

离子注入冶金学

S. T. Picraux

目前，冶金学家们已经能够把周期表中任何一种元素注入到任意金属表面了。虽然注入层很薄（通常还不到 1μ ），却具有潜在的经济价值，而且对于金属的基础研究也有着十分重要的意义。

离子注入技术就是先将离子加速，然后把它注入到固体中，通过电量多少的测量来控制注入剂量，调节离子能量的大小来控制注入深度，从而得到不同组分的新材料。由于注入离子与靶原子不断碰撞，将产生大量空位和间隙原子。注入过程不再是一般的热过程，因而不受热力学条件的限制。原则上可得到具有任意组分的亚稳定合金，而这是不可能用热力学方法来得到的。本文就打算对这一薄的注入层——微合金的结构和性质进行研究。

利用离子注入冶金学方法来减少摩擦和提高抗磨性能有着很大的经济意义^[1]。离子注入可以使某些关键部位，比如轴承的寿命增加，可靠性提高，要是经常停机更换这些部件，将造成严重的经济损失。如果这些部件是钢（或用钴硬化过的碳化钨钢），则离子注入可提高寿命2—10倍。目前，塑料模具已作得像钢制模具一样精密了，但它的使用寿命却受到磨损的限制，这是由于塑料模具中纤维和颜料的摩擦，剩余化学物质的腐蚀引起的。

对离子注入冶金学如此感兴趣的原因还在于可以延长那些难于更换的部件（例如人造股关节）的寿命。由于钛合金滚珠在聚乙烯套中运动产生的碎屑使接口容易发炎。如果将氮注入钛中可得到一层抗磨性好，抗组织液腐蚀性强的表面层。初步试验表明，和未处理过的合金相比寿命可提高400多倍。

离子注入还广泛用于半导体器件的研制，集成电路的电掺杂几乎全是采用离子注入的。此外，离子注入冶金学的基础研究也是使人十分感兴趣的。微合金的研究有利于新材料的探索，而且也有助于对杂质和缺陷俘获机制的理解，同时，它还涉及了亚稳态结构和表面科学等。

近15年来，离子注入冶金学的研究取得了很大的进展。但我们不打算对它进行详细评述，而只是把注意力集中在几个典型范例来说明几种不同的方法。大部分工作都是通过物理学家和冶金学家的密切合作完成的。本文举的示例大多取自桑地亚研究小组，需要强调的是除此而外，世界上还有许多杰出的工作。

方 法

离子注入常用均匀、单能的束流，这样可以更好地控制注入过程。离子在靶中的深度分布呈高斯型，改变离子能量可以得到不同深度的分析。典型的注入能量是10KeV～500KeV，深度约为 0.1μ 。在这样薄的范围内，可以使注入浓度达到20%至50%。浓度的上限受到原子溅射的限制，这是由于溅射使原子不断往外跑，而表层的厚度逐渐减薄。

测试注入合金的性质有不同的方法。一种方法是背散射，例如，利用能量为2MeV的He⁺离子的背散射，可得到组分随深度的变化，分辨率为 $10^{-8}m$ 。另外一种方法是把溅射和俄歇谱结合，或者用次级离子质谱仪结合进行测试，此外，透射电子显微镜也可提供横向分辨的情况。电子显微镜、掠射角X射线分析和单晶沟道效应等方法都可用来研究表面微观结构，但是用表面谱学来研究答

金的电子结构的事例还不多。

注入合金的特点：

(1) 由于注入合金只涉及很薄的一层，因此注入原子通过这一层向内扩散形成合金的范围也很小，考虑到扩散控制过程的特征时间与其距离的平方成正比，从而表明离子注入冶金学方法比常规的冶金学方法反应速度快，工作温度低。

(2) 原子以单个形式注入金属，并同金属紧密混合，这就意味着在薄膜内部没有氧化物或其它界面存在。

(3) 合金的组分可连续改变，由此可根据要求得到希望的金相，要用常规的方法是不可能作到的。

(4) 离子注入引入的原子和缺陷是一种非热过程。因此，靶温可以独立调节，使不溶组分同金属一起形成亚稳态系统，但是，企图用热平衡方法来实现这一点也是不可能的。

平衡态合金

我们举例说明上述特点。在室温下，将铜原子注入到金属铍中，并考查热处理过程的变化。铜的注入可以使铍的强度增加。铜的最大初始浓度约为20%，这已超出了铜在铍中的溶解度。热平衡时，在注入区将有中间相析出，表面层含有 Be_3Cu 沉淀，并同铍的 α 相处于准平衡态。这种两相区域就是一种扩散源，使铜不断扩散到体内。热处理后发现深部区域浓度分布的斜率发生了变化，由此看出在两相区域和单相铍的 α 底层有一界面存在。

铜在两相和单相边界上的浓度给出了铜在热处理温度下的溶解度。铜在单相区中的分布服从理论预言的误差规律，拟合这种分布即可求出扩散系数，这样我们就导出铜的溶解度和扩散系数。要想知道这些参数与温度的关系也比较容易。由于深度浅，我们可以在较低温度下进行测量。同早期的示踪原子和剥层法相比，这种方法可将六角形铍晶格c轴和a轴扩散系数的精度提高5个量级。

早期研究提出的若干体概念也可用到近表面的微观尺度上。其关键要求缺陷和表面不起重要作用。当溶质呈替代式时，可以精确测定它的扩散系数、溶解度和相边界；相反，当离子呈间隙式时，注入引起的缺陷不会因退火而消失，因为在这种情况下，间隙原子和俘获中心之间的相互作用变得十分重要。

一些基础研究试图表明，当俘获变得重要时，将发生怎样的变化。特别是金属缺陷对氢的俘获和类金属沉淀物的俘获，比如锡、锑和磷等元素被铁中沉淀物碳化钛的俘获。在铁基合金中，氢和类金属是很重要的。因为材料，比如钢通过氢化处理后就将变脆。

氢俘获

在托克马克聚变堆中，氢的俘获和渗透十分重要。在这类磁约束装置中，人们将加热和“点燃”处于等离子状态的氘和氚，以获得净的能量增益。但是，由于约束不理想，就会有一些离子从等离子体中跑出来打到装置的表面上。在现代的装置中，在1秒的放电过程中，大约每个离子都将在等离子体和表面之间往返10次，这一过程在磁塞附近尤其明显。对氚的点火装置的壁材料不允许含有太多的氚，也不允许有太多的氚透过器壁扩散。

要详细研究氢的俘获和渗透，需要配备一种灵敏的探测技术来测定它的深度分布。目前，利用离子束技术就可研究氢的三种同位素，灵敏度达百万分之一，深度分辨达10nm（见Physics today, No. 10, P42(1977)）。

图1给出了目前技术的一般原理。该原理取自文献[4]，它专门研究了铁中氘和缺陷的相互作用的性质和强度。在注入氘的过程中，每个氘离子都将产生几个空位—间隙对。要想得到强的氢俘获，可注入氦，形成氦气泡。利用离子束 ^3He 进行分析，通过测量核反应 $D(^3\text{He}, p)^4\text{He}$ 产生的14MeV质子，就可以监测注入层中氘的含量。

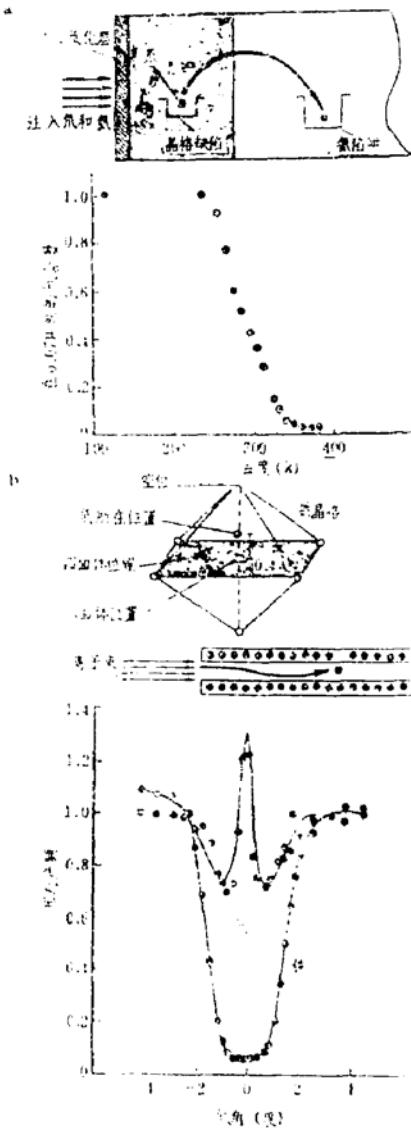


图1 铁中的氢俘获及其俘获位置。图a阴影区域表示监测氢含量的氢层厚度。加热时，氢从俘获能为0.53eV的陷阱中逃出。图b的沟道是铁的<110>轴沟道。在逸出温度以下进行过退火处理，实线为计算值^[4]。

氢注入铁后，再加热，氢就发生移动，并向最近的俘获中心扩散，这些俘获中心是品格中的一些缺陷——空位和间隙原子。在温度为100K时，氢就可以在铁的体心立方晶格中移动，在200K以下，被缺陷俘获，在200K时可向体内任何一个强的俘获中心扩散。因为表面的氧化层始终是离子逸出的障碍，因此氦气泡总是氢的俘获中心。

测量氢从俘获中心的逸出温度，并用理论模拟离子的扩散系数，发现开始阶段对应于能量为0.53eV的单能俘获，这就说明存在高密度的单能俘获中心，而在温度稍高时，还有另一类低密度的俘获中心存在。桑地亚小组认为前一种俘获中心是空位；要进一步弄清这个俘获中心的结构，必须使用下面介绍的离子注入技术。

离子注入技术可以精确测定杂质位置，其精度为0.1埃，当离子束沿着低指数的径向注入时，沟道中心附近的通量最大，原子列附近的通量最小，这就使我们能够在一个投影方向把杂质鉴别出来，只需沿着不同方向进行分析，就可弄清三维中的杂质分布。要判断杂质是间隙式还是替代式是比较容易的。具体计算表明，杂质总是位于对称性比较高的位置上。

在低温下将氢注入铁中，并加热让它们全部占据能量为0.53eV的俘获中心。由沟道效应可以看出，杂质占据了晶格中确定的位置。注意到沟道信息同时来自铁和氢。氢的浓度用上述核反应 $D(^3He, p)^4He$ 测定，而铁的浓度可用卢瑟福散射确定，结果表明有沟道坑存在。氢占据了间隙位置，图1给出了分析结果。氢占据的这个位置位于八面体中心到最近邻格点距离的0.4埃处，大约是从中心到铁原子距离的 $\frac{1}{3}$ 。

我们假设在氢原子上面的格点位置上不是铁原子而是一个空位，这就是所谓的氢的空位俘获中心，并认为它同能量为0.53eV的俘获中心有关，这个能量比初期研究估计的要大。这一假设为后来的工作进一步证实^[5]。我们首次测定了氢的空位俘获能和它的结构，为研究氢与俘获中心的相互作用开辟了道路^[4-6]，而且，这个方法还被应用到其它金属。

氦气泡 上面谈的是氢的空位俘获。第二个例子是将氢注入铁中形成氦气泡，同空位相比，氦气泡是一种很强的俘获中心。用注入法形成深浅两层氦气泡，就可以用来测

定俘获中心的热释温度，其优点是可以避免渗透表面位垒带来的影响。把氘注入到含有氦气泡上的浅层区域，然后加热，使氘可以从氦气泡逸出，并同周围环境达到平衡，但大部分时间仍保留在俘获中心。在更高温度下，氘渗透气泡表面的氧化层进入晶体，把第一层的氘信号不断减少，将它同理论值进行比较，发现铁内氦气泡的氦俘获能量为0.72eV。深度分布的测量表明，氘单个地位于两层之间。

最近，丹麦的J. Nørskov 及其合作者又进一步发展了这一工作^[5]，测量的俘获能与预言的非常符合，而且对氢的位置估计与实验值之差不超过0.1埃，这一符合是十分惊人的。这个工作大大促进了人们对氢俘获机制的认识。

杂质也可以成为俘获中心。例如钇注入铁就可以形成能量为1eV的氢俘获中心，对铁基系统中的氢来说形成了可以看见的高能级。俘获能如此大是因为钇原子俘获空位形成了空洞，再加上钇对氢又有大的化学亲合力。

亚稳态合金

利用离子注入形成性质良好的亚稳态合金的表面层是十分有争议的^[23]。值得注意的是这一层合金处于非平衡态。亚稳态合金具有一系列新的特点和新的用途；标志材料科学最新进展的金属玻璃就是一例。这种材料在离子束研究中受到越来越多的重视，因为这种材料具有好的抗腐蚀性和机械性能，而且是属于一种非晶相。

一个重要的研究领域是超导材料。只须在超导材料中适当注入某种元素或引入某种缺陷，材料的转变温度就会改变。图2给出了氩原子注入镓后，镓的超导体转变温度是怎样变化的^[12]。镓的转变温度对相变十分灵敏，因此，由转变温度的变化就直接可知材料的相变情况。注入前，镓是 α 相，转变

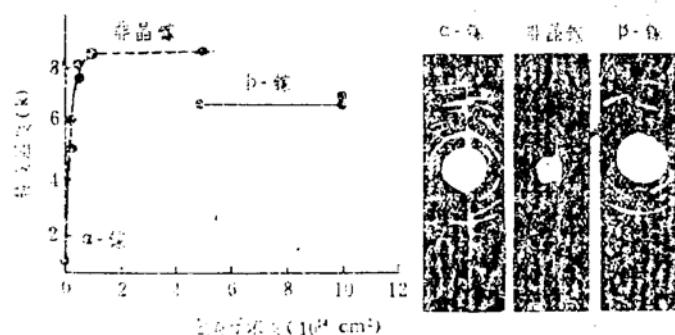


图2 镓的超导体转变温度与氩离子束通量之间的关系。能量为275 KeV的 Ar^+ 离子束可以使镓由 α 相变为非晶相，再变为 β 相。右边的衍射图正好表明了三种不同金相的存在。

温度为1.07K；在低温下用 Ar^+ 照射， α 相变为非晶相，转变温度提高到8.5K；进一步照射，变为 β 相，转变温度降到6.3K。镓是人们唯一知道的可以用离子轰击把金相变为非晶相的金属。

另外，弄清级联碰撞在结晶相到非晶相转变中的作用也是很重要的。实验表明，非晶相成核于每个镓原子位移0.1之后的 α 相（这个位移量是由于离子的低温轰击引起的）。氩离子和氖离子的级联碰撞就能导致这种相变，要是用氦离子轰击就不行，因为它不能给出足够的能量密度。当镓完全转变为非晶相时，如果继续轰击，处于亚稳态的 β 相开始成核，并最后完全变为 β 相；但是用汽相冷凝就不行。这种差别在于非晶相和 β 相均为类似的短程有序， β 相的成核能低，反之却不然。根据这种分析可知，由于 α 镓中存在不同的短程有序，要想 β 相直接成核就不容易。

离子注入还会改变金属表面的化学性质，比如氧化，腐蚀和催化等化学性质都会受到影响。离子注入对腐蚀科学的研究是十分有用的，比如弄清材料的组分和结构对电化学性能的影响就很有用处。图3给出了金属钛在钯注入和未注入情况下，放在质量为1摩尔的沸腾的硫酸溶液中，由于腐蚀引起的重量变化与时间的关系。当钯的注入浓度为 10^{16} 原子/ cm^2 时，钛的腐蚀速度可降低3

个量级。注入与未注入的情况相比，发现注入过的抗腐蚀能力要比未注入的更接近于钯的抗腐蚀性。以注入惰性气体氩作标记，再用背散射扫描，测量钯和氩的深度分布，发现钛腐蚀时，钯聚集在它的表面，形成了保护层。因此，注入钯以后，钛的抗腐蚀性有了明显的提高。

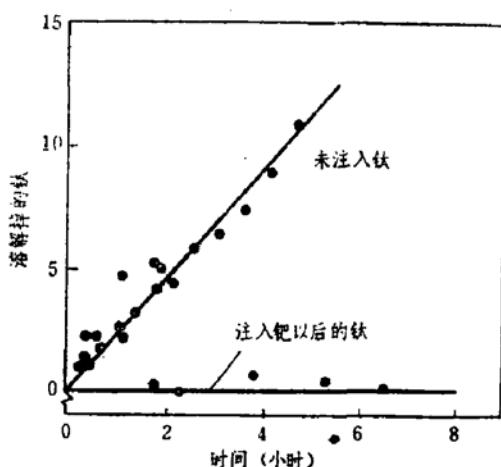


图3 含量为9.8%的沸腾硫酸对钛的腐蚀作用。下面的曲线表示能量为90keV，掺杂量为 10^{16} 原子/cm²的钯离子注入后，钛的腐蚀曲线（引自文献7）

贵金属（比如钯）注入钛以后，抗腐蚀性能的提高，是从体合金研究中知道的。亚稳态合金或者新的合金的形成更有意义，因为用常规的冶金技术是不可能得到的。腐蚀专家们认为钯可以防止铁生锈，但因它在铁中的溶解度太小，在正常条件下无法测试，但对于注入层就不是这样。注入形成的纯化膜具有好的抗腐蚀性，即使注入层溶解之后，仍有比较小的腐蚀速度，这可能是因为铁只能从铁-钽合金中选择非溶解的结果。

表面硬化

当今离子注入冶金学的一个重要领域就是改进金属表面机械性能。将氮注入钢中可以减小磨损。这方面的工作英国哈威尔原子能研究所的实验室开始得最早，他们的主要兴趣是研究合金的摩擦与磨损。桑地亚和海军研究实验室研究了钛注入钢以后，机械性能的变化。最初的研究表明，钛注入纯铁

中形成了非晶的三元合金（Fe-Ti-C），其中碳来自真空系统，即使真空中度高到 10^{-7} 托也可能引入少量的碳；后来的研究表明，把钛和碳的注入浓度提高到20%，对任何一种普通钢的结构，其中包括奥氏体、马氏体和铁氧体都可形成非晶表面。图4给出了不锈钢和Ti-6Al-4V无润滑的合金磨损实验结果^[8]，其中不锈钢注入了钛，Ti-6Al-4V合金注入了氮^[11]。测量无润滑的槽针—盘摩擦系数，发现注入钛和碳的表面的摩擦系数只有未注入表面的一半。如果注入量不大，摩擦系数不会明显减少。

注入形成的非晶合金还可提高耐磨性能。图4是在无润滑情况下，圆盘转动1000次

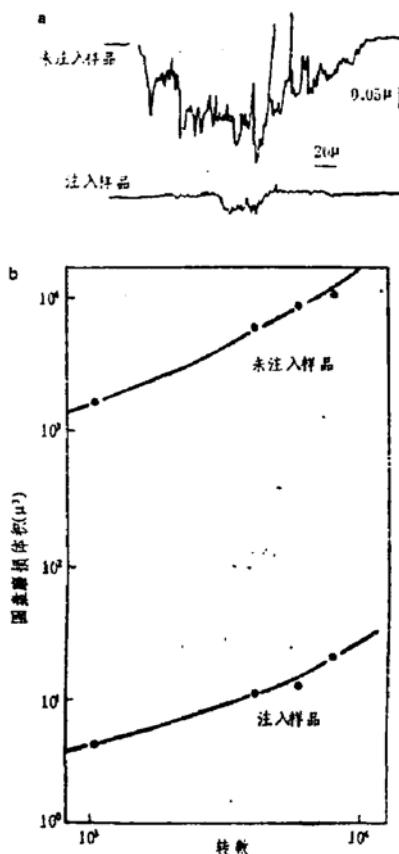


图4 a) 注入和未注入的硬质钢盘的磨损痕迹^[9]。这些痕迹是圆盘在软钢作成的钉子上转动1000周留下的，下图是用浓度为 2×10^{17} 原子/cm²的钛和碳注入后留下的痕迹。

b) 用另一种方法给出了磨损实验^[11]。纵坐标是合金Ti-6Al-4V被钉子磨掉的体积，下面曲线表示注入了氮以后的结果。钉子用2.62牛顿的压力在线速度为5.65cm/s的半径上，注入和未注入的摩擦系数分别为0.15和0.48

留下的痕迹。无论是软钢还是硬的不锈钢，注入后的最大磨损深度将减少4/5倍；当应力高达屈服应力的1.5倍时，仍可观察到这种减少的趋势。不断增加负载，再让圆盘转动1000次，磨损深度可达 0.1μ ，继续转动，磨损率增加，说明表面层已磨透。

磨损率的变化标志了表面层的裸露程度，磨损量低时，表面是光滑的；而未注入的表面或磨透了的表面都表现出明显的磨损痕迹。注入的非晶合金一方面使材料的硬度增加，另一方面机械的性能也发生了变化。

当然，我们想要知道的是非晶合金在表面改性中究竟起了什么作用。确切的回答是很困难的，因为目前对摩擦和磨损还没有一门成熟的微观科学可以对它作出满意的解释，但是对它的一些定性讨论还是可能的。当铁和碳的注入浓度为20%时，上面提到的三种类型的钢都转变为非晶合金。透射电镜分析表明，在润滑磨损中注入合金的确呈非晶状态时，说明非晶合金在提高材料的抗磨性方面起了重要作用，对合金进行热处理，使非晶层再结晶，并析出 α -TiC沉淀，发现抗摩擦性能降低，这说明在提高抗摩擦性能方面，非晶层也起了重要作用，但是再结晶后，抗磨性能仍然保持不变，原因是TiC沉淀仍有很高的耐磨能力。

值得注意的是把氮注入钛合金中，摩擦

性能和磨损性能都会大大改善，如图4b所示。这里用的钛合金与前面一样，注入氮后，人造股关节的耐磨性能有了明显地提高。

展望

用离子注入进行金属改性的不足之处是注入层太浅，受溅射限制原子浓度只能达到20%~50%。为了得到较厚的注入层和更高的浓度，人们交替采用离子注入技术和薄膜沉积技术。其中一种方法就是离子束混合。这种方法是将表面沉积一层薄膜，再用离子束轰击，由于离子的级联碰撞就可实现原子尺度上的离子混合，如果需要还可交替使用沉积和离子轰击技术，来提高表面层的厚度。离子束混合技术是研究亚稳相形成的一种很好的方法，人们用它研究了很多亚稳系统，其中包括过饱和溶液、新的晶相和非晶相等。

另一种方法是同时使用薄膜沉积和离子轰击技术。用强流离子束轰击固体表面形成合金，同时利用溅射沉积、汽相沉积等方法把其他元素沉积到表面上。这种新方法兼有沉积和注入的优点，从而促进了产品的商业化生产。

参考文献（略）

（邵明珠译自Physics Today 1984,
33, №11, 罗诗裕校）

（上接27页）

- A133 (1964)
(13) U. Gonser, R.W. Grant, H. Wiedersich, S. Geller, Appl. Phys. Letters. 9, 18 (1966)
(14) R.W. Grant, S. Geller, Solid. State. Commun. 7, 1291 (1969)
(15) R.W. Grant, Phys. Rev. 42, 1619 (1971)
(16) U. Gonser, M. Chafari, H. G. Wag-

ner and H. Fischer, J. de. Physique, C2-127 (1979)

(17) T. Harami, Y. Maeda, Y. Morita and U. Gonser, J. de Physique, C2 - 500 (1979)

(18) P. M. Housley, U. Gonser, Phys. Rev. 171, 480 (1968)

(19) D. Barb, M. Rogalski and T. Bibicu, Nucl. Instr. Methods. 188, 489 (1981)