

Ar 离子辐照非晶态合金表面发泡 和针孔形成研究*

刘昌龙 侯明东

(中国科学院近代物理研究所 兰州 730000)

全明秀 孙文声

(中国科学院金属研究所 沈阳 110015)

1995-07-31 收稿

摘 要

150keV 和 195keV Ar 离子室温下辐照非晶态合金 $(\text{Co}_{94}\text{Fe}_4\text{Cr}_2)_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$, 表面发泡和溅射腐蚀是两种主要的表面损伤过程. 针孔出现较表面发泡要晚, 它的密度随剂量增加迅速地增加, 并且在一定的辐照剂量时趋向饱和, 这时, 一种多孔粗糙的表面损伤结构形成. 针孔的形成影响了表面发泡, 导致了发泡密度随剂量增加急剧地减小. 用溅射和气泡破裂解释了针孔形成和在高剂量时趋向饱和的原因.

关键词 Ar 离子辐照, 非晶态合金, 发泡, 针孔, 溅射.

1 引 言

低能气体离子辐照固体表面能引起发泡、剥落、层离等损伤, 这些损伤的出现与所采用的离子种类密切相关. 对于较轻的气体离子, 如 H、He 等, 由于它们引起的固体表面溅射腐蚀较轻, 随剂量增加一般都能观测到上述各种损伤现象^[1, 2]. 然而, 对于较重离子的辐照, 如 Ar 离子等, 由于它们引起的表层溅射产额比同等能量的 He 离子要高几十倍, 因此在低的辐照剂量时, 表面损伤就会受到溅射的严重影响. 通过 300keV Ar 离子室温下辐照非晶态合金 $\text{Fe}_{39}\text{Ni}_{39}\text{V}_2\text{Si}_{12}\text{B}_8$ 等引起的表面损伤的研究^[3], 已发现大的表层溅射腐蚀极大地影响了发泡的形成, 随剂量增加仅观测到了两代表面发泡的形成. 在上述研究工作中, 由于研究的剂量范围较窄, 无法给出针孔密度随剂量变化的定量关系. 本工作采用 150keV 和 195keV Ar 离子辐照了 $(\text{Co}_{94}\text{Fe}_4\text{Cr}_2)_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ 非晶态合金, 使用扫描电子显微镜(SEM)观测了表面损伤形貌随剂量的演变, 对表面发泡和针孔形成的

* 国家自然科学基金和甘肃省自然科学基金资助.

临界剂量随离子能量的变化及针孔密度随剂量的变化进行了定量的研究。

2 实验过程

从非晶态合金薄带上截取面积约为 $2 \times 2 \text{mm}^2$ 的小块样品, 用不同粒度的金相砂纸对其表面逐级抛光, 抛光后的样品在 NV-6200 型注入机上用 Ar 离子辐照, Ar 离子的能量分别为 150keV 和 195keV, 其束流强度都控制在 $6.5 \mu\text{A} / \text{cm}^2$, 其辐照剂量范围分别为 $(1.0 - 20.0) \times 10^{17}$ 离子 / cm^2 和 $(1.0 - 15.0) \times 10^{17}$ 离子 / cm^2 . Ar 离子束垂直照射样品表面. 辐照过程中, 靶托采用氟里昂冷却.

辐照后的样品的表面损伤形貌用 S-360 型扫描电子显微镜观测.

3 结果和讨论

150keV 和 195keV Ar 离子辐照 $(\text{Co}_{94}\text{Fe}_4\text{Cr}_2)_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ 非晶态合金, 随剂量增加, SEM 依次观测到了发泡和针孔的形成. 发泡形成的临界剂量、 C_{bl} 和针孔形成临界剂量 C_{ph} 都随离子能量增加而增加, 实验测量到的 C_{bl} 和 C_{ph} 结果见表 1. 表中同时给出了用 TRIM 程序计算得到的离子在靶中的平均射程 R_p 、射程歧离 ΔR_p 以及采用 Sigmund 溅射理论^[4] 计算的表层溅射产额 Y 的值.

表 1 Ar 离子辐照非晶态合金 $(\text{Co}_{94}\text{Fe}_4\text{Cr}_2)_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ 观测到的发泡临界剂量 C_{bl} 、
针孔形成临界剂量 C_{ph} 和计算得到的平均射程 R_p 、射程歧离 ΔR_p 以及溅射产额 Y 的值

E (keV)	C_{bl} ($\times 10^{17}$ 离子 / cm^2)	C_{ph} ($\times 10^{17}$ 离子 / cm^2)	R_p (μm)	ΔR_p (μm)	Y (atoms / ion)
150	1.0—2.0	~ 2.0	0.0698	0.0287	3.52
195	~ 2.0	~ 3.0	0.0937	0.0366	3.15

195keV Ar 离子辐照 $(\text{Co}_{94}\text{Fe}_4\text{Cr}_2)_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ 非晶态合金达到不同剂量时观测到的典型表面损伤形貌的电镜照片分别表示在图 1(a)—(d) 中. 当剂量为 2.0×10^{17} 离子 / cm^2 时 (图 1(a)), 表面损伤现象主要是发泡形成和破裂, 发泡直径在 $0.2 - 1.4 \mu\text{m}$ 之间, 没有观测到针孔形成. 当剂量增加到 5.0×10^{17} 离子 / cm^2 时, 表面除少量发泡以外, 数目较多的针孔出现, 如图 1(b) 所示. 大部分针孔的形状呈现为漏斗形, 它们的口径在 $0.1 - 0.2 \mu\text{m}$. 继续增加剂量到 1.0×10^{18} 离子 / cm^2 时 (如图 1(c)), 发泡几乎消失, 表面多孔粗糙的结构形成. 当辐照到更高的剂量 1.5×10^{18} 离子 / cm^2 时, 其表面损伤形貌变化较小, 如图 1(d) 所示.

150keV 和 195keV Ar 离子辐照该种非晶态合金在各辐照剂量下测量到的针孔密度 ρ_{ph} 表示在图 2 中. 两种能量的 Ar 离子辐照下, 观测到了相似的表面损伤过程, 即表面经历了发泡、针孔形成、多孔粗糙结构建立. 并且, 针孔一旦开始形成, 随剂量增加, 其密度迅速增加, 到一定的剂量时, 都观测到了饱和现象. 如对于 195keV Ar 离子

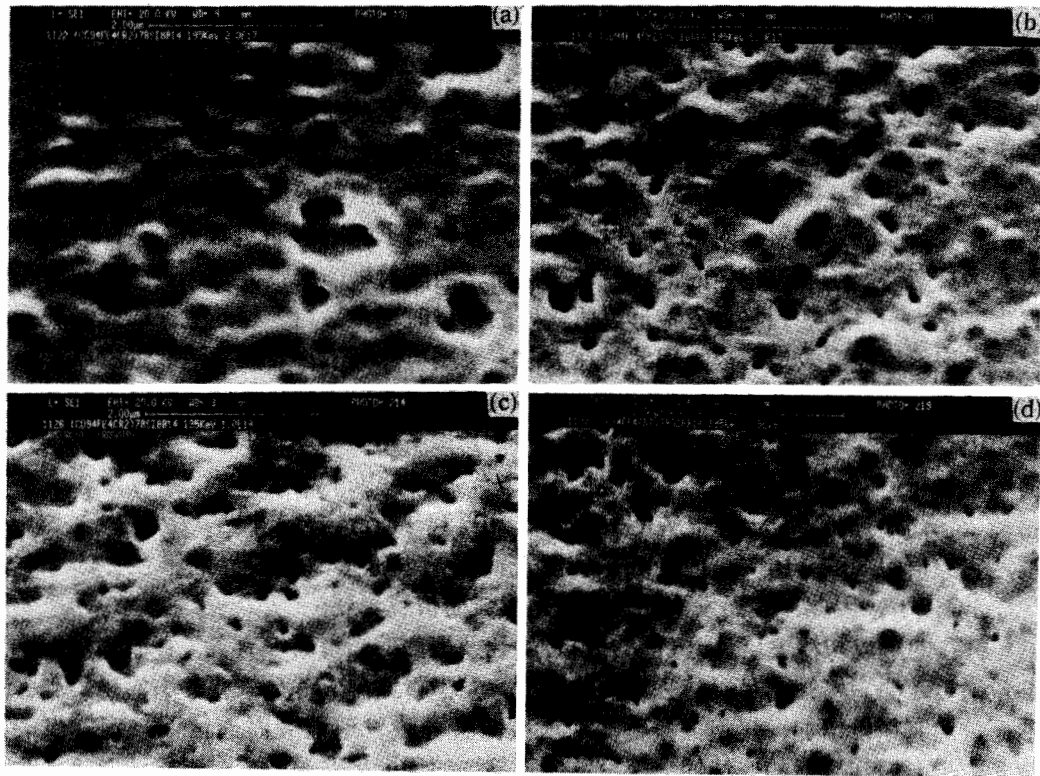


图 1 195keV Ar 离子辐照非晶态合金 $(\text{Co}_{94}\text{Fe}_4\text{Cr}_2)_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ 达到不同剂量时观测到的表面形貌电镜照片

(a) 2.0×10^{17} 离子 / cm^2 ; (b) 5.0×10^{17} 离子 / cm^2 ;
(c) 1.0×10^{18} 离子 / cm^2 ; (d) 1.5×10^{18} 离子 / cm^2 .

辐照, 针孔密度趋向饱和的剂量约为 7.0×10^{17} 离子 / cm^2 , 而对于 150keV Ar 离子辐照, 这个剂量略低, 约为 5.0×10^{17} 离子 / cm^2 . 两者的差异是由于不同能量的离子在靶中的射程和导致的表层溅射产额不同的缘故.

气体离子辐照金属或合金引起的表面损伤过程与溅射密切相关, 对于 He 等较轻的离子, 由于它们引起的表层溅射产额较小, 在发泡形成的临界剂量附近, 溅射腐蚀对表面形貌的影响与发泡、剥落、层离等损伤相比可以忽略, 所以, He 辐照引起的表面发泡能够不断重复地进行, 以致于可以观测到很多代发泡形成^[1, 2]. He 离子引起的溅射对表面形貌构成的影响只有在相当高的剂量时才体现出来, 溅射会导致表面发泡消失、针孔形成、多孔粗糙的表面损伤结构建立, 如对于几十 keV 的 He 离子辐照, 这个剂量约在 10^{19} 离子 / cm^2 以上^[3]. 然而, 对于 Ar 离子辐照, 由于它引起的表层溅射产额比同等能量的 He 离子要高几十倍, 并且它在靶中的射程要比 He 离子小一个量级, 因此, 在相同的剂量下, Ar 离子造成的表层溅射腐蚀要严重得多, 即使在发泡形成的临界剂量附近, 溅射就已成为影响表面发泡的重要因素.

现今,对表面发泡形成过程普遍接受的观点是:当气体离子辐照固体材料时,入射离子与靶原子碰撞会产生位移损伤,在固体中产生了缺陷,如空位、间隙子等(在非晶态合金中表现为自由体积)。气体离子被空位类的缺陷发生俘获,形成了气泡的胚胎,随剂量的增加,气泡胚胎逐渐生长成具有一定尺寸的气泡,并且随气泡的生长,气泡中的压强会不断地增加。一旦气泡内的气压超过靶材料的屈服强度,气泡的顶层会朝离子束入射方向凸起,从而形成了宏观可见的发泡。在不考虑溅射的影响时,由于大部分离子被阻止在离子的平均射程附近,所以,气泡大多在离子的射程附近成核、生长,因而发泡大多具有与离子射程相当的泡皮厚度。然而,当溅射腐蚀比较大时,表面损伤情况会发生变化,一旦在达到临界发泡形成所需要的剂量时,在平均射程处生长的气泡被溅射掉,发泡就不能有效地形成。因此,在大的表层溅射产额下,表面发泡能否形成必须取决于这样一个条件,即达到发泡形成的临界剂量时,表层被溅射掉的厚度必须小于离子在靶中平均射程^[6]。利用表1给出的溅射产额 Y 和平均射程 R_p 的值,我们可以做一些简单的计算,对于195keV Ar离子辐照非晶态合金 $(\text{Co}_{94}\text{Fe}_4\text{Cr}_2)_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$,溅射掉一个平均射程 R_p 所需的剂量约为 $\Phi t = N_0 R_p / Y = 2.8 \times 10^{17}$ 离子/cm²,这里 N_0 为靶的平均原子密度,它的值为 8.84×10^{22} 原子/cm³。实际观测到的发泡形成的临界剂量在 2.0×10^{17} 离子/cm²以下,因此,表面发泡能够有效地形成而被观测到。

针孔的形成与浅表层 Ar 气泡的成核、生长及表面的溅射腐蚀有关。在发泡形成临界剂量附近,溅射腐蚀不足以移去泡皮的厚度,发泡可以形成并是主要的表面损伤现象,然而,随着剂量增加,发泡被溅射,泡皮减薄会导致发泡破裂而遗留下一定深度的浅坑。由于辐照和溅射的连续性,无论坑内还是坑的周围都在遭受着溅射腐蚀,坑底为气

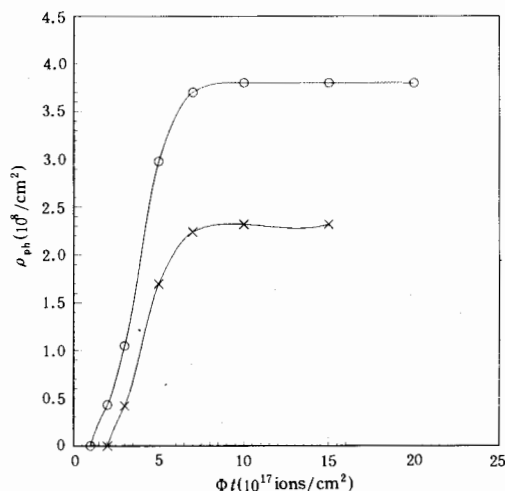


图2 150keV 和 195keV Ar 离子辐照非晶态合金 $(\text{Co}_{94}\text{Fe}_4\text{Cr}_2)_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ 时观测到的针孔密度 ρ_{ph} 随剂量 Φt 的变化曲线

○ 150keV Ar⁺; × 195keV Ar⁺

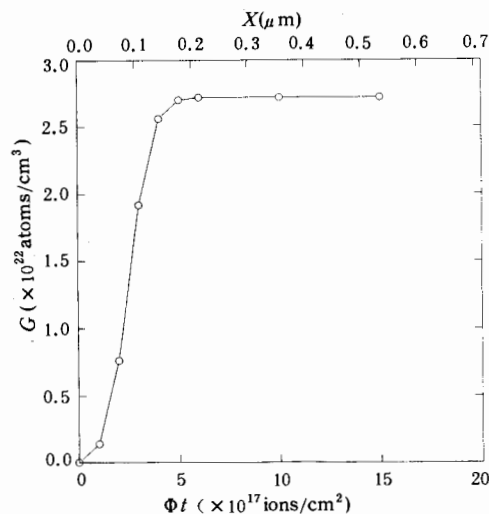


图3 195keV Ar 离子辐照非晶态合金 $(\text{Co}_{94}\text{Fe}_4\text{Cr}_2)_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ 不断溅射后新形成的表面处 Ar 离子浓度随剂量变化关系

$X = Y\Phi t / N_0$

泡生长的密集区,在溅射腐蚀下,坑底的气泡的泡皮减薄也会发生破裂,形成了具有漏斗形状的孔洞结构,即针孔.针孔在发泡破裂后留下的浅坑处优先形成^[7].由于浅表层生长的气泡是层与层间连续的,已破裂的气泡的底部仍然生长着气泡,溅射导致更底层的气泡继续破裂而有可能造成上下两层或多层气泡连通在一起,从而形成了具有一定深度的针孔.因此,由于针孔形成过程的特殊性,实际观测到的针孔的特征并不是固定的,正如图 1(c) 或(d)所示的那样,不但有孔径较大的,看起来较浅的针孔,也有孔径较小,看起来象一个极深的通道的针孔.另外,针孔的尺寸有一定的分布,这与浅表层气泡尺寸不一致有关.

在大的表层溅射腐蚀下,辐照层中的 Ar 离子浓度分布, $G(X)$ 不再表现为单一的高斯型分布,它随离子辐照剂量的增加不断地发生变化,这个分布可以用以下的误差函数来表示^[6]:

$$G(X) = \frac{N_0}{Y} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{X - R_p}{\sqrt{2} \Delta R_p} \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{X - R_p - \Phi t Y / N_0}{\sqrt{2} \Delta R_p} \right) \right], \quad (1)$$

这里 $X = Y\Phi t / N_0$ 为至原始表面的距离,对于一个给定的剂量 Φt ,这个 X 的值直接反映了靶表面被溅射掉的厚度.利用关系式(1)并使用表 1 给出的射程 R_p 、射程歧离 ΔR_p 和溅射产额 Y 的值,可以计算得到不断溅射后新形成的表面处的 Ar 离子浓度值,其计算结果表示在图 3 中.从图 3 可以明显地看到:在低的辐照剂量时,新形成的表面处的 Ar 离子浓度较低,而随辐照剂量不断增加,表面被溅射腐蚀而不断后移,在表面处积累的 Ar 离子浓度越高,大约在 6.0×10^{17} 离子/cm² 的剂量时,表面处浓度趋向饱和.

根据以上的事实可以定性地解释针孔密度随剂量增加而增加以及在一定的辐照剂量时达到饱和.由于气泡是气体离子被空位类的缺陷俘获成核生长而成,气泡成核、生长的几率应该在缺陷浓度最大、离子浓度最高的地方最大.低的辐照剂量时,缺陷和被阻止的离子大都集中在射程附近,因而在射程附近形成的气泡最多,当溅射掉的表层厚度小于射程时,针孔就不会形成,因此,低剂量时观测不到针孔形成.随辐照剂量增加,新形成的表层处的 Ar 离子浓度不断增加,表面附近气泡成核、生长的几率也不断增加,由于这部分气泡离表面较近,很容易受溅射腐蚀而发生破裂,形成针孔.因此,形成的针孔的密度随剂量增加必然增加.到一定的辐照剂量时,由于表层处的 Ar 离子浓度趋向饱和,相应地 Ar 气泡成核、生长的密度达到最大,因此,气泡破裂而形成的针孔密度也必然趋向饱和.实验观测到的针孔密度趋向饱和所需的剂量约为 7.0×10^{17} 离子/cm²,它与新形成的表层处离子浓度达到饱和所需的剂(为 6.0×10^{17} 离子/cm² 左右)接近.

4 结 论

150keV 和 195keV Ar 离子辐照非晶态合金 $(\text{Co}_{94}\text{Fe}_4\text{Cr}_2)_{70}\text{Si}_8\text{B}_{14}$, 表面发泡和溅射腐蚀是两种主要的表面损伤过程,针孔形成在发泡受溅射之后,并且针孔一旦形成,其密度随剂量增加迅速增加,在一定的剂量时趋向饱和.理论分析表明,针孔与浅表层中生

长的气泡受溅射破裂有关, 高剂量时辐照层中的平衡 Ar 离子浓度分布可能是导致针孔密度趋向饱和的关键因素.

参 考 文 献

- [1] A. K. Tyagi, R. V. Nandedkar, *J. Nucl. Mater.*, **132**(1987) 62.
- [2] C. Carter, W. A. Grant, *Rad. Eff. Lett.*, **58**(1981) 76.
- [3] 刘昌龙、侯明东、全明秀等, 材料科学与工程, **13**(1995) 24.
- [4] P. Sigmund, *Phys. Rev.*, **184**(1969)383.
- [5] R. Behrisch, J. Bohdansky, *J. Nucl. Mater.*, **60** (1976) 321.
- [6] K. Kamada, H. Naramoto, Y. Kazumata, *J. Nucl. Mater.*, **71** (1978) 249.
- [7] K. L. Wilson, L. G. Haggmark, R. A. Langley, In: Proc. Intern. Symp. on Plasma Wall interaction, Julich Oct. 1976, 412.

Study of Surface Blistering and Pinhole Formation on Argon Ion Bombarded Amorphous Alloys

Liu Changlong Hou Mingdong

(*Institute of Modern Physics, The Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 73000*)

Quan Mingxiu Sun Wensheng

(*Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015*)

Received 31 July 1995

Abstract

Amorphous alloy $(\text{Co}_{94}\text{Fe}_4\text{Cr}_2)_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ was bombarded with argon ions at energies of 150keV and 195keV respectively. Above a critical fluence blistering and sputtering erosion were the two main surface damage phenomena. The critical fluence for onset of pinhole formation was determined and found to increase with ion energy. The density of pinhole increases with ion fluence dramatically and at a certain fluence, it reaches saturation. However, with the formation of pinhole, the density of blister decreases rapidly and a kind of porous structure is developed at a certain fluence. These results were interpreted with sputtering and rupture of bubbles.

Key words argon ion irradiation, amorphous alloy, blistering, pinhole, sputtering.