

合金在离子择优溅射中的表面 元素局域富集效应*

王震遐 潘冀生 章骥平 陶振兰

中国科学院上海原子核研究所, 上海 201800

1991年11月11日收到

用 27keV Ar^+ 离子对 Ni-50wt% Ti, Fe-30wt% W 和 Ag-50wt% Cu 合金进行溅射,发现 Ti, Fe 和 Ag 原子在小角区择优发射. 与此同时,扫描电子显微镜 (SEM) 结合电子探针微分析 (EPMA) 显示所有样品的靶点表面形貌均由凸起和凹陷两种微区组成的特征,并且各种微区具有不同的元素富集. 用据此提出的模型对各合金组分的溅射原子角度择优发射特点进行分析,得到了与实验符合的结果.

PACC: 7920N; 6820

一、引 言

多元合金在离子轰击时各组分溅射原子角分布彼此可以有很大的不同,这些现象很重要,特别是产额的大小和角分布形状差别,不仅在理论上而且在实用方面都引起研究者的很大关注.

1983年 Andersen 等人曾在实验中指出^[1],二元合金(如 CuPt)在离子轰击时其组分原子的溅射之比,如果按溅射物质数量的平均值归一化,似乎可以看出两条现象学规律:(1)在溅射原子发射角 θ (出射原子方向与靶表面法线之间的夹角) $\approx 45^\circ$ 附近,两种组分(以 i 和 j 表示)的溅射原子数之比 $N_i/N_j = 1$;(2)一种组分(i)原子在小角度区域发射择优,而另一种组分(j)原子则在大角度区域发射相对增强.

虽然 Olson 等人^[2]在考虑了只有两次碰撞的“级联碰撞”之后可以得出较轻质量的组分原子,将较重质量的原子在靶表面法线方位择优发射,从而可能用来解释这类实验结果.但是他们的理论只对低能量入射离子溅射有效,不能用于较高能量 (keV级)的情况,此时入射离子将会引起大量的,而不是“两次”,原子“级联碰撞”.

Sigmund 等人曾经指出^[3]元素表面偏析层可以影响合金中各组分溅射原子角分布形状的观点.根据他们的理论模型,表面偏析组分原子其角分布为 cosine 型分布,而表面耗尽组分原子的角分布则趋向于 over-cosine 形状.换言之,表面耗尽组分的原子在小角度发射区择优发射,而表面偏析组分原子的溅射在大发射角区相对增强.由此看来,如

* 国家自然科学基金资助的课题.

果用 Sigmund 等人的理论来解释类似 Andersen 等人得到的实验结果, 好象问题可以归结为判断何种元素在靶点表面偏析。如果 i 种原子在表面偏析, 则 i 原子必然在小 θ 区择优发射, 反之则反。但是, 只要注意分析就会发现, 有些实验结果并不符合 Sigmund 等人的预言。例如 Kang 用 3keV Ar^+ 离子轰击 Au-Cu 合金靶时发现, Cu 原子在大发射角 ($\theta > 45^\circ$) 区而不是在小发射角区择优发射^[4]。如根据 Sigmund 等人的理论估计, 在轰击过程中, Cu 应为表面偏析元素。然而一些条件相似的实验结果却表明, 在大多数情况下 Au 为表面偏析元素^[5,6-8], 且从来没有发现 Cu 为表面偏析元素。

一般所说的元素表面偏析或元素表面富集层, 实际上其定义均为对所研究的全部表面积平均而言。对多相合金而言, 原已存在的不同相区, 在离子轰击过程中不仅各个相区的溅射产额各异, 而且同时形成各种特定的表面形貌特征。因此, 这样的合金表面, 在离子溅射过程中, 各组分原子的发射受到各个相区元素富集情况的影响, 例如我们以前的结果表明, Fe-W 合金在 Ar^+ 离子轰击之下, Fe 和 W 两种元素分别在不同的表面形貌特征区富集, 因而对各自的分布形状产生了重要的影响^[9]。对全部靶点表面而言, 一般并不存在某一元素的普遍富集层, 而是在不同相区存在不同的元素富集。同时, 不同的相区, 在轰击过程中, 必然引起不同特征的表面形貌, 在这种情况下, 我们认为对原子角度择优发射的分析, 应当考虑不同特征的表面形貌微区, 以及相应存在的不同元素富集情况才是合理的。

本文测定了合金样品的溅射原子角分布, 对 $R \left[\frac{(N_i/N_k)_m}{(N_i/N_k)_b} \right] - \theta$ 曲线的变化特点进行了分析。结果表明, 我们的基于表面形貌特征的“元素局域富集”对 $R - \theta$ 曲线有重要影响的观点是合理的, 并可能具有普遍性意义。

二、实验与结果

溅射实验装置详情见文献[10]。在此仅扼要叙述如下: 同位素分离器离子源引出的 Ar^+ 离子(能量为 27keV) 经质量分析和束流准直之后垂直轰击样品。束流的总剂量为 $1.4 \times 10^{18} \text{Ar}^+/\text{cm}^2$, 靶点直径为 3mm。以靶点为中心置高纯 Al 捕获膜, 捕获系数为 1^[11], 以便收集以不同出射角 θ 发射的溅射原子。由靶点大小所引起的出射角 θ 的测量不准确度 $\Delta\theta$ 可通过下式计算:

$$\Delta\theta = \arctan \left[\frac{(d/r) \cos \theta}{1 - (d/2r)^2} \right], \quad (1)$$

式中 r 为半圆形 Al 捕获膜表面到靶点中心的距离, d 为靶点直径, 如图 1 所示。在我们的实验条件下, $\Delta\theta \leq 4^\circ$ 。

本实验中所使用的合金样品, 均用纯度为 99.99% 的金属以一定的化学配比, 例如 Ni-Ti 和 Ag-Cu 合金各为 50wt%, Fe-W 合金则为 70wt% Fe 和 30wt% W 冶炼而成。经线切割(充分冷却)后获得厚为 1mm 直径为 15mm 的样品。在溅射实验之前对样品进行金相抛光, 直至在金相显微镜下检查无擦痕时为止。

用 2.0MeV He^+ 离子 Rutherford 背散射 (RBS) 谱仪测定了每种合金中两种成分的溅射原子角分布, 并将测定的原子数比值 $(N_i/N_k)_m$ 相对于样品基体原子数比值 $(N_i/N_k)_b$

N_k)。归一化后给出 $R[(N_i/N_k)_m/(N_i/N_k)_b]-\theta$ 变化曲线。从如此归一化后所得的结果可以明确判断: $R > 1$ 表示 N_i 原子择优发射, $R < 1$ 则为 N_k 原子发射增强。现将各合金的实验结果分别叙述如下:

Ni-50wt% Ti 合金的 $R-\theta$ 曲线示于图 2。可以看出: (1) 在 $\theta \simeq 45^\circ$ 附近, $R = 1$, 我们定这一角度为择优发射临界角 θ_c 。这一点与 Andersen 等人所得到的结果相近。(2) 显然 Ti 原子在 $0-\theta_c$ 之间择优发射, 而 Ni 则在 $\theta_c-\pi/2$ 区域相对增强。

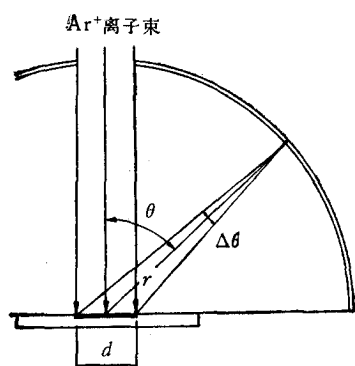


图1 靶点大小引起发射角测量不准确度的分析示意图

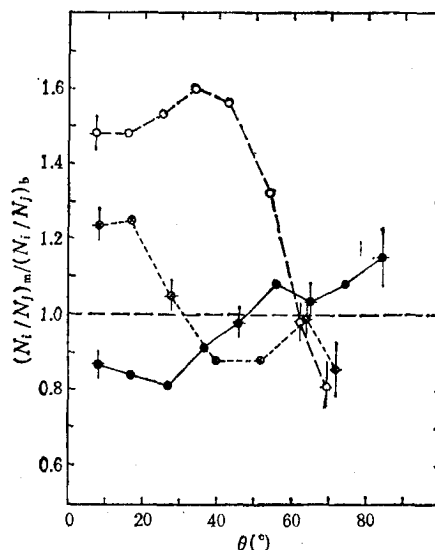


图2 合金样品 Ni-Ti, Fe-W, Ag-Cu 的 $R-\theta$ 曲线

●为 Ti-50wt% Ni; ⊗为 Fe-30wt% W;
○为 Cu-50wt% Ag

与 Ni-Ti 合金的处理方法相同, Fe-W 合金的 $R-\theta$ 曲线也在图 2 中给出。由图 2 可见, $\theta_c \simeq 30^\circ$, 与 Ni-Ti 合金相比, Fe 的择优发射范围明显地向小角度移动。然而在图 2 中同时给出的 Ag-Cu 合金的 $R-\theta$ 曲线却存在如下特点: 1) $\theta_c \simeq 60^\circ$, 2) Ag 相对于 Cu 只在 $0-\theta_c$ 区域择优发射有很大增强。

三、讨 论

为了更好地解释实验结果,我们对上述三种合金样品的离子轰击靶点表面,用 SEM 进行仔细分析(表面形貌见图 3(a)-(c) [见图版 I]),并用 EPMA 谱仪分别对各合金表面形貌的各种特征区域进行了分析,具体结果如下:

(1) Ni-Ti 合金: 从图 3(a) 可以看出,靶点为在较平整的基体上散布着若干侵蚀坑的形貌。这些侵蚀坑大小不一,较大的平均孔径近 $1\mu\text{m}$ 量级,底部较为平整;小者平均孔径约为 $0.1\mu\text{m}$ 量级,深度与较大者相近。EPMA 表明,在侵蚀底部 Ni 元素富集,而基体部分则为 Ti 富集。

(2) Fe-W 合金: 靶点表面形貌特征与 Ni-Ti 合金有相似之处(见图 3(b)),但平均而言侵蚀坑的孔径相对较小,且大小较均匀。用 EPMA 作点分析表明,在侵蚀坑底部 Fe 元素富集(Fe: 87.1%, W: 12.9%),在基体部分,Fe 只有 49.8%,而 W 却富集到占

50.2% 的程度。

(3) Ag-Cu 合金: 从图 3(c) 可以清楚地看到: 靶点表面特征分为截然不同的两种微区, 一种为凸起的较平坦的“岛状”区域, EPMA 表明这里为 Cu 富集 (Cu: 93.82%, Ag: 6.18%) 区。另一种是侵蚀得较深围绕着“岛状”区的“沟形”地带, 底部散布着大小相近卵石般的颗粒。EPMA 证明沟形地带底部为 Ag 富集区 (Ag: 88.30%, Cu: 11.70%)。

显然, 上述三种合金在总剂量到 $1.4 \times 10^{18} \text{Ar}^+/\text{cm}^2$ 的离子溅射时, 表面都出现了以凸起区(基体, “岛状”区)和凹陷区(侵蚀坑, “沟状”地带)相间为共同特征的形貌。与此同时 EPMA 表明存在着合金中的一种元素在某种特征区富集, 而另一种则在另一类特征区富集的现象。我们把这种现象称之为“局域元素富集”。根据以上这些特点, 我们假设在离子轰击时合金中第 j 种元素的微分溅射产额可以写成

$$Y_j(\theta) = A s_j^{(1)} y_j^{(1)}(\theta) + (1 - A) s_j^{(2)} y_j^{(2)}(\theta), \quad (2)$$

式中 $y_j^{(1)}(\theta)$ 和 $y_j^{(2)}(\theta)$ 分别为凹陷区和凸起区第 j 种元素的微分溅射原子产额, A 为凹陷区占靶点总面积的分数, $(1 - A)$ 为凸起区所占分数。 $s_j^{(1)}$ 和 $s_j^{(2)}$ 分别为凹, 凸区溅射原子发射的几何因子, 原子发射角 θ 在几何屏蔽角 θ_s 范围之内, $s_j(\theta) = 0$, 反之 θ 在 θ_s 范围之外, $s_j(\theta) = 1$ 。图 4 给出一个表面形貌几何分析模型。首先可以看到, 发自凹陷

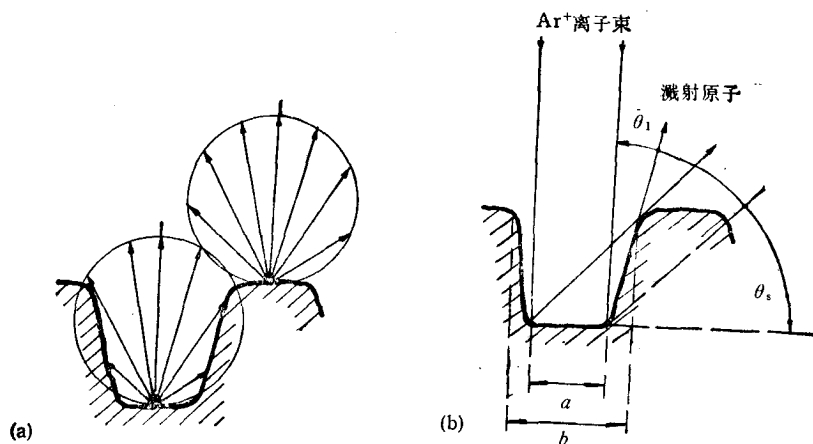


图 4 表面形貌的几何分析模型

区的溅射原子要受到几何屏蔽, 溅射原子数为零。但是从凸起区表面发射的原子则不受屏蔽(因表面较平整), 即 $s_j^{(2)}(\theta) = 1$ 。由此可定性解释为什么在凹陷区富集元素的原子将会在小发射角区择优发射, 而在凸起区富集元素的溅射原子可能在大发射角区增强的原因。

另外, 可以根据实验观察的靶点表面形貌特征(如图 3)估计(2)式中的参数 A 和 s_j 的数值, 从而对实验测定的 $R-\theta$ 曲线特点进行半定量评估。首先我们对 Ni-Ti 合金的结果进行讨论。

参照图 3(a) 和图 4, 可以按侵蚀坑的平均尺寸估计出 $\theta_1 \approx 27^\circ$, $\theta_s \approx 30^\circ$ 由于 Ti 元素在凹陷区富集, 因此 Ti 原子在 $\theta \leq 27^\circ$ 区域择优发射, 而在 $\theta > \pi/2 - \theta_s \approx 60^\circ$ 区域则被屏蔽, 因此可以估计择优发射的临界角 θ_c 应处于 $27^\circ < \theta < 65^\circ$ 之间。由图 2 知,

Ti 临界角 $\theta_c \approx 48^\circ$, 这与估计值相符. 实验临界角的具体数值, 根据靶点表面形貌特点也可定性讨论. 因为表面侵蚀坑较大孔径者为数不少, 其屏蔽角应小于按平均尺寸估计的数值, 这使在 $\theta_1 - \frac{\pi}{2} - \theta_c$ 间发射的 Ti 原子相对增强, 故 θ_c 有向大角度移动倾向.

同样的方法对于 Fe-W 合金, 可以估计得 $\theta_1 \approx 15^\circ$, $\theta_c \approx 40^\circ$, 因此 θ_c 可能会出现在 $15^\circ - 50^\circ$ 范围之内. 由图 2 知, $\theta_c \approx 30^\circ$, 与估计相符合. 至于 θ_c 偏向小角度现象, 可以从富集于侵蚀坑中 Fe 的发射角很小 ($\theta_1 \approx 15^\circ$) 和富集于基体之上的 W 原子可向全方位角发射 (大角度区相对增强) 诸因素的影响加以说明, 因为上述因素都有使 θ_c 趋向小角度的倾向.

从图 2 可见, Ag-Cu 合金的 $R-\theta$ 曲线明显与另外两种合金不同, 估计 Ag 原子的增强发射角 $\theta_1 \approx 30^\circ$, 而临界角 $\theta_c \approx 60^\circ$, 从图 3(c) 可以看出, 离子轰击的靶点表面显露出典型的两相合金形貌结构. 根据图 4 和图 3(c) 估计几何参数为 $\bar{a} = 4\mu\text{m}$, $\bar{b} = 7\mu\text{m}$, $\bar{c} = 2\mu\text{m}$, 从而得到 $\theta_1 \approx 37^\circ$, $\theta_c \approx 20^\circ$. 可见 θ_c 可能处在 $37^\circ - 70^\circ$ 间, 这与实验结果相符. 另外, $R-\theta$ 曲线表现出来的 Ag 原子在小角区发射的很大增强和 θ_1 角的扩大, 看来与 Ag 富集的“沟状”地带的底部形貌有关, 因为大量的卵石状密集的颗粒, 使溅射的 Ag 原子因颗粒丛之间的几何屏蔽而在小角发射区相对增强, 而广阔的“沟状”地带使 Ag 原子择优发射的角度范围有相应的增大. 至于 θ_c 的具体数值, 也可以从下述讨论得到说明: 首先无论 Ag 原子在小角区发射的增强还是 θ_1 的增大, 都可促使 θ_c 向大角方向移动. 另外, Cu 原子自凸起“岛状”区的全方位角发射引起 θ_c 向小角度移动. 由于上述两种作用因素之间的竞争, 最后使 $\theta_c \approx 60^\circ$.

四、结 论

1. 在 27keV Ar^+ 离子垂直轰击一些二元合金表面过程中, 元素按靶点表面形貌特点 (凸起和凹陷) 产生的“局域元素富集”现象, 可能是影响合金组分原子角度择优发射的重要因素. 一般而言, 在凹坑底部富集的元素, 溅射原子倾向于在小角度择优发射. 在凸起区富集的元素则在大角度发射增强.

2. 与 $R = 1$ 所对应的择优发射临界角 θ_c 数值不是固定的, 其变化范围在增强发射角 θ_1 和几何屏蔽角 θ_s 之间, 具体数值视凹陷和凸起区的元素富集程度以及局域表面形貌特征而定.

3. “表面局域元素富集”是我们首先强调的新现象, 从根据表面形貌特征而产生的元素局域富集规律性的研究, 可能在材料表面改性、核聚变反应堆第一壁材料的筛选以及表面科学的其它研究领域, 具有重要的基础意义, 因而进一步更深入的研究是十分必要的.

作者对陈淼、邹志宜及诸同事在离子溅射实验方面的帮助致以谢忱.

- [1] H. H. Andersen, B. Stenum, T. Sørensen and H. J. Whitlow, *Nucl. Instr. Meth.*, 209/210(1983), 487.
- [2] R. R. Olson, M. E. King and G. K. Wehner, *J. Appl. Phys.*, 50(1979), 3677.
- [3] P. Sigmund, A. Oliva and G. Falcone, *Nucl. Instr. Meth.*, 194(1982), 541.

- [4] H. J. Kang, Y. Matsuda and R. Shimizu, *Surf. Sci.*, **127**(1983), L179.
- [5] R. Bastasz, J. Bohdanský, In *Proc. Sym. on Sputtering*, eds. by P. Varga, G. Betz, F. P. Viehock, Perchtoldsdorf/Vienna (1980), p. 430.
- [6] N. O. Lam and H. Wiedersich, *Rad. Eff. Lett.*, **67**(1982), 107.
- [7] H. J. Kang, E. Kawatoh and R. Shimizu, *Surf. Sci.*, **144**(1984), 541.
- [8] R. S. Li, T. Kashikawa, *Surf. Sci.*, **851**(1985), 459.
- [9] Wang Zhen-Xia, Zheng Li-Ping, Pan Ji-Sheng, *Rad. Eff. Def. in Solids*, **108**(1989), 351.
- [10] 陈寿面、王震遐、潘冀生、郑里平, *物理学报*, **38**(1989), 1785.
- [11] J. N. Smith, *J. Nucl. Mater.*, **80**(1979), 356.

EFFECT OF SURFACE LOCAL ENRICHMENT ON PREFERENTIAL SPUTTERING OF ALLOY

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

Shanghai Institute of Nuclear Research, Academia Sinica, Shanghai 201800

(Received 11 November 1991)

ABSTRACT

The angular distributions of atoms sputtered from Ni-50Wt%Ti, Fe-30Wt%W and Ag-50Wt%Cu alloys by 27keV Ar⁺ ions bombardment have been measured. It has been found that Ti, Fe and Ag atoms were sputtered preferentially at small angles. The sputtered surfaces have been analyzed by SEM combined with EPMA. It has been showed that all the surface topographies of three samples consisted of two different parts i.e. convex and concave regions, corresponding different components being richer at different region. A model has been suggested to explain this phenomenon.

PACC: 7920N; 6820