

多组分固体表面的择优溅射

董树忠

(复旦大学物理系)

近十多年来,由于表面分析技术发展的需要,对许多固体材料开展了离子溅射研究^[1].从合金和化合物的溅射研究发现,离子轰击能改变材料的表面成分^[2].研究多组分固体的表面成分在离子束作用下的变化,对阐明入射离子与靶原子间的作用,了解各成分原子在表面上的结合特性以及进行表面成分分析,都是十分必要的^[3].本文将简要说明目前对多组分固体表面离子溅射的了解,并讨论择优溅射对表面分析结果的影响.

一、溅射过程和择优溅射

在表面科学研究中常使用几百至几千电子伏能量的离子进行固体表面溅射.溅射时入射离子大部分进入固体体内,与固体原子产生级联碰撞(cascade),级联碰撞使固体原子得到能量发生位移运动,位于表面的原子在获得足够的向外动量后脱离表面向真空发射,入射离子则逐渐失去能量,注入体内一定深度.对纯金属表面的溅射,已有较多的研究和了解^[4].通常定义每一个与表面碰撞的一次离子平均溅射出的表面粒子数为溅射产额 S .

$$S = \frac{\text{溅射出表面的粒子数}}{\text{入射至表面的离子数}}$$

实验结果表明,影响 S 值的因素较多.入射离子的能量和质量,固体表面原子的种类和结构,入射角以及表面粗糙程度等都对溅射产额有影响.单质材料的溅射产额约 0.1—10,典型值为 1—5^[5].

然而绝大多数表面分析的对象是多组分的固体材料.单质在相似条件下的溅射产额各不相同.可以推想,多组分材料中的各成分在浓

度相同时的溅射产额并不相同.因此,在低能离子束轰击多组分固体表面时,溅射产额较高的成分易被溅射掉,溅射产额较低的成分的表面浓度将增大,即表面成分将发生变动.对多组分固体表面溅射的这种作用,常被称为择优溅射.为简单起见,下面将限于讨论二组分固体表面的择优溅射.

对由 A, B 两种原子组成的理想固体溶液,在一定的溅射条件下, A, B 的溅射产额 Y_A , Y_B 应分别与其表面浓度 n_A^s , n_B^s 成正比,

$$\begin{aligned} Y_A &= S_A n_A^s, \\ Y_B &= S_B n_B^s. \end{aligned} \quad (1)$$

表面浓度用原子分数表示,比例系数 S_A , S_B 的意义是 A, B 分别处于单质时的溅射产额. A, B 原子在实际固体中的溅射行为一般并不满足 (1) 式的线性关系, S_A , S_B 与固体表面成分有关,偏离单质的溅射产额值^[6].可以把 S_A , S_B 称为 A, B 在固体中的偏溅射产额.由于固体原子的 S_A 与 S_B 不相等,结果就产生择优溅射.对均一的二组分固体,若 $S_A > S_B$, 则溅射将使 n_A^s 变小, n_B^s 增大.但表面成分的变化使 Y_A 降低 Y_B 增加,直到从表面溅射

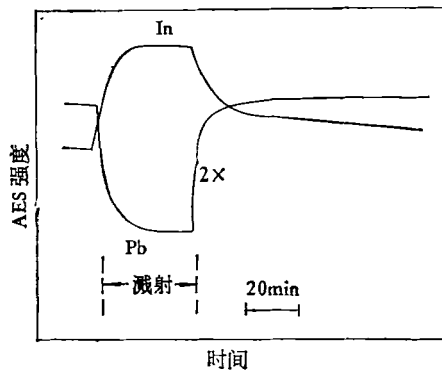


图1 离子溅射对 $\text{In}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}$ 合金 In, Pb AES 强度的影响(30℃)

掉的成分比 Y_A/Y_B 与材料的体成分比 n_A^b/n_B^b 相等为止。图 1 是 In-Pb 合金^[7]表面成分的 AES 强度随溅射时间的变化情况, 典型地反映了二元合金表面的择优溅射过程。由图可见, 多组分固体择优溅射存在一个从开始溅射时的表面浓度逐渐过渡到稳定态的浓度变化层 (Altered layer)。

H. Shimizu 等^[8]研究了 Cu-Ni 合金在 500eV 氩离子正入射下的溅射过程, 假定溅射只改变最表面一层的成分, 导出了溅射达稳定态后表面成分与体成分间的关系:

$$n_A^s = \frac{n_A^b R}{1 - n_A^b + R n_A^b}, \quad (2)$$

式中 $R = Y_B/Y_A$ 。对 Cu-Ni 合金, R 取值 1.9 时几乎在合金的全部组成范围内与理论结果一致, 表明其 R 值接近常数 (图 2)。但对 Ag-Pd 合金的研究结果^[9-11]表明, 其 R 值随合金的成分有较大的变动, 这说明 Ag, Pd 在合金中偏离其单质的溅射行为, 氩离子与 Ag-Pd 合金的相互作用可能有比 Cu-Ni 合金更复杂的影响因素。

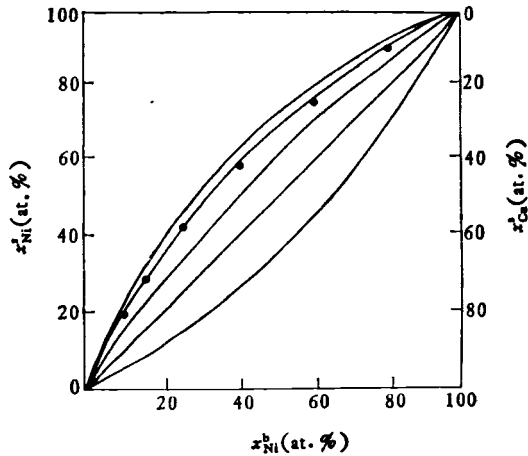


图 2 Ar⁺ 轰击后 Cu-Ni 合金体成分与平衡表面成分间的关系

二、溅射的择优方向

要解释溅射对哪种成分择优, 需要深入研究各成分溅射产额不同的原因。在影响溅射择

优方向的诸因素中, 首先注意的是多组分固体中各成分在质量和表面结合能上的差异^[12]。

Haff^[13] 认为级联碰撞中次级原子的运动是随机的, 其溅射产额正比于原子平均速度的平方根。假定级联碰撞的各个原子在能量上很快达到平衡, 即不管原子质量大小, 各原子得到的能量大致相等, 容易得出

$$Y_A/Y_B = (M_B/M_A)^{1/4}, \quad (3)$$

式中 M_A, M_B 是 A, B 原子的质量。(3) 式表明溅射将使固体表面较重的成分富集。

McGuire^[14] 把早年的刚球碰撞溅射模型^[15] 推广到多组分固体, 假定各成分的溅射产额正比于入射离子与固体成分原子碰撞的能量转移, 则

$$Y_A/Y_B = \tau_A/\tau_B, \quad (4)$$

$$\tau_{ii} = \frac{4M_i M_i}{(M_i + M_i)^2}, \quad (5)$$

τ_{ii} 是质量为 M_i 的入射离子与质量为 M_i 的靶原子碰撞时的能量传输系数。按 (4), (5) 式对 GaAs 和 InSb 计算得到的成分溅射产额比与实验测得的表面成分比列于表 1, 两者随入射离子质量的变化相当一致。由于各靶原子的质量相近, 入射离子质量小时较轻的原子溅射择优, 但入射离子质量增大后能转变成对较重的原子择优。这说明对 GaAs 和 InSb, 离子和原子的质量是影响溅射择优方向的主要因素。

表 1 GaAs 和 InSb 的择优溅射结果^[14]

入射离子 (2keV, 15°掠射)	GaAs (111)		InSb (100)	
	$(Y_{Ga}/Y_{As})_{理论}$	$(n_{Ga}^s/n_{As}^s)_{实验}$	$(Y_{In}/Y_{Sb})_{理论}$	$(n_{In}^s/n_{Sb}^s)_{实验}$
Ar ⁺	1.02	1.14	1.03	1.04
Kr ⁺	0.99	1.00	1.01	0.98
Xe ⁺	0.98	0.96	1.00	0.96

* 由 AES 测定。

然而, 不少事例表明, 原子质量不是决定其被择优溅射的唯一因素 (表 2—表 4)。

根据线性级联碰撞理论^[4], 溅射产额与入射离子在表面上的沉积能量 F_D 呈线性关系。

表 2 轻原子择优溅射的合金体系^[12,14]

体系	表面溅射 择优成分	体系	表面溅射 择优成分
Ag-Au	Ag	Cu-Pt	Cu
Al-Au	Al	Ni-Pt	Ni
Al-Cr	Al	Pt-Sn	Sn
Al-Cu	Al	Cu-Mo	Cu
Al-Fe	Al	Ni-Si	Si
Al-Ni	Al	Pd-Si	Si
Al-Pd	Al	Pt-Si	Si
Au-Sn	Sn	Pt-Sn	Sn
Be-Cu	Be	Si-Ti	Si
Cu-Pd	Cu		

表 3 重原子择优溅射的合金体系^[12,16]

体系	表面溅射 择优成分	体系	表面溅射 择优成分
Ag-Al	Ag	Fe-Pd	Pd
Ag-Co	Ag	Ge-Te	Te
Ag-Cu	Ag	In-Pb	Pb
Ag-Ni	Ag	Pb-Sn	Pb
Au-In	Au	Nb-V	V
Au-Ni	Au	Ni-Pd	Pd
Au-Cr	Au	Ge-Te	Te
Au-Pd	Au	As-Ge-Te	Te
Co-Gd	Gd	Co-Cu-Gd	Gd
Fe-Gd	Gd		

表 4 原子质量相近的合金的溅射结果^[16]

体系	表面富集成分	单质时溅射产 额低的成分
Ag-Pd	Pd	Pd
Al-Si	Si	Si
As-Ga	都可能	—
Cr-Fe	无	相近
Cr-Ni	Cr	Cr
Cu-Ga	无	Ga
Cu-Ni	Ni	Ni
Fe-Ni	Fe 或无	Fe
In-Sb	都可能	—
Cr-Fe-Ni	Fe, Cr	Fe, Cr

将有关结果推广到多组分固体的表面溅射^[3], 并假定入射粒子与各成分原子的作用势相同, 得二种成分的溅射产额比为

$$\frac{Y_1}{Y_2} = \frac{C_1}{C_2} \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^{2m} \left(\frac{U_{02}}{U_{01}} \right)^{1-2m}, \quad (6)$$

C, U 分别代表固体中成分的原子分数和表面结合能, m 只决定于碰撞粒子的能量。由(6)式可知, 轻成分和表面结合弱的成分易被溅射。在能量为 1keV 时, m 值估计约 0.2—0.3, 随能量降低而进一步减少, 因此表面结合能的影响通常比粒子质量的影响大, 靶表面的杂质、缺陷等改变表面结合能的因素往往都可能影响溅射的结果。

Kelly^[12] 把原子的表面结合能与原子化热 ΔH^a 联系起来, 对 A, B 等浓度的均匀固体进一步得到

$$\frac{Y_A}{Y_B} = \frac{3\Delta H_B^a + \Delta H_A^a}{3\Delta H_A^a + \Delta H_B^a}, \quad (7)$$

ΔH_A^a 和 ΔH_B^a 分别是 A, B 的原子化热。因此, 在固体表面上结合较弱或原子化热较小的成分易被溅射。由此结果可定性解释表 2—表 4 中大部分合金和化合物的择优溅射结果。

三、原子的扩散和混合 对择优溅射的影响

在多组分固体的溅射过程中, 碰撞反冲的靶原子被撞至更深的位置和相互混合, 表面浓度变化层的成分浓差引起原子的扩散, 离子轰击可能导致成分分凝。这些过程都影响择优溅射的结果^[3]。

对于级联碰撞, 可以把入射离子和反冲的靶原子的运动看作随机过程, 各粒子的碰撞运动轨迹由若干随机数决定, 用 Monte Carlo 方法进行模拟计算。图 3 是 R. Shimizu 等^[17]对 4keV Ar⁺ 垂直入射 Cu 靶计算得的人射离子和反冲的靶原子的运动轨迹分布, 说明级联碰撞的深度范围约 100 Å, 与入射离子的注入深度相当。R. Shimizu^[17] 还计算了 5keV Ar⁺ 轰击 Si 靶时, 不同深度层中靶原子仍处于原来的深度以及向前、向后散射的数量分布, 见图 4。由图可见, 所有深度层上的靶原子的前向散射量都比背散射量多, 即离子轰击造成的级联碰撞将使靶原子被撞至更深的位置, 原子间并将有部分混合。原子间的这种混合运动将减小择优溅射形成的

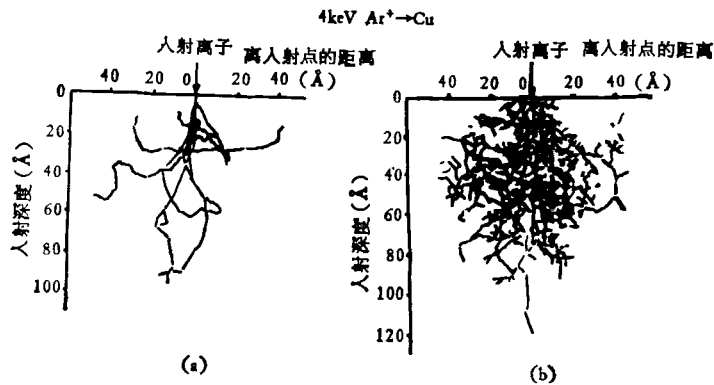


图3 10个4keV Ar⁺离子正入射Cu靶的计算结果
(a)入射离子运动轨迹; (b)反冲靶原子的散射运动轨迹

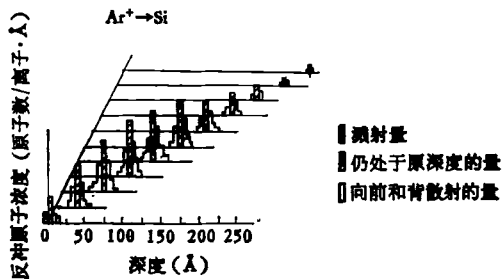


图4 不同深度层上靶原子的反冲注入和混合

表面浓度变化层中的成分浓度梯度^[5]。

H. Shimizu 等^[6]的择优溅射动力学模型只考虑表面单层受溅射影响,次表面层即为体成分。实际上存在相当厚的表面浓度变化层。从开始溅射时的初始表面浓度到稳定态的变化过程和稳定态时表面浓度变化层的分布,不仅决定于成分的溅射产额比,也受浓度变化层中成分扩散的影响。在常温下,固相中成分的扩散系数很小,与溅射速率相比并不足以引起注意。但在离子轰击的条件下,入射离子引起的级联碰撞可能在固体的相应区域形成大量空位,从而大大增强成分的扩散。

Ho 等^[18]同时考虑溅射和扩散后,从表面区粒子流的质量平衡方程出发,对均匀的二组分固体求解,得到溅射达稳定态后表面浓度变化层中粒子浓度 $c(x)$ 呈指数分布,

$$c(x) = c_0 \left(1 - \frac{H}{H-1} e^{-x} \right), \quad (8)$$

其中

$$X = \left(\frac{\nu}{D} \right) x, \quad (9)$$

式中 c_0 是成分的体浓度, H 是决定于成分溅射产额的常数, x 是距表面的距离。无量纲量 X 中的 ν 是溅射速率, D 是成分在表面区域的扩散系数。由(8),(9)式可知,溅射达稳定态后表面浓度只决定于溅射产额,与扩散因素无关。若定义 $X = 1$ 时对应的表面下距离 x 为变化层的有效厚度 δ , 即

$$\delta = D/\nu, \quad (10)$$

由(8)式可得

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{c_{\text{表面}} - c_{\text{体}}}{\delta}. \quad (11)$$

因此从表面浓度随溅射时间变化的实验曲线的表面浓度梯度可求得浓度变化层的有效厚度(图5)。

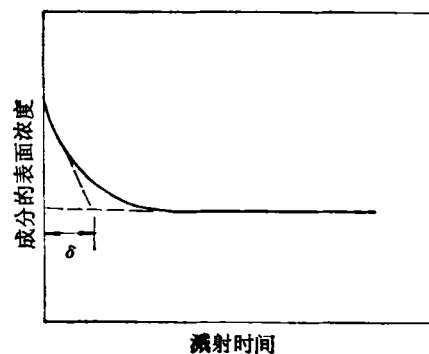


图5 表面变化层的有效厚度

Ho^[18]对典型的均匀二元合金在溅射过程

中浓度变化层的发展过程进行数值计算, 结果示于图 6. 计算所用的参数是: $c_* = 0.5$, $D = 10^{-16} \text{cm}^2/\text{s}$, $v = 10^{-10} \text{cm/s}$,

$$\left(\frac{Y_B}{N_B}\right) / \left(\frac{Y_A}{N_A}\right) = 0.25,$$

N_A, N_B 分别是 A, B 单质的原子密度. 图中 $T = \frac{vt}{\delta}$, 在给定的实验条件下 v 和 δ 值一定, 因而 T 是与溅射时间对应的量. 图 6 表明表面浓度变化层的浓度分布随 T 增大逐渐趋向稳定态分布. $T = 5$, 即经溅射掉厚度约 5δ 的表面层后, 表面变化层已达稳定态, 其表面浓度变化层厚度约 $3-4\delta$. 因此, 当 $vt > \delta$ 时, 变化层已接近稳定态. 溅射速率大或成分的扩散系数小, 则表面浓度变化层薄, 溅射达稳定态所需的时间短.

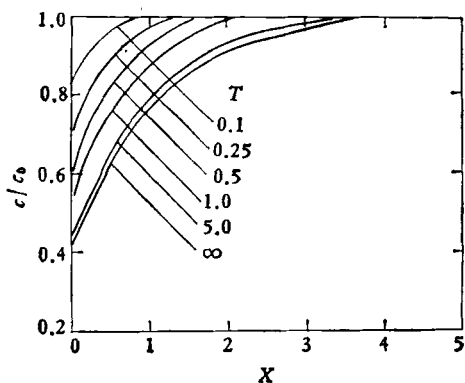


图 6 二元合金的表面变化层在溅射过程中的变化

四、择优溅射对表面分析结果的影响

在表面分析时离子溅射常用于清除表面污染. 在对均匀多组分固体进行表面分析时, 由于择优溅射使低产额成分在表面富集, 对该成分的测定结果将偏高. 溅射后表面形成浓度变化层, 测得的成分是相应分析方法的信息深度内的平均结果. 在表面未达稳定态前, 表面成分随溅射时间变化, 只有在溅射使表面建立稳定态后, 才能测得稳定的结果. 由前讨论可知, 如已知成分的溅射产额比, 从测得的表面稳定态浓度可求出固体的原始成分. 根据 H. Shimizu 的结果,

$$\left(\frac{x_A}{x_B}\right)_* = \left(\frac{x_A}{x_B}\right)_{\text{表面}} \left(\frac{Y_A}{Y_B}\right), \quad (12)$$

如用 AES 进行表面分析, 上式中表示成分的 x 值可直接用相应的峰-峰高代替, $\left(\frac{x_A}{x_B}\right)_*$ 用超高真空中的断口或刮清表面相应的 AES 强度比表示^[19,20]. 因此, 根据实验测定的 $\left(\frac{x_A}{x_B}\right)_*$ 和 $\left(\frac{x_A}{x_B}\right)_{\text{表面}}$ 按(12)式可得二元合金的 Y_A/Y_B .

固体的表面成分一般与体成分不同, 即固体在表面区域是不均一的. 研究这种不均一性是表面分析的重要内容. 由于表面总存在一定的外来污染, 在用表面分析方法测定固体原始的表面成分前, 需进行表面清洁处理. 离子溅射会破坏表面原有的成分分布, 不宜用于多组分固体材料. 在不得不使用时, 则应尽量采用缓和的溅射条件和较短的溅射时间, 并尽可能避免和减少试样在进入分析室前表面被污染, 使清洁表面所需溅射掉的厚度远小于所形成的表面变化层的厚度^[21].

近年来在表面成分深度分布测量中应用离子溅射十分普遍. 但由于择优溅射在表面形成浓度变化层, 使所测得的深度分布曲线产生畸变, 偏离固体表面区域原始的分布情况. 深度分布曲线最终达到的只能是与体成分相应的稳定态的表面成分而不是体成分. 如需分析的深度分布范围比择优溅射形成的浓度变化层的厚度还小, 则不能得到正确的深度分布结果. 在通常的溅射条件下, 表面浓度变化层的厚度比分析方法的信息深度大, 即 $\delta \geq \lambda$ ^[21,22], 择优溅射的影响不容忽略. 然而择优溅射对成分深度分布测量结果的影响较复杂, 目前并没有适当的校正方法.

择优溅射还能增大固体表面的粗糙程度, 从而降低测量的深度分辨率和测量的灵敏度, 并改变溅射速率, 使刻蚀深度与溅射时间不呈线性^[16].

以上讨论说明, 择优溅射改变表面成分, 使所测结果不同于固体表面的原始成分, 可能引

(下转第 179 页)