

B 掺杂对 Ni 原子溅射产额的影响*

王震遐 章骥平 潘冀生 陶振兰

中国科学院上海原子核研究所, 上海, 201800

张慧明 张伟坪 卢兆伦

杭州大学测试中心, 杭州, 310028

1990 年 11 月 26 日收到

用卢瑟福背散射技术研究了 Ni 基体中掺 B 对离子溅射产额的影响。实验结果发现掺 B 后 Ni 原子的溅射产额 Y 比未掺 B 的纯 Ni 样品有明显减少。虽然这种溅射产额差值 ΔY 与 Painter 和 Averill (P-A) 理论模型分析结果定性符合, 但实验产额减小值却大于 P-A 模型的预言。为解释实验结果, 注意到溅射靶点表面形貌对减小或增大溅射产额的明显作用, 认为实际的产额减小很可能是由于结合能和表面形貌等因素的协同效应。

PACC: 7920N; 8160B; 7850

一、引 言

研究表明, 只要在金属中掺入少量的杂质原子, 这种材料的机械性能将会受到显著的影响。究其原因, 部分是由于溶质原子向晶粒边界偏析之故, 由此也可看出微观水平上的杂质和基质原子结合本身可以主宰系统的机械性质。但是, 对这种在微观级别上杂质原子结合效应的探索, 却因理论上的复杂性和缺乏在原子水平上对局域杂质-基质原子结合特点的实验基础而受到限制。另外, 在很多等离子体和放电器件研究领域, 对低溅射产额材料的探索也是一项长远目标。

根据现有理论, 在线性级联碰撞范围内, 离子溅射产额 Y 与靶原子的表面结合能 U_s 成反比, 即 $Y \propto 1/U_s$ 。在杂质影响金属内聚力的研究中, Painter 和 Averill 给出了一个基质原子八面体团 (cluster) 内杂质原子与基质原子相互作用模型^[1,2], 通过严格计算发现, 掺杂 B 后基质 Ni 原子的结合能 E_b , 比起未掺杂 B 的结合能要大得多。根据溅射原子产额和原子表面结合能之间的关系, 可以预期 Ni 中掺入 B 杂质, 其溅射产额必将低于相应纯金属 Ni 的溅射产额。掺入杂质 B 的 Ni-B 系统, 我们称之为 Ni-B 稀释合金 (dilute alloy), 其溅射产额 Y_{Ni-B} 与纯 Ni 金属的溅射产额 Y_{Ni} 的比例, 在线性级联碰撞范围内, 对未扰动的平整靶表面可以写成 (见附录)

$$Y_{Ni-B}/Y_{Ni} = [(U_s)_{Ni}/E_b], \quad (1)$$

* 国家自然科学基金资助的课题。

式中 $(U_s)_{\text{Ni}}$ 为纯 Ni 靶的原子表面结合能。

为了研究 B 杂质对基质 Ni 原子溅射产额的影响,我们选用了 Ni-B 稀释合金和纯 Ni 材料作样品,这是基于如下考虑: 由于溅射产额直接与 P-A 模型预言的结合能相联系,从确证的观点而言,用卢瑟福背散射谱仪测定是很合适的,因为这种方法可以给出精确的溅射产额数值。尽管把实验结果与 P-A 模型的预言作定量比较是困难的,但从下面的讨论中可以看到,在把 Ni-B 和纯 Ni 的溅射产额比值 $Y_{\text{Ni-B}}/Y_{\text{Ni}}$ 通过(1)式与 P-A 模型预期的结果比较之后发现,除了表面结合能 E_b 的决定性作用之外,还可能存在靶点表面形貌以及晶界化学结构的影响。

二、实 验

本工作的实验装置,已在文献[3]中详细地讨论,在此仅简要叙述如下: 高纯(99.99%)金属 Ni 和掺 B 冶炼得到的 Ni-B(1wt%) 合金用作样品。样品用纯氩气保护,于 500℃ 高温炉中退火 12h 使其均匀化之后,表面在冷却状态下进行金相抛光。在抛光过程中用金相显微镜检查,直至达到镜面程度为止。为测定溅射原子角分布,从而获得溅射产额。在实验中采用溅射原子收集技术,收集膜使用了纯度为 99.999% 的 Al 箔,被安装在以样品为中心,直径为 6cm 的半圆形固定器上,溅射原子发射角 θ 从样品表面法线算起,捕获膜所对应的发射角范围为 $0-+90^\circ$ 和 $0--90^\circ$,膜表面的不同位置对应于不同的 θ 。样品均用能量为 27keV 的 Ar^+ 离子在室温条件下进行轰击(垂直靶平面入射),

靶点直径为 3mm,平均束流密度 $\leq 7.8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,总剂量为 2×10^{17} 离子/ cm^2 。溅射之后收集在 Al 箔上的溅射原子数密度用卢瑟福背散射技术分析,使用的 He^+ 离子能量为 2.0 MeV,分析方法与在文献[4]中给出的相同。样品表面,特别是束流轰击的靶点均用杭州大学的 S-570 型扫描电子显微镜检查,以便对表面形貌进行分析。

三、结果与讨论

图 1 给出了 Ni 原子从 Ni-B 合金和纯 Ni 样品的溅射角分布,为了进行比较,把 Ni-B 合金和纯 Ni 的溅射原子角分布示于同一幅图内,可以看出二者的差别是显著的。它们的溅射产额 Y^a ,分别用多项式函数作最佳拟合后得出。关于溅射产额的实验结果以及比值 $Y_{\text{Ni-B}}/Y_{\text{Ni}}$ 等见表 1。从表 1 可以看到实验比值 $Y_{\text{Ni-B}}/Y_{\text{Ni}} = 0.56$,从

而发现掺 B 的 Ni 靶溅射产额比纯 Ni 靶的在同样实验条件下下降达 44%。由于溅射产额的减小意味着表面结合能的增大,附录中给出它们之间的关系为 $Y_{\text{Ni-B}}/Y_{\text{Ni}} = [U_s/$

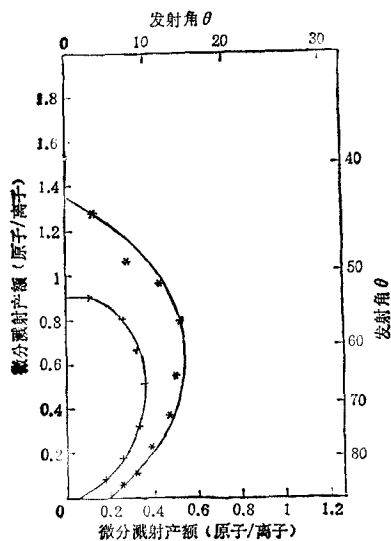


图 1 纯 Ni 和 Ni-B 合金的溅射角分布
*为 Ni(Ni); +为 Ni(NiB)

表 1 纯 Ni 和 Ni-B 合金中 Ni 原子实验溅射产额 Y^a , 产额差值 ΔY^a 以及比例值 $Y_{\text{Ni-B}}^a/Y_{\text{Ni}}^a$ 与计算值比较

样 品	溅射产额 Y^a (原子/离子)	ΔY^a ($=Y_{\text{Ni}}^a - Y_{\text{Ni-B}}^a$)	$Y_{\text{Ni-B}}^a$	$[U_s/E_b]^{1-2m}$	
			Y_{Ni}^a	$m=0$	$m=0.2$
纯 Ni (99.99%)	$Y_{\text{Ni}}^a = 3.6$	1.6	0.56	0.74	0.85
Ni-B 合金 (1wt%)	$Y_{\text{Ni-B}}^a = 2.0$				

$E_b]^{1-2m}$. 取 $m=0$ (实际上这是 $[U_s/E_b]^{1-2m}$ 的下限值)后获得 $Y_{\text{Ni-B}}/Y_{\text{Ni}} = [U_s/E_b]^1 = 0.74$ 的 P-A 模型预期值. 与实验结果进行比较后发现, 实验 Ni-B 合金中 Ni 原子溅射产额与纯 Ni 样品溅射产额的比值 $Y_{\text{Ni-B}}/Y_{\text{Ni}}$ (0.56) 仍然比 P-A 模型预期结果 (0.74) 小很多. 换言之, 掺 B 后 Ni 原子的溅射产额的下降值比预期值还要大. 为了解释实验结果, 我们考虑了如下几个因素的影响:

1. 靶点表面形貌对溅射产额的影响

尽管人们还不太清楚特定的表面形貌是相对于离子轰击稳定的(即原始结构)还是由于离子侵蚀或其它原因所引起(即离子轰击导致的二次结构), 但是实际的结果是, 一定的表面形貌却始终在轰击过程中存在. 另外, 关于溅射产额 Y 与轰击离子入射角 ϕ 的关系已有人进行过研究, 对 keV 级重离子而言, 这种关系可以写成下式^[2]:

$$Y(\phi)/Y(0) = \left[1 + 6.66 \left(\frac{\phi}{90} \right)^2 \right] \cos \phi, \quad (2)$$

式中 ϕ 为从靶平面法线测量的.

正如我们在文献[6]中所讨论的, 一般而言 $Y(\phi)$ 从在 $\phi = 0^\circ$ 时的 $Y(0)$ 值, 一直增加到 $\phi = \phi_{\text{opt}}$ ($\sim 65^\circ$) 时的极大值, 随后在 $\phi \simeq \pi/2$ 时下降到零值. 从这种产额随离子入射角而变化的曲线来看, 可以发现一个重要的特点: 有一个特定的入射角 ϕ_s , 它介于 ϕ_{opt} 和 $\pi/2$ 之间. 当 $\phi = \phi_s$ ($\sim 80^\circ$) 时, 其时的溅射产额恰与 $Y(0)$ 相等, 即 $Y(\phi_s) = Y(0)$. 如果 $\phi > \phi_s$, 可以预期此时的溅射产额比 $Y(0)$ 更小, 即 $Y(\phi > \phi_s) < Y(0)$. 相反, 如 $\phi < \phi_s$, 则产额 $Y(0 < \phi < \phi_s) > Y(0)$. 据此, 联系 Ni-B 和纯 Ni 样品靶点表面形貌作如下讨论:

(1) Ni-B 样品表面形貌对 Ni 原子溅射产额的影响

图 2(a) 给出 Ni-B 合金样品溅射靶点形貌的扫描电子显微镜照片. 可以看出此时 Ni-B 样品表面遍布着很多侵蚀深坑以及顶部比较平缓的坑与坑之间的过度区域. 由于入射离子以不同的入射角 ϕ 轰击这种被侵蚀的表面, 虽然在过度区 ϕ 一般远小于 ϕ_{opt} , 可以使溅射产额增加, 但是在深坑内壁区的离子入射角大于 ϕ_s , 此时的溅射产额将大为减少. 另外, 已知溅射原子角分布应与靶的局域表面法线相对称, 正如我们在图 2(b) 中给出的模型图所表明的那样, 在这种情况下, 溅射原子被屏蔽的立体角是很大的. 把以上这些情况综合之后可以看出, 这种遍布深坑的表面形貌可以使溅射产额减小(相对于平整表

面),因为把过渡区与深坑区相比,其面积是很小的。

(2) Ni 样品表面形貌对溅射产额的影响

从图 2(c) 可以看出 Ni 样品的靶点表面表现为具有高低坪区相间的类梯田结构。这种高低坪区的边界是一些在低坪区边缘竖起的近于垂直的斜面。当这种表面构型被离子轰击时,溅射将在两种区域即边界斜面区和基体平面区(坪区)发生。在这两种区域,离子入射角是很不相同的。在边界斜面上 $\phi \geq \phi_0$, 在坪区则 ϕ 差不多等于零度。由于边界斜面与坪区相比可以忽略不计,因而根据(2)式估计的溅射产额等于或稍大于 $Y(0)$,由此可见,Ni 样品靶点形貌可以使溅射产额略有增大(相对于平整表面)。

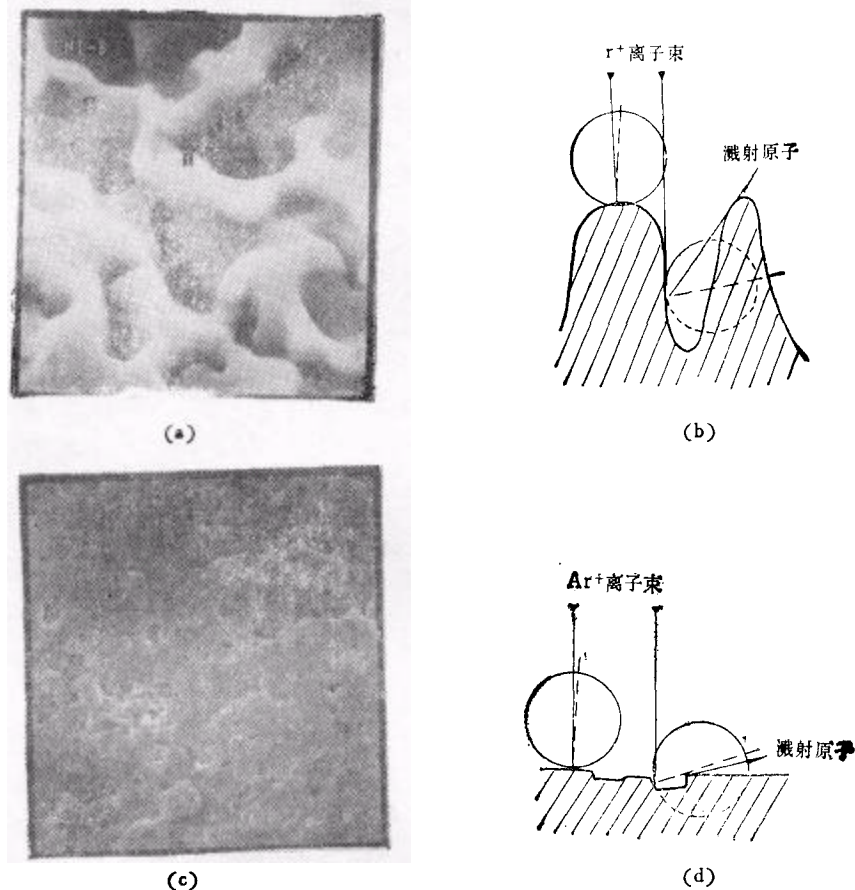


图 2 Ni 和 Ni-B 靶点表面形貌的扫描电子显微镜照片及其形貌特征模型
(a) 为 Ni-B 靶点表面形貌; (c) 为 Ni 靶点表面形貌; (b) 和 (d) 分别为 Ni 和 Ni-B 样品表面在离子轰击时溅射原子发射模型

2. 改变表面结合能从而影响溅射产额的其它因素

在形式上可以把在合金中原子的表面结合能写成

$$U_s = U_{sA} + u_s$$

实际上,对无规二元合金而言,成分 A 和 B 原子的表面结合能 U_{sA} 和 U_{sB} 可由其最近邻原子之间的结合力 U_{AA} , U_{BB} 和 $U_{AB}(=U_{BA})$ 给出^[7],对 U_{sA} 得到

$$U_{sA} = -Z_s(c_A U_{AA} + c_B U_{AB}),$$

式中 Z_s 为表面配位数。在一级近似情况下, U_{AA} , U_{BB} 和 $U_{AB}(=U_{BA})$ 可以用原子升华热 ΔH_A 和 ΔH_B 表示。如果把内聚力单独归因于最近邻原子之间的相互作用, 则 U_{sA} 可以用 E_b (相对于稀释合金中基质原子的分离能, 见文献[2]中方程(15))表示。 u 为其它因素的贡献, 对 Ni-B 合金而言, 已知在基质中的杂质 B 原子向晶界区偏析, 比起向自由表面的偏析更为强烈^[6]。另一方面, Ni-B 合金的相图也预期很多种硼化合物, 诸如 Ni_3B , Ni_2B 和 Ni_4B 等甚至在 B 的浓度很低时都可能形成, 在我们所做的 X 射线衍射实验中也观察到 Ni_3B 相的存在。这些硼化合物一般具有较大的表面结合能, 从而也减小溅射产额。

实际上, U_{sA} 虽然主要由 E_b 决定, 但轰击引起表面形貌的变化除了直接通过离子入射角的改变和屏蔽作用影响溅射产额之外, 也可以通过对表面结合能的影响而影响原子溅射产额。例如表面微观起伏造成原子配位数的改变, 以及 Ni 原子在表面层局域浓度的变化。

从以上讨论可以得出, 具有特定表面形貌的 Ni-B 合金样品的溅射产额 (我们称它为表观溅射产额 Y_{Ni-B}^*), 比平整表面的产额 Y_{Ni-B} 减小了, 而纯 Ni 样品的表观溅射产额 Y_{Ni} 却有少许增大。换言之, Ni-B 合金和纯 Ni 样品的表观溅射产额的差值 $\Delta Y^* = Y_{Ni}^* - Y_{Ni-B}^*$, 要比各自为平整表面的溅射产额差值 $\Delta Y = Y_{Ni} - Y_{Ni-B}$ 增大, 实际上根据 P-A 模型的预言, 在平整样品表面假设前提下给出了(1)式, 当然由此推出的溅射产额差值应为 ΔY 。上面的讨论指出, 实验测得的表观溅射产额差值 $\Delta Y^* > \Delta Y$, 这显然暗示靶点表面形貌花纹等其它因素也对溅射产额数值产生影响, 因而我们认为本实验结果可能受原子表面结合能、表面形貌甚至还有晶界区形成的硼化物的协同影响。

四、结 论

用 27keV Ar^+ 离子轰击纯 Ni 和 Ni-B 合金样品的溅射产额测量和对靶点表面的观察分析表明:

1. 通过测量溅射产额, 观察了 Ni 基体掺 B (1wt%) 对 Ni 原子表面结合能的影响, 发现 Ni-B (1wt%) 合金中原子的溅射产额 Y_{Ni-B}^* 和纯 Ni 样品溅射产额 Y_{Ni}^* 的差值 $\Delta Y^* = Y_{Ni}^* - Y_{Ni-B}^*$ 比根据 P-A 模型推算的差值 $\Delta Y = Y_{Ni} - Y_{Ni-B}$ 更大一些。产生这种差异的原因不能用 Ni 原子之间的结合能由于 B 掺杂而增大的唯一因素来解释, 还应当考虑到靶点表面形貌特点的重要作用, 以及在晶界区可能形成的硼化物等其它因素的影响。

2. 实验结果表明, Ni-基稀释合金的溅射产额受到杂质原子 (例如 B) 掺杂的强烈影响。这类研究看来可以用来进行关于热核聚变反应堆壁材料筛选的探索。

附 录

根据 Sigmund 理论^[9], 在线性级联碰撞区, 二元合金中第 i 种成分原子的溅射产额 (相对于平整靶表面) 可以

写成

$$Y_i = c_i A' F(E, \theta, 0) \quad i = 1, 2, \quad (\text{A.1})$$

式中 c_i 为第 i 种成分原子的浓度, $F(E, \theta, 0)$ 为与入射离子的种类、能量以及入射方向有关的因子, 而 A' 可以用下式表示:

$$A' = A_i \left[\frac{(U_s)_i}{U_{si}} \right]^{1-2m_i} \cdot \frac{1}{c_i} \cdot \frac{G_i}{(G_i)},$$

U_{si} 为 i 种原子处于元素靶状态时的表面结合能, 而 U_{si} 则为其在合金中的表面结合能. $(G)_i$ 和 G_i 是 i 种原子分别相应于元素靶和合金靶时的慢化 (slowing-down) 密度. 从 Andersen 和 Sigmund 在文献[10]中的讨论可知, 在我们的情况下, 因 B 在 Ni-B 稀释合金中的含量很低, 故 $G_{\text{Ni}}/(G)_{\text{Ni}} = 1$ 是好的近似. 由此可以推出

$$\frac{Y_{\text{Ni-B}}}{Y_{\text{Ni}}} = \left[\frac{(U_s)_{\text{Ni}}}{U_{s\text{Ni}}} \right]^{1-2m_{\text{Ni}}} \quad (\text{A.2})$$

式中 m_{Ni} 为 Ni 原子相互作用势指数, 一般在 0 到 0.2 范围内取值. 假设 $m_{\text{Ni}} = 0$, 并考虑到符号的统一, $U_{s\text{Ni}} = E_b$, 即可得到与(1)式完全相同的表达式:

$$Y_{\text{Ni-B}}/Y_{\text{Ni}} = \left[\frac{(U_s)_{\text{Ni}}}{E_b} \right]. \quad (\text{A.3})$$

- [1] G. S. Painter and F. W. Averill, *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 234.
- [2] G. S. Painter and F. W. Averill, *Phys. Rev.*, **B39**(1989), 7522.
- [3] 陈寿面、王震遐、潘冀生、郑里平, *物理学报*, **38**(1989), 1785.
- [4] I. H. Wilson, S. Chereckdian and R. P. Webb, *Nucl. Instr. Meth.*, **B7/8**(1985), 135.
- [5] T. Marsh and R. Collins, *Radiat. Eff.*, **99**(1986), 171.
- [6] Wang Zhenxia, Tao Zhenlan, Pan Jisheng and Zhang Jiping, *Radiat. Eff. Def. in Solids*, to be published.
- [7] R. Kelly, *Surf. Sci.*, **100**(1980), 185.
- [8] C. L. White, R. A. Padgett, C. T. Liu and S. M. Yalisove, *Scripta. Met.*, **18**(1984), 1417.
- [9] P. Sigmund, *Sputtering by Particle Bombardment I*, R. Bebris (ed) *Topics in Applied Physics*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, (1981), p. 9.
- [10] N. Anderson and P. Sigmund, *Mat. Fys. Medd. Vid. Selsk.*, **39**(1974), 1.

EFFECT OF ADDITION OF BORON ON SPUTTERING YIELD OF NICKEL

WANG ZHEN-XIA ZHANG JI-PING PAN JI-SHENG TAO ZHEN-LAN

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

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

Measurement Center, Hangzhou University, Hangzhou, 310028

(Received 26 November 1991)

ABSTRACT

The effect of dopant boron in bulk nickel on sputtering yield has been investigated by the Rutherford backscattering spectroscopy technique. It was shown that a decrease in sputtering yield with respect to pure nickel target can be described qualitatively by Painter and Averill's model, but the decrease in our experiment appeared larger than that estimated by P-A model. The obvious effect of textured surface upon the reduction of sputtering of B-doped Ni target has been shown. It is conjectured that this reduction of net sputtering yield is very probably the result of a surface topography-binding energy combined effect.

PACC: 7920N; 8160B; 7850