

150 keV Ar 离子辐照非晶态合金 表面发泡和溅射形貌研究*

侯明东 刘昌龙 全明秀** 孙文声**

(中国科学院近代物理研究所 兰州 730000)

1994 年 1 月 19 日收到

摘 要

150keV Ar 离子辐照非晶态合金 $\text{Fe}_{39}\text{Ni}_{39}\text{Mo}_2\text{Si}_{12}\text{B}_8$ 、 $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{Si}_{12}\text{B}_8$ 、 $\text{Fe}_{39}\text{Ni}_{39}\text{V}_2\text{Si}_{12}\text{B}_8$ 、 $\text{Fe}_{77}\text{Cr}_2\text{Si}_5\text{B}_{16}$ 和 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$, 用扫描电子显微镜 (SEM) 观测研究了表面损伤形貌随剂量变化的过程。低剂量时表面发泡形成。发泡随剂量增加受到溅射腐蚀, 表面形成坑洞或针孔, 针孔密度随剂量增加而增加。高剂量时, 表面损伤以溅射为主, 溅射对表面的腐蚀导致多孔粗糙的表面损伤结构建立, 并且这些结构与靶材料有着密切的关系。

关键词 Ar 离子辐照, 非晶态合金, 发泡, 溅射, 坑洞, 针孔, 多孔结构。

1 引 言

低能气体离子轰击固体表面会引起一系列的表面现象, 如表面发泡、层离、溅射等等。对于轻气体离子(如 He 离子)辐照, 表面损伤特征主要是发泡、发泡剥落和层离, 溅射对表面形貌的影响只有在很高的辐照剂量时($\geq 10^{19}$ 离子/ cm^2)才显示出来^[1,2]。然而, 对于重气体离子(如 Ar、Kr 等), 由于表面溅射产额比较高, 在引起固体表面发泡的剂量范围, 溅射就能造成较严重的表面腐蚀。溅射对表面的腐蚀抑制了表面发泡的重复形成, 并且在较高的剂量时造成表面特定的腐蚀结构, 这些结构受离子的能量、剂量率、靶材料等多方面因素的影响^[3]。本文利用 SEM 观测研究了室温下 150keV Ar 离子辐照两组共五种不同的非晶态合金表面形貌随剂量的演变过程。第一组非晶态合金样品为 $\text{Fe}_{39}\text{Ni}_{39}\text{Mo}_2\text{Si}_{12}\text{B}_8$ 、 $\text{Fe}_{39}\text{Ni}_{39}\text{V}_2\text{Si}_{12}\text{B}_8$ 和 $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{Si}_{12}\text{B}_8$, 它们含有相同的主要组成元素 Fe、Ni、Si 和 B。第二组非晶态样品分别为 $\text{Fe}_{77}\text{Cr}_2\text{Si}_5\text{B}_{16}$ 和 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$, Fe、Si 和 B 是它们的主要组成元素。

* 国家自然科学基金和甘肃省自然科学基金资助项目。

** 中国科学院金属研究所快速凝固非平衡合金国家实验室, 沈阳 110015。

2 实验过程

原始材料为急冷法制备的非晶态合金,其厚度约为几十 μm 。制备辐照样品时,先从长条薄带上截取 $2\text{mm}\times 2\text{mm}$ 左右的小块样品,分别经金相砂纸抛磨,丝绒布上加M5金刚砂和适量的水抛光,使样品表面呈镜面,然后再经丙酮和无水乙醇两次超声波清洗,并使之干燥。样品的Ar离子辐照是在NV-6200型离子注入机上进行的。离子能量为150keV,束流强度为 $6.5\mu\text{A}/\text{cm}^2$,辐照剂量从 1.0×10^{17} 到 2.0×10^{18} 离子/ cm^2 。Ar离子束垂直照射到样品表面上,靶室真空度为 $1.33\times 10^{-4}\text{Pa}$,靶托采用氟里昂冷却,辐照时样品的实际温度不高于 100°C 。辐照后的样品采用S-360型扫描电子显微镜观测表面损伤形貌。

3 实验结果和分析

图1给出了150keV Ar离子辐照非晶态合金 $\text{Fe}_{39}\text{Ni}_{39}\text{Mo}_2\text{Si}_{12}\text{B}_8$ 在各剂量下观测到的典型表面形貌。在 1.0×10^{17} 离子/ cm^2 低剂量(图1a)时,SEM观测到了表面形貌的改变,少量直径在 $0.2\mu\text{m}$ 左右的发泡形成。发泡密度和直径随剂量的增加而增加。到 3.0×10^{17} 离子/ cm^2 (图1b),表面受到溅射的腐蚀,针孔开始形成。针孔上口比较圆滑,呈漏斗型,直径分布在 $0.1-0.2\mu\text{m}$ 之间。继续增加剂量,表面被溅射得越来越粗糙。针孔密度也不断增加。到 5.0×10^{17} 离子/ cm^2 (图1c),粗糙的表面上除发泡形成外,还分布了大量的针孔。针孔密度为 $2.26\times 10^8/\text{cm}^2$ 。到 7.0×10^{17} 离子/ cm^2 (图1d),表面被溅射得凹凸不平,发泡数目有所下降,针孔密度更高。辐照剂量升高到 1.0×10^{18} 离子/ cm^2 (图1e),多孔粗糙表面损伤结构建立,在粗糙的表面上分布着高密度的针孔。多孔粗糙结构随剂量增加继续受到溅射腐蚀,到 1.5×10^{18} 离子/ cm^2 的高剂量,表面形成了一种类似于迷宫式的结构,如图1f所示。在表面某些微区呈凸起结构,而在它们的周围则凹陷下去。同时,在凸起和凹陷的部分都可以观测到针孔的存在。这种迷宫式的结构随剂量进一步升高,改变不大。

相似的表面损伤结构在150keV Ar离子辐照其它两种Fe-Ni-Si-B系列非晶态合金 $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{Si}_{12}\text{B}_8$ 和 $\text{Fe}_{39}\text{Ni}_{39}\text{V}_2\text{Si}_{12}\text{B}_8$ 中也被观测到。

150keV Ar离子辐照另一组非晶态合金 $\text{Fe}_{77}\text{Cr}_2\text{Si}_5\text{B}_{16}$ 和 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$,在低剂量和高剂量时,都观测到了与 $\text{Fe}_{39}\text{Ni}_{39}\text{Mo}_2\text{Si}_{12}\text{B}_8$ 等非晶态合金不同的表面损伤形貌。图2a-2f分别给出了150keV Ar离子辐照 $\text{Fe}_{77}\text{Cr}_2\text{Si}_5\text{B}_{16}$ 到剂量 1.0×10^{17} 离子/ cm^2 、 2.0×10^{17} 离子/ cm^2 、 3.0×10^{17} 离子/ cm^2 、 5.0×10^{17} 离子/ cm^2 、 1.0×10^{18} 离子/ cm^2 和 1.5×10^{18} 离子/ cm^2 时观测到的典型表面形貌,在 1.0×10^{17} 离子/ cm^2 低剂量(图2a)时,SEM没有观测到表面形貌的改变。表面比较光滑。由此可见,与非晶态合金 $\text{Fe}_{39}\text{Ni}_{39}\text{Mo}_2\text{Si}_{12}\text{B}_8$ 相比, $\text{Fe}_{77}\text{Cr}_2\text{Si}_5\text{B}_{16}$ 具有较高的表面发泡形成的临界剂量(C_{b1})。到辐照剂量 2.0×10^{17} 离子/ cm^2 时(图2b),表面上形成了大量的坑洞。小的坑洞呈圆形,而大的坑洞形状不规则。坑洞的底部向下凹陷,不是平坦的。坑洞的直径在 $0.2-0.6\mu\text{m}$ 之间,其平均直径为

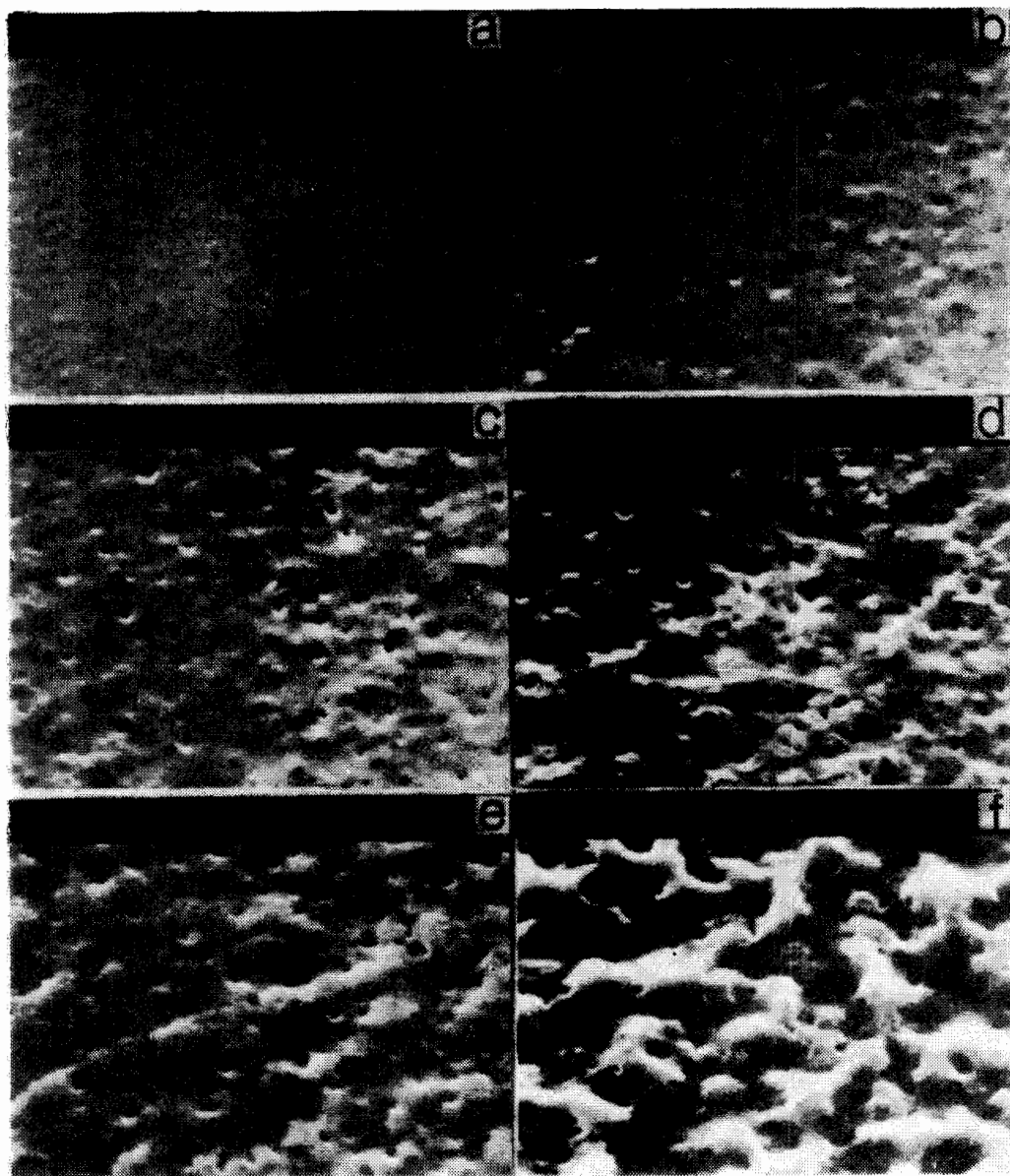


图1 150keV Ar 离子辐照非晶态合金 $\text{Fe}_3\text{Ni}_3\text{Mo}_2\text{Si}_{12}\text{B}_8$ 到不同剂量时观测到的表面损伤形貌

(a) 1.0×10^{17} 离子/ cm^2 , (b) 3.0×10^{17} 离子/ cm^2 , (c) 5.0×10^{17} 离子/ cm^2 , (d) 7.0×10^{17} 离子/ cm^2 , (e) 1.0×10^{18} 离子/ cm^2 和 (f) 1.5×10^{18} 离子/ cm^2 .

0.31 μm . 坑洞的密度很高,约为 $4.0 \times 10^8/\text{cm}^2$. 坑洞随剂量增加受到溅射腐蚀,到 3.0×10^{17} 离子/ cm^2 (图 2c), 坑洞间的基体被溅射侵蚀,因而表面变得相对平坦,且有高密度的针孔出现. 在针孔之间,一定数量的发泡同时被观测到. 继续增加剂量,表面不断受到溅射腐蚀,多孔粗糙的表面结构逐渐建立. 在剂量 5.0×10^{17} 离子/ cm^2 和 1.0×10^{18} 离子/ cm^2 时观测到的多孔粗糙表面结构形貌分别表示在图 2d 和图 2e 中,在粗糙的表面上,分布着少量的发泡和大量的针孔. 剂量继续升高,表面形貌改变很少. 到 1.5×10^{18} 离子/

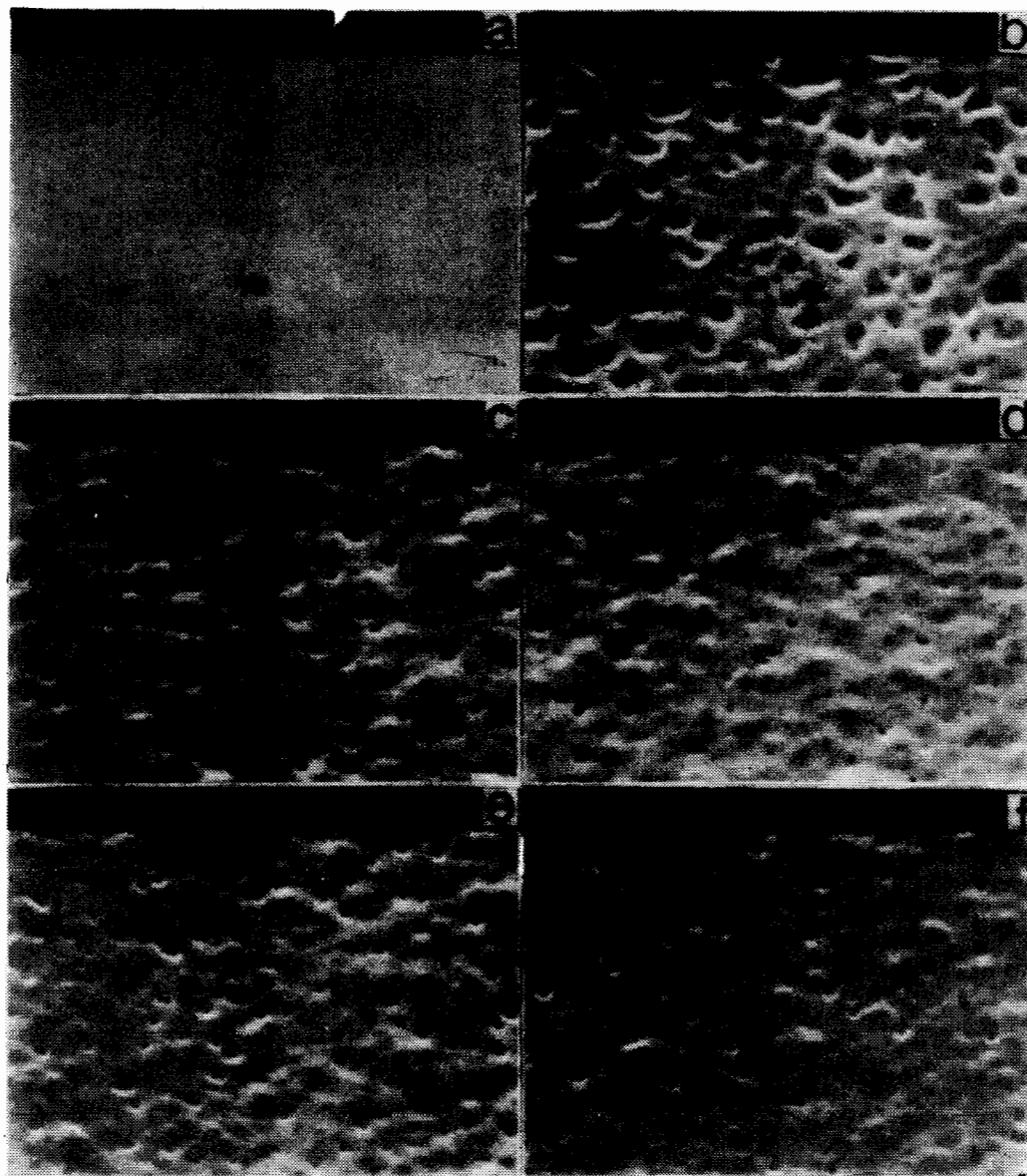


图2 150keV Ar 离子辐照非晶态合金 $\text{Fe}_{77}\text{Cr}_2\text{Si}_5\text{B}_6$ 到不同剂量时观测到的典型表面损伤形貌

(a) 1.0×10^{17} 离子/ cm^2 , (b) 2.0×10^{17} 离子/ cm^2 , (c) 3.0×10^{17} 离子/ cm^2 , (d) 5.0×10^{17} 离子/ cm^2 , (e) 1.0×10^{18} 离子/ cm^2 , (f) 1.5×10^{18} 离子/ cm^2 .

cm^2 的高剂量(图 2f), 表面仍是相似的带孔带泡的粗糙结构形貌, 并没有观测到凸凹不平的迷宫式结构的形成。

150keV Ar 离子辐照另一种 Fe-Si-B 系列的非晶态合金 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ 在各剂量下观测到的表面形貌与 $\text{Fe}_{77}\text{Cr}_2\text{Si}_5\text{B}_6$ 相似。

综上所述, 150keV Ar 离子辐照非晶态合金, 在低剂量时或观测到表面发泡形成, 或直接观测到坑洞的形成。发泡或坑洞随剂量增加受到溅射腐蚀, 针孔随之出现。而在高

剂量时,溅射是影响表面形貌的主要因素,溅射导致多孔粗糙表面结构建立,并且这些结构形成的特征与靶材料有关。Ar 离子辐照固体表面发泡的形成直接起源于浅表层 Ar 气泡的成核和生长^[4]。与同等能量的 He 离子辐照非晶态合金相比^[5],Ar 离子辐照引起的发泡有以下的不同:(1) Ar 发泡形成的临界剂量 (C_{b1}) 要小约一个数量级,(2) Ar 发泡直径要比 He 发泡直径小得多。这是由于 Ar 离子在固体中的射程比同等能量的 He 离子的射程小一个数量级左右,在辐照层中,Ar 离子在较低的辐照剂量时就能达到较高的局域离子浓度,同时 Ar 发泡的皮厚(近似等于平均射程 R_p) 相应的薄,较小的应力就能导致辐照层发生形变。因此,Ar 发泡形成的临界剂量要比 He 发泡形成的临界剂量小得多。并且,上述因素也直接导致了 Ar 发泡直径比 He 发泡直径小。

在表面形貌的演变过程中,溅射始终显示着极为重要的影响,为此在讨论坑洞、针孔的形成原因之前,先较为定量地估计一下非晶态合金 $Fe_{77}Cr_2Si_5B_{16}$ 在 150keV Ar 离子辐照下表面溅射的影响程度。四元合金溅射产额 (Y) 的计算极为复杂。本文在利用 Sigmund^[6] 溅射理论的实际计算中做了如下的简化和近似,靶原子质量和电荷数采用各组成元素的原子质量和电荷数的加权平均值,靶表面结合能仅采用基底元素 Fe 的内聚能,这样计算得到的 150keV Ar 离子辐照 $Fe_{77}Cr_2Si_5B_{16}$ 表面溅射产额为 3.48 原子/离子。应用 TRIM-88 程序计算得到的 150keV Ar 离子在 $Fe_{77}Cr_2Si_5B_{16}$ 中的平均射程 R_p 为 0.0748 μm ,非晶靶的平均原子密度为 8.47×10^{22} 原子/ cm^3 。那么在 2.0×10^{17} 离子/ cm^2 的剂量 (ϕt) 表面被溅射掉的厚度 ($Y\phi t/N$) 约为 $1.10R_p$ 。因此,在这个剂量,近似可以溅射掉发泡的泡皮。

坑洞的形成直接来源于表面发泡泡皮的溅射腐蚀。由于溅射自始至终的影响,表面发泡在形成的同时又受到溅射腐蚀,发泡泡皮减薄,内部气压导致的应力会使发泡泡皮在其顶端处优先破裂。因此,相应于破裂处的发泡底部继续受到离子溅射,从而导致了坑洞的底部不是平坦的。Gusev 等人^[7]用 40keV He 离子辐照 Ni-Cr 等晶态合金,在一定的辐照剂量时曾观测到坑洞的形成,他们也作了类似的解释。

针孔的形成不仅在 Ar 离子辐照固体材料到一定剂量时出现,同样在较低能量的 He 离子辐照固体材料到相当高的剂量,表面被溅射掉 2—4 个 R_p 的厚度时也能观测到针孔的形成^[8]。因此,针孔的形成必然与气体离子辐照固体引起的表面损伤,如发泡、气泡、溅射等有关,同时也与气体在固体内部运动所受的各种环境因素,如温度等有关。辐照导致了辐照层中气泡的成核和生长,由于表面不断受到溅射侵蚀,生长的气泡会与表面层相切,气泡表面一层移去而形成了针孔^[9]。

由于各种不同的非晶态合金具有各自不同的表面特性和机械性能,因此在相同的辐照剂量下,它们遭受到的表面发泡和溅射腐蚀的程度将会不同。本实验在高剂量下观测到的特殊结构即迷宫式结构,仅在 Fe-Ni-Si-B 系列非晶态合金中形成,而在 Fe-Si-B 系列的两种非晶态合金 $Fe_{77}Cr_2Si_5B_{16}$ 和 $Fe_{78}Si_{10}B_{12}$ 中并没有观测到。因此,迷宫式结构的形成极大地依赖于非晶态合金的组成元素成份。迷宫式结构的形成可能与离子轰击合金诱发表面元素局部富集或表面元素的择优溅射有关。至于何种元素发生择优溅射或局部富集还有待于实验进一步研究。

感谢北京冶金所张吾信先生、东北工学院何开元先生提供非晶态样品,以及机电部十三所宋马成先生、中科院金属研究所苏会和先生和高薇女士在实验中给予的大力帮助。

参 考 文 献

- [1] J. G. Martel and S. T. Jaques, *J. Nucl. Mater.*, **53** (1974) 142.
- [2] J. Roth, R. Behrisch and B. M. U. Scherzer, *J. Nucl. Mater.*, **57** (1975) 365.
- [3] B. M. U. Scherzer, In: *Sputtering By Particle Bombardment II*, ed. R. Behrisch, *Topics In Applied Physics* (Springer, Berlin, 1983), p. 271.
- [4] A. K. Tyagi and R. V. Nandedkar, *J. Nucl. Mater.*, **148** (1987) 76.
- [5] A. K. Tyagi and R. V. Nandedkar, *J. Nucl. Mater.*, **116** (1983) 29.
- [6] P. Sigmund, *Phys. Rev.*, **184** (1969) 383.
- [7] V. M. Gusev, M. I. Guseva, Yu. V. Martynenko et al., *Rad. Eff.*, **40** (1979) 37.
- [8] K. L. Wilson, L. G. Haggmark and R. A. Langley, *Proc. Intern. Symp. on Plasma Wall Interaction*, Jülich, 1976, p. 401.

Study of Topography Changes Induced by 150keV Argon Ion Bombardment of Amorphous Alloys*

Hou Mingdong Liu Changlong Quan Mingxiu** Sun Wensheng**

(Institute of Modern Physics, Academia Sinica, Lanzhou 730000)

Received on January 19, 1994

Abstract

Amorphous alloys $Fe_{39}Ni_{39}Mo_2Si_{12}B_8$, $Fe_{40}Ni_{40}Si_{12}B_8$, $Fe_{39}Ni_{39}V_2Si_{12}B_8$, $Fe_{77}Cr_2Si_3B_{16}$ and $Fe_{78}Si_{10}B_{12}$ were bombarded with 150keV argon ions. The effects of the total dose on surface damage of amorphous alloys have been investigated using a scanning electron microscope. At low doses, blisters and/or craters are formed. With increasing the total dose, the blisters or craters are eroded and the pinholes are formed. At higher doses, sputtering is the dominant damage process. Sputtering induces the development of porous structures. The structures obtained after higher doses depend strongly on target material.

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