

金属固体的离子束非晶化

董远达 储昭琴

(中国科学院固体物理研究所)

我们熟悉的固体物质大多数是以晶态形式存在的,特别是金属。因此,传统的固体物理的研究是以三维的长程有序和平移对称的晶体为基础的。长期以来,材料科学的发展也都是通过改变晶体的结构和缺陷来获得具有更为优越性能的材料,在某种程度上忽视了它的对立面—非晶态材料的研究。直到五十年代中期,这种状况才开始改变。非晶态材料的研究开始于半导体的电子特性^[1,2]。然而,人们对非晶态材料作为新型材料的认识可以说是从1960年美国加州理工学院P. Duwez教授^[3,4]用液态金属急冷的方法获得非晶态Au-Si合金开始的。非晶态金属由于具有极高的强度、良好的电磁性能及优异的抗腐蚀性能等,日益受到物理学界和材料科学界的广泛重视。二十多年来,已发展出许多具有各种优异性能的非晶态合金材料^[5],并在工业上投入生产和得到广泛的应用。非晶态固体获得方法主要有液态金属急冷、原子沉积(如蒸发和溅射、化学沉积和电沉积)以及辐照和离子注入等。

离子注入是近年来发展起来的新技术,并首先在半导体材料和晶态材料的改性上得到应用。高能量的离子束轰击能有效地改变材料的局域原子结构,可以产生极高的冷却速率 10^{14}KS^{-1} (而熔体急冷的速率为 $10^5\text{--}10^9\text{KS}^{-1}$),它不仅可以使已知的形成玻璃的合金系得到非晶的结构;而且也可以使那些甚至在熔态下不互溶的合金系(如Ta和W在Cu中^[6,7])通过离子注入获得非晶态的结构。因此,可以认为离子束技术是固体非晶化的

一种新的手段。本文主要综述近年来才引起注意的离子束轰击金属合金固体使其非晶化的研究进展。

金属合金的离子束轰击非晶化

近年来,对合金的离子束非晶化的研究主要是围绕着离子束轰击诱导的非晶化机制以及成分的影响。虽然不少的研究者从不同的角度对离子束轰击形成非晶态的机制作出不同的解释,但总的来讲,可以大体分为两大类,即能峰模型(energy spike model)和损伤稳定化或损伤累积模型(damage stabilization or accumulation model)。

能峰模型:把碰撞级联过程看作为是一种热气体的急冷。在级联内每个原子沉积的能量可以大大高于熔化或蒸发的潜热能,这种级联可能涉及 $10^3\text{--}10^6$ 个原子。它可以被看作为高晶格温度的局域区,持续时间约 10^{11}S^{-1} 。这样一个级联寿命相当于 10^2 次晶格振动,这个时间是足够使晶格发生重排,而崩塌的能峰(级联)可以冷至一个非平衡晶态或非晶态。据估算,其冷却速率为 10^{14}KS^{-1} 。而杂质元素即注入离子的作用是使玻璃态稳定化,其作用与熔体急冷中玻璃形成元素的作用相同。

损伤累积模型:把离子束轰击引起的无序积累起来成为晶格缺陷的累积,直至晶格的周期性不复存在而形成非晶态。注入物质的作用是通过形成杂质—缺陷复合体,使缺陷引起的无序稳定化,阻止无规分布的原子

重排组合,即以某种方式使其化学上稳定化。其中强调缺陷结构的形成及其动力学行为是决定非晶态转变的两个重要因素,也即临界缺陷密度 C_D 和缺陷的动性。低临界缺陷密度和低缺陷动性的固体容易形成非晶态。其中 C_D 值是与因缺陷的引入而造成自由能变化的大小有关,缺陷的动性除与合金成分和结构有关之外,与温度有很直接的关系。随着温度的增高,缺陷的动性提高。当温度超过某一临界温度时,不管用多大的剂量辐照都不能使固体非晶化,见图1。

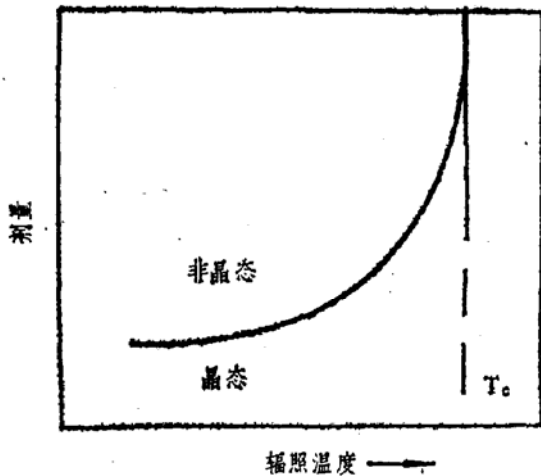


图1 晶态—非晶态转变的剂量与辐照温度的关系^[8]

从已发表的文献上看,至今对有关研究结果的解释基本上是从上述两种模型出发的。如Johnson等人^[9]用Ar离子轰击的方法使Fe-25at%B转变为非晶态的合金。他们的实验是在室温下进行的,在损伤水平仅为0.11和0.15dpa时即完全非晶化,这样小的损伤水平不足以支持损伤累积模型,而只能用能峰的观点来解释。Goerlach^[10]在温度为7K的基底上,用Ar⁺轰击使镓非晶化的实验结果也同样是用能峰模型加以讨论。Brimhall等人^[11]用2.5MeV Ni轰击NiTi(50:50)形成非晶态,认为其非晶化的超线性通量关系可以与级联交叠机构相联系。他们在受过低损伤水平0.052dpa的样品中用TEM已检测到有小的非晶区域,在相当于损伤水平为0.1dpa的通量下发现样品已完全晶化了。

这个结果支持了形成非晶态的一种临界缺陷密度的判据。Moine等人^[12]也发现在低通量的Ni、Si和Fe离子辐照下,NiTi合金发生了非晶化,并发现随着通量的增大,其相变次序为:马氏体→B₂结构→非晶态。

离子注入使固体非晶化是指固体在受离子辐照发生结构无序的同时,还伴随有由于注入离子引入而引起的成分改变。近年来多数的工作是注意揭示注入物质对固体非晶化中的化学作用。一般来讲,用熔体急冷的方法能获得非晶态的合金系都可以用离子注入的方法来得到非晶态。Hohmuth等人^[13]研究了用不同类金属原子B、Si和P注入铁可以形成非晶态。实验结果得出,在高通量注入类金属元素后形成的合金是晶态还是非晶态是与金属与类金属这两种元素的原子半径比有关,见图2。图中可见,只有当类金属与金属原子半径之比为0.58~0.88时才形成非晶态。这与熔体急冷法形成非晶态的原子

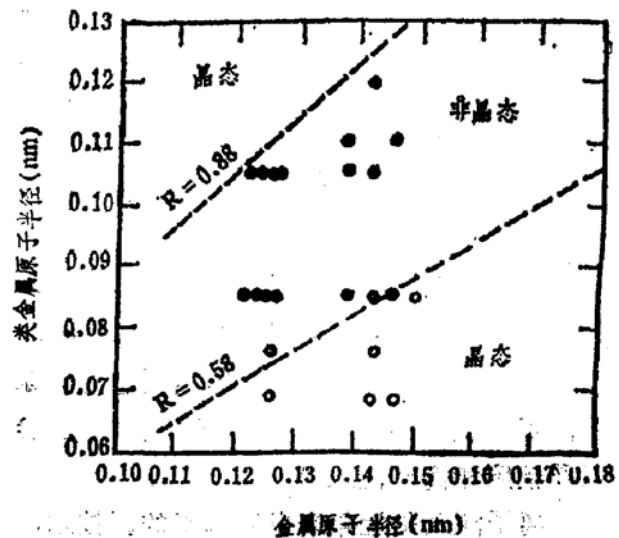


图2 在高通量注入时,金属-类金属合金原子半径比与形成产物结构的关系^[13]

半径比的判据相符^[14]。此外,形成非晶态的另一个条件是类金属元素的浓度要达到一定的临界值。Linker^[15,16]和Thôme等人^[17]的研究结果表明B注入Nb中,起初是占据Nb的间隙位置,引起很小的晶格无序^[16],当B的浓度为5~10at%时,Nb变成了非晶态。图3

为非晶化分数与B的注入浓度的关系。曲线呈S形，说明要稳定一个非晶态原子团需要有一个临界的局域的B的浓度。随着B的注入通量增高，这些原子集团相互交叠直至整个试样全部转变成非晶态。在900K的温度下，用P和B注入Ni中也得到相似的结果^[17]。从S

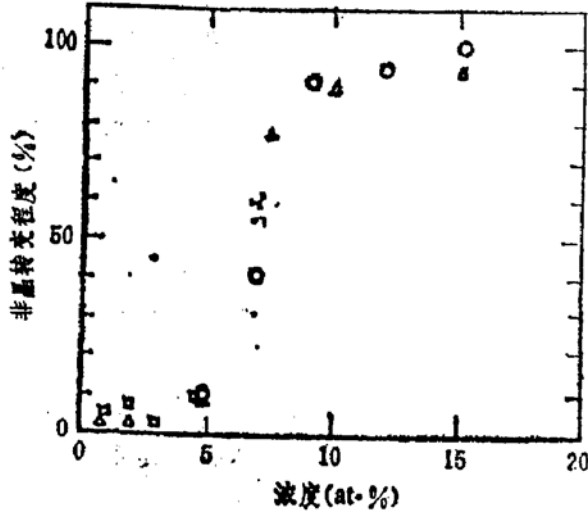


图3 在Nb中注入B的浓度与非晶转变程度的关系。约在7at%B附近发生非晶转变^[16]

型曲线上可以得出非晶化所要求的P的临界浓度为~15at%。他们都认为，这样的结果与缺陷累积模型相符合，而并不要求所谓的“热峰”。

此外，元素间化学交互作用对离子注入非晶化也有影响。Al-Tamimi等人^[18]在40和300K温度下分别将Sb⁺和Xe⁺注入Ni中，发现Sb⁺最初以较高的几率置换地进入基体(~0.6)，然后再促进马氏体转变为hcp相，最后在积分通量为10¹⁷ions cm⁻²下形成非晶相，可把这种fcc→hcp转变归因于大的残留应力。而在同样条件下，Xe⁺的注入并不产生非晶态。基于Xe和Sb原子量相近，级联的情况和无序量应该是相似的，因此导致了化学交互作用是非晶化控制因子的结论。

有人认为环境对离子注入非晶化有影响^[19-20]，如用离子注入形成Fe基非晶态合金中，C的存在起着相当的作用，它可能来自于合金的自身，但也常常来自于离子注入室内碳氢化合物的污染。这种形成非晶态的环境影响常常被忽视。

总之，可以认为材料在离子注入下形成非晶态的过程首先应该是由注入离子在移位级联中创造各种类型的缺陷，然后这些缺陷又经受一个与所谓缺陷的动性相关的重排和湮灭的过程。影响缺陷的动性的因素可以是化学上的，而从缺陷本身上考虑，形成位错环的倾向也被认为是这种动性的增加^[8]。Henrison等人^[21]通过比较，得出离子注入与熔体急冷制备的非晶态，从结构上讲有两点不同：首先，离子注入只能获得厚度为几百毫微米(nm)的表面层，且沿截面的成分和结构变化很大；再则，在离子注入过程中原子的碰撞会产生各种缺陷，这些缺陷的形成是动态的，并在碰撞级联中有一个温度分布。而急冷结构则是属于一种“淬入的”液态结构，具有静态的总体特征。

金属的离子束混合非晶化

用离子注入法形成非晶态表面层，一般要求高的注入元素的浓度(10~15at%)，而这样高的原子浓度，即便在高束流条件下，也需要长时间的轰击，而离子束混合则可以在较短的时间内把两种不同的金属薄层(AB双层膜或ABAB...多层膜)加以混合继而转变为非晶态合金，而用不着使用高浓度的注入物。此外，辐照参数可以任意调节，因而离子束混合不仅是形成非晶态的一种有效技术，而且为分步研究非晶态形成过程提供了极好的手段。

有关离子束混合的机制虽然至今还没有完全搞清，但可以认为这个过程除了涉及前面提到的离子辐照造成的热峰和缺陷机制之外，它必定还与辐照增强扩散现象有关。Johnson等人^[22]从热力学上考虑，把离子束混合中单位辐照剂量的有效扩散与混合焓 ΔH_{mix} 和交互作用能联系起来，提出一个唯象方程：

$$\frac{4\tilde{D}t}{DOSE} = \frac{K_1 \epsilon^2}{\rho^{5/3} (\Delta H_{coh})^{2/3}} \times (1 + K_2)$$

$$\frac{\Delta H_{mix}}{\Delta H_{coh}} \dots (1)$$

Rai等人^[23]最近首次采用TEM直接观察试样

横截面的方法,研究了Ni/Ti双层薄膜在不同通量下界面层非晶化的情况,观察到非晶态界面层的厚度是随辐照剂量的增高而增大,结果见表1。

表1 Ni/Ti 双层膜经 1MeV Au⁺ 不同剂量的离子混合后界面层非晶化程度的电镜观察结果

辐照剂量 (ions·m ⁻²)	1 × 10 ¹⁹	3 × 10 ¹⁹	5 × 10 ¹⁹	20 × 10 ²⁰
界面非晶层厚度 (nm)	0	21—23	28	贯穿截面

* Ni/Ti 双层膜的每层膜厚为50nm

近年来,有关离子束混合法获得非晶态的研究工作大多数集中在形成规律方面。Liu等人^[24]在研究了f.c.c、b.c.c、h.c.p的八种金属之间的几种二元混合系后,认为两种结构不同的金属容易混合形成非晶态,尤其当其成分处于相同的两相区中间更为合适,从而得出两种金属平衡态晶格结构不同是形成非晶态决定性因素的结论,而认为原子尺寸及负电性的作用则是次要的。但是,业已发现有不少结构相同的金属组成的二元系在离子束辐照下也可以形成非晶态^[26-27],说明结构的不同至少不能算是形成非晶态的一个先决条件。如现已发现,具有相同f.c.c结构的Al/Pt、Al/Pd、Al/Ni多层薄膜经离子束混合之后可以形成非晶态。Hung等人^[25]的实验结果表明,具有简单立方结构的NiAl和PdAl在辐照下不能形成非晶态,而经预退火的Al/Pt样品经500KeV Xe 2 × 10¹⁴ions/cm²辐照后在很宽的成分范围内都能形成非晶态,辐照也能使具有复杂晶体结构的PdAl₃、Pd₂Al和NiAl₃转变成非晶态。因而认为辐照能否使多层金属膜非晶化是与合金的不同晶体结构对辐照的敏感程度的差异相关。

离子束混合除了单纯的碰撞混合过程外,从热力学角度考虑,化学驱动力将起重要的作用^[29]。Liu等人^[30]根据他们的研究结果,指出Ni/Al和Co/Al比Fe/Al具有更强的有序。Fe/Al可以在室温(300K)条件下辐照而混合形成非晶态,而Ni/Al和Co/Al则只能在低温(77K)下才形成非晶态^[28]。由此

可以认为,辐照温度也是离子束混合的一个重要的决定性因素。Tsaur等人^[31]的实验结果表明,离子束混合还不能使具有不同结构的Au(f.c.c)-Fe(b.c.c)形成非晶态。这或许也是由于辐照温度起了关键的影响^[28]。

总之,固体的离子束非晶化是把离子加速技术与固体物理的研究结合起来,它不仅为非晶固体的获得提供了一种新的方法,而且已逐步形成一个跨学科的研究新领域。然而,就其研究的深度和广度而言,还有不少理论和实验问题有待于进一步的研究。

参考文献

1. T. Kolonietis, Phys. Status Solidi, 7, 359 (1964)
2. P.W. Anderson, Phys. Rev. 109, 1492 (1958)
3. P. Duwez, R.H. Willens, W.Jr. Klement, J. Appl. Phys. 31, 1136(1960)
4. W. Klement, R.H. Willens and P. Duwez, Nature, 187, 896(1960)
5. F. E. Luborsky, Amorphous Metallic Alloys, Butterworths (London) 1983
6. A.G. Cullis, J.M. Poate and J.A. Borders, Appl. Phys. Lett. 28, 314(1976)
7. J.M. Poate, J. A. Borders, A.G. Cullis and J. K. Hirvonen, Appl. Phys. Lett. 30, 365(1977)
8. J.L. Brimhall and E.P. Simonen, Nucl. Instrum. Meth. B16, 187(1986)
9. W.G. Johnson, A. Mogro-campero, J.L.

- Walter and H. Bakhru *Mater. Sci. Eng.*, 55, 121(1982)
10. U. Goerlach, P. Ziemann and W. Buck, *Proc. Conf. Ion beam modification of materials* eds. B. Biassem, G. Destefanis and J.P. Gailliard, *Nucl. Instrum. Meth.*, 209-210, 163(1983)
 11. J.L. Brimhall, H. E. Kissinger, and A. R. Pelton, "Ion implantation and ion beam processing of materials"; G.K. Hubler et al eds. 1984 New York, North-Holland, p. 163
 12. P. Moine, J.P. Eymery, R. J. Gaborlaud, and J. Delafond, in Ref. 10, 267
 13. K. Hohmuth, B. Ruschenbach, K. Kolitsch and E. Richter, in Ref.10, 249
 14. D.E. Polk, and B.C. Giessen, "Metallic Glasses". Eds. H.J. Leamy and J.J. G. man. ASM Metals Park, Ohio (1978) p.1
 15. G. Linker in Ref.10, P.969
 16. G. Linker, *Proc. Conf. "Surface modification of materials by ion beams"*. *Mater. Sci. Eng* 69 (1985) eds. G. K. Wolf, W. A. Grant and R.P.M. Procter. p. 105
 17. L. Thome, A. Benyagoub, C. Cohen, A. V. Drigo, M. Berti, and H. Bernas, Paper presented at Conf. "Surface modification of materials by ion beams" Heidelberg Sept. 1984
 18. Z. AL-Tamimi, W.A. Grant, and G. Carrier, in Ref.10, 363
 19. J.A. Knapp, D. M. Follstaedt and S.T. Picraux, "Ion implantation metallurgy" eds. C.M. Preece and J.K. Hirvonen Warrendale, Pa, Metallurgical Society of AIME (1986) P. 152
 20. J.A. Knapp, D.M. Follstaedt and B. L. Doyle, *Proc. Conf. "Ion beam modification of Materials"* ed. B. Ulrich, *Nucl. Instrum. Meth.*, B7-8, 38(1985)
 21. O. Henrison, J.V. Wood, E. Johnson, Y. Zysin, A. Johansen and L. Sarholt-Kristensen, *Proc, 5th Conf. "Rapidly Quenched Metals"* eds. S. Steeb, and H. Warlimont, Elsevier Science Publishers B.V., (1985) P. 827
 22. W.L. Johnson, Y.T. Cheng, M. VanTossum and M.-A. Nicolet, *Nucl. Instrum. Methods.* B7-8, 657(1985)
 23. A.K. Rai, R.S. Bhattacharya and M.H. Rashid, *Thin Solid Films*, 137, 305(1986)
 24. B-X Liu, W.L. Johnson, M-A. Nicolet and S.S. Lau, *Appl. Phys. Lett.*, 42, 45 (1983)
 25. L.S. Hung. M. Nastasi, J. Gyulai and J.W. Mayer, *Appl. Phys. Lett.*, 42, 672 (1983)
 26. C. Jaouen, J.P. Riviere, A. Bellara and J. Delafond, *Nucl. Instrum. Methods.* B7/8, 591(1985)
 27. A. Schmid and P. Ziemann, *Nucl. Instrum. Methods* B7/8, 581(1985)
 28. P. Ziemann, *Mater. Sci. Eng.* 69, 95(1985)
 29. S. T. Picraux, D. M. Follstaedt and J. Delafond, in *Metastable Materials Formation by Ion Implantation*, eds. D. T. Picraux and W.J. Choyke, Vol.7 (North-Holland, New York, 1982) p.71
 30. H.C. Liu and T.E. Metchell, *Acta Met.* 31, 863(1983)
 31. B.T. Tsaur, S.S. Lau, L.S. Hung and J. W. Mayer, in R.E. Benenson, E.H. Kaufmann, G. L. Miller and W.W. Scholz (eds), *Proc. 2nd Int. Conf. on Ion Beam Modification of Materials*, Albany, NY, 1980, in *Nucl. Instrum. Methods* 182-183, 67(1981)