

# FeCl<sup>+</sup> 轰击 Ag 靶的溅射产额 非线性增强效应

王震遐 王玟珉 朱福英

(中国科学院上海原子核研究所 上海 201800)

吉桂芳

(上海大学物理系 上海 201800)

罗文芸 李欣年 王传珊

(上海大学上海射线应用研究所 上海 201800)

1996-03-19 收稿

## 摘 要

报道了用 FeCl<sup>+</sup>、<sup>56</sup>Fe<sup>+</sup> 和 <sup>35</sup>Cl<sup>+</sup> 轰击 Ag 靶的溅射原子角分布和产额测量结果。发现 FeCl<sup>+</sup> 轰击 Ag 的原子溅射产额与 <sup>56</sup>Fe<sup>+</sup> 和 <sup>35</sup>Cl<sup>+</sup> 轰击的溅射产额之和相比有大的增强。这种溅射产额增强现象可以用热峰蒸发 (thermal spike-  
evaporation) 加上表面拓扑效应 (surface topography effect) 的理论模型进行解释。

**关键词** 离子溅射, 溅射原子角分布, 溅射产额, 非线性增强, 热峰效应, 表面拓扑效应。

## 1 引 言

荷能分子离子对固体表面的溅射, 证实了在溅射表面级联碰撞的非线性效应<sup>[1-6]</sup>。到目前为止, 对离子轰击金属靶表面发生非线性现象的机制, 虽然已有多种解释, 但是仍然不很清楚。例如: Thompson 曾发展了包括离子轰击坑形成扩展的级联碰撞模型<sup>[6]</sup>, 但是为了与实验结果符合还要假定局域表面结合能的减少。Sigmund 的 thermal spike 模型<sup>[7]</sup> 虽然也可以定性解释实验数据, 但是不清楚之处依然存在, 像轰击坑的形成和 spike 体积中的能量传输等。近来的研究表明, 有一些现象值得注意: 第一是 Benguerba 等人<sup>[8]</sup> 在研究了 Au<sub>n</sub><sup>+</sup> ( $n=1-5$ ) 小集团溅射时看到, 二次离子发射最大的非线性效应是在 Au<sub>2</sub><sup>+</sup> 作为轰击粒子时发生的, 这种跳跃式增强可能是非线性的“阈效应”表现; 其次 Shapiro 和 Tombrello 的模拟计算指出<sup>[9]</sup>, 溅射原子角分布形状, 特别在小发射角区域, 可能是反

映碰撞机制的重要标志. 文献[10]关于  $\text{Si}_n^-$  ( $n=1, 2$ ) 轰击 Ag 表面的溅射原子角分布研究, 也探讨了这一问题. 显然, 这些问题的进一步研究, 对弄清小集团与表面作用机制, 特别是用杂化原子作轰击粒子时的溅射机制的研究, 是十分必要的.

## 2 实 验

由同位素分离器引出的  $\text{FeCl}^+$ 、 $^{56}\text{Fe}^+$  和  $^{35}\text{Cl}^+$  经过准直后, 垂直轰击 Ag 靶表面. 靶为多晶结构, 厚 1mm, 直径 15mm. 在轰击之前, 样品表面经过金相抛光和充分清洗. 轰击过程中靶室真空度为  $1.33 \times 10^{-4}$  Pa. 为保持样品温度不超过室温, 一方面将样品架用液氮间接冷却, 另一方面把轰击束流强度控制在  $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  以下, 样品温度的实测结果为  $(25 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ . 以样品中心为圆心半径  $R=25\text{mm}$  的圆桶形支架上放置高纯 Al 带形薄膜, 以便捕获发射角  $\theta$  为  $0^\circ - +90^\circ$  和  $0^\circ - -90^\circ$  之间的 Ag 溅射原子, 几何装置安排如图 1 所示. 实验分 3 次分别进行:  $\text{FeCl}^+ + \text{Ag}$  实验,  $\text{FeCl}^+$  能量为 60keV, 剂量为  $1 \times 10^{18}$  ions /  $\text{cm}^2$ ;  $^{56}\text{Fe}^+ + \text{Ag}$  实验, 轰击能量为 37keV (以单位质量的能量 keV / u 归一化), 剂量同样为  $1 \times 10^{18}$  ions /  $\text{cm}^2$ ;  $^{35}\text{Cl}^+ + \text{Ag}$  实验, 相应的  $^{35}\text{Cl}^+$  的轰击能量为 23keV, 剂量同前.

溅射实验完成之后, 将捕获膜转入卢瑟福背散射 (RBS) 谱仪真空室进行分析. 使用的 2.0MeV  $\text{He}^+$  束由 4MV 静电加速器引出, 束斑  $1 \times 1\text{mm}$ , 流强  $\sim 30\text{nA}$ . 分析时在 Al 膜捕获 Ag 原子的一面每隔一定距离 ( $\sim 5\text{mm}$ ) 测量一次, 共进行 7 次. 由于每个测定位置均对应一定的溅射原子发射角  $\theta$ , 因而第  $i$  次测得的溅射 Ag 原子的微分产额  $Y(\theta_i)$  为

$$Y(\theta_i) = N(\theta_i) / Q, \quad (1)$$

式中  $N(\theta_i)$  是第  $i$  次测量 (对应于  $\theta_i$  发射角) 所得到单位立体角内的 Ag 原子数, 通过对 RBS 谱的简单处理和计算即可获得.  $Q$  是入射离子 ( $\text{FeCl}^+$ 、 $^{56}\text{Fe}^+$  和  $^{35}\text{Cl}^+$ ) 的剂量 ( $1 \times 10^{18}$  ions /  $\text{cm}^2$ ). 从式 (1) 可以在实验上求出  $Y(\theta_i)$  与  $\theta_i$  关系, 即溅射原子角分布.

## 3 结果与讨论

对非线性溅射问题的理论探讨, 必然包括入射原子团在固体中的能量沉积过程, 此时原子团的能量损耗和射程相当重要. 但是在目前情况下, 能量损失的直接测量是相当复杂的, 因而对二次粒子发射过程 (能量损失的二次效应) 的研究, 就成为一种观察原子团能量损失很有用的实验手段. 分析结果表明, 溅射总产额和发射粒子的角分布, 是反映入射原子团与靶原子碰撞过程 (线性或非线性) 的灵敏因子. 因此, 下面对这两方面的实验结果进行讨论.

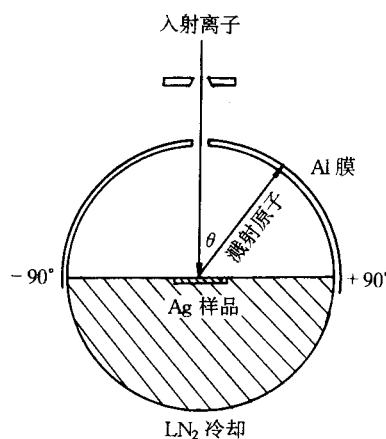


图 1 样品和 Al 捕获膜装置示意图

### 3.1 溅射原子总产额

对金属表面, 单原子离子的溅射产额  $Y$ , 在线性级联碰撞区, Sigmund 已经给出了简单的公式<sup>[11]</sup>

$$Y = \lambda S_n(E) \alpha(M_1/M_2) / U_0, \quad (2)$$

式中  $\lambda$  是依赖于靶材料的常数,  $U_0$  是表面结合能,  $S_n$  为核阻止本领,  $\alpha(M_1/M_2)$  是靶原子质量  $M_2$  和轰击离子质量  $M_1$  之比的函数. 一般而言, 如果溅射产额的实验测量值  $Y_E$  与(2)式的计算结果不符合, 且  $Y_E > Y$ , 则可认为该过程由非线性碰撞主宰. 但是若想从实验上判定某一原子团轰击系统是否为非线性过程, 对同类原子的集团  $A_n$  离子入射而言, 可以把原子团溅射产额  $Y_{A_n}(E)$  与原子团中组份原子 A 的溅射产额  $Y_A(E/n)$  加以比较( $E$  为整个原子团的能量,  $E/n$  为单个原子的能量), 假设原子团中各原子的溅射符合式(2)的线性碰撞过程, 则如果比例因子  $\varepsilon = Y_{A_n}(E) / [nY_A(E/n)]$  大于 1, 则表明原子团溅射出现了非线性增强.

对由不同类原子组成的分子离子入射而言, 如离子团由  $m$  个 A 原子和  $n$  个 B 原子组成, A 原子和 B 原子的质量数分别为  $M_A$  和  $M_B$ , 而这些原子的溅射也都符合线性碰撞规律, 则上述比例因子可写成:

$$\varepsilon = Y_{A_m B_n}(E) / [mY_A(E_A) + nY_B(E_B)]. \quad (3)$$

其中,  $E_A = M_A E / (mM_A + nM_B)$ ,  $E_B = M_B E / (mM_A + nM_B)$ , 分别为单个 A 原子和单个 B 原子的能量. 出现非线性效应时,  $\varepsilon > 1$ .

在实验过程中, 分别求出了  $\text{FeCl}^+$ 、 $^{56}\text{Fe}^+$  和  $^{35}\text{Cl}^+$  对 Ag 原子的溅射原子角分布  $Y_{\text{FeCl}}(\theta)$ ,  $Y_{\text{Fe}}(\theta)$ ,  $Y_{\text{Cl}}(\theta)$ . 在离子垂直入射情况下, 则可以根据文献[10]中给出的式(3), 分别求出上述不同入射离子引起的  $2\pi$  立体角范围内溅射原子的总数, 即各自的溅射产额:  $Y_{\text{FeCl}}$ 、 $Y_{\text{Fe}}$  和  $Y_{\text{Cl}}$  (见表 1).

表 1  $\text{FeCl}^+$ 、 $^{56}\text{Fe}^+$  和  $^{35}\text{Cl}^+$  轰击 Ag 靶时, 溅射原子角分布最佳拟合参数, 实验溅射产额  $Y_{\text{FeCl}}$ 、 $Y_{\text{Fe}}$ 、 $Y_{\text{Cl}}$  结果以及相应的理论计算估计值<sup>[12]</sup>

离子-靶系统	入射能量(keV)	角分布拟合参数	溅射产额实验值 $Y_E$	线性级联理论估算值 $Y_t$
$\text{FeCl}^+ + \text{Ag}$	60	$n_c = 1.75$ , $A_{sp} = 5.30$ , $A_c = 4.70$	26.0	~ 20
$^{56}\text{Fe}^+ + \text{Ag}$	37	$n_c = 2.20$ , $A_c = 5.70$	10.2	~ 12
$^{35}\text{Cl}^+ + \text{Ag}$	23	$n_c = 1.91$ , $A_c = 3.30$	7.2	~ 8

角分布拟合参数的意义见下一节.

从表 1 所列的溅射产额的实验值与用线性级联碰撞理论<sup>[12]</sup>估算结果的比较可以看出, 对  $^{56}\text{Fe}^+ + \text{Ag}$  和  $^{35}\text{Cl}^+ + \text{Ag}$  系统, 二者相近, 说明这两个系统的碰撞过程是线性的. 但是就  $\text{FeCl}^+ + \text{Ag}$  系统而言, 溅射产额的实验值都明显大于计算值. 一般认为这种现象可能是由于原子的非线性碰撞所引起. 另外, 根据式(3)代入表 1 所列溅射产额实验数据, 可得

$$\varepsilon = Y_{\text{FeCl}} / (Y_{\text{Fe}} + Y_{\text{Cl}}) \approx 1.5 > 1. \quad (4)$$

$\varepsilon \approx 1.5$  与前人的结果<sup>[1-3]</sup>一致. 这表明  $\text{FeCl}^+$  这一分子离子的确引起了 Ag 原子溅射产额

的非线性增强。

实验溅射原子产额的增强, 原因可能不限于溅射原子在离开样品表面之前的非线性级联碰撞, 例如严重的表面形貌变化, 就是待考虑的因素之一<sup>[13, 14]</sup>。从原理上讲, 在轰击时靶点表面形貌的变化可以引起轰击离子入射角的改变, 形貌的凸出部分也可以对溅射原子的发射产生屏蔽作用, 这两种效应都是影响溅射原子产额的重要因素, 因此, 除了从原子碰撞角度分析问题之外, 还可以考虑表面形貌特征对溅射产额的影响, 当然这种对溅射产额的影响可能是增强, 也可能是减弱<sup>[14]</sup>。关于这方面的具体讨论将在下面结合分析溅射原子角分布形状时一并给出。

### 3.2 溅射原子角分布

在众多关于溅射产额增强现象分析模型中比较有代表性的有两种: 一种是热峰<sup>[15-17]</sup>效应, 另一种是考虑了表面碰撞破坏 (collisional disruption)<sup>[3, 18]</sup>对溅射的影响。从准热平衡状态的热峰区域发射原子, 是一种蒸发过程, 因而发射原子的角分布应当是各向同性的, 即应有 cosine 形状分布特征。但是, 表面破坏 (包括表面原子移位损伤) 不仅使表面结合能降低而增大溅射产额, 而且这种被破坏的表面也可引起原子发射能量的不对称, 从而使其角分布形状。Shapiro 和 Tombrello 的分子动力学模拟计算<sup>[9, 18]</sup>也表明, 把原子与双原子分子 (dimer) 轰击 Cu(100) 和 Au(100) 靶表面的溅射原子角分布进行比较, 发现分子轰击在小发射角区的增强特别明显。由此可见, 入射分子对靶表面的破坏作用, 不仅增大了溅射产额, 同时也使溅射原子在小角区择优发射形成了 over-cosine 分布形状, 因而对溅射原子角分布形状的研究有利于对上述两种理论的鉴别。

文献[19]曾经指出, 靶点表面形貌特征对角分布形状有重要影响。由此出发, 我们检查了 Ag 样品被轰击后的靶点表面。图 2 是  $\text{FeCl}^+$ 、 $^{56}\text{Fe}^+$  和  $^{35}\text{Cl}^+$  溅射表面的扫描电子显微镜 (SEM) 照片, 可以看出三者的表面形貌特征各有差异,  $\text{FeCl}^+$  轰击 Ag 表面形成了大小不同、疏密有异的桃子状颗粒分布区, 这种形貌特征无疑会使溅射原子角分布产生 over-cosine 形状<sup>[19]</sup>。 $^{56}\text{Fe}^+$  轰击 Ag 表面产生的形貌特征与  $\text{FeCl}^+$  + Ag 的结果不同, 此时表面均匀地布满大小相近的球形颗粒 (或垂直竖起的柱状)。这种丛林状形貌对溅射原子向大角区发射的屏蔽作用特别明显, 换言之, 可使在小角区的发射大大增强。由此可以定性地认为, 与  $\text{FeCl}^+$  轰击情况比较, 在  $^{56}\text{Fe}^+$  轰击时, Ag 原子在小角区发射更为有利, 因而角分布具有更加明显的 over-cosine 形状, 即其形状指数  $n_{\text{Fe}} > n_{\text{FeCl}}$ , 这与实验结果的特征相符合 (见表 1)。 $^{35}\text{Cl}^+$  轰击 Ag 表面形貌特征与  $\text{FeCl}^+$  + Ag 相似, 但是除了表面散布着小颗粒之外, 还有一些较深的凹坑, 这对小角区发射原子也有一定的增强作用, 由此出现大小介于  $\text{FeCl}^+$  和  $^{56}\text{Fe}^+$  轰击之间的角分布形状指数,  $n_{\text{Fe}} > n_{\text{Cl}} > n_{\text{FeCl}}$ , 也是合理的。

具有不同靶点表面形貌特征的 3 种溅射过程, 产生了形状不同的溅射原子角分布, 从而在不同程度上影响着溅射产额数值。研究结果表明, 轰击达到平衡状态 (一般在剂量达  $10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> 后出现) 后, 表面形貌特征花纹基本上是稳定的。我们的实验剂量均达到  $10^{18}$  ions/cm<sup>2</sup>, 可以认为稳定的表面形貌占全轰击过程的主要部分。因此用轰击结束后的形貌特征来讨论其对溅射的影响是可以接受的。

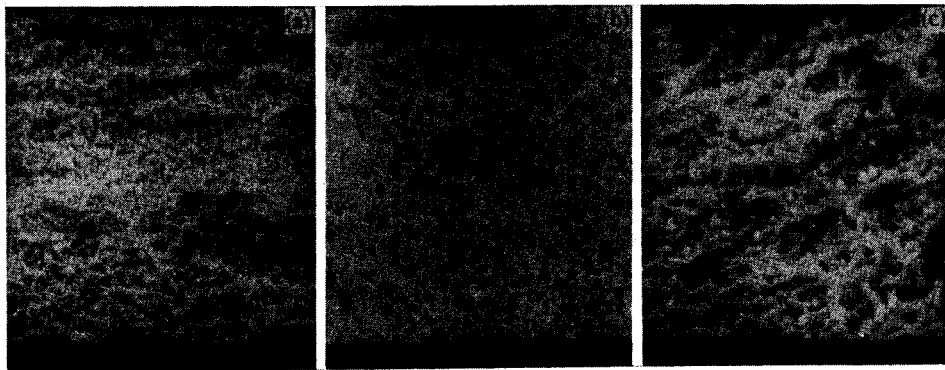


图2 FeCl<sup>+</sup>(a), <sup>56</sup>Fe<sup>+</sup>(b), <sup>35</sup>Cl<sup>+</sup>(c) 分别轰击 Ag 靶表面的扫描电子显微镜照片

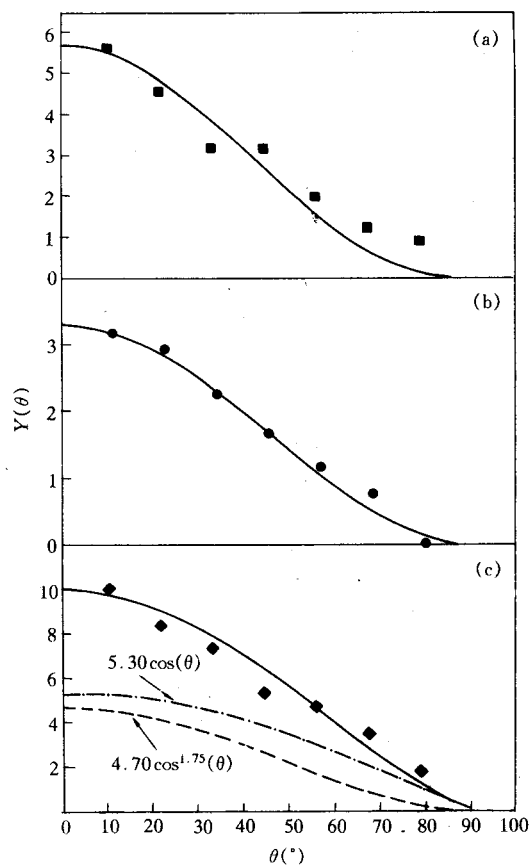


图3 对不同离子轰击 Ag 靶时溅射原子角分布的拟合(拟合参数分别见表1)

(a) <sup>56</sup>Fe<sup>+</sup> + Ag(按式(6)), (b) <sup>35</sup>Cl<sup>+</sup> + Ag(按式(6)),  
(c) FeCl<sup>+</sup> + Ag(按式(7)). 黑点为实验值, 曲线为拟合计算值.

假设离子轰击 Ag 表面时的溅射原子角分布可由两种过程引起, 一是原子从热峰区直接发射, 按上述讨论这是一种准热平衡状态下的蒸发, 角分布应遵守 Cosine 规律, 即

$$Y_{sp}(\theta) = A_{sp} \cos\theta, \quad (5)$$

$A_{sp}$  是角分布的强度调节常数. 二是当原子通过凹凸不平表面的发射情况, 此时必须考虑到离子入射角的变化和形貌凸起部分对发射原子的影响(屏蔽效应), 使其角分布成为可用下式描述的 over-cosine 形状<sup>[19]</sup>

$$Y_c(\theta) = A_c \cos^{n_c} \theta, \quad (6)$$

式中  $A_c$  为有表面形貌影响的角分布强度调节参数,  $n_c$  为其形状指数. 两者的线性叠加可得到:

$$Y(\theta) = A_{sp} \cos\theta + A_c \cos^{n_c} \theta. \quad (7)$$

上文曾提及, <sup>56</sup>Fe<sup>+</sup> 和 <sup>35</sup>Cl<sup>+</sup> 离子轰击 Ag 靶时其碰撞过程可能是线性的. 假若如此, 则溅射原子的发射仅仅受到靶点表面形貌特征的影响, 即可用(6)式来描述其角分布的强度和形状.

为此, 在 <sup>56</sup>Fe<sup>+</sup> + Ag 和 <sup>35</sup>Cl<sup>+</sup> + Ag 碰撞中, 将  $A_c$  和  $n_c$  分别选取表1的数值代入式(6), 结果确与实验角分布数据满意地符合(见图3(b), (c)).

对 FeCl<sup>+</sup> + Ag 碰撞而言, 溅射产额有明显的非线性增强. 如果考虑到靶点表面形貌特征的影响, 我们认为其溅射 Ag 原子角分布可用本文建议的模型式(7)来拟合. 选取参数  $A_{sp}$  和  $n_e$  代入(7)式进行计算, 如图 3(c) 所示, 也获得了满意的结果. 再对式(7)按文献[10]中式(3)进行积分, 所得 FeCl<sup>+</sup> 轰击 Ag 的溅射产额与实验值也可在误差范围内符合. 这种符合说明, 溅射过程包含两种效应的叠加, 一是热峰效应, 二是表面形貌结构特征效应. 靶点表面形貌化, 是离子轰击引起的损伤发展的结果, 从而也可以直接影响溅射原子的发射.

## 4 结 论

(1) 37keV 的 <sup>56</sup>Fe<sup>+</sup> 和 23keV 的 <sup>35</sup>Cl<sup>+</sup> (能量都对 FeCl<sup>+</sup> 进行了归一化) 分别轰击 Ag 靶的溅射原子产额均与线性级联碰撞的理论估计值相近, 因而认为这些轰击过程没有发生非线性增强.

(2) 用 60keV 的 FeCl<sup>+</sup> 轰击 Ag 靶, 观察到实验溅射产额  $Y_{FeCl}$  相对于组份原子 <sup>56</sup>Fe<sup>+</sup> 和 <sup>35</sup>Cl<sup>+</sup> 的溅射产额的叠加值有非线性增强, 增强因子  $\varepsilon$  约为 1.5.

(3) 所建议的混合模型, 即原子从热峰区的溅射和形貌化表面特征对发射原子影响的线性叠加(式(7)), 可以解释 FeCl<sup>+</sup> 离子引起的溅射 Ag 原子的实验角分布形状和产额测量值. 对实验值的拟合可以看出(图 3(a)),  $Y_{sp}(\theta)$  较  $Y_e(\theta)$  贡献略大.

## 参 考 文 献

- [1] H. H. Andersen, H. L. Bay, *J. Appl. Phys.*, **45**(1974)953.
- [2] H. H. Andersen, H. L. Bay, *J. Appl. Phys.*, **46**(1975)2416.
- [3] D. A. Thompson, S. S. Johar, *Appl. Phys. Lett.*, **34**(1979)342.
- [4] W. Reuter, *Anal. Chem.*, **59**(1987)2081.
- [5] M. G. Blain, S. Della-Negra, H. Jor *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **63**(1989)1625.
- [6] D. A. Thompson, *J. Appl. Phys.*, **52**(1981)982.
- [7] P. Sigmund, C. Claussen, *J. Appl. Phys.*, **52**(1981)990.
- [8] M. Benguerba, A. Brunelle, S. Della-Negra *et al.*, *Nucl. Instr. Meth.*, **B62**(1991)8.
- [9] M. H. Shapiro, Tombrello, *Nucl. Instr. Meth.*, **B48**(1990)557.
- [10] 王震遐, 潘冀生, 陶振兰等, 物理学报, **44**(1995)693.
- [11] P. Sigmund, *Phys. Rev.*, **184**(1969)393.
- [12] N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa *et al.*, IPPJ-AM-32 p. 1. Institute of plasma physics, Nagoya, University, Japan, 1983.
- [13] Pan Jisheng, Wang Zhenxia, Tao Zhenlan *et al.*, *Nucl. Instr. Meth.*, **B67**(1992)514.
- [14] Wang Zhenxia, Zhang Jiping, Pan Jisheng *et al.*, *Phys. Lett.*, **A164**(1992)227.
- [15] D. A. Tompson, R. S. Walker, J. A. Davies, *Radiat. Eff.*, **32**(1977)135.
- [16] D. J. Oostra, R. D. Van Ingen, A. Haring *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **61**(1988)1392.
- [17] R. Kelly, *Radiat. Eff.*, **80**(1984)273.
- [18] M. H. Shapiro, T. A. Tombrello, *Nucl. Instr. Meth.*, **B62**(1991)35.
- [19] 王震遐, 物理学报, **43**(1994)161.

## The Nonlinear Enhancement Effect of Sputtered Ag – atoms With $\text{FeCl}^+$ Bombardment

Wang Zhenxia    Wang Minmin    Zhu Fuying

*(Institute of Nuclear Research, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)*

Ji Guifang

*(The Department of Physics, Shanghai University, Shanghai 201800)*

Luo Wenyun    Li Xinnian    Wang Chuanshan

*(Shanghai Applied Radiation Institute, Shanghai University, Shanghai 201800)*

Received 19 March 1996

### Abstract

Measurements of the angular distributions and yields of atoms sputtered from Ag target by bombardment with  $\text{FeCl}^+$ ,  $^{56}\text{Fe}^+$  and  $^{35}\text{Cl}^+$  are reported. Large enhancement occurs in the measured Ag atom yield for  $\text{FeCl}^+$  projectile in comparison with the sum of the sputtering yields for  $^{56}\text{Fe}^+$  and  $^{35}\text{Cl}^+$  bombardment at same impact velocities. The enhancement can be explained by a model of the thermal spike–evaporation plus surface topography effect.

**Key words** ion sputtering, angular distribution of sputtering atoms, sputtering–yield, non–linear enhancement, thermal spike effect, surface topography effect.