的贡献; $\mathbf{r}_1$ 和 $\mathbf{r}_2$ 表示两个相互作用原子的坐标矢量. u_1 是铁磁物质相互作用时, 由于未填满的 d 或 f 壳层电子波函数发生交叠而产生的交换作用势能. 它的主要作用是导致电子自旋取向有序化, 从而决定原子磁矩取向有序, 形成铁磁性物质. 从另一方面看, u_1 的存在降低了原子之间的相互作用势, 原子结合得更加牢固, 增大了表面结合能 U , 减少了溅射原子产额. 当温度升高时, 原子热运动能量增加, 这使原子磁矩有序化程度逐渐减小. 在达到居里温度后完全变为无序, 此时物质由铁磁性转变为顺磁性. 在磁相转变过程中原子的表面结合能逐渐减小, 溅射产额逐渐增加. 因此, 一般而言铁磁性物质的原子溅射产额在居里温度附近是温度的函数.

对 NiPd 合金而言, 由于 Pd 是非磁性物质, 其 4f 电子满壳, 不产生交换作用势, 因而 U_{PdPd} 与温度 T 无关. 但是当 Pd 和 Ni 原子为近邻时, Ni 的 3d 未填满电子可对 Pd 的 4f 满壳电子分布产生扰动, 从而可以出现交换相互作用项, 因此 U_{PdNi} (或 U_{NiPd}) 也与温度 T 有关. Ni 是铁磁性物质, U_{NiNi} 是 T 的函数. 至此, 并由(3)式可见, U_{Ni} 和 U_{Pd} 与 T 的依赖关系是彼此有差异的, 这定性地说明了本实验结果. 但有趣的是 Pd 的部分溅射产额随温度的增加幅度大于 Ni 的增加幅度, 这一现象单纯依据表面结合能变化关系无法解释. 可以认为这可能与 Pd 元素的表面偏析有关. 在 NiPd 合金中 Pd 是表面偏析成份, 这在本实验中用俄歇电子能谱分析也得到了证实. 另外, 逆 Kirkendall 效应也说明^[10], 若二元合金在离子轰击时近表面存在着间隙原子梯度, 则在 NiPd 中扩散较快的 Pd 原子将择尤向表面传输, 形成表面浓度尖峰. 在离子轰击并同时使样品升温情况下, 偏析元素不仅在表面最外原子层形成浓度尖峰, 而且其富集范围可随靶温的升高向表面下的原子层扩展^[11]. 虽然溅射原子大多数(约占 70%)从最外原子层发射, 但也有相当的部分发源于最外原子层之下^[12]的少数几层原子之内. 因此随着靶温的升高, 偏析元素 Pd 的溅射产额应当相应地增加, 但在足够高的温度时趋于饱和, 因为当 Pd 的表

面富集层超过溅射深度之后它对溅射产额的增加不再贡献。Ni 为表面耗尽成份,在升温轰击过程中没有上述增强溅射产额作用。由此可见,在样品升温溅射过程中, Pd 的产额增大有两个因素: U_{Pd} 的减小和表面富集层的存在,而 Ni 的产额增加只有 U_{Ni} 减小的影响,因而增大的幅度较 Pd 的小。此时,虽然 Ni 是择优溅射成份,但由于上述溅射部分产额增加幅度差别的存在,使其择优溅射程度 Y_{Ni}/Y_{Pd} 随温度升高而减小,这在本实验结果中(图 4)得到证实。

从上面的讨论可以得到如下结论:

1) NiPd (48.2wt%) 合金靶在 27 keV Ar^+ 离子轰击时, Ni 是择优溅射成份,但是其择优溅射程度在居里温度 T_c 附近却随温度上升而减小,且在约 300°C (超过 T_c) 后达到饱和。

2) 产生上述现象的原因可能是: (1) 表面结合能 U_{Ni} 和 U_{Pd} 差别在 T_c 前后变化的影响,从而使 Pd 的部分产额 Y_{Pd} 随温度的增加幅度大于 Ni 的部分产额 Y_{Ni} 的增加幅度。(2) 离子轰击引起 Pd 的表面浓度尖峰随温升的增大和向表面层下的延伸,从而引起 Y_{Pd} 随温度升高而增加,以及在一定高温下浓度尖峰已超过溅射深度时出现了饱和。Ni 在轰击过程中成为表面耗尽成份,因而 Y_{Ni} 不受这种因素的影响。

对邹志宜、王建鸣、傅建国等在实验中给予的帮助表示感谢。

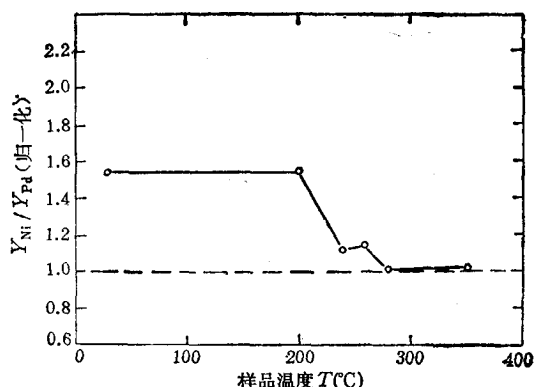


图 4 NiPd 合金择优溅射程度随靶温度 T 的变化
(按合金成份的原子数归一化) 27keV $Ar^+ \rightarrow NiPd$

- [1] R. R. Olson *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 50(1979), 3677.
- [2] V. E. Yurasova, *Vacuum*, 33(1983), 565.
- [3] H. F. Roosendaal, in *Sputtering by Particle Bombardment I*, Ed. by Rehrisch p. 247.
- [4] Wang Zhenxia *et al.*, *Radiation Effects*, to be Published.
- [5] 例如, E. P. Vanlin *et al.*, *Sov. Phys. Solid State*, 19(1977), 826.
- [6] 例如, W. Husinsky *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, B3(1985), 1543.
- [7] J. Bohdansky, *et al.*, *Nucl. Instr. & Meth.*, B13(1987), 509.
- [8] P. Sigmund, *Phys. Rev.*, 184(1969), 383.
- [9] R. Kelly and D. E. Harrison, *Mater. Sci. Engin.*, 69(1985), 449.
- [10] P. R. Okamoto and L. E. Rehn, *J. Nucl. Mater.*, 83(1979), 2.
- [11] D. G. Swartzfager, S. B. Ziemecki and M. J. Kelly, *J. Vac. Sci. Technol.*, 19(1981), 185.
- [12] M. F. Dumke, T. A. Tombrello, R. A. Weller, R. M. Hously and E. H. Cirlin, *Surf. Sci.*, 124(1983), 407.

PREFERENTIAL SPUTTERING FROM Ni-Pd ALLOY AT ELEVATED TEMPERATURES

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

Shanghai Institute of Nuclear Research, Academia Sinica, Shanghai, 201800

WANG CHENG-BAO

Shanghai Alloy Plant, Shanghai, 201800

ZHANG HUI-MING ZHANG WEI-PING LU ZHAO-LUN

Department of Physics, Hangzhou University, Hangzhou, 310028

(Received 27 April 1989)

ABSTRACT

Individual sputtering angular distributions and partial sputtering yields of Ni and Pd from Ni-Pd alloy have been measured at different temperatures, by using the Rutherford back-scattering spectrometry (RBS). The experimental results indicate that the partial sputtering yields of both Ni and Pd have a great change near the Curie temperature (the temperature of magnetic phase-transition of Ni-Pd alloy). Furthermore, the change of Pd partial sputtering yield is greater than that of Ni. Ni is the preferentially sputtering element, but its preferential sputtering extent decreases during the magnetic phase-transition as target temperature increases. The phenomena seem to be caused by the reduction of surface binding energies during the magnetic phase-transition, the surface segregation and the enhanced diffusion induced by ion bombardment.

PACC: 7920; 7530K