

离子溅射合金表面组份再分布的模拟计算

范垂植 杨得全

(兰州物理研究所)

主题词: 离子束、溅射、表面组份、合金。

内容提要: 离子溅射合金和化合物后会起表面成分的再分布。根据Kelly的理论分析观点,综合考虑了择优溅射(PS),离子辐照诱导偏析(RIS)和辐照增强扩散(RED)效应,得到了合金表面成分变化的基本关系。用此分析关系对Au-Cu、Cu-Ni合金离子轰击后表面成分的变化、Au-Pd和Cu-Ni合金离子轰击后的X射线光电子谱、俄歇电子谱的分析结果进行了模拟计算,计算结果与实验完全吻合。通过分析计算认为,离子辐照增强扩散系数的大小对表面成分的变化有很大的影响。初步计算得到的增强扩散激活能约为0.09eV,与实验结果(0.06eV)相一致,约为通常热扩散激活能的二十分之一。

离子轰击一些化合物(TaC、WC、TiC和TiD₂)引起的表面成分的变化已能够用级联碰撞模型很好的解释。但是,对合金来说,级联碰撞过程无法说明表面和亚表层组份的变化,一般认为这是由于离子诱导表面偏析(RIS)和增强扩散(RED)的缘故^[1-3]。

目前,已有人就此问题提出了一些定性的理论模型^[3,4]和计算机模拟计算^[2,5,6],其结果说明了一些问题,但不能解释全部的实验现象。如合金的平均相对溅射产额比,X射线光电子谱(XPS)和俄歇电子谱(AES)的分析结果以及组份沿表层深度方向的分布等。这些理论的分析认为,离子溅射后表面成分的变化与溅射产额比、扩散系数、溅射原子的发射深度等物理量的具体选择和表面偏析模型有很大关系。最近,有人就Au-Cu合金^[6]用计算机模拟计算了部分溅射产额比、表面偏析和溅射原子发射深度等对表面组份再分布的影响,认为部分溅射产额和表面偏析强烈影响表层组份的再分布。本文中,我们提出了溅射引起表层组份变化的新的分析表达式。用此关系比较满意的解释了Au-Cu、Au-Pd和Cu-Ni合金的实验结果。

一、物理思想和数学描述

根据Kelly的观点^[4],离子轰击合金后表层成分的变化可分为三个范围:表面最外层是偏析层,一般认为只有单个原子层厚;紧接着是耗尽层;其次是扩散过渡层,前者较薄,后者较厚,这两层统称为影响层或变化层,厚度受环境温度、轰击离子参数(离子能量、入射角和入射离子流密度等)和合金本身的组成的影响;最后是体成分。离子轰击使表面成分分布达到平衡态时,若认为组份分布具有Kelly假设的如图1所示的情况,但我们认为轰击平衡时,PS、RIS和RED三种效应同时起作用,相互竞争,处于动态平衡。正是由于RED,使得表层成分变化区域大大加宽。若考虑由A、B两种元素组成的二元固溶体合金,对于表面最外层,择优溅射决定的平衡态浓度为:

1990年3月26日收到。本文曾在第七届国际离子束材料改性会议上交流。

$$\frac{x_A^s}{x_B^s} = k_s \frac{x_A^{s'}}{x_B^{s'}} \quad (1)$$

式中 x_A^s 和 x_B^s 分别为平衡态表面最外层的元素 A、B 的浓度， k_s 是择优溅射修正因子， $x^{s'}$ 是由于 RIS 的作用，对表面最外层组份的贡献，它们由下式决定：

$$\frac{x_A^{s'}}{x_B^{s'}} = k_q \frac{x_A^{b'}}{x_B^{b'}} \quad (2)$$

$x_A^{b'}$ 和 $x_B^{b'}$ 分别为 A、B 元素在耗尽层中的浓度（见图 1）。 k_q 为表面偏析修正因子。在耗尽层中，组份浓度的变化包括三个过程：首先是择优溅射，其次是由于表面最外层的偏析，造成该区域原子结合能或表面张力能小的成分向表面增强扩散，最后是由于该区域浓度梯度的存在和缺陷数目的大量增加，导致这种成分由影响层内部向耗尽层增强扩散。显然，由于偏析作用，在耗尽层中向表面的扩散要强于向内的扩散。在溅射平衡时，扩散与择优溅射过程的竞争达到动态平衡。所以：

$$\frac{x_A^{b'}}{x_B^{b'}} = k_d k_a \frac{x_A^b}{x_B^b} \quad (3)$$

式中 k_s 是由表面原子质量差别和结合能差别决定的择优溅射修正因子。 k_d 是耗尽层中对增强扩散的修正因子。在式 (3) 中我们已略粗认为溅射修正因子不随发射原子深度（与入射离子能量有关）而变，这与实际情况是有差别的，但为简化，我们仍与目前的其它理论分析一致，认为此假设成立。因为在耗尽层中向外的扩散强于向内部的扩散，所以 $k_d < 1$ ，联立式 (1) — (3) 不难得到：

$$\frac{x_A^s}{x_B^s} = k_s^2 k_q k_d \frac{x_A^b}{x_B^b} \quad (4)$$

对于择优溅射，若认为级联碰撞的线性过程有效，则修正因子 k_s 可取 Andersen 和 Sigmund 的理论模型^[7]

$$k_s = \frac{n_A}{n_B} \frac{S_B}{S_A} = \frac{n_A}{n_B} \left(\frac{M_A}{M_B} \right)^{1-2m} \left(\frac{U_A}{U_B} \right)^{2m} \quad (5)$$

式中 n 是纯元素的原子体密度， S 是部分溅射产额， M 是元素的原子量， U 为原子的表面结合能。 m 为常数，一般取 $2m = 0.25$ 。在影响层中，根据 Kelly 提出的一维扩散方程的边界条件不难得到^[4]

$$x_A(z) = x_A^b - (x_A^b - x_A^{b'}) \exp(-z/\delta) \quad (6)$$

$x_A(z)$ 为元素 A 在表层中的深度分布。式中 δ 是影响层的厚度（图 1）且：

$$\delta = D/v \quad (7)$$

其中 v 是溅射速率， D 是增强扩散系数， z 是深度。将式 (3) 代入式 (6) 并化简得：

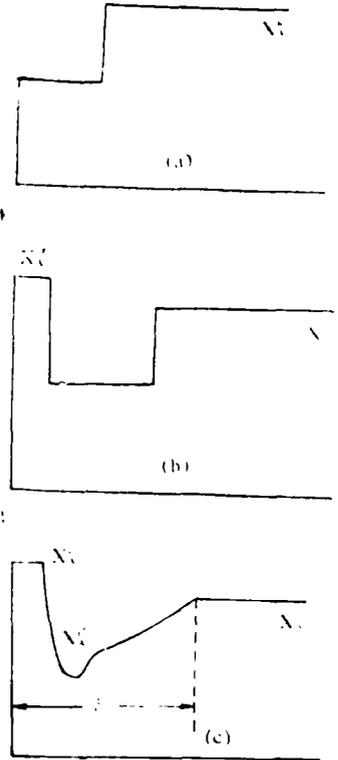


图 1 离子轰击合金后表面组分的再分布 (a) 择优溅射 (PS) 过程；(b) 择优溅射与离子诱导偏析 (RIS) 相互竞争；(c) 择优溅射，离子诱导偏析和增强扩散 (RED) 综合作用过程

$$x_A(z) = x_A^b \left\{ 1 - \frac{1 - k_a k_d}{x_B^b + k_a k_d x_A^b} x_B^b \exp[-z/\delta] \right\} \quad (8)$$

$0 < z \leq \delta$

式(8)即为影响层中元素A的浓度分布。

二、与实验结果的比较

1. $Au_{0.56}Cu_{0.44}$ 和 $Cu_{0.48}Ni_{0.52}$ 合金离子轰击后组份深度剖面

$Au-Cu$ 和 $Cu-Ni$ 合金是研究离子溅射效应最典型的两个固溶体样品。已有很多人对这些样品进行了实验研究。图2中给出了文献报道的⁽¹⁰⁾具有代表性的 $Au_{0.56}Cu_{0.44}$ 合金离子溅射后(室温和 $-120^\circ C$ 的条件下)用低能俄歇峰测得的(图中的实验点) Au 元素在表层的分布。我们根据ISS(低能离子散射谱)得到的 $x_{Au}^b = 0.72$ ⁽¹²⁾选取适当的 k_a 和 δ 值后,根据(4)、(7)和(8)得到不同温度下影响层内 Au 的浓度分布(图2中的实线)。同时,我们在表1中还给出了我们所选择的 k_a 和 δ 值。对 $Cu-Ni$ (48at%Cu)合金,实验结果⁽⁸⁾和我们的计算结果如图3所示。由图2和图3可知, $Au-Cu$ 、 $Cu-Ni$ 合金表层成分分布的计算与实验结果在实验误差范围内完全一致。

表1

温度($^\circ C$)	k_a	δ (nm)
-120	2.50	0.8
20	2.45	16

2. 合金经离子轰击后表面成分的XPS和AES高能峰分析结果

根据式(6)可以确定一定深度内组元的平均浓度。然后根据表1的参数可以得到4个单原子层深度内 $Au_{0.56}Cu_{0.44}$ 合金的平均相对原子浓度 $X_{Au} = 0.57$,与测量值 $X_{Au}' = 0.56$ 相一致。表2和表3中分别给出了 $Au-Pd$ ⁽⁸⁾和 $Cu-Ni$ ⁽⁹⁾合金的实验结果与我们的计算结

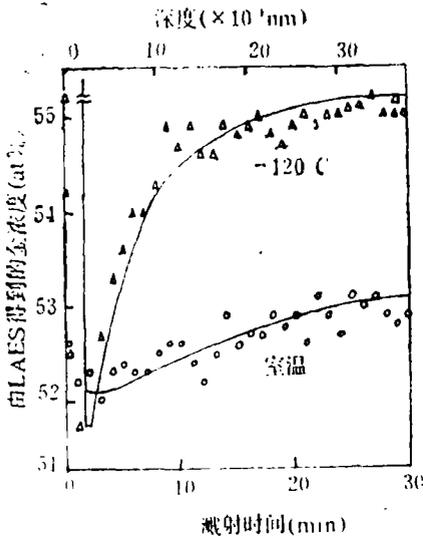


图2 $Au_{0.56}Cu_{0.44}$ 合金离子轰击后俄歇低能峰(LAES)剖面分析结果(实线为本文的分析计算结果)

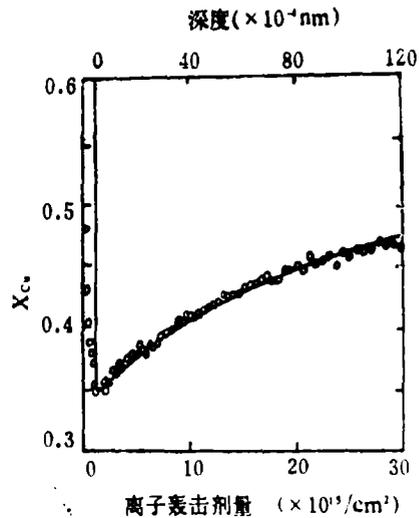


图3 $Cu_{0.48}Ni_{0.52}$ 合金离子轰击后ISS剖面分析结果(实线为本文的计算结果)

果。实验结果与计算值也能很好的一致。需要说明的是,表3中,Cu的表面浓度随轰击离子能量增加而有所减小。在我们的计算中并没有考虑离子能量变化引起影响层厚度的变化。

表2 Au-Pd合金的XPS测量与计算结果

体浓度 X_{Au}^b	0.09	0.25	0.55
XPS测量值	0.12	0.29*	0.57
本文的计算值	0.11	0.26	0.56

*XPS测量的比值可能偏高,因为ISS的测量值为0.28,所以XPS的测量值应小于0.28。

表3 Cu-Ni合金的AES高能峰分析结果与计算结果

入射离子	能量 (KeV)	测量值	本文的计算值
Ar ⁺	0.5	0.88	0.78
	1.0	0.76	0.78
	2.0	0.74	0.73

3. 离子辐照增强扩散激活能的计算

由上面确定的 $Au_{0.56}Cu_{0.44}$ 合金在不同温度下的 δ 值,我们可以求得RED激活能值。在温度为 T 时,影响层厚度 δ 与增强扩散系数 D 存在关系 $\delta_T = D_T/v$,若认为扩散系数 D 遵从Arrhenius定律,即 $D_T = D_0 \exp(-E_d/kT)$,式中 D_0 是常数, E_d 是扩散激活能, k 是玻尔兹曼常数,则 $\delta_{T1}/\delta_{T2} = D_{T1}/D_{T2} = \exp\left\{E_d\left(\frac{1}{kT_2} - \frac{1}{kT_1}\right)\right\}$ 。求得 $E_d \approx 0.09eV$,这与文献^[10]由 $-120^\circ C$ 、 $-90^\circ C$ 、 $-50^\circ C$ 和室温下测量的值($0.06eV$)相接近。此值约为一般热扩散激活能值的二十分之一。

三、讨论

从前面的计算分析可知, $Au-Cu$ 合金经离子轰击后,虽然在不同温度下影响层厚度 δ 变化很大,但增强扩散修正因子 k_d 和偏析修正因子 k_q 的值变化很小。我们认为这可能是由于表面最外层浓度的变化处于相对平衡的缘故。表面最外层的成分基本不受轰击离子能量和束流密度大小的影响,这是最近的实验结果。 δ 值受温度变化的影响很大,即增强扩散系数受温度强烈的影响。

我们还就 $Au_{0.56}Cu_{0.44}$ 合金经离子轰击后表面成分分布的蒙特卡罗模拟结果^[11]、偏析模型的计算结果与本文的计算进行了对比,发现本文的分析方法与实验结果最接近,而且计算过程简单。在本文的具体计算中,除了偏析修正因子(或偏析模型的选择)和影响层厚度 δ (实质上是增强扩散系数的确定)这两个在各种理论分析方法中的共同难题外,并不需要用知道溅射产额比、溅射原子的发射深度等物理量,因此在很大程度上简化了计算分析过程。至于从理论上如何定量计算 D 和偏析修正因子 k_q ,需要进一步的深入研究。

实际上,我们用式(1)和(2)联立,由耗尽层的浓度和表面最外层的浓度来近似确定 k_q ,再由 k_q 值得到表面偏析热,对 $Au_{0.56}Cu_{0.44}$ 样品,其偏析热为 $0.86eV$ 。

(参考文献见第51页)

一些金属、半导体和化合物的 Ar^+ 溅射产额

王 珍 杨得全

(兰州物理研究所)

离子溅射技术已广泛地应用于现代工艺和研究领域的许多方面,成为一种重要的技术手段。

表面分析技术结合溅射剥离技术可以获得固体成份的深度分布,这在许多研究工作中和应用技术领域中有重要意义。此外,在基片上用溅射法进行薄膜的沉积;利用溅射可以获得原子级的清洁表面;对薄膜进行深度剖面分析和实现深度细微加工等。

溅射即是对样品剥离,是靠离子轰击固体表面时溅射掉表面原子层而实现的。离子溅射剥离的关键参数之一是溅射产额或溅射系数,即每个入射离子能使靶原子脱离固体的数量,它既和入射离子的种类和能量等参数有关,又与被轰击的靶材料的组成有关。如何得到溅射产额值?为了帮助读者从现有的众多实验溅射产额数据中找出比较准确的数据,经查阅有关溅射方面的文献,整理、加工,给出部分金属、半导体和化合物的 Ar^+ 溅射产额值。

表1和表2分别给出了各种金属、半导体和化合物在不同的能量轰击下的溅射产额。入射离子能量为0.1—5.0keV, Ar^+ 作为入射离子,入射角为 0° (与表面法线之间夹角)。

(上接第15页)

参考文献

- [1] Shimizu H. et al, J. Appl. Phys., 53 (1982) 3044
- [2] Koshikawa T., Appl. Surf. Sci., 22/23 (1985) 118
- [3] Itoh N. et al, Radiat. Eff., 80 (1984) 163
- [4] Kelly R., Surf. Interf. Anal., 7 (1985) 1
- [5] Schwarzfager D.G. et al, J. Vac. Sci. Technol., 19 (1981) 185
- [6] Koshikawa T. et al, Nucl. Instr. Meth., B18 (1987) 504
- [7] Andersen N. et al, Selsr. Mat. Fys. Medd., 39 (1974) 10
- [8] Hetzendorf G. et al, Nucl. Instr. Meth., B18 (1987) 501
- [9] Koshikawa T. et al, Surf. Sci., 79 (1979) 461
- [10] Li R.S. et al, Surf. Sci., 151 (1985) 459
- [11] Kang H.J. et al, Surf. Sci., 169 (1986) 337
- [12] Kang H.J. et al, Surf. Sci., 144 (1984) 541; 116 (1982) 173