

原子核物理评论 Nuclear Physics Review Vol. 15, No. 1 Mar., 1998

1756215

溅射的同位素迷惑

郑里平

(中国科学院上海原子核研究所 上海 201800)

摘 要 影响多元材料溅射的机制是复杂的.在多元材料溅射中,同位素溅射是最简单的.虽然仅有质量效应在同位素溅射中起优势作用,但是在离子轰击溅射中,至今仍然是个"同位素迷惑".争论的 焦点有:(1)在零剂量时,同位素富集度是与出射角无关,还是与出射角有关?(2)同位素角效应是一 次溅射效应,还是二次溅射效应?如何理解碰撞级联中的动量不对称性对同位素溅射的作用?文中综



1 引 言

溅射是一种在荷能粒子轰击下对材料表 面原子尺度的侵蚀,是薄膜技术、材料表面分 析及高剂量离子束材料改性等应用领域必须 关注的课题^[1,2].影响多元材料(有机材料、无 机材料及多元合金等)溅射的机制是复杂的, 有物理溅射、也有化学溅射、有单纯的原子出 射、也有团簇(Cluster)出射等.众所周知,同 位素混合物(自然界的铜就是⁶³Cu 与⁶⁶Cu 组 成的混合物)的溅射,是多元材料溅射中最简 单的,因为仅需考虑各同位素之间的质量差 异.然而,这样一个最基本的质量效应,至今 仍困惑着表面物理学界^[3~12],并称之为"同位 素迷惑"(Isotopic puzzle)^[3].同时,由此引发 出了两种观点的激烈争论^[5,6].

2 同位素富集度与基本理论公式

除了上面所述,同位素溅射其自身的应 用前景也很广泛^[7],在此仅举一例.在太阳系 中,存在大量由太阳喷射出的荷能粒子流,统 称为太阳风(Solar wind);太阳风与太阳系物 体(行星表面、大气层、宇宙飞船等)相互作 用,是美国宇航局的基本研究课题.月球样品 的同位素成分异常(Anomalies)的发现,使同 位素溅射研究项目一直得到美国宇航局资 助^[12].

为了便于讨论,仅考虑二元同位素混合物的溅射,其研究的物理量是同位素富集度。 (L/H),也称为同位素分馏因子,其定义为

 $\delta(\mathbf{L}/\mathbf{H}) = \left[(Y_{\mathbf{L}}/Y_{\mathbf{H}}) / (C_{\mathbf{L}}/C_{\mathbf{H}}) - 1 \right] \times 1000(\%) , \qquad (1)$

式中, Y_L 和 Y_H 分别是轻、重同位素的溅射产 额(单位是 atoms/ion), C_L 和 C_H 分别是轻、 重同位素的基体成分(单位是原子百分比 at.%), Y_L 、 Y_H 、 C_L 和 C_H 都可测量得到.

根据线性碰撞级联(Linear collision cascade)理论,Sigmund 建立了计算零剂量[又 称为低剂量(10¹⁵ions/cm²)极限,在低剂量极 限时,靶的成分几乎没有任何变化.这种溅射 态称为溅射初始态^[11]]时,同位素富集度 & (L/H)可表示为^[7]

 $\delta(\mathrm{L/H}) = \left[(M_{\mathrm{H}}/M_{\mathrm{L}})^{2n} - 1 \right] \times$

 $1\ 000(\%), \ 0 < m < 1$ (2)

式中,ML和 MH分别是轻、重同位素的原子 质量·m 是与原子相互作用势相对应的参数, 对不同的相互作用势,m 的取值不同^[3].这一 描述同位素富集度的公式是简单、明确、实用 的,它反映了影响同位素溅射的机制本质,即 与质量有关.

国家自然科学基金资助课题,课题编号 19675061, 1997 - 10 - 23 收稿.

3 零剂量时同位素富集度与出射角的 相关性

(2) 式表明, 零剂量时, 同位素富集度与 出射极角无关, 然而, Shapiro 和 Tombrello^[2,4]用 MD 模似(Molecular Dynamics Simulation)计算了零剂量时的 δ 值,发现 δ 值与出 射极角有关. 其理由是, MD 模拟首次揭示了 **建渲级联的各向异性**很明显, 而 Sigmund 的 **理论假定碰撞级联是各**向同性的^[7]. 另外, 模 拟 δ 值比理论 δ 值大得多.

ų

谁是谁非,应由事实证明.以往测量技术 所限,实验只能在高剂量(随入射剂量增大, 表面成分不断变化,但是达到某一剂量以上 时, 表面成分不再变化(粒子守恒要求), 大于 此剂量便称为高剂量,通常高剂量为1016 ions/cm². 这种溅射态称为溅射稳定态[13,17])下 进行.1988年以后,由于测量技术的改进和提 高,在 10¹⁵ ions/cm² 这样的低剂量时,实验 δ 值已有很高的精确度。1990年,一个当时称为 零剂量(<10¹⁵ ions/cm²)的实验结果问世(见 文献[11]图 4). Gnaser 等人[11]的测量结果表 明:(1)在 0°~60°间,δ(⁷⁰Ge/⁷⁵Ge)与出射角 无关;在>60°时,3 值逐渐减小。(2)在 0°时, 实验δ值为52‰(见文献[11]表1).实验结 果(1)的δ值与出射角(0°~60°)无关的结果, 似乎支持了 Sigmund 理论的观点 Shapiro 和 Tombrell 的 MD 模拟曾报道^[3],两个同位素 相对质量差为 10%,模拟 8 值为 56‰, 对⁷⁰Ge 和⁷⁷Ge,相对质量差为 8.6%,实验 δ 值为 52‰, 而理论 6 值为 18‰(m 值为 0.11^[3]), 三 者相比较,实验值与 MD 模拟值接近,而比理 论值大得多、因此,与实验结果(1)支持理论 观点相对立,实验结果(2)又似乎支持了 MD 模拟.在理论与模拟对立的情况下,Gnaser 等 人的实验引起人们更深的困惑。

4 同位素溅射角效应是一次溅射效应 还是二次溅射效应?

文献[7]给出了一次溅射效应和二次溅

射效应的定义,二次溅射效应是指轰击诱发 表面成分变化对溅射的影响^[17,18],一次溅射 效应又叫非化学计量溅射效应,为便于理解, 现做一些解释,假定人射剂量为零剂量(此 时,表面成分等于基体成分),对二元材料(它 的基体成分分别为 C_L 和 C_R)来说,轻、重两 种元素的溅射产额比 Y_L/Y_R 有如下关系,

k.

$$Y_{\rm L}/Y_{\rm H} = C_{\rm L}/C_{\rm H} , \qquad (3a)$$

 $Y_L/Y_R \neq C_L/C_R \,. \tag{3b}$

(3a)式化学计量溅射,(3b)式表示非化 学计量溅射.(3b)式指一次溅射效应,也称择 优溅射.

同位素溅射角效应是一次(溅射)效应, 还是二次(溅射)效应,这是争论的焦点.Sigmund^[7]认为,角效应是二次效应,即是由表面 成分的变化引起。当高剂量(10¹⁸ ions/cm²) 时,靶表面明显地存在一个由轰击诱发的成 分梯度,由此产生了角效应. Shapiro 和 Tombrello^[9]认为,角效应是一次效应. MD 模 拟计算表明,在零剂量时,轻原子在垂直方向 择优出射,原因是平均说来轻原子比重原子 带有更多朝靶表面方向的动量,即碰撞级联 的各向异性是明显的. 仔细地分析了 Ganerser 等人^[11]的实验之后,作者认为,当时实验剂 量(<1×10¹⁵ ions/cm²)虽然是低剂量,但决 不是零剂量,在这个剂量时,一次效应起作用 的同时,二次效应也在起作用. 文献[11]的实 验结果是一次效应和二次效应的联合效应。 根据这个观点,本小组进行了 MC (Monte Carlo)模拟计算^[18,17],并发现了¹⁰B-¹¹B 溅射 在零剂量时,轻原子(1ºB)在垂直方向择优出 射,在1.4×10¹⁵ ions/cm² 时, 8(¹⁰B/¹¹B)似乎 与出射角无关,本工作可能给实验学家以某 种启示[17],即为揭示同位素减射角效应的本 质,提高测量精度,使实验中的低剂量更接近 于零剂量是必要的。

5 一个零剂量到高剂量的角效应实验

1993年, Weathers 等人^[12]报道了⁹²Mo-

实验数据进行比较解释,

这个实验受到 Sigmund 的严厉批抨[6], 据是丰富的(表 1),从零剂量范围到高剂量范 甚至怀疑实验有问题,反驳的观点[6]也是鲜 明的,坚持了零剂量时,实验δ值(对于5keV Xe⁺入射, & (0°) = 52.7%) 与出射角有关, 而 且比理论。值(19%)大得多.但是也承认实 验结果可能受到靶表面形貌的影响。

作者认为,Weathers 等人的实验技术先

炮弹	同位素对	剂量或剂量范围 (10 ¹⁵ ions/cm ²)	ð(15° 或 17°) (‰)	δ(15°豉 17°)−δ(74°豉 75°) (‰)	<u> </u>
2 keV Xe	⁸³ Cu/ ⁸⁵ Cu	0.0		27.3±3.5	模拟[18]
		0.5		14.5±4.2	
		1.6		8.1±4.1(极小)	
		2.5		18.6±4.1	
		4.5		24.7±3.9	
		10.4		30.6±3.8	
5 keV Xe ⁺	⁰² Mo/ ¹⁰⁰ Mo	0~0, 30	52.7±6.3	30. 5±8. 4	实验[12]
		0~0.61	45.8±4.1		
		0∼1. 0±0. 3	35.6±4.3	24.8±6.8	
		0.61~1.82	41.0±4.2	12.1±10.6(极小)	
		1.82~4.29	36.1±3.8	19.8±5.7	
		4. 29~7. 93	18.6±4.5	25.8±5.8	
		7.93~20.05	0.0±4.7	25.1±5.6	
5 keV Ar ⁺	⁸² Mo/ ¹⁰⁰ Mo	0~1.22	38.1±6.4	17.6±10.3	实验[12]
		2. 43~4. 86	24.6±3.4	1.5±5.6(极小)	
		4.86~8. 50	12.0±3.3		
		8.50~20.63	3.8±2.7	14.2±4.1	
10 keV Xe+	[№] Mo/ ¹⁰⁰ Mo	0~0.61	29. 1±5. 1	12. 3±10. 0	实验[12]
•		0.61~1.82	32.3±3.4	١	
		1. 82~3. 66	28.5±3.5		
		3.66~9.74	18.1±2.5	24.6±4. 1	
	¹² Mo/ ¹⁰⁰ Mo	0~1. 21	30.3±8.2	-8.3 ± 11.2	实验[12]
		1. 21~3. 65	31.0±3.5		
		3.65~7.31	14.7±3.1		
		7. 31~19. 45	3.9±3.0	9.0±4.2	
5 keV Ar	⁹² Mo/ ¹⁰⁹ Mo	0~1.22	32.6±3.9	14.3±4.2	模拟[22]
		2. 43~4. 86	21.4 \pm 3.6		
	1	4.86~8.60	11.5±3.4	12.7±4.0	
		8. 50~20. 63	5.3±3.2	 20.8±3.6	
5 keV Xe	⁰² Mo/ ¹⁰⁰ Mo	0. 0	38. 3	31. 2	模拟[21]

表 1 对于不同实验和模拟条件,同位素富集度δ值与剂量(或剂量范围)的关系

进,实验数据是精确的^[21].影响同位素溅射角 效应的仍然是基本溅射机制-----次(溅射) 效应和二次(溅射)效应.这一看法暂时还无 法解释实验现象,因此用表面形貌来解释是 不适当的.仔细分析了 Weather 等人的实 验^[12]之后,作者认为^[16],他们的实验结果完 全证实了作者 1991 年的预言^[17].

6 一次(溅射)效应和二次(溅射)效应 如何联合影响同位素溅射角效应

1991 年,MC 模拟表明^[17,18],对于¹⁰B-¹¹B 溅射,富集度差值 δ(15°)-δ(75°)与离子入 射剂量有如下关系:在零剂量和高剂量时,其 差值 δ(15°)-δ(75°)为正(表明轻原子在垂 直方向择优出射),在零剂量和高剂量之间有 一个低剂量,在此低剂量时,δ(15°)-δ(75°) 有一个极小值(图 1).

1993年,Weathers 等人的⁸²Mo-¹⁰⁰Mo 溅 射实验^[12],也同样展现出这种现象,特别是 5 keV Xe⁺和 5 keV Ar⁺入射时(表 1).对 10 keV Xe⁺入射,实验给出零剂量和高剂量时, $\delta(17^{\circ}) - \delta(74^{\circ})$ 为正,这与预言的一致(零剂 量和高剂量之间没有实验数据).作者曾讨论 过^[18],实验中,只要零剂量选择适当,就能看 到预言的现象,如果选择不适当,只能看到随 着剂量增大, $\delta(17^{\circ}) - \delta(74^{\circ})$ 单向增大,而不 能看到极小现象的出现.对于 10 keV Ar⁺入 射,实验结果与讨论的一致(表 1).



图 1 在 1 keV Kr-10B-11B 下,对于不同的剂量,δ值与出射极角θ的关系[17]

总之,对于同位素(**Cu-**Cu)溅射,作者 认为^[18],在零剂量时,δ(15°)-δ(75°)为正,因 为平均而言轻原子比重原子带有更多朝靶表 面方向的动量^[8],此时角效应完全是一次(溅 射)效应,也就是说完全由动量不对称性(或 碰撞级联各向异性)决定、随着入射离子剂量 增大,角效应是一次(溅射)和二次(溅射)的 联合效应.在低剂量时,δ(15°)-δ(75°)逐渐 减小,因为轻原子的表面成分梯度是正的,即 二次效应减弱了一次效应对角效应的影响、

在某一低剂量(1.6×10¹⁵ ions/cm²)、δ(15°) - s(75°)极小,因为此时轻原子表面成分梯度 极大,即二次效应最强有力地减弱一次效应 对角效应的影响,如果此时 d(15°)-d(75°) 的极小充分地小,那么δ值似乎可被认为与 出射角无关.在高剂量时,s(15°)-s(75°)也 是正的,因为轻原子表面成分梯度是负的,也 就是说二次效应增强了一次效应对角效应的 影响(表1和表2).

表 2 对于 2 keV Xe-"Cu-"Cu、"Cu 的表 面成分梯度(Ci-Ci)与剂量的关系, 这里 G,和 G,分别表示第一和第二 表面原于层的成分[17,13]

$(C_1 - C_2)(at. \%)$		
0. 0		
+2.3±0.5		
+3.8±0.5(最大)		
+1.9±0.5		
+0.4±0.4		
-1.2 ± 0.4		

为了与 Weathers 等人的实验结果进行 定量比较,本小组模拟计算了δ(⁶²Mo/¹⁰⁰Mo) 与入射剂量的关系,结果表明,本小组的 MC 模拟δ值^[22]与Weathers 等人的实验δ值^[12], 在统计误差范围内基本符合(表 1).

动量不对称性 7

Shapiro 和 Tombrello 认为,在同位素溅 射中,动量不对称性起了主要作用.他们的 MD 模拟表明(所考察的靶是单晶的,4个原 子层厚):(1)重原子比轻原子的平均动量大; (2)平均来说,轻原子比重原子带有较大的朝 靶表面方向的动量^[8,9].根据结果(2),很容易 理解为什么在零剂量时,轻原子在垂直方向 择优出射的问题.

1993 年,Sigmund 等人^[3,4]在理论上也考 虑了动量不对称性,并得到(所考察的靶是无 定形的和无限的)在全空间重原子与轻原子 总动量的比值为(M_H/M_L)^{3/2}. 这个理论关系 与 MD 模拟的结论(1)定性上一致,由于所考 察的条件不同(主要指靶),因此理论与 MD 模拟不能进行严格地定量比较. MD 模拟表 明(见文献[8]中表 5),相对质量差为 22%, 其重原子与轻原子平均动量比值为 2.4.这一 MD 模拟值比理论值明显有很大的偏离,因 而为受到 Sigmund 的激烈评论^[3,4].

本小组认为,MD 模拟中选择薄靶是合 理的,因为 δ 值主要取决于靶表面的动量,而 不是全空间的总动量.理由是,溅射原子绝大 部分来自于靶表面第1个和第2个原子层. 为了验证 MC 模拟结论的正确性,也考虑大 多数实验中的靶条件,所考察的靶是无定形

表 3 在 5 keV Xe 和 Ar 轰击下,通过标志平面 1 和 2 的动量通量比值, R("Mo/""Mo)(朝靶表面方向)和 R("Mo/""Mo)(朝基体方向)

炮弹			标志平面 2 高靶表面 1 nm		演 文
-	R,	Rъ	R.	R,	-
5 keV Xe	1. 27	0.83	1. 15	0. 89	[21]
5 keV Ar	1.22	0.86	1. 12	0. 91	[22]

的和半无限的固体靶^[21].在离靶表面 0.25 分别设置了两个假想的标志平面(Marker nm 处(1个原子层)和 1 nm 处(4个原子层),

plane)(见文献[21]中图 1). MC 模拟计算了

分别通过这两个标志平面的轻原子与重原子 动量通量的比值 R_{\bullet} (朝靶表面方向)和 R_{\bullet} (朝 基体方向).对于不同的表面深度, R,>1(表 3),本小组的这个结果支持了 Shapiro 和 Tombrello 的结论(2);也就是说,因为轻原子 比重原子带有较大的朝靶表面方向的动量 (或动量通量),所以零剂量时,8(17°)和其差 值 δ(17)-δ(74) 不仅为正,而且较大[2].表 3 还表明,随着靶表面深度减小,R, 增加而 R。 减小,也就是说,随着靶表面深度减小,朝靶 表面方向,轻原子的动量通量比重原子的动 量通量越来越大,而朝基体方向,轻原子的动 量通量比重原子的动量通量越来越小.这两 种动量通量随靶表面深度的明显变化,促使 轻原子在表面富集,从而在低剂量时,得到一 个明显的正轻原子成分梯度.

8 展 望

近年来经各方的努力,对溅射的质量效 应(或同位素效应)的认识有所深入,有些方 面已达到共识.例如,对于典型的⁵²Mo-¹⁰⁹Mo 的零剂量溅射,各方得到δ值与出射角的关 系在定量上基本一致(见文献[15]中图 15). 然而,Shapiro和Tombrello关于"零剂量时δ 值主要取决于动量不对称性"的观点,仍然受 到Sigmund等人的挑战,他们发现(用 MD 模 拟)^[13~15],零剂量时的δ值与直接和入射离子 碰撞的原子(Primary Knockon Atoms)的贡 献密切相关,坚持"动量不对称性"观点的人, 必须拿出更有力的证据,当然为了使认识深 化,提供新的精确的实验数据是必不可少的.

同位素之间的相对质量差是小的,这就 使对同位素溅射实验有很高的技术要求.能 做此类实验的都是些技术先进的国家,例如 美国和德国等.因此,开展同位素测射实验, 在某种意义上,能促进我国一些相关技术,如 超高真空技术、离子源技术、表面分析技术及 同位素分离技术……等的发展.

质量与电荷是自然界中最基本的物理

量.不仅在表面物理中,而且在核物理、基本 粒子物理及宇宙物理等中,都正在研究由于 质量变化所引起的种种影响.在表面物理中, 质量效应是溅射领域一个经久不衰、不断出 新意的研究课题.

参考文献

- Sigmmund P. Mechanisms and Theory of Physical Sputtering by Particle Impact. Nucl Instr and Meth. 1987. B27:1~17
- 2 Kelly R. The Role of Segregation (1). In Materials Modification by High-fluence Ion Beams (Edited by Kelly R et al. Kluwer, Dordrecht, The Netherlands), 1989,303~335
- 3 Sigmung P. Sckerl M W. Momentum Asymmetry and the Isotope Puzzle in Sputtering by Ion Bombardment. Nucl Instr and Meth, 1993, B82, 242~254
- 4 Sigmund P, Lam N Q. The Isotopic Sputtering by Ion Bombardment. In K. Dan Vidensk Selsk Mat Fys Medd, 1993, 43:255~285
- 5 Sigmund P. Letter to the Editor-note on Isotope Sputtering. Nucl Instr and Meth, 1993, B82, 192~193
- 6 Weathers D L. Tombrello T A, Shapiro M H. Letter to the Editor-reply to "Note on Isotope Sputtering". Nucl Instr and Meth, 1993, B82; 194~195
- 7 Sigmund P. Preferetial Sputtering from Isotopic Mixtures and Alloys of Neighbor Elements. Nucl Instr and Meth, 1987, B18: 375~387
- 8 Shapiro M H, Haff P K, Tombrello T A. Simulation of Isotopic Mass Effects in Sputtering. Nucl Instr and Meth. 1985, B12; 137~158
- 9 Shapiro M H, Tombrello T A, Harrison D E Jr. Simulation of Isotopic Mass Effects in Sputtering (II). Nucl Instr and Meth., 1988, B30, 152~158
- 10 Gnaser H, Oechsner H, Huthcheon I D. Significance of Isotope for Secondary-ion Emission Models. Phys Rev, 1988, B38:11112~11117
- 11 Gnaser H. Occhaner H. Isotopic Mass Effects in Sputtering: Dependence on Fluence and Emission Angle. Nucl Instr and Meth., 1990, B48; 544~548
- 12 Weathers D L. Tombreilo T A, Gnaser H. Isotopic Fractionation in the Sputtering of ⁹²Mo-¹⁰⁰Mo Targets. Nucl Instr and Meth., 1993, B73:135~150
- 13 Eckstein W. Comment on "Isotopic Fractionation in the Sputtering of ¹²Mo-¹⁰⁰Mo Targets by Weathers D L et

al". Nucl Instr and Meth., 1993, B83, 329~333

- 14 Shulga V 1, Sigmund P. Simulation of Energy-dependent Isotope Sputtering. Nucl Instr and Meth., 1995. B103,383~386
- 15 Shulga V I, Sigmund P. Analysis of the Primary Process Sputtering. Nucl Instr and Meth., 1996, B119:359 ~374
- 16 Zheng L P. Li R S. Li M Y. Boron Isotope Fractionation during Prolonged Ion Bombardment. Chinese Phys Lett, 1991,8;325~327
- 17 Zheng L P, Li R S, Li M Y. Correlation between Isotope Fractionation and Surface Composition Prefile during Prolonged Bombardment. Nucl Instr and Meth. 1991, B62,61~64
- 18 Zheng L P, Li R S, Li D X. Simulation of Isotope Ef-

fects in the Sputtering of ${}^{43}Cu \sim {}^{55}Cu$. Vacuum, 1995, 46, 277 \sim 280

- 19 Zheng L P, Cui F Z. Isotope Fractionation in the Sputtering of ⁶⁵Cu~⁶⁵Cu. Chinese Phys Lett, 1995, 12, 431 ~434
- 20 Zheng L P₇ Li R S, Li R Y. Simulation of Isotopic Angular Effects under Ion Bombardment of a ⁹²Mo~¹⁰⁰Mo Target. J Mater Sci Technol, 1997,13,65~68
- 21 Zheng L P.Li R S, Li M Y. Simulation of Momentum Flux Rations in the Cascade in the Sputtering of ⁹²Mo~ ¹⁰⁰Mo. Nucl Instr and Meth, 1995,B100,490~492
- 22 Zheng L P, Li M Y, Simulation of the Isotopic Anglar Pattern during the ⁹²Mo~¹⁰⁰Mo Sputtering. Nucl Instr and Meth, 1996. B114:28~33

Isotope Puzzle in Sputtering

ZHENG Liping

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

Abstract Mechanisms affecting multicomponent material sputtering are complex. Isotope sputtering is the simplest in the multicomponent materials sputtering. Although only mass effect plays a dominant role in the isotope sputtering, there is still an isotope puzzle in suputtering by ion bombardment. The major arguments are as follows: (1) At the zero fluence, is the isotope enrichment ejection-angle-independent or ejection-angle-dependent? (2) Is the isotope angular effect the primary or the secondary sputter effect? (3)How to understand the action of momentum assumetry in collision cascade on the isotope sputtering?

Key Words isotopic enrichment primary sputter effect secondary sputter effect