

文章编号: 1007 - 4627(2003)01 - 0061 - 05

合金溅射轰击诱发的吉布斯偏析现象*

郑里平

(中国科学院上海原子核研究所, 上海 201800;
中国科学院国际材料物理中心, 辽宁 沈阳 110016)

摘要: 建立了包括质量效应、键合效应和轰击诱发吉布斯偏析效应的蒙特卡罗模拟程序; 并对轰击诱发吉布斯偏析效应的两大特征(表面成分梯度特征和表面成分梯度的中间性特征)进行了研究. 模拟解析了为何在被轰击合金表面形成了一个偏析元素的成分梯度; 为何被轰击合金表面的成分梯度、溅射角分布和溅射产额具有中间性特征.

关键词: 合金溅射; 轰击诱发吉布斯偏析; Monte Carlo 模拟

中图分类号: O485; O552.2; O562.5 **文献标识码:** A

1 引言

众所周知, 对于同位素溅射只考虑质量效应^[1, 2], 但是对于合金溅射既要考虑质量效应又要考虑键合效应^[3-6]. 1982 年, 李日升等^[7]和 Andersen 等^[8]同时首次发现低温时合金溅射轰击诱发的吉布斯偏析现象. 这就突破了把表面成分和溅射变化仅归因于质量效应和键合效应的传统观点的束缚, 为合金溅射理论研究开辟了新的方向, 也为核工业中发展自我保护型防溅射材料提供了科学依据, 并对二次离子质谱等表面分析技术的发展产生了重要影响^[1-23].

实验研究有其局限性, 需要借助于蒙特卡罗 (MC) 模拟. 例如, 李日升和 Andersen 的实验^[7, 8]仅考虑了高剂量离子 ($\geq 1 \times 10^{16}$ ions/cm²) 轰击, 因此不能深入研究合金表面成分分布和合金溅射角分布与剂量变化的关系. 借助于 MC 模拟, 可以深入研究这种关系.

轰击诱发吉布斯偏析有两大特征: (1) 表面成分梯度特征; (2) 表面成分梯度的中间性特征. 从 1990 年到 1995 年, 我们建立了包括质量效应、键合效应和轰击诱发吉布斯偏析效应的 MC 模拟程序, 对第一特征进行了研究^[15-19]. 从 1995 年到 1998 年, 我们改进了 MC 模拟程序, 对第二特征进行了研究^[20-23].

2 合金溅射轰击诱发的吉布斯偏析现象

2.1 Au-Cu 合金表面的 Au 成分梯度

实验高剂量 Au-Cu 合金表面成分分布显示^[7], 表面 Au (偏析元素) 富集, 也就是说表面 Au 成分大于基体 Au 成分; 次表面 Au 贫乏, 也就是说次表面 Au 成分小于基体 Au 成分. 由于分辨率的限制, 实验只能分辨两个原子层的 Au 成分, 不能分辨一个原子层的 Au 成分. 为了深入分析, 我们借助于 MC 模拟. MC 模拟表明^[15], Au-Cu 合金表面的 Au 成分分布(原子百分比)中, 表面第一原子层 Au 富集 (74 %), 表面第二原子层 Au 贫乏 (37 %)^[15]. 从文献[15]中看到, 相对于基体 Au 成分 (56 %) 来说, 表面第一原子层与表面第二原子层 Au 成分之差 (37 %) 是很大的. 这里将 Au 成分之差称为表面 Au 成分梯度.

作为比较, 仅按照质量效应和键合效应, 我们还给出了 Au-Cu 合金表面的 Au 成分分布^[15]. 比较文献[15]中的两种不同成分分布可看到, 轰击诱发吉布斯偏析效应明显强于质量效应与键合效应之和, 因为轰击诱发吉布斯偏析效应引起表面 Au 成分随着深度(表面第一原子层到表面第二原子层)变

* 收稿日期: 2002 - 10 - 17; 修改日期: 2002 - 12 - 02

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(19675061, 19875074)

作者简介: 郑里平(1941 -), 男(汉族), 浙江镇海人, 研究员, 从事溅射及束和离子束材料改性研究.

化是急剧的，而质量效应和键合效应引起表面成分随着深度的变化是缓慢的。

2.2 Cu-Pt 合金溅射时是 Cu 还是 Pt 择优发射？

按照质量效应和键合效应，Cu-Pt 合金溅射角分布中，质量轻 ($M_{Pt}/M_{Cu} = 3.07$) 的和表面束缚能小 ($B_{Pt}/B_{Cu} = 1.67$) 的 Cu 应在表面垂直方向 ($\theta = 0^\circ$) 择优发射。但实验 Cu-Pt 合金溅射角分布显示^[8]，质量重的 Pt (非偏析元素) 在表面垂直方向 ($\theta = 0^\circ$) 择优发射。理论认为^[3-6]，在高剂量时，Cu (偏析元素) 表面成分梯度很大而产生这一现象。但理论不能给出在什么剂量下开始产生这样的现象。

用 MC 程序模拟研究了 Cu-Pt 合金的表面成分分布和溅射角分布与剂量变化的关系^[17]。图 1 表明，当 Ar 离子剂量 0.8×10^{15} ions/cm² (很低剂量) 时，Cu 在表面垂直方向择优发射；当 Ar 离子剂量 1.7×10^{15} ions/cm² (低剂量) 时，Pt 在表面垂直方向择优发射。因为当 Ar 离子在很低剂量时，表面 Cu (偏析元素) 成分梯度还小，轰击诱发吉布斯偏析效应明显弱于质量效应与键合效应之和；

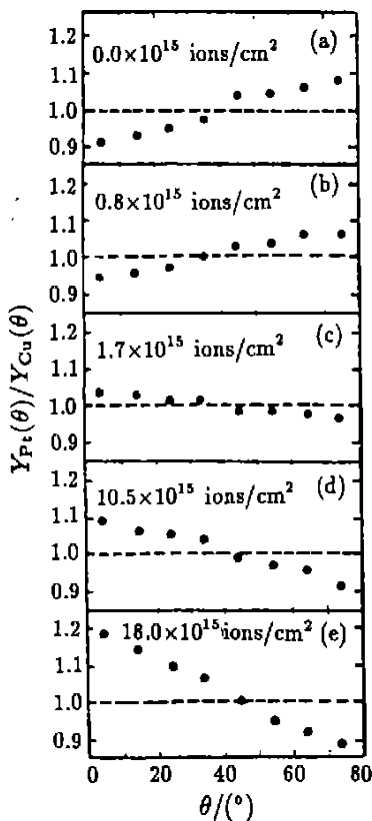


图 1 Ar 离子轰击 Cu-Pt 合金时，溅射产额比 $Y_{Pt}(\theta)/Y_{Cu}(\theta)$ 与发射角 θ 的关系随剂量变化^[17]

当 Ar 离子剂量 1.7×10^{15} ions/cm² 时，表面 Cu (偏析元素) 成分梯度增大，轰击诱发吉布斯偏析效应明显强于质量效应与键合效应之和^[17]。

2.3 低能合金溅射时单元素角分布的形状

低能溅射时单元素靶角分布的形状是清楚的。当离子能量从溅射阈能到 keV 时，单元素靶角分布的形状从 under-cosine 形状到 cosine-like 形状；当离子能量大于等于 keV 时，单元素靶角分布的形状显示 over-cosine 形状^[14]。理论和实验都未研究过低能合金溅射时单元素角分布的形状。用 MC 模拟显示，低能高剂量 Cu-Pt 合金溅射时单元素角分布的形状如下^[16]：当 Ar 离子能量从溅射阈能到 keV 时，Pt 角分布的变化总是领先于 Cu (偏析元素) 角分布的变化。当 Ar 离子能量等于 0.2 keV 时，Pt 和 Cu 角分布都是 under-cosine 形状。当 Ar 离子能量等于 0.7 keV 时，Pt 角分布显示 cosine-like 形状，但是 Cu 角分布仍然显示 under-cosine 形状。当 Ar 离子能量等于 1.1 keV 时，Pt 角分布显示 over-cosine 形状，但是 Cu 角分布显示 cosine-like 形状^[16]。这种现象是从另一角度说明，Pt 在表面垂直方向 ($\theta = 0^\circ$) 择优发射。

2.4 溅射起源深度

对于同一合金，各个溅射原子的起源深度是不同的，因此众溅射原子形成一个起源深度的统计分布 (图 2)。溅射原子主要起源于表面第一原子层和

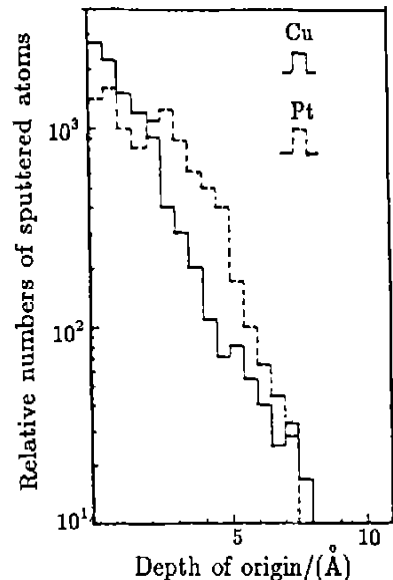


图 2 高剂量 Ar 离子轰击 Cu-Pt 合金时，溅射原子 (Cu 和 Pt) 相对数与它们起源深度的关系^[17]

表面第二原子层^[3-6]. 例如, 对于高剂量 Cu-Pt 合金溅射, MC 模拟给出 82 % 的 Cu 溅射原子起源于表面第一原子层, 15 % 的 Cu 溅射原子起源于表面第二原子层; 59 % 的 Pt 溅射原子起源于表面第一原子层, 39 % 的 Pt 溅射原子起源于表面第二原子层^[17]. 同时给出, Cu 溅射平均深度为 0.17 nm, Pt 溅射平均深度为 0.22 nm.

溅射平均深度与剂量有关. 对于低剂量 Cu-Pt 合金溅射, 71 %, 27 % 的 Cu 溅射原子分别起源于表面第一、第二原子层; 73 %, 25 % 的 Pt 溅射原子起源于表面第一、第二原子层^[19]. 与此相应, Cu 溅射平均深度为 0.19 nm, Pt 溅射平均深度为 0.20 nm^[19]. 溅射平均深度是表面分析的重要数据.

2.5 AuNi 表面 Au 成分梯度的中间性特征

1992 年, 李日升等^[11]从实验中发现了被轰击 Au_xNi_{1-x}合金表面的 Au(偏析元素)成分梯度的中间性特征. 也就是说, 当 X(基体 Au 成分) = 0.39, 0.50, 0.60 时, Au 表面成分梯度显示很大; 当 X(基体 Au 成分) = 0.10, 0.19, 0.75, 0.90 时, Au 表面成分梯度显示很小. 在 X = 0 和 X = 1 之间, X = 0.39, 0.50, 0.60 是中间数, 这就是所谓的被轰击 Au_xNi_{1-x}合金表面的 Au 成分梯度的中间性特征. 怎样解释这种现象是我们的任务.

2.6 轰击诱发吉布斯偏析模型的改进

轰击诱发吉布斯偏析模型的关键是如何描述. 对于被轰击 A_xB_{1-x}合金 (X 是偏析原子 A 的基体成分), 偏析原子 A 从表面第二原子层到表面第一原子层的跃迁率为 W₂₁(i). 1990 年, 我们提出了一个简单的轰击诱发吉布斯偏析模型^[15]: 对于被轰击 A_xB_{1-x}合金, 偏析原子 A 从表面第二原子层到表面第一原子层的跃迁率的公式为

$$W_{21}(i) = KN_1(i)[1 - C_1(i)], \quad (1)$$

这里, i (i = 1, 2, 3, ..., 或) 表示与 i × 10¹¹ ions/cm² 剂量相应的瞬发态, K 是调整参数, N₁(i) 是表面第一原子层的空位瞬发浓度, C₁(i) 是偏析原子 A 在表面第一原子层的瞬发成分. 从公式(1)可看出, W₂₁(i) 与 N₁(i) 和 [1 - C₁(i)] 成正比. 当 C₁(i) = 0(表面第一原子层没有一个偏析原子 A) 时, W₂₁(i) 极大; 当 C₁(i) = 1(表面第一原子层都是偏析原子 A) 时, W₂₁(i) = 0.

显然, 简单的轰击诱发吉布斯偏析模型能够解释被轰击 A_xB_{1-x}合金的第一特征, 即表面成分梯度特征(表面第一原子层的偏析元素 A 富集, 第二原子层的偏析元素 A 贫乏); 但是不能够解释被轰击 A_xB_{1-x}合金的第二特征, 即表面成分梯度的中间性特征. 公式(1)的缺点是仅考虑偏析原子 A 在表面第一原子层的瞬发成分 C₁(i), 而没有考虑偏析原子 A 在表面第二原子层的瞬发成分 C₂(i).

1995 年, 在改进轰击诱发吉布斯偏析模型中^[20], 我们给出的偏析原子 A 从表面第二原子层到表面第一原子层的跃迁率 W₂₁(i) 如下:

$$W_{21}(i) = KN_1(i)[1 - C_1(i)] C_2(i). \quad (2)$$

对于被轰击 A_xB_{1-x}合金, 在低剂量极限 (i → 0) 时, C₁(i → 0) = C₂(i → 0) = X(偏析原子 A 的基体成分). 因此从公式(2)中可以发现, 当 X = 0.5 时, [1 - C₁(i → 0)] C₂(i → 0) 趋向于一个为 0.25 的极大值; 当 X 趋向于 0 或 1 时, [1 - C₁(i → 0)] C₂(i → 0) 趋向于 0. 与 [1 - C₁(i → 0)] C₂(i → 0) 相应, 当 X = 0.5 时, W₂₁(i → 0) 趋向于极大; 当 X 趋向于 0 或 1 时, W₂₁(i → 0) 趋向于 0. 所以, 在低剂量极限 (i → 0) 时, W₂₁(i → 0) 有明显的中间性特征. 这是我们模拟工作的一个重要发现.

对于被轰击 Cu_xNi_{1-x}合金 (Cu_xNi_{100-x}合金), 图 3 给出了 [1 - C₁(i)] C₂(i) 与离子剂量的关系. 对任何剂量, 当 X = 0.5 时, [1 - C₁(i)] C₂(i) 总是显示极大, 并且 [1 - C₁(i)] C₂(i) 随着剂量增加而减小. 这个 [1 - C₁(i)] C₂(i) 因子表明, “轰击诱发吉布斯偏析” 不仅具有中间性特征, 而且剂量越低其趋向越强烈.

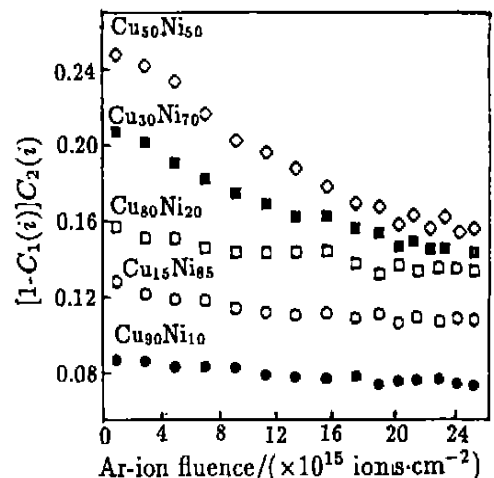


图 3 Ar 离子轰击 Cu_xNi_{1-x} (或 Cu_xNi_{100-x}) 合金时, [1 - C₁(i)] C₂(i) 因子与剂量的关系^[20]

2.7 中间性特征的几种现象

中间性特征的第一种现象是被轰击合金表面成分梯度的中间性特征(图 4)^[20]. 与第一种现象相

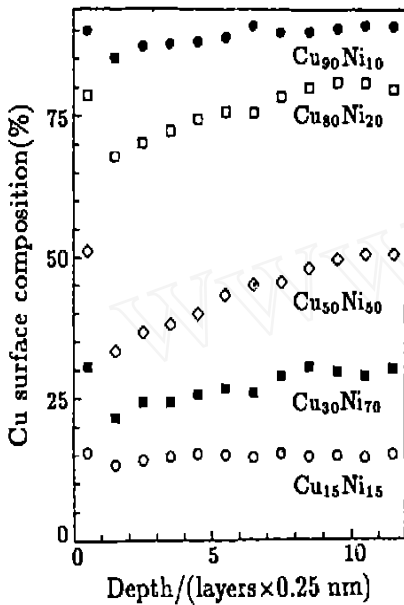


图 4 高剂量 Ar 离子轰击 Cu_xNi_{1-x} (或 Cu_xNi_{100-x}) 合金时, Cu 的表面成分(原子百分比)与深度(原子层)的关系^[20]

应, 第二种现象是合金溅射角分布(图 5)^[21, 22]和溅射产额^[23]的中间性特征. 在实验中都能观测到的.

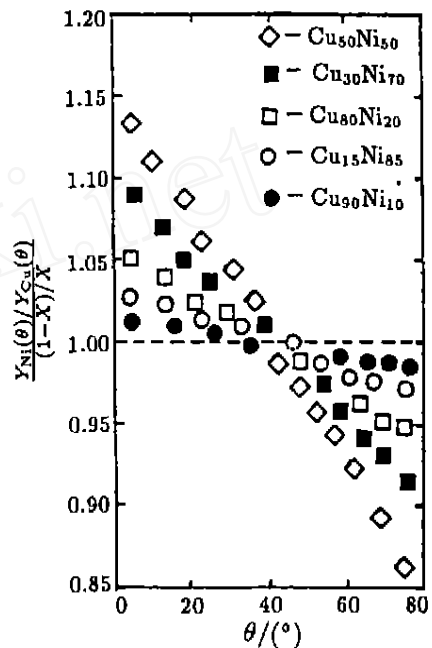


图 5 高剂量 Ar 离子轰击 Cu_xNi_{1-x} (或 Cu_xNi_{100-x}) 合金时, 溅射产额比 $(Y_{Ni}(\theta)/Y_{Cu}(\theta))/((1-X)/X)$ 与发射角 θ 的关系^[21]

3 结论

(1) 在一定剂量的离子轰击下, 合金(Au-Cu, Au-Ni, Cu-Pt 或 Cu-Ni 等)表面的成分分布中, 表面第一原子层的偏析元素(Au, Au, Cu 或 Cu 等)富集, 表面第二原子层的偏析元素(Au, Au, Cu 或 Cu 等)贫乏, 这样在合金表面就形成了一个偏析元素的成分梯度. 只要这个成分梯度充分大, 甚至在低剂量时, 非偏析元素(Cu, Ni, Pt 或 Ni 等)就在表

面垂直方向($\theta = 0^\circ$)择优发射.

(2) 偏析原子从表面第二原子层到表面第一原子层的跃迁率 $W_{21}(i)$ 中, $[1 - C_1(i)] C_2(i)$ 因子具有中间性特征, 这就解析了为何被轰击合金表面的成分梯度、溅射角分布和溅射产额具有中间性特征. $[1 - C_1(i)] C_2(i)$ 因子还表明, “轰击诱发吉布斯偏析”不仅具有中间性特征, 而且剂量越低其趋向越强烈.

参 考 文 献:

[1] Zheng L P, Qiu S, Li S Y. Molecular Dynamics Simulation of the Isotopic Mass Effect in Zero-fluence and Low-bombarding-energy Sputtering [J]. Appl Surf Sci, 1999, **143**: 215.

[2] Zheng L P. The Role of Cascade Atoms in the Zero-fluence and the Low-bombarding-energy Isotope Sputtering [J]. Nucl Instr and Meth, 2000, **B160**: 29.

[3] Sigmund P. Mechanisms and Theory of Physical Sputtering by Particle Impact [J]. Nucl Instr and Meth, 1987, **B27**: 1.

[4] Kelly R, Oliva A. New Estimates of the Characteristic Depth of Sputtering and of the Bombardment-induced Segregation Ratio [J]. Nucl Instr and Meth, 1986, **B13**: 283.

[5] Kelly R. Bombardment-induced Gibbsian Segregation and Its Role in Secondary Ion Formation [J]. Nucl Instr and Meth, 1986, **B14**: 421.

[6] Kelly R. Bombardment-induced Compositional Change with Alloys, Oxides, Oxysalts and Halides [J]. Nucl Instr and Meth, 1989, **B39**: 45.

[7] Li R S, Koshikawa T, Goto K. Changes in Gold Concentration at the Surface of a Au-Cu Alloy Sputtered at Low Temperature [J]. Surf Sci, 1982, **121**: L561.

- [8] Andersen H H, Stenum B, Sorensen T, *et al.* Surface Segregation during Alloy Sputtering and Implantation [J]. Nucl Instr and Meth, 1983, **209/210**: 487.
- [9] Li R S, Koshikawa T. Ion Radiation-enhanced Diffusion and Segregation in an Au_{0.56}Cu_{0.44} Alloy between -120 ° and Room [J]. Surf Sci, 1985, **151**: 459.
- [10] Li R S, Li C F, Zhang W L. Bombardment-induced Segregation of Cu in Pt-Cu Alloy Observed Using Different Energy Auger Line Combinations [J]. Appl Phys, 1990, **A50**: 169.
- [11] Li R S, Li J H, Hu T Z. Surface Composition Changes Caused by Ar Ion Bombardment of Au-Ni Alloys [J]. Surf Sci, 1992, **260**: 209.
- [12] Li R S, Li J H, Hu T Z. Quantitative Auger Electron Spectroscopy Analysis of the Au-Ni System [J]. Appl Surf Sci, 1993, **68**: 123.
- [13] Li R S. Influence of Bombardment-induced Gibbsian Segregation on Alloy Sputtering [J]. Nucl Instr and Meth, 1993, **B82**: 283.
- [14] Zheng L P, Cui F Z. A Monte Carlo Simulation of Angular Distribution in Low Energy Sputtering [J]. Vacuum, 1989, **39**: 353.
- [15] Zheng L P, Li R S, Li M Y, *et al.* Segregation Effect on Surface Composition in Alloy Sputtering [J]. Chinese Phys Lett, 1990, **7**: 140.
- [16] Zheng L P, Li R S, Li M Y, *et al.* Sputtering Angular Distributions of Individual Elements for Low-energy Ar Ion Irradiation of Pt-Cu Alloy [J]. Chinese Phys Lett, 1991, **8**: 44.
- [17] Zheng L P, Li R S, Li M Y, *et al.* Enrichment Transformation between Individual Elements in the Near-normal Direction during Binary Alloy Sputtering [J]. Nucl Instr and Meth, 1992, **B71**: 39.
- [18] Zheng L P, Xia X Q, Li M Y, *et al.* Studies of Correlations between Surface Composition Changes and Ion Bombardment Fluences of Multicomponent Materials [J]. J Mater Sci Technol, 1993, **9**: 229.
- [19] Zheng L P, Li R S, Li M Q, *et al.* Correlations between Mean Sputter Depth and Ion Fluence during Sputtering of Binary Component Materials [J]. Vacuum, 1995, **46**: 49.
- [20] Zheng L P, Li R S, Li M Y, *et al.* Matrix Effect of Bombardment-induced Gibbsian Segregation on Cu Depletion at a Cu_xNi_{100-x} Subsurface [J]. Appl Phys, 1995, **A61**: 419.
- [21] Zheng L P, Li R S. Dependence of Surface-compositional and Angular Distributions on the Bulk Composition in the Sputtering of Cu-Pt and Cu-Ni Alloys [J]. Nucl Instr and Meth, 1997, **B129**: 16.
- [22] Zheng L P, Li R S, Li S Y. On the Relation between Preferential Emission and Bulk Composition in Binary Alloy Sputtering [J]. J Vac Sci Technol, 1997, **A15**: 2 431.
- [23] Zheng L P, Li R S, Li M Y. Calculation of Sputtering Yields under High-fluence Bombardment of a Cu_xNi_{1-x} Alloy [J]. Vacuum, 1998, **51**: 413.

Phenomena of Bombardment-induced Gibbsian Segregation during Alloy Sputtering*

ZHENGLI-ping

(Shanghai Institute of Nuclear Research, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;

International Centre for Material Physics, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: In 1982, phenomena of bombardment-induced Gibbsian segregation (BIGS) during alloy sputtering were found at low temperature. By using Monte Carlo (MC) simulation programs including mass effect, surface binding energy effect and bombardment-induced Gibbsian segregation effect, we especially study two important characters of BIGS (one is the character of the surface composition gradient of BIGS, and another is the intermediate character of the surface composition gradient of BIGS). The MC simulations give a interpretation of why a composition gradient of the segregation element is formed in the bombard alloy surface; and why the surface composition gradient, the sputtering angular distribution and the sputtering yield have the intermediate characters.

Key words: alloy sputtering; bombardment-induced Gibbsian segregation; Monte Carlo simulation

* **Foundation item:** National Natural Science Foundation of China(19675061, 19875074)