

强脉冲离子束与新材料工艺*

赵渭江 颜 莎 韩宝玺 王宇钢 薛建明 蔡崇贵

(北京大学重离子物理研究所 北京 100871)

摘 要 近几年强脉冲离子束用于材料表面改性和薄膜的研究表明, 强脉冲能量效应赋予离子束新的物理性质, 非常有希望形成高效率、低成本的新的离子束材料工艺. 为此对脉冲功率密度为 $10^6 \sim 10^9 \text{ W/cm}^2$ 、脉冲宽度 $< 1 \mu\text{s}$ 的强脉冲离子束辐照效应、强脉冲离子源及其在材料研究中的应用前景进行了评述.

关键词 强脉冲离子束 离子束辐照效应 脉冲离子二极管 材料表面改性

分类号 TG142.45

1 引 言

强脉冲离子束(IPIB)技术在核聚变与高能密度物理研究推动下, 已有二十多年的发展历史, 取得了巨大进展. 利用磁绝缘离子二极管技术已可产生脉宽为 $10 \sim 1\,000 \text{ ns}$ 、流强为 $10 \sim 1\,000 \text{ kA}$ 、离子能量为 $10 \text{ keV} \sim 10 \text{ MeV}$ 的轻离子束^[1]. IPIB 用于材料工艺研究最早在 80 年代初从离子注入半导体退火开始^[2], 并提出了将注入与退火合成一步的半导体掺杂工艺的可能性. 80 年代中期, 扩展到金属、绝缘体与高聚物改性研究^[3]. 在强脉冲条件下, 离子注入量约 $10^{14}/\text{cm}^2$ 足以对金属表面机械性能产生强化作用, 远远低于连续束流或类稳束流改性要求 $10^{16} \sim 10^{18}/\text{cm}^2$ 的离子注量. 近年来, IPIB 材料研究发展非常迅速^[4,5]. 尤其是, 美国圣地亚哥国家实验室、康乃尔大学和海军实验室合作研究强脉冲离子束表面处理(IBEST)项目顺利开展^[6], 以及美国、俄罗斯与日本国际合作研究计划的全面推进^[7,8], 脉宽 $\leq 1 \mu\text{s}$ 、功率密度为 $10^6 \sim 10^9 \text{ W/cm}^2$ 的离子束在材料研究中的新应用已令世人瞩目. 1996 年第 10 届国际离子注入材料表面改性会议和 1997

年第 10 届国际金属表面离子束改性会议都列入特殊技术的特邀报告, 充分展示了 IPIB 作为新材料工艺的广阔应用前景.

文中将从强脉冲离子束的辐照效应、强脉冲离子源与强脉冲离子束材料工艺三个方面, 对 IPIB 的物理特性、适用技术与材料工艺应用前景进行分析与讨论.

2 强脉冲离子束辐照效应

强脉冲离子束辐照与普通(连续束或类稳束)离子束辐照的基本区别在于伴随离子注入固体表面的能量沉积过程中有着完全不同的温度场分布. 普通离子束辐照中由于能量沉积速度慢而热传导时间比较充分, 靶体内与近表面区的温度梯度小, 当束流密度 $\leq 10 \mu\text{A/cm}^2$, 或者采取衬底冷却时, 不考虑靶的温升效应, 认为离子束工艺是一种低温工艺. 然而 IPIB 在脉宽时间内靶近表面层内产生非常大的温度梯度, 近表面温升足以使其熔合、气化, 而基体温度不变, 从而利用这一高度聚集能量的闪光加热过程, 赋予离子束新的特性与功能.

* 1997 - 12 - 18 收稿, 1998 - 03 - 06 收到修改稿.

* 国家自然科学基金(项目号 19575001)资助.

基于简单的物理模型，按一维导热方程

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial X} \left[K(T) \frac{\partial T}{\partial X} \right] + S(X, t), \quad (1)$$

可以用数值计算方法给出温度 $T(X, t)$ 随时间 t 和距表面深度 X 的分布. 其中 ρ 和 c 分别为靶材料的密度和比热, $K(T)$ 为靶材料的导热系数, 它是温度的函数, $S(X, t)$ 为离子束能量沉积产生的等效热源函数. 图 1 给

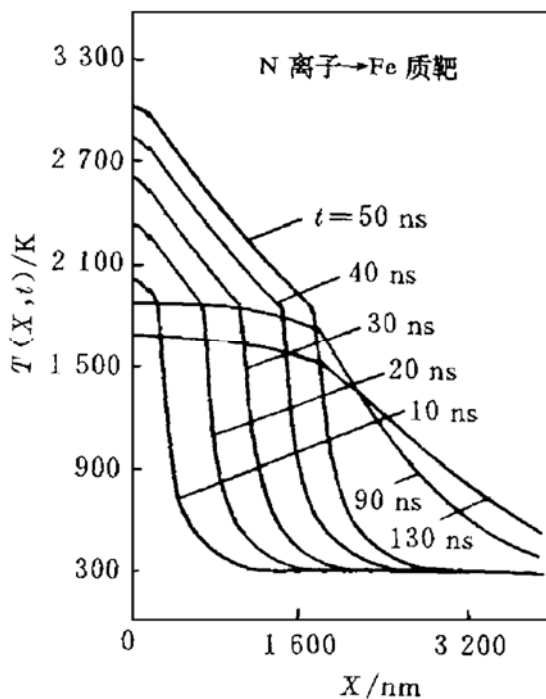


图 1 强脉冲离子束辐照温度分布计算

出了功率密度为 $4 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$, 脉宽为 50 ns 氮离子束辐照铁表面时温度场分布的算例. 从图中可看到, 铁表面温度达 3 000 K 时, 近表面有一个熔化层, 熔化深度约为 $2 \mu\text{m}$, 熔化区温度变化速率达 $10^{10} \sim 10^{11} \text{ K/s}$. 当能量流密度为 $1 \sim 10 \text{ J/cm}^2$ 时, 靶表面快速熔化并形成熔化层后又迅速冷却固化; 当能量流密度达到 $10 \sim 50 \text{ J/cm}^2$ 时, 靶表面气化电离形成等离子体向外膨胀. 该闪光加热过程与束流功率密度和脉宽的关系最为密切. 实际上脉冲宽度 τ 除了与能量流密度有关外, 还可影响热过程的性质. 由(1)式可得热扩散深度 L 和脉宽 τ 间的关系为 $L \approx \sqrt{k \cdot \tau}$, 其中 $k = K/\rho c$ 为靶材料的热扩散系数. 当脉宽时间内热扩散深度远小于离子

在靶中的射程时, 加热过程可看作绝热过程. 离子能量在 $10^5 \sim 10^6 \text{ eV}$ 范围(对应离子射程为 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$)和 $\tau < 1 \mu\text{s}$ 时, 可大大降低向靶体内的热传导, 使离子束能量在脉宽时间内高度聚集在很薄的近表面层内. 从而 IPIB 的闪光加热过程诱导产生了一系列强脉冲能量的离子辐照效应^[3,4,5,9]. 例如:

(1)强脉冲离子束退火效应. 比脉冲激光退火有更高的效率与更均匀的深度分布特性^[2,10], 并能同时实现掺杂和退火过程.

(2)淬火效应. 冷却速率 $> 10^9 \text{ K/s}$ 时足以形成非晶层和产生非平衡相微观结构(纳米相和亚稳相).

(3)压力波效应. 包括离子束直接压力、热力学压力和反冲压力等效应, 使靶内深部(可以 $> 100 \mu\text{m}$)产生缺陷和位错等.

(4)增强扩散效应. 表面熔化后液相扩散, 使入射离子达到远比通常离子注入更深的部位; 压力波效应引起的压强梯度也能较显著地增强注入离子的扩散.

(5)等离子体膨胀效应. 当离子束的能量流密度达到 $10 \sim 50 \text{ J/cm}^2$ 时, 靶表面发生气化、电离, 形成等离子体并向外膨胀喷射, 发生高产额溅射和烧蚀, 反冲压力形成冲击波效应.

(6)混合效应. 包括气化离子与背景气体粒子之间的合成效应, 形成超细纳米粉末微粒.

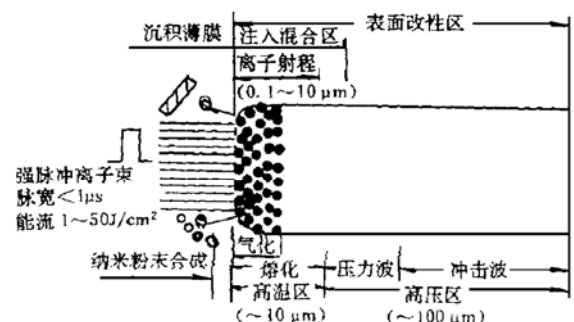


图 2 强脉冲离子束辐照效应示意图

图 2 为靶近表面区内及其附近发生的以上各种效应的示意图. 可以看到, IPIB 作用表面形成高温区、压力波区, 影响表面结构与性能的区域将远远超过离子射程.

3 强脉冲离子源

80 年代以来用于材料工艺研究的强脉冲

离子源随着磁绝缘离子二极管(MID)、爆炸发射离子二极管(DEE)、轨道源(RPI)和同轴等离子体枪(CPG)等的发展, 其结构有了明显的改进. 原先产生轻离子的磁绝缘二极管采用聚合物阳极, 因其工作寿命、离子种类、热负载、残渣等问题而受到限制. 新的 MID 发展了脉冲等离子体阳极技术. 例如,

表 几种 IPIB 源的离子束参数

类型	装置	E/keV	I/kA	τ/ns	离子	脉冲频率	文献
MID	ANACODA	350	30	1 000	H、C、O	1 pulse/3 min	[1]
	ETIGO	1 000	80	70	H、C	1 pulse/5 min	[13]
	TEMP	300	20	50	C	0.3 Hz	[11]
	MUK	125	4	20~200	C、金属	10 Hz	[11]
DEE	DUBNA	500	0.2	250	C、金属	0.1~10 Hz	[14]
RPI	INOTRON	30	100	1 000	B、P、C、H、N	1 pulse/min	[9]
CPG	北京物理所	1~5	20	6 000	N、金属		[15]

俄罗斯托姆斯克核物理研究所(TOMSK)的 TEMP 和 MUK 装置应用双极脉冲, 即阳极先受负高压脉冲形成等离子体层, 再加正高压加速正离子; 美国劳斯阿拉莫斯国家实验室(LANL)的 CHAMP 装置^[12]采用气体感应放电和磁场, 加速形成阳极等离子体. 为了达到高的功率密度(或能量流密度), 一般可采用几何聚焦电极系统. 图 3 表示 CHAMP 新的 MID 结构 IPIB 源示意图. 利用磁绝缘技术使离子流超过真空中空间电荷极限的 5~50 倍. 平板型阳极结构产生的离子束, 单个脉冲可处理面积 $10\sim 10^3\text{ cm}^2$, 一般为 100 cm^2 . 上表给出了几种典型强脉冲离子源及其参数. 从表中可以看到, 磁绝缘离子二极管可提供能量 $0.1\sim 10\text{ kJ/脉冲}$, 意味着已经达到相当高的生产率. 但是脉冲频率有待进一步提高, 离子种类也有限. 从表中也可看到 RPI 和 CPG 结构的 IPIB 源, 在提高总束流功率(功率密度与束流截面)和降低脉宽方面尚需挖掘潜力. IPIB 的突出优点是总的能量

转换效率达到 $15\%\sim 40\%$ (类似的激光器 $< 1\%$), 因此 IPIB 的成本相对于激光器就很低了. 前者的缺点是需要真空靶室和屏蔽 X 射线. IPIB 源与强脉冲电子源相比有两个优势: 每个脉冲提供更高的能量; 容易实现大面积束流. 缺点是要求高的工作电压.

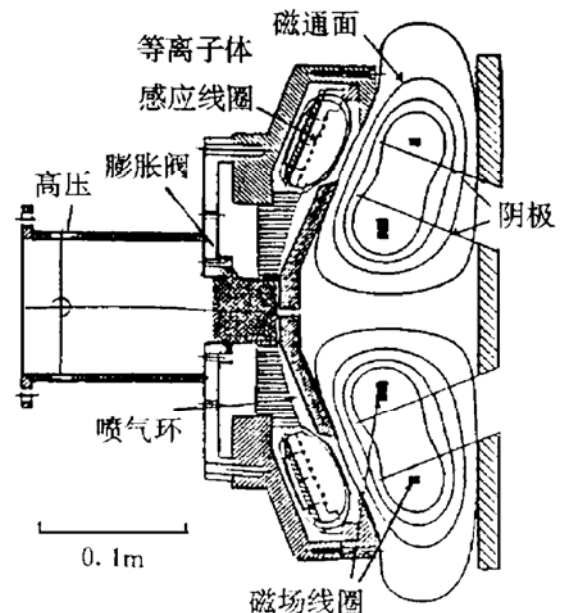


图 3 CHAMP 磁绝缘离子二极管示意图^[12]

脉冲离子二极管不仅可实现高束流和高效率,而且以紧凑的结构(如图 4)将离子加速到 MeV 的能量.因此,IPIB 的结构原理为其高效、节能、低成本奠定了基础.

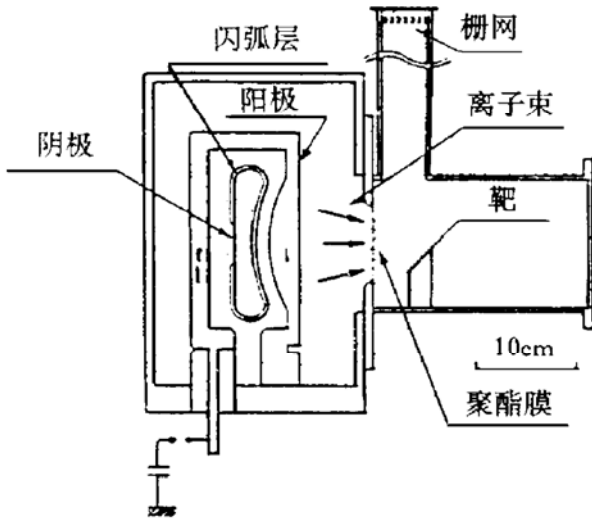


图 4 ETIGO 磁绝缘离子二极管示意图^[13]

4 强脉冲离子束表面工艺

应用强脉冲离子束辐照,可以进行材料表面清洗、抛光、熔融、闪光退火、非晶化与压力波强化处理、离子掺杂液相扩散与混合,以及气化烧蚀、等离子体沉积薄膜和过饱和气相合成纳米粉末等工艺.这里将其统称为强脉冲离子束表面工艺(缩写为 IPIBEST).它兼有通常连续离子注入和脉冲激光或脉冲电子束表面工艺的特点,前者以低温下载能离子与靶原子相互作用的射程分布理论为基础,后者以能量脉冲沉积和闪光加热过程为基本内涵. IPIBEST 是这两种工艺的相互交叉与新的发展,将可能成为一种从原理到装置技术都有重大突破的新的离子束工艺,即:

(1)由于强脉冲能量效应,赋予离子束新的物理性质,使表面力学性能产生强化效应的离子注量比连续离子注入低约 2~3 个数量级,使离子辐照影响材料表面结构和性能范围远远超过离子射程,由此提供了可称之为“超射程改性”的理论依据与工艺方法(参见图 2).

(2)由于离子具有高的线性能量转移性质,比脉冲激光或电子束工艺有更好的能量沉积深度分布特性(均匀性与阶跃性好,如图 5)和更好的能量吸收利用效率.

(3)通过控制离子种类与能量和束流密度与脉冲宽度,可控制注入离子的深度分布、近表面层的温度分布及相变过程,从而达到实现不同的工艺目的.

(4)由于脉冲运行条件,达到同样离子能量的加速结构比加速直流或类稳离子束要紧凑,如图 4 中阳极阴极间距仅为 1 cm,加速电压可达 1.1 MV^[13].磁绝缘离子二极管已是集离子源与加速器于一身的典型结构.

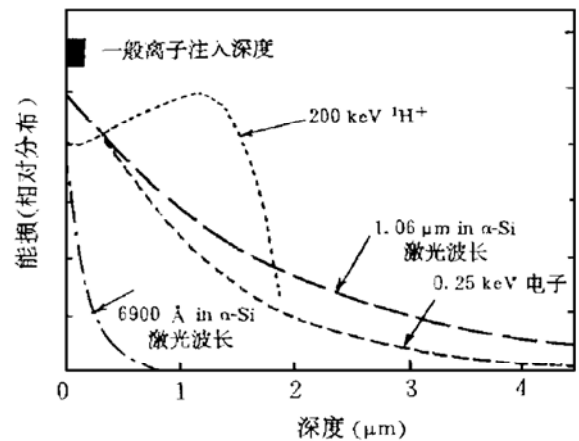


图 5 非晶硅中不同类型辐照的能量沉积分布图^[2]

(5)由于强脉冲辐照,真空环境下杂质污染对工艺过程影响会很小,因此大大提高了工艺的可靠性和重复性.

IPIBEST 有望成为高能量转换效率、高生产率、高可靠性、低成本及装置相对简单紧凑的工艺.可达到的技术指标和所需费用为:表面处理效率为 100 m²/h,能量转换效率为 70%,处理费用 < \$ 0.1/ m²^[6];瞬时薄膜沉积速率为 0.1~1 cm/s 或总平均速率为 0.3 μm/s,薄膜价格为 \$ 5/m² · μm⁻¹^[7].

5 结束语

强脉冲离子束是在热核聚变研究中发展起来的高功率脉冲能量源,尽管用于材料研究还是近 10 年的事,而且在国际上也只仅限

于少数几个实验室,无论在理论与实验研究方面都有待进一步深入.例如,因 IPIB 作用下发生的现象的复杂性,目前各种有关质量转移、熔化、热压力和动力学的理论描述,都还处于定性描述阶段.然而国际上已积累了相当数量的应用研究实例,如文献[4、5、7、8、10、13]的结果表明这一新工艺具有广阔应用前景.因此 IPIBEST 是一个新的方向,将能克服影响连续离子注入和脉冲激光改性工艺推广应用的一些原则性困难,如提高离子束表面改性层厚度的困难,离子束机结构不紧凑而且成本高的困难,脉冲激光的能量转换效率低而加工面积小的困难.目前发展高平均功率、高重复频率和高可靠性的适用于材料表面工艺的 IPIB 装置,越来越被人们所重视,将会获得迅速发展.

作者感谢米泽田以及王迁、杨渊诸同学曾分别参加离子束辐照温度场计算及前期调研工作.

参 考 文 献

- 1 Rej D J, Bartsch R R, Davis H A et al. Microsecond Pulse Width, Intense, Light Ion Beam Accelerator. *Rev Sci Instrum*, Oct, 1993, 64(10): 2753~2759
- 2 Hodgson R T, Baglin J E E, Pal R et al. Ion Beam Annealing of Semiconductors. *Appl Phys Lett*, 1980, 37(2): 187~189
- 3 ISAKOV I F, LIGACHEV A E, Pogrebnyak A D et al. Changed Structure and Improved Operation Characteristics of Metals and Alloys Exposed to High Power Ion Beams. *Nucl Instr and Meth*, 1987, B28: 37~40
- 4 Pogrebnyak A D. Metastable States and Structural

- Changes in Metals and Alloys Exposed to High Power Pulsed Ion Beams. *Phys stat Sol*, (a), 1990, 117(17): 17~51
- 5 Remnev G E, Shalov V A. Application of High Power Ion Beams for Technology. *Laser and Particle Beams*, 1993, 1(4): 707~731
- 6 Crawford M. Invention May Boost Surface Treatment. *New Technology Week*, Sept 20, 1993, 1~4
- 7 Davis H A, Remnev G E, Stinnett R W et al. Intense Pulsed Ion Beam Treatment of Materials. *MRS Bulletin*, 1996, 11(8): 58~62
- 8 Rej D J, Davis H A, Olson J C et al. Materials Processing with Intense Pulsed Ion Beams. *J Vac Sci Technol*, 1997, A15(3): 1089~1097
- 9 Piekoszewski J, Langer J, Walis L et al. Surface Modification of Materials by Pulsed Ion Beams. *Nukleonika*, 1994, 39(3): 3~22
- 10 Bayazitov R M, Zakirzyanova L Kh, Khaibullin I B et al. Formation of Heavily Doped Semiconductor Layers by Pulsed Ion Beam Treatment. *Nucl Instr and Meth*, 1997, B(122): 35~38
- 11 Isakov I F, Kolodii V N, Matrunko V M et al. Sources of High Power Ion Beams for Technological Application. *Vacuum*, 1991, 42(1~2): 159~162
- 12 Davis H A, Olson J E, Reass W A et al. Progress Toward a Microsecond Duration Repetively Pulsed, Intense Ion Beam for Active Spectroscopic Measurements on ITER. *Rev Sci Instrum*, 1997, 68(1): 332~335
- 13 Yatsui K, Kang X D, Sonogana T et al. Applications of Intense Pulsed Ion Beam to Material Science. *Phys of Plasmas*, 1994, 1(5): 1730~1737
- 14 Korenev S A, Call B F, Perry A Z. Very High Rate Coating Depositions with Intense Ion and/or Electron Bombardment. *Surf Coat Tech*, 1996, 86~87
- 15 闫鹏勋, 杨思泽. 用高能量密度等离子体在室温下制备氧化钛薄膜. *科学通报*, 1994, 39(17): 1547~1549

Intense Pulsed Ion Beams and Their Applications to Material Technology

Zhao Weijiang Yan Sha Han Baoxi Wang Yugang Xue Jianming Cai Chonggui
(*Institute of Heavy Ion Physics, Peking University, Beijing 100871*)

Abstract The applications of Intense Pulsed Ion Beams (IPIBs) to the surface modifications and coatings of materials have been recently investigated and demonstrated that this e-

merging technology, which is of flash-heat effect for high energy density pulsed ion beam irradiation promises to be low-cost, high-throughout manufacturing. The irradiation effects of the intense pulsed ion beams with pulsed energy density of $10^6 \sim 10^9 \text{ W/cm}^2$, pulse duration of $< 1 \mu\text{s}$ and their applications to the surface modification of materials are reviewed. The different kind of intense pulsed ion sources and their new developments for material science are also discussed.

Key Words intense pulsed ion beam ion beam irradiation effect pulsed ion diode surface modification of material

受国家自然科学基金资助 1996 年发表 论文最多的 20 所科研院所名单

单位名称	论文数(篇)
中国科学院长春应化所	94
中国科学院化学所	84
中国科学院植物所	78
中国科学院感光化学所	65
中国科学院生态环境中心	65
中国科学院地质所	61
中国科学院金属所	60
中国科学院近代物理所	56
中国科学院生物物理所	56
中国科学院地球化学所	54
中国科学院物理所	53
中国科学院高能物理所	47
中国科学院海洋所	47
中国科学院大连化物所	43
中国科学院上海光机所	43
中国科学院兰州化物所	41
中国医学科学院基础医学所	37
中国科学院广州地化所	36
中国科学院山西煤化所	36
中国科学院上海植物生理所	35

注：凡论文未标注受国家自然科学基金资助的，均不在此统计之内。

选自《中国科学基金》，1998，12(1):78.