

文章编号: 1007-4627(2006)02-0210-05

离子辐照引起的金属/绝缘体界面混合与相变研究*

刘纯宝^{1,2}, 王志光^{1,*}

(1 中国科学院近代物理研究所, 甘肃 兰州 730000;

2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 载能离子穿过固体界面引起界面原子迁移使界面原子混合和物质成分变化, 从而导致界面发生材料相变。简要介绍了载能离子辐照引起金属/绝缘体界面混合效应及相变现象的主要实验研究进展、低能离子和高能离子辐照引起金属/绝缘体界面现象差异, 并对离子辐照引起界面混合及相变的机制进行了初步探讨。

关键词: 金属/绝缘体界面; 离子辐照效应; 界面原子混合; 相变

中图分类号: O571 **文献标识码:** A

1 前言

早在 1947 年, Wigner 就预言了结构材料辐射损伤可能会影响反应堆的安全运行。到目前为止, 人们用载能粒子束(中子和离子)辐照开展了一系列的材料试验, 模拟研究反应堆结构材料的辐射损伤过程, 其中金属/绝缘体界面辐照效应是一个重要的研究方向。金属/绝缘体界面比较复杂, 至少存在两或三种元素, 界面处的原子在载能粒子辐照下运动扩散到足够远的距离可造成材料成分的变化和产生相变, 进而使材料的宏观物理、化学和机械等性能发生变化。

自 Lee 等^[1]在 20 世纪 70 年代首次研究 Pb/Si 界面的离子辐照效应开始, 早期的界面辐照实验主要集中在金属/半导体、金属/金属和半导体/绝缘体界面。1987 年, Battaglin 等^[2]用低能离子辐照研究金属/绝缘体系统, 发现 Fe/SiO₂ 界面有铁的相变和新化学键的形成。随后在 Nb/Fe₂O₃, Au(Ag, Cu, Fe)/Al₂O₃ 和 Cu/SiO₂ 等系统界面观察到了由离子辐照引起的原子混合、相变、化学反应等现象^[3-7]。20 世纪 90 年代中期, 人们开始用高能重离子辐照研究金属/绝缘体系统, 发现了一系列在低能离子辐照条件下不能出现的新现象。在开展实

验研究的同时, 研究人员还展开理论研究, 试图建立理论模型对实验现象进行定性或定量的解释。本文通过举例对离子辐照引起的金属/绝缘体界面相变研究现状进行了简要的评述。

2 实验研究进展

低能离子穿过固体时, 主要通过与靶原子核的弹性碰撞将动能传递给靶原子, 引起靶原子的移位、扩散, 直至不同材料结合界面处的原子混合与相变。图 1 给出了 Tuross 等^[8]用 300 keV 的 Kr⁺ 在室温下辐照 Fe/ZrO₂ 界面获得的混合率相关特征参数 $\sigma^2 - \sigma_0^2$ 随辐照剂量的变化, 其中 σ^2 和 σ_0^2 分别为离子束混合样品和初始样品的特征参数, 均用误差函数拟合卢瑟福背散射(RBS)谱中氧原子浓度分布的后沿和铁原子浓度分布的前沿得到。可以看出, 随着 Kr 离子辐照剂量的增加, Fe/ZrO₂ 界面附近的原子混合量随辐照剂量呈线性增加。图 2 给出了 Neubeck 等^[9]用 150 keV 的 Ar⁺ 在室温下辐照 Cu/Al₂O₃ 和 Au/Al₂O₃ 界面获得的原子扩散长度($D \cdot t$) 随辐照剂量的变化, 其中 D 为扩散系数, t 为辐照时间。扩散长度与辐照剂量成正比。其它实验研究也表明, 百 keV 能量的低能离子辐照引起的金属/

收稿日期: 2005-11-20; 修改日期: 2006-02-16

* 基金项目: 国家杰出青年基金资助项目(10125522); 国家自然科学基金资助项目(10475102)

作者简介: 刘纯宝(1977-), 男(汉族), 山东德州人, 博士研究生, 从事重离子与材料科学研究。

联系人: 王志光, E-mail: zhgwang@impcas.ac.cn

绝缘体界面原子混合程度随辐照剂量的增加而呈线性增强^[5, 10]。

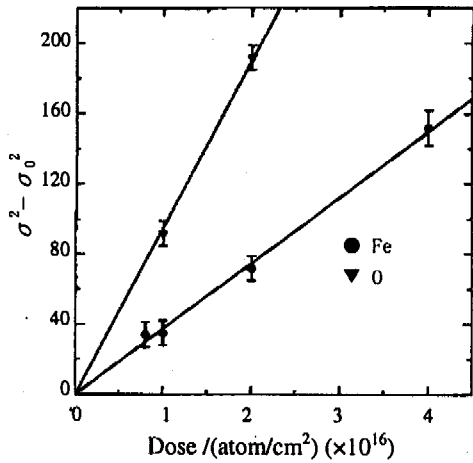


图 1 ZrO₂/Fe 界面附近 O 和 Fe 原子含量分布特征参数随 Kr 离子辐照剂量的变化^[8]

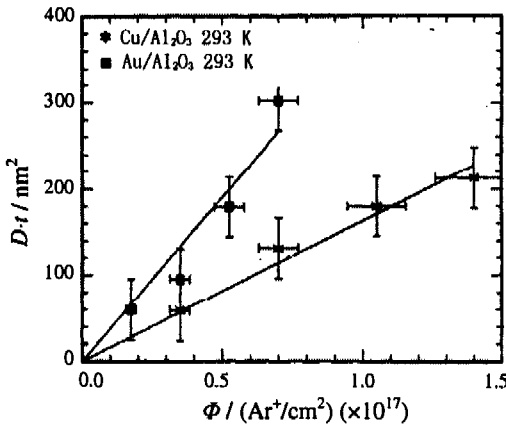


图 2 Cu/Al₂O₃ 和 Au/Al₂O₃ 中原子扩散长度与 Ar 离子辐照剂量的关系^[9]

离子辐照引起的金属/绝缘体界面混合，不仅与辐照剂量有关，也与衬底温度有关。图 3 给出了 Nagel 和 Balogh 通过实验获得的 Ar 离子辐照下不同金属/绝缘体界面的原子扩散系数随温度的变化^[10]。可以看出，Ni/MgO 和 Cu/MgO 系统的原子扩散系数不随温度的升高而变化；室温以下辐照时，Fe/Al₂O₃ 和 Cu/SiO₂ 系统的原子扩散系数也不随温度的升高而变化，但高于室温辐照时，其原子扩散系数随温度的升高而变大。这说明，keV 能量的低能离子辐照情况下，金属/绝缘体系统界面处的原子扩散系数随温度变化与否主要由金属/绝缘体系统本身的性质决定。

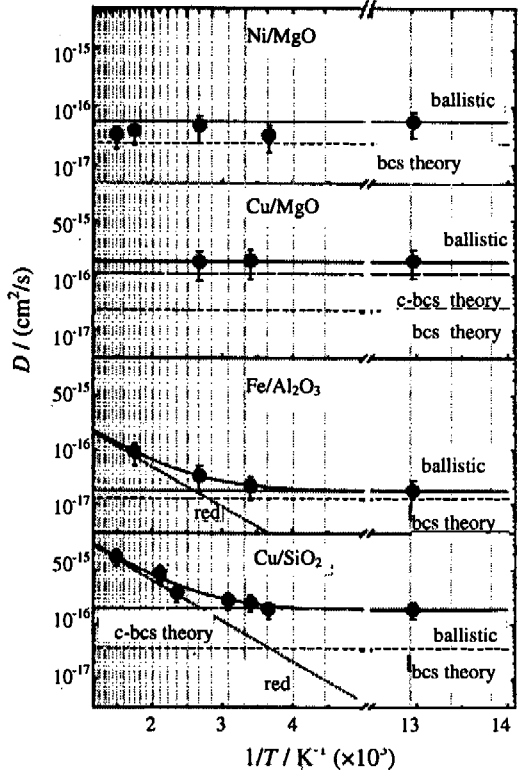


图 3 Ar 离子辐照下，扩散系数随温度的变化^[10]

在用能量为 500 keV 硅离子、100 keV 碳离子和氧离子辐照 Ta/SiO₂ 系统的实验中，Berky 等^[11]发现，Si 离子辐照不仅可引起 Ta/SiO₂ 界面的显著混合(如图 4 所示)，而且还会引起强烈的化学反应，导致多种 Ta 氧化物的形成(如图 5 所示)。

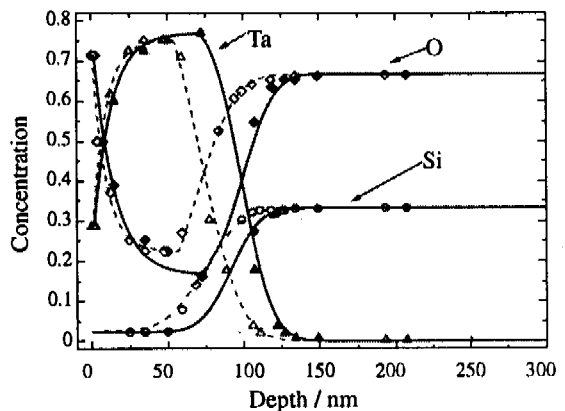


图 4 Ta/SiO₂ 经 500 keV 的 Si 离子照射前(—)、后(---)的元素深度剖面比较^[11]
衬底温度 400 °C，辐照剂量 4 × 10¹⁶ ion/cm²。

用能量为 1.5 MeV 的 Xe 离子辐照 Au/Al₂O₃ 和 Ag/Al₂O₃ 界面，可在 Al₂O₃ 内部引起金属沉淀物的

形成^[4]。Tuross 等^[12]用能量为 300 keV Kr⁺室温下辐照 Fe/ZrO₂界面, TEM 结果显示界面处有发泡现象, GXR D 分析显示辐照诱发 ZrO₂层由四角到立方相变和界面处少见的 FeO-wuestite 相结构存在(如图 6 所示)。Perez 等^[13]在室温下选用惰性气体离子在较大的能量和剂量范围内对 Fe/Al₂O₃和 Cu/Al₂O₃界面进行辐照研究, HRTEM 显示辐照后在 Fe/Al₂O₃界面处有大约 3 nm 厚的过渡层, CEMS 分析是尖晶石相结构。

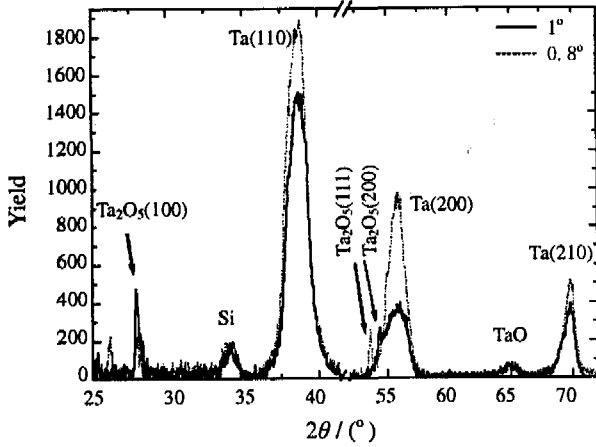


图 5 400 °C 下, 4×10^{16} ion/cm² 的 Si 离子照射后 Ta/SiO₂ 的 XRD 谱^[11]

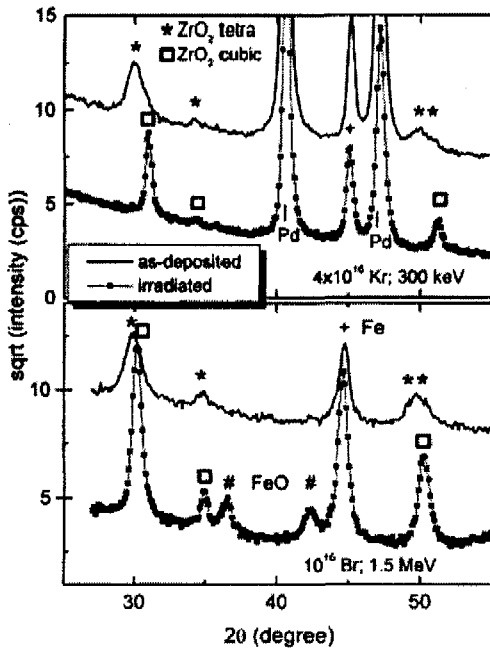


图 6 300 keV 的 Kr 离子和 1.5 MeV 的 Br 离子辐照 ZrO₂/Fe 界面的 GXR D 谱^[12]

高能离子穿过固体时, 主要通过和靶原子核外电子的非弹性碰撞损失所携带的能量(电子能损 S_e), 可比与靶原子核弹性碰撞损失的能量高 3 个数量级以上。因此, 电子能损在金属/绝缘体界面混合中应该起重要作用。但是, 由于实验条件的限制, 目前国际上研究高能离子辐照引起的金属/绝缘体界面现象的实验还比较少, 对电子能损在界面原子扩散过程中的作用更是知之甚少。

Wang 等^[14]用能量为 GeV 量级的 Bi 离子辐照 Cu/Teflon 界面实验结果表明, 高能重离子辐照引起金属/绝缘体界面混合随辐照剂量的变化与低能离子辐照类似。Schattat 等^[15, 16]通过高能重离子辐照 Cu/SiO₂, Fe/SiO₂和 Ni/SiO₂界面的实验, 得到了高能离子辐照引起金属/绝缘体界面混合不仅与辐照剂量有关, 而且与电子能损有关。实验得出了混合率与电子能损呈线性关系(如图 7 所示), 混合率平方根 $k^{1/2} = \eta(S_e - S_{ec})$, 其中 η 为材料相关比例系数, S_{ec} 为界面混合存在的电子能损阈值(与横轴的截距)。从图 7 可以看出, 不同界面系统的混合具有不同的电子能损阈值。

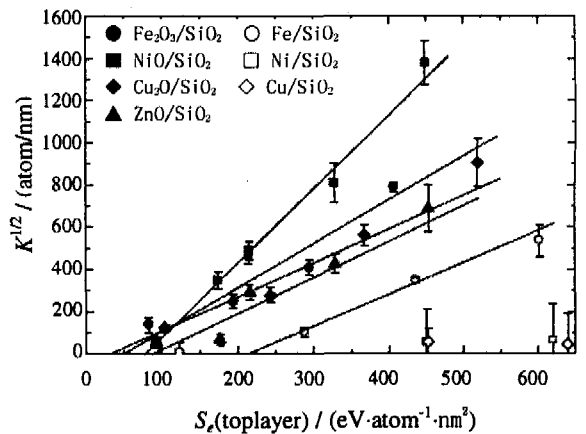


图 7 混合率平方根($k^{1/2}$)随电子能损 S_e 的变化^[16]

Nakatani 等^[17]用能量在 150—200 MeV 范围的快重离子辐照研究 (Bi, Au)/(SiO₂, Al₂O₃) 不同组合系统界面, 也证明不同界面系统的混合具有不同的电子能损阈值。

3 离子辐照引起界面混合与相变机理探索

重离子辐照引起界面原子混合诱发相变的首要

步骤是原子混合。在材料中, 低能离子主要通过核能损过程, 而高能离子辐照主要通过电子能损过程损失能量, 这使得两类离子在界面处引起原子混合的机理也不尽相同。

以弹性碰撞为主的低能重离子作用到金属/绝缘体界面造成混合, 机制比较简单, 主要是入射离子通过直接的核-核弹性碰撞使靶原子发生位移, 造成局域物质成分变化直至相变。只考虑原子碰撞而没有考虑热力学因素, Sigmund 和 Gras-Marti 基于 LSS 理论和 WSS 理论发展了弹性碰撞模型^[18]来解释这种原子混合, 包括反冲混合和级联混合。考虑环境温度的影响, 有人在弹性碰撞模型的基础上提出了辐照增强扩散 (RED) 理论。Cheng^[19]在前人^[20, 21]研究成果的基础上, 考虑不同材料的混合焓 ΔH_{mix} 、内聚能 ΔH_{coh} 等化学驱动力在离子束混合过程中起着重要作用的参数后, 提出了热力学效应相关离子混合的唯象模型, 并导出了定量描述界面原子混合程度的混合率方程, 在一定程度上解释了低能离子辐照引起的界面原子混合和相变现象。

高能离子作用到固体界面造成界面原子混合, 包括弹性碰撞引起的混合和强电子激发引起的混合两个部分。由于通过强电子激发转移的能量远远大于通过弹性碰撞转移的能量, 因此高能离子辐照引起的金属/绝缘体界面混合主要由强电子激发产生。Wang 等^[22]提出用电子能损引起的热峰过程模型解释高能离子辐照引起的界面混合现象。该热峰过程模型认为, 入射离子把能量沉积到靶电子系统, 电离和激发的电子通过电子-电子相互作用使离子路径局域内的大量电子热化形成热电子气, 然后通过

电子-声子相互作用将能量传递给点阵原子, 使其温度在瞬间升高至超过材料熔点, 形成沿离子路径的柱状熔化区。在熔化区内的原子扩散系数远远大于在固体中的原子扩散系数 (可高 2 个数量级以上), 在瞬间可实现较大数目的原子迁移。若迁移恰好发生在界面附近, 界面两侧物质在熔化的瞬间发生相互扩散而导致原子混合甚至诱发相变。通过数值模拟计算, 定性和半定量地解释了金属/金属系统界面的原子混合。Schattat 等^[16]根据热峰模型对高能重离子辐照金属/绝缘体界面系统的实验现象进行了解释。与 Wang 等^[22]得到的结果类似, 只有金属/绝缘体系统两面的物质均产生熔化原子混合才能发生, 并且给出混合率经验公式 $\kappa = [\sigma^2(\phi t) - \sigma^2(0)]/\phi t$, 其中 σ^2 是利用误差函数拟合 RBS 谱得到的元素原子浓度分布半宽度。

4 结束语

实验结果表明, 离子辐照条件下, 不仅入射离子与靶原子的弹性碰撞可引起金属/绝缘体界面的混合与相变, 入射离子与靶原子核外电子非弹性碰撞引起的强电子激发电离也可导致金属/绝缘体界面的混合与相变。低能离子辐照条件下, 弹性碰撞是引起金属/绝缘体界面混合及相变的主要原因。但到目前为止, 高能离子如何通过强电子激发引起金属/绝缘体界面原子混合, 从而诱发相变的基本物理过程尚不十分清楚。这不仅需要进一步大量的系统的高能离子辐照金属/绝缘体界面的实验研究, 更需要建立相应的更完备的理论。

参考文献:

- [1] Lee D H, Hart R R, Kiewit D A, *et al.* *Phys Stat Sol*, 1973, **15a**: 645.
- [2] Battaglin G, Russo S Lo, Paccagnella A, *et al.* *Nucl Instr and Meth*, 1987, **B27**: 402.
- [3] Li J, Liu B X. *Nucl Instr and Meth*, 1988, **B31**: 407.
- [4] Romana L, Thevenard P, Brenier R, *et al.* *Nucl Instr and Meth*, 1988, **B32**: 96.
- [5] Bouanani M El, Chevarier A, Chevarier N, *et al.* *Nucl Instr and Meth*, 1990, **B50**: 431.
- [6] Abonneau E, Perez A, Fuchs G, *et al.* *Nucl Instr and Meth*, 1991, **B59—60**: 1 183.
- [7] Kim K S, Choi I S, Lee Y S, *et al.* *Nucl Instr and Meth*, 1993, **B80—81**: 1 300.
- [8] Turos A, Gawlik G, Jagielski J, *et al.* *Nucl Instr and Meth*, 2000, **B166—167**: 128.
- [9] Neubeck K, Lefaucheur C E, Hahn H, *et al.* *Nucl Instr and Meth*, 1995, **B106**: 589.
- [10] Nagel R, Balogh A G. *Nucl Instr and Meth*, 2001, **B175—177**: 398.
- [11] Berky W, Balogh A G, Elliman R G. *Nucl Instr and Meth*, 2004, **B226**: 309.
- [12] Turos A, Gawlik G, Jagielski J, *et al.* *Nucl Instr and Meth*,

- 1999, **B148**: 778.
- [13] Perez A, Abonneau E, Fuchs G, *et al.* Nucl Instr and Meth, 1992, **B65**: 129.
- [14] Wang L, Angert N, Rück D, *et al.* Nucl Instr and Meth, 1993, **B83**: 503.
- [15] Schattat B, Bolse W, Klaumtünzer S, *et al.* Nucl Instr and Meth, 2002, **B191**: 577.
- [16] Schattat B, Bolse W. Nucl Instr and Meth, 2004, **B225**: 105.
- [17] Nakatani R, Taniguchi R, Chimi Y, *et al.* Nucl Instr and Meth, 2005, **B230**: 234.
- [18] Sigmund P, Gras-Marti A. Nucl Instr and Meth, 1981, **182/183**: 25.
- [19] Cheng Yang-Tse. Mater Sci Rep, 1990, **5**: 45.
- [20] Seitz F, Koehler J S. Prog Sol State Phys, 1956, **2**: 305.
- [21] Brinkman J A. Am J Phys, 1956, **24**: 246.
- [22] Wang Z G, Dufour C, Euphrasie S, *et al.* Nucl Instr and Meth, 2003, **B209**: 194.

Intermixing and Phase Change at Metal/Insulator Interface Induced by Energetic Ion Irradiations*

LIU Chun-bao^{1,2}, WANG Zhi-guang¹

(1 *Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;*

2 *Graduated School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

Abstract: When penetrating an interface between two kind of solids, energetic ions can induce atomic diffusion at both sides of the interface and then result in intermixing, atom re-distribution or composition change, as well as phase transformation. Main progress on the study of intermixing and phase change at metal/insulator interface induced by energetic ion irradiations, the difference of phenomena occurred at metal/insulator interfaces induced by high-and low-energy ions were briefly reviewed. Furthermore, the possible mechanisms related to intermixing and phase change at metal/insulator interface produced by energetic ion irradiations were also discussed in short words.

Key words: metal/insulator interface; ion irradiation; intermixing; phase change

* **Foundation item:** National Natural Science Foundation for Distinguished Young Scholar(10125522); National Natural Science Foundation of China(10475102)