

## 离子束引起的固体原子混合

胡仁元

(北京师范大学低能核物理研究所)

离子束与固体相互作用改变了固体近表面处的组分、结构和性质。离子束与固体作用的基本物理现象归结为：(1) 离子束穿透固体表面，由于和固体原子不断碰撞失去能量，而在固体近表面处形成离子元素的高斯分布；(2) 高能离子和固体原子碰撞和级联碰撞使大量固体原子离位，在固体近表面处形成缺陷和亚稳结构；(3) 离子束轰击下，固体表面原子被碰撞离开固体(溅射效应)；(4) 离子束和固体原子碰撞造成固体原子大量离位，起到固体内原子输运作用。如果离子束穿透两种元素界面，将在界面产生两种元素均匀交混层。这种作用称为离子束混合，实际上是离子束使固体内原子产生交混；(5) 离子轰击下沉淀和新相的形成。

过去十年对离子注入分布、损伤缺陷、离子束溅射等研究很多，而离子束混合理论和实验发展则是近三四年的事。1980年在美国召开的国际离子束材料改性会议(IBM)上，美国加州理工学院迈耶尔(J. Meyer)等人的一批实验和理论研究，受到很大重视。由于离子混合在固体材料改性及材料科学理论和应用上都具有很大意义，因此1982年在法国召开的IBM会议上，它仍然是一个极重要课题。

### 一、离子束混合的机制

离子束作用下使固体中原子产生混合的模型很多，直到最近人们才认识到这过程不外三种模型作用：

#### 1. 初级反冲混合(primary recoil mixing)

物理

高能离子打在固体靶上，和固体表层原子发生直接反冲碰撞，而把固体原子输运到固体内部。如果固体内存在介面，那么反冲原子传送到介面就产生了介面两侧原子的混合。

反冲混合实际上是固体表面原子反冲注入的单向输送过程，理论上考虑最简单情况是最外层材料足够薄，以至我们可以忽略通过它对入射离子能量造成的损失。对重离子散射截面实际上是各向同性并近似描述为

$$d\sigma(E_r \cdot E_1) = \frac{\sigma(E_1)dE_r}{E_r^{\max}}, \quad (1)$$

$E_1$  为入射能量， $E_r$  为反冲能量， $E_r^{\max}$  为最大反冲能量

$$E_r^{\max} = \left[ \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)} \right] E_1$$

$M_1, M_2$  分别为入射离子和靶原子质量。

根据林哈德等处理<sup>[1]</sup>，总散射截面是

$$\sigma(E_1) = \frac{2\pi A_0^2 E_R Z_1 Z_2 (M_1 + M_2)}{\exp E_1 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2} M_2}, \quad (2)$$

$A_0$  为费米半径， $E_R$  为里德伯能， $Z_1, Z_2$  为离子和靶原子序数。

这样能量为  $E$  的固体表层原子反冲流  $\phi(E, E_1)$  为

$$\begin{aligned} \phi(E, E_1) &= \frac{4\pi A_0 D N_0 \phi_i E_R Z_1 Z_2 M_1 [(1/E^2) - 1/E_r^{\max}]}{\exp(M_1 + M_2)(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}}, \end{aligned} \quad (3)$$

其中  $D$  为原子间距， $N_0$  为外层原子密度， $\phi_i$  为入射离子流。

用这种方法纳尔逊 (Nelson)<sup>[2]</sup> 计算了硅上涂硼薄层用 100 keV Ne<sup>+</sup> 轰击, 每个 Ne<sup>+</sup> 离子将传送 0.02 个大于 1 keV 能量硼反冲原子, 而其中具有 10 keV 以上反冲硼原子仅占 0.002 个。

## 2. 级联碰撞混合 (collision cascade mixing)

入射离子和固体原子不断碰撞而失去能量, 在重离子射程末端处可在每埃距离上沉积上千电子伏能量, 沉积的能量使固体内的原子发生位移。如果这些位移原子从离子上获得能量超过固体内原子位移能  $E_d$  时, 则又可进一步与其它固体原子碰撞引起其它原子位移, 形成一种类似焰火的级联过程。级联过程产生大量原子位移, 如果此过程发生在两种元素界面, 将会引起界面层混合, 这种混合称为级联混合。

苏 (Tsaur)、马特森 (Matteson) 等<sup>[3,4]</sup> 作了许多硅片上沉积 Ni、Pd、Nb、Pt、Au 膜后用重离子轰击使金属与硅界面产生混合的试验。马特森还作了非晶硅中埋入薄杂质层 (10 Å) 用离子辐照混合引起杂质层扩展试验并进行了理论研究。示踪夹层加宽和界面交混效应如图 1 所示。

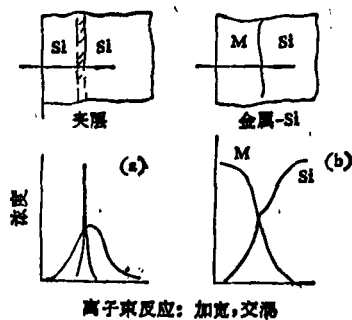


图 1 硅中示踪夹层混合和金属半导体界面混合示意  
(a) 夹层混合; (b) 界面混合

他们用 <sup>4</sup>He 背散射分析测出了混合量, 得到两个试验结果:

(1) 混合量和离子辐照剂量  $\phi$  成正比, 混合量与  $\phi$  之比正比于  $\nu/R_p$  ( $\nu$  为核阻止中总散失能量,  $R_p$  为入射离子射程) 也即可近似看作正比于核阻力  $F_D$ 。

(2) 在 300 K 以下所有硅中薄杂质层辐照

后加宽不随温度变化。

这两个实验结果说明这种混合过程决非热扩散引起而是由于原子碰撞多次离位累积结果, 是随机过程。示踪夹层最后形成对称高斯分布, 证明这种原子离位是各向同性的。

霍夫尔 (Hofer) 等<sup>[5]</sup> 对这种累积分布输运过程进行了理论处理。由于最终的高斯分布和扩散情况一样, 所以按类扩散问题求解。薄夹层标志原子离子轰击后分布满足

$$\frac{\partial N(x)}{\partial t} = D^* \frac{\partial^2 N(x)}{\partial x^2}$$

根据爱因斯坦关系, 有效扩散系数

$$D^* = \left(\frac{1}{6t}\right) NR$$

其中  $t$  为辐照时间,  $R$  为碰撞下原子单程位移,  $N$  为原子位移次数。

由此求出的混合参数 (一般由  $D^*t$  表示) 不依赖温度而依赖材料性质——原子质量、原子数、杂质原子有效离位能。由此也证明这种混合级联碰撞模型是完全符合的。

## 3. 辐照增强扩散 (RED) 混合

离子轰击固体表面形成大量非平衡点缺陷, 它们中有一些间隙和空穴复合掉; 有一些空穴聚集形成空位团; 有一些和杂质原子联合形成复合体。离子束轰击后由于这些杂质、缺陷或复合体各自总体浓度梯度存在, 在一定温度下就会出现热激活扩散。杂质扩散由于非平衡空穴存在而增强。复合体扩散和扩散的空穴流夹带着杂质原子流动, 从而形成辐照时原子热扩散离位输运的复杂图象。

辐照下纯金属自扩散的增强扩散系数可简单由  $D^* = \alpha C_v D$  公式计算, 其中  $D$  为一般热扩散系数,  $C_v$  为非平衡空穴浓度,  $\alpha$  为常数。显然  $C_v$  与辐照损伤、点缺陷沟密度 (一般指可使点缺陷消失的位错密度) 有关, 可以通过有关方程计算出来。

辐照合金的增强扩散比较复杂, 即使不考虑复杂的相变沉淀化学推动力的影响, 由于存在辐照点缺陷空间分布, 存在不同种溶质原子对点缺陷不同的耦合, 因此在点缺陷 (间隙、空

穴) 浓度梯度扩散同时会出现和点缺陷流动相联系的溶质原子流动, 这样就会出现溶质原子相对点阵平面的纯流动. 在计算总扩散率时必须计入这重要部分的贡献<sup>[6]</sup>.

早年克肯达耳实验证明, 合金扩散过程中伴随着空穴流动<sup>[7]</sup>. 在辐照情况下刚好相反, 由于空穴浓度分布引起的扩散必然会出现沿空穴浓度梯度溶质的聚集 (由于空穴与杂质溶质原子交换比与溶剂原子交换快), 马威克称此过程为反克肯达耳效应. 此时总溶质流为

$$J_s C_s = n C_s (D_s - D_h) \nabla C_s - n D_s C_s \nabla C_h,$$

其中  $C_s^0$  平衡空穴浓度;  $C_s$  辐照下空穴浓度;  $D_s$  溶质扩散系数;  $D_h$  溶剂自扩散系数.

显然, 第一项为反克肯达耳效应对溶质流贡献, 第二项为一般辐照增强扩散贡献.

此外, 如果溶质原子和点缺陷结合非常强, 出现各种溶质-点缺陷复合体时, 也会出现这些复合体沿其本身浓度梯度扩散.

为了说明以上溶质在辐照下扩散的复杂情况, 皮勒 (Piller) 等<sup>[8]</sup> 在 500°C 下用 Ni<sup>+</sup> 离子轰击一块均匀成分镍基 Ni-Mn-Si 合金. 辐照后的合金在离子辐照区域内 Mn、Si 溶质分布不再是均匀的了, 而出现如图 2 分布. 由图可见, 由于 Mn 原子和空穴交换速率比 Ni 原子和空穴交换速率快, 由于反向克肯达耳效应, Mn 原子沿空穴浓度梯度聚集; 由于 Si 和空穴强耦合, 和空穴同向流动, 因而 Si 原子在缺陷峰 (损伤峰) 处耗尽. 至于 Si 分布第二平台, 著者认为是由于 Si-空穴复合体浓度梯度扩散所致.

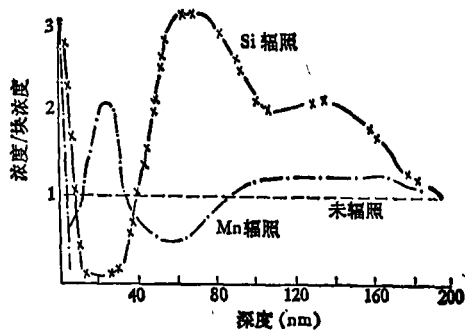


图 2 75 keV Ni<sup>+</sup> 辐照 Ni-Si-Mn 合金后表面的剖面分布 (辐照在 500°C, 2.55 μA/cm<sup>2</sup> 束流下进行 1000s)

对以上三种离子束引起固体原子混合过程进行比较, 可以看出:

(1) 反冲混合、级联混合是不依赖于温度的碰撞离位过程, 在低温下可占主要地位. 辐照增强扩散混合则是依赖温度的热扩散离位过程, 在较高温度时占主要地位.

(2) 和碰撞效应 (一般发生在 10<sup>-13</sup> s) 相比, 增强扩散出现在较长时间尺度上.

(3) 从输运方向看, 反冲混合是单向过程, 级联混合是各向同性的, 而辐照增强扩散方向, 则完全由扩散元素与点缺陷作用不同因素所决定.

## 二、离子束混合的一些重要应用

### 1. 用以解释一些重要物理现象

(1) 给出薄膜溅射剖面分析的深度分辨率极限<sup>[9]</sup>

我们知道, 用二次离子质谱 (SIMS) 这样一些借助于离子束溅射来测量固体表面剖面分布的方法中, 由于不同元素溅射率不同而引起测量误差. 事实上, 即使两种元素溅射率相近, 由于离子束轰击固体表面引起的原子混合, 也会使测量产生很大的不确定性. 离子束能量越高, 这种不确定性就越大. 一般考虑由于离子束混合形成的深度分辨  $\Delta$  正比于  $E/Y$  ( $E$  为离子束能量,  $Y$  为溅射产额), 因此为我们指出为提高这种分析的深度分辨最好是用低能重离子 (使  $Y$  大  $E$  小). 在硅中试验用 Ar<sup>+</sup>, Kr<sup>+</sup> 和 Xe<sup>+</sup> 几种离子轰击, 当用 100—1000 eV 能量时, 得到这种剖面分析的最小分辨为几十埃.

### (2) 合金辐照下沉淀再溶

在离子辐照下合金表面沉淀相出现溶于母相过程, 纳尔逊<sup>[10]</sup> 解释为由于反冲碰撞混合相界产生粒子流  $J_{out}^{recoil} = \alpha K$  的结果, 是由非热扩散原子离位造成的. 由此他从  $D^* = (\Gamma/6)R^2$  爱因斯坦公式出发, (金属中一般  $R = 10 \text{ \AA}$ ) 算出有效扩散系数  $D^*$ , 计算了使沉淀溶解粒子流  $J^{diss} = D^* (N_p^0 - N_s^0)/\delta$ , 结果与实验观察相符合.

## 2. 离子束混合在材料改性中应用

### (1) 在半导体工艺中

(a) 利用离子束混合作为半导体反冲注入掺杂手段。例如在硅表面沉积一层硼或锑膜，用惰性气体离子轰击反冲硼或锑原子到硅中去。用这种方法已制成良好的 p-n 结。

(b) 利用硅表面金属薄膜的离子束混合形成半导体硅化物欧姆接触。

美国加州大学迈耶尔等<sup>[11]</sup>对多种贵金属、过渡金属、难熔金属沉积在硅表面，用离子束混合在金属和硅的界面形成硅化物。用此种方法形成的硅化物接触比一般用烧结方法获得的硅化物形成温度低，因而避免了高温杂质污染，又使过程易于控制。

最近我们用 Pt、Ti 沉积在硅片上用 Xe<sup>+</sup> 离子轰击，进行实验在界面得到几百埃的 PtSi、TiSi<sub>2</sub>。分别用背散射和 X 射线衍射进行了测量。

(c) 在大规模集成电路半导体 SiO<sub>2</sub> 掩膜注入中，常伴之 SiO<sub>2</sub> 中氧的反冲注入。反冲注入的氧与硅中空穴结合，对器件电性能造成不良影响，因此目前对 SiO<sub>2</sub> 中氧反冲注入及其影响有较多研究。

### (2) 在金属表面改性中应用

离子注入金属表面后可以提高其表面耐磨性以及抗腐蚀抗氧化性能。但用直接注入离子办法有很大局限性，这是因为一般金属离子注入要求注入浓度很大才有成效，注入剂量一般要大于 10<sup>17</sup> 离子/cm<sup>2</sup> 才成。而注入离子表面浓度受到离子表面溅射效应极大限制，即离子注入把金属表面原子大量溅射掉的同时，也会将开始时注入表面的离子元素溅射掉。因此，使注入离子元素浓度与注入表面溅射率成反比，表面溅射率越大，注入浓度越低。一般情况下离子注入浓度很难达到 10% 以上。同时由于注入剂量大必然造成注入时间消耗长，靶面温升高等问题。此外，金属离子注入改性根据不同要求而注入不同种类离子，但一般注入机能够得到的离子源是有限的。真正做一些高熔点、化学安定性又很强元素的离子源是相当困难的。

而应用离子束混合方法，即在金属表面先镀一层薄膜后用离子束轰击使其和基底金属混合。用这种方法制备的表面合金可以克服直接注入的许多缺点；掺杂浓度可以很高，离子轰击使用的剂量可比直接注入所用剂量小一二个数量级；因此大大缩短了离子轰击时间。用离子混合方法只需一种稀有气体（如 Xe）离子，在基底上镀不同元素的膜就可以实现多种元素混合，因此克服了研制多种离子源的困难。由于应用离子束混合金属表面改性这样一些优越性，因此近来的研究和应用越来越多。

最近一种离子束轰击扩散镀膜术（BDC），也是在适当温度下气体离子（如 N<sup>+</sup>）轰击穿透固体表面膜，利用离子束引起的级联碰撞及辐照增强扩散产生界面混合来达到固体表面镀膜目的。这种方法用轻离子因此穿透深度大，膜可相对厚些。在高温下轰击利用增强扩散使膜与基体粘固更牢。同时，除了原子混合外，轰击离子与衬底和膜之间还产生相互作用，进一步改善了表面性能。如鲍姆沃尔<sup>[12]</sup>用 N<sup>+</sup> 轰击钢上的 Sn 膜提高了钢的耐磨性。

在宇航工业、精密仪表、化工燃料工业上大量要求耐磨、耐腐蚀、耐高温氧化的部件。这方面离子束混合固体表面改性方法具有极大潜力，而为产业界所重视。

## 3. 离子束混合微合金化

离子束混合方法也成为一种得到亚稳过饱和固溶体和非晶材料的最新技术。

这种方法如图 3 所示。真空中在惰性衬底（如 SiO<sub>2</sub>）上相间地沉积两种元素，形成一种多层结构薄膜样品，整个薄膜总的平均成分 A<sub>x</sub>B<sub>1-x</sub> 由调整各层相对厚度来达到。这种膜用惰气离子（如 Xe<sup>+</sup>）轰击，由于离子束引起原子混合使其达到原子尺度均匀化。

原子混合结果形成了过饱和固溶体或非晶相。这些产物的亚稳性可由混合后合金热处理分解为平衡两相的混合物得以证实。这种方法和用液淬（splat-cooling）方法制成 1—10 μm 厚合金层相比，它只能制成几千埃厚合金（即相当于离子穿透深度），因此一般把这种离子束混合

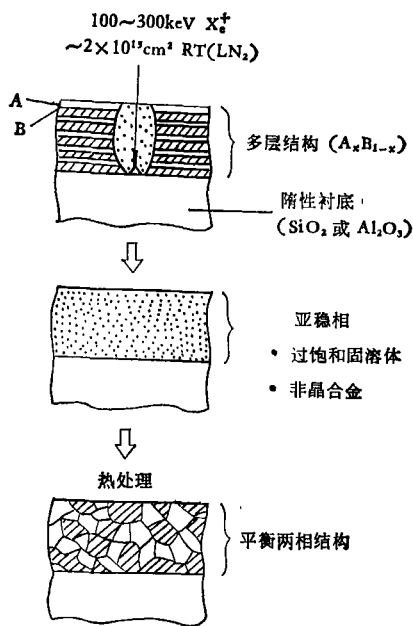


图3 用离子束混合形成亚稳相、亚稳相热处理回到平衡相示意图

产生亚稳合金过程称之为微合金化。

我们知道 Au 和过渡金属 Co、Ni、Fe、V 之间形成的二元系在很大程度上是不可溶的，这些二元系之间相平衡性质又各不相同。苏等人用离子束混合微合金化方法大大扩大了亚稳相的固溶度范围<sup>[13]</sup>。Au-Co、Au-Ni 系离子束微合金化后可以在整个成分范围内形成固溶体。根据休姆-罗瑟里形成固溶体的一般规则，Au 和 Co 是无法形成固溶体的，而离子束混合却能在 Au-Co 整个成分范围形成面心结构固溶体，按照常规是无法想象的。而对 Au-V 系，离子束混合形成了过饱和体心和面心结构而未形成平衡图上具有的多种有序相，证明离子束混合后合金结构更趋向无序。

尤其引人注目的是，用这种方法得到了  $Au_{25}Co_{75}$  和  $Au_{40}V_{60}$  这样两种非晶相。离子束混合形成非晶的条件是：一般要求在液氮温度下进行辐照；合金成分处于过饱和。过去用其他方法从未得到过 Au-V 非晶。

离子束混合和液淬过程都是能量快速消散的高度非平衡过程。离子束混合发生在固态而液淬过程中包括了液态。离子束混合原子进程

比液淬更快。因此离子束混合比液淬能在更宽范围内形成单相固溶体，能产生一般液淬技术无法得到的非晶相。

离子束混合微合金化方法近两年在国际上受到极大重视，有人用它来探索新的超导材料（如 Au-Te 系和  $VSi_3$  等），更多的人用它来寻找新的非晶材料，并由此研究非晶理论和非晶形成的一些新判据，1982 年美国的刘（B. X. Liu）等人<sup>[14]</sup>仔细研究了十种金属-金属系的离子束混合，结果证明：组成金属的不同结构是控制非晶化主要因素，从而得出了他们的非晶形成判据。目前用离子束混合在 Au-V、Cu-Ta、Au-Co、W-Fe、Al-Nb、Ni-Mo、Ni-Nb、Mo-Ru、Mo-Co、Ti-Au、Ti-Ni、Er-Ni 等二元系中得到许多非晶相。

综上所述，近年来对离子束混合的研究不仅推动了原子分子与固体碰撞理论的发展，而且对固体物理、材料科学也开拓了一个新的研究领域。在材料表面改性的应用上也具有极大潜力。

## 参 考 文 献

- [1] J. Lindhard, M. Scharff and H. Schitt, *Mat. Fys. Medd., Dan. Vid Selsk.*, **33-14** (1963), 1.
- [2] R. S. Nelson, in "Ion implantation", North Holland Amsterdam, (1973), 221.
- [3] B. Tsaur et al., *Appl. Phys. Lett.*, **75** (1979), 825.
- [4] S. Matteson, B. M. Paine and M-A Nicolet, *Nucl. Instr. and Meth.*, **182/183** (1981), 53-56.
- [5] P. K. Hofer et al., *Phys. Lett.*, **71A** (1979), 487.
- [6] R. C. Piller et al., *J. Nucl. Mat.*, **82** (1979), 42.
- [7] E. O. Kirkendall et al., *Trans. AIME*, **171** (1947), 130.
- [8] R. C. Piller et al., *J. Nucl. Mat.* **71**(1978), 309.
- [9] U. Lihmork and W. O. Hofer, *Nucl. instr. and Meth.*, **168** (1980), 329.
- [10] R. S. Nelson et al., *J. Nucl. Mat.*, **44** (1972), 318.
- [11] J. W. Mayer et al., *Nucl. Instr. and Meth.*, **182/183** (1981), 1-13.
- [12] I. J. R. Baumvol et al., Proc. Conf on Low Energy Ion Beam, Bath 1980 (to be Published by Inst. of Phys. London).
- [13] B. Tsaur et al., *Nucl. Instr. and Meth.*, **182/183** (1981), 67-77.
- [14] B. X. Liu et al., *Nucl. Instr and Meth.*, **209/210** (1983).