

离子束在材料改性中的应用

洪 志 悌

(兰州大学原子核研究所)

一、引 言

离子束固体材料改性是核技术应用的一个重要方面。它是利用小型加速器将所需的离子加速并注入到材料的近表层,从而改变材料表层的物理、化学和机械性质的一种新技术,通常称为离子注入技术。

国外在六十年代初,离子注入材料改性的研究是从半导体开始的。此后,利用离子注入技术制成了许多种性能优良的新型半导体器件和电路。在七十年代,离子注入技术应用于大规模和超大规模集成电路及新型化合物半导体器件的研制都取得了重大成就。

七十年代初,英国首先把离子注入技术应用于金属材料表层改性的研究。实验表明:离子注入能大幅度地改变摩擦系数、提高金属表层的耐磨性、抗氧化性和抗腐蚀性,在面的应用研究。

7. 超灵敏的加速器质谱学 1976年发展起来的加速器质谱学目前正在蓬勃发展,它用在 ^{14}C 断代方面,只需要毫克级的样品即可以对 10^5 年进行断代, ^{35}Cl , ^{10}Be , ^{26}Al 也可用来断代, ^{26}Al 的半衰期为 7×10^5 年,可以对几千万年的年龄进行测定。此方法灵敏度高达 10^{-15} ,比普通质谱计高百万倍以上,还可对稳定同位素中的杂质进行分析,如碳中的硼、硅中的磷、金中的铂,还可分析核酸、蛋白质中的微量元素,其发展前景是很令人兴奋的。上海原子核所80年代初即开展了这项工作,采用这种方法,对一些泉水中的气含量进行了测定。并准备进一步开展这

一定条件下,还能在金属表层形成亚稳相和非晶态。后来的实验还表明:离子注入其它材料也有改性的效果。1978年以来,在举行的三届国际离子束材料改性会议上,金属和其它材料改性的文章数目已超过半导体。现在,某些国家的离子束金属材料改性已突破实验室研究阶段而开始进入生产应用。

我国对离子注入半导体和金属材料改性的研究比起步最早的国家约晚7—8年,在注入设备、技术、测试仪器、研究的广度和深度及推广应用等方面与国外相比都有相当的差距。

二、离子注入的特点和基本物理图象

离子注入是一种微观的强制性的非平衡态过程,有如下特点:注入的离子不受靶材方面的工作。

上海从事的这些核分析技术及其应用还在进一步发展、提高和扩展。上海原子核所改建成的1.4米等时性回旋加速器,引进的4MeV质子静电加速器,不久将安装运转的6MeV串列加速器,以及复旦大学改建成的4MeV质子静电加速器,冶金所引进的1.7MeV串列加速器,这些再配以计算机数据获取处理系统,将为上海地区形成一个核分析基地,特别是离子束分析基地创造良好的条件。

上海发展上述核技术后,到2000年时可国民经济形成的直接经济效益可参看表4。

料溶解度的限制，也不受靶材料温度条件的限制；注入离子的种类可以任意选择；注入离子的能量和剂量可以精确控制；注入离子的纯度高、重复性好，并可做到大面积均匀等。

离子注入固体表层时，与核和电子相互作用而逐渐损失能量，最后停留在靶材料内的某一位置，其能量损失速率用阻止本领 dE/dx 表示，它由核阻止本领和电子阻止本领两部分组成。在离子注入常用的能区（10—500KeV），离子能量损失一般以核阻止本领为主，随着注入离子能量的提高，电子阻止本领逐渐增大，直至超过核阻止本领而占据主要地位（如图1所示）。

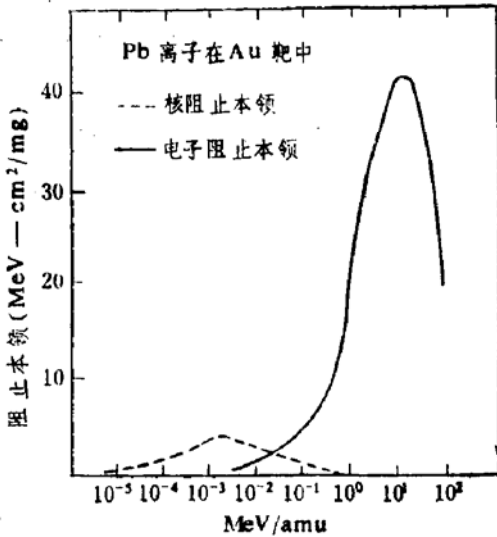


图1. 阻止本领随能量的变化

1. 注入离子的投影射程分布和浓度分布

离子注入固体后行程曲折，实际测量中所关心的是投影射程 R_p （离子总射程在入射方向的投影距离）的分布。由于离子进入表面后的碰撞是一个随机过程，因此相同能量的入射离子的投影射程通常为高斯分布，其平均投影射程 \bar{R}_p 与离子浓度分布的最大值相对应，如图2所示。图3表示注入离子的浓度沿深度分布的实验曲线。对于非晶靶，注入离子在靶中的射程分布主要依赖于离子的能量、质量、原子序数和靶原子的质量、原子序数及密度等因素，也与靶子温度、离子的剂量和剂量率有关；对于单晶靶，射程

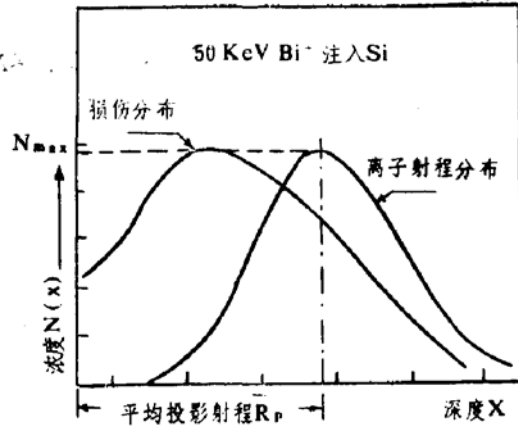


图2. 射程分布和损伤分布的理论曲线

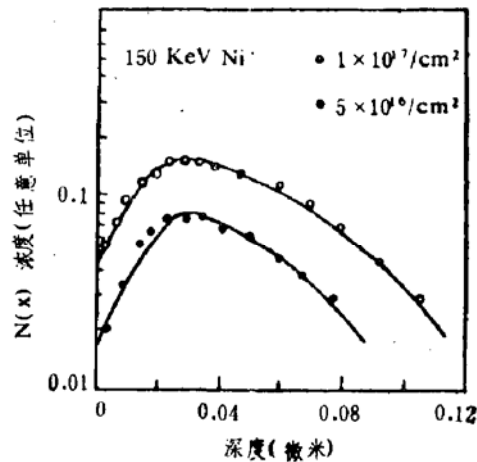


图3. Ni离子注入低碳钢的深度分布实验曲线

分布还敏锐地依赖于单晶对离子束的取向和晶面的情况等。在材料改性中，离子注入深度一般在几百到几千埃之间。

2. 离子注入层的损伤分布

荷能离子注入固体时，若靶原子接收的能量高于移位阈能，就会形成空位和间隙原子对，即所谓辐射损伤。移位原子数目在注入层的空间分布代表了注入层的损伤分布，如图2所示。当注入离子数量增多时，失去原子的格点所形成的缺陷可能重迭，扩大构成更复杂的损伤，甚至使晶体完全被打乱而形成无序的非晶层。

三、离子注入半导体

离子注入技术为半导体器件及集成电路

的研究和生产带来很大的灵活性和优点,与常规掺杂(高温热扩散)工艺相比,其优点如下:

1. 注入离子不受扩散系数和化学结合力等因素的限制,也就是可根据需要从几十种元素中挑选合适的n型或p型杂质,注入到各种半导体材料中去。

2. 离子注入可独立地精细调节两个参量(能量及剂量),从而能精确地控制掺杂的深度和浓度分布。用这种精密掺杂技术所生产的集成电路,重复性好,大大提高了电路成品率。

3. 注入离子的横向扩散比热扩散要小得多,因此用离子注入技术制备的电路的线条间距可缩小到1微米(热扩散法大于3微米),从而提高了电路的集成度;另外,离子注入可以做出浅结高浓度的发射区,基区宽度可做到小于几百埃。这就为大规模和超大规模集成电路的发展,提供了必要的技术基础。

4. 离子注入可简化集成电路的工艺流程;还可大幅度提高电路的速度。

5. 离子注入在研制化合物半导体(GaAs、GaP等)器件中具有特殊意义。由于它能把向衬底进行室温定量掺杂和高温处理分为两个独立的过程进行,从而克服了高温扩散工艺所遇到的许多困难。先后研制成了多种性能优良的化合物半导体器件,如微波场效应器件、红外器件、激光器件、发光和光电器件等。

实际上,离子注入在半导体器件和电路研制中的应用有几十种之多,除用于掺杂外,还利用离子注入造成的损伤、达到产生隔离、合金和氧化的目的。现今,离子注入硅的工艺已取代一部分扩散工艺而成为器件和电路生产中的必要工序。采用离子注入工艺研制生产的器件和电路已有好几十种以上。

目前,利用三束技术(电子束、离子束和光子束),发展了全新的半导体工艺(又称亚微米加工技术),它又一次推动了半导

体器件和电路的高速发展,使其进入到超大规模集成电路的新时代。

四、离子注入金属材料

由于离子注入的特点,注入金属表层的离子数量和元素种类原则上不受冶金学的限制,可以根据需要,人为地制成用一般方法所得不到的“合金表面”;另外,注入离子与基体不存在边界层而是完全溶合的,因而不会剥落,其注入层是理想的冶金表层。

离子注入金属材料改性的研究涉及的范围较广,其中包括离子注入形成非晶态、离子与金属表面相互作用、离子注入进行表面处理等等。本文仅就最后一个问题予以介绍:

实验表明:离子注入金属材料表层时,可以改变其摩擦系数、提高其耐磨性和抗腐蚀性等。这种表面处理不会使部件变质和尺寸精度下降。实际上在许多场合下,金属部件使用时起作用的只是金属表层的性质(摩擦、磨损和腐蚀等)。由于离子注入可使普通钢的部件表层具有特殊钢甚至超过特殊钢的使用效能,所以利用离子注入工艺可节省大量的高级钢材和缩减硬质加工工序。

1. 摩擦系数的改变

在铁中注入Cu和Ni等离子,能提高其摩擦系数;反之,若注入B、N、Cr和Ti等离子,则要减小其摩擦系数,如图4所示。

2. 耐磨性的提高

用N、B或C离子注入硬钢或不锈钢,可显著提高其耐磨性;如注入Ti或Cr离子,则可兼得耐腐蚀性。图5表示用50KeV N⁺注入钢,注入层的磨损下降率与注入剂量的关系。

实验表明:即使N⁺的注入层只有几分之一微米,其耐磨性也有相当于12微米厚的效果(用核反应分析测量磨去12微米后的新表面,发现氮的浓度仍含有初始值的30—40%)。

表1表示离子注入工件后的耐磨效果。

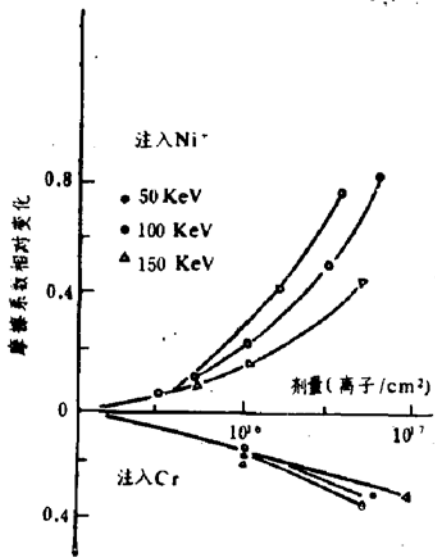


图4. 低碳钢中注入Cr和Ni离子后, 摩擦系数随剂量的变化

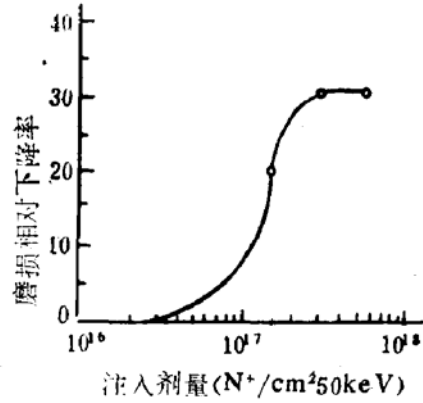


图5. N⁺注入钢后, 磨损下降率随离子剂量的变化

表1 离子注入工件耐磨性的改善

工 件	材 料	注入剂量	效 果
切 纸 刀	1C~1.6Cr钢	$8 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$	寿命延长 2倍
钻 头	高速钢(工业用)	$8 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$	5倍
切橡胶刀	Wc~6% Co	$8 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$	12倍
模 具	Wc~6% Co	$5 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$	5倍

3.硬度的提高

C、N或B等离子注入钢能提高其表层硬度, 这是由于碳化物或氧化物的析出所致。

4.疲劳寿命的增长

用剂量为 $2 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 的N离子注入不锈钢或钛, 能使其疲劳寿命增长8倍。

5.改善耐氧化性和耐腐蚀性

Al离子注入某些合金(如Fe—23%Cr—14.5%Al—0.1%Y), 可使其耐氧化性提高多倍。Cs或Si离子注入不锈钢, Ba、Ca或Cu离子注入钛都能改善其耐氧化性能。耐氧化性能的改善能使高温状态下工作的设备(喷气发动机、锅炉等)延长使用寿命。

离子注入还能改善金属表面相对于水溶液的耐腐蚀性。国外用离子注入处理海上飞机发动机的主轴轴承, 克服了海水气氛腐蚀问题, 使航空轴承的使用寿命提高了九倍。

离子注入表面处理的主要缺点是不能对

凹凸急剧变化和形状复杂的表面进行有效的处理。其次是离子注入机较贵, 所以当前实际使用大多还局限在尖端科技部门。

另外, 离子注入某些金属膜可以得到从导体到绝缘体的任何数值的电阻率。离子注入可以合成新型金属电子发射材料, 如Ba离子注入钨、Ca离子注入钼均能使功函数降低, 后者降低了1电子伏。

五、离子束混合

用真空沉积法将某种或多种不同元素的离子沉积在某一基片上, 以构成层状结构的薄膜样品, 如图6所示, 然后用惰性气体离子(如Ar⁺、Kr⁺、Xe⁺等)进行轰击, 就能形成平衡态下不可能存在的过饱和固溶体化合物或非晶态, 这种技术叫做离子束混合, 具体来分, 还有多层膜之间的混合以及单层

膜与基体金属之间的混合（亦称反冲混合）两种。在此，轰击粒子本身只是一种荷能的炮弹而不是混合所需的物质元素。

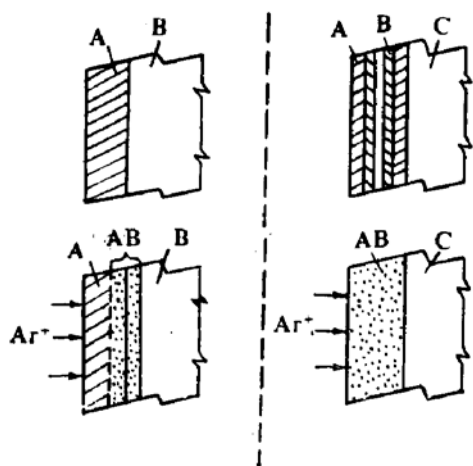


图6. 离子束混合示意图

离子束混合有如下优点：离子注入因受溅射的限制，注入离子浓度不能很高（最高为5—30%），但离子束混合就没有这种限制，可以做到按任意比例（ A_xB_{1-x} ）混合；离子束混合所需的剂量比离子注入要低两个数量级，一般为 10^{15} 离子/cm²。

S. Matteson认为：在高温条件下，离子束混合与化学扩散过程相似，但被离子束辐照所强化；在较低温度下，离子束混合是级联碰撞的结果，它使初始的多层结构完全打乱，同时产生大量的点缺陷，原子迁移加剧，最后既可能形成过饱和的固溶体，也可能形成非晶态。

离子束混合不仅是一种研究从平衡态到非晶态间一系列过渡状态的新技术，而且也是固体表面改性的有效手段。离子束混合已用来研制半导体硅的电接触材料、研究钛表面的抗磨性以及研究铁和镍的抗蚀性等。在Au—Ni、Au—V、Au—Co、Ag—Cu、Ag—Ni、W—Fe等等二元体系中，利用离子束混合均获得了过饱和的亚稳定固溶体，而其中Au₄₀V₆₀、Au₂₅Co₇₅、Fe₇₀W₃₀等则是非晶态。

六、离子注入其它材料

离子注入其它材料的改性研究涉及面很

广，主要有如下一些方面：

利用离子注入可以改变超导材料的化合物组成；可以用超过溶解度的限度来加大难溶元素的成分，以致形成新的超导亚稳相；可以形成人为的辐射损伤等。这些因素都会直接导致超导转变温度(T_c)的提高或降低，提高 T_c 值是研究的目的。实验已得到：在Pd—Cu合金系中注入 H^+ ，能使 T_c 达到16.6K；在Nb膜中注入 Sn^+ ，在950℃退火1~2秒后， T_c 可上升到16.3K。可见，离子注入是研究超导材料的有力工具。

利用离子注入可以大幅度改变绝缘材料表层的电阻率。例如适合太空使用的两种聚合物——聚酰亚胺和氟乙烯丙烯，具有极高的电阻率，经注入氩后，电阻率减小 10^{10} 倍，从而满足了太空使用的要求。

利用离子注入可以改变光学材料的折射率。它是由离子注入引起的化学变化、晶格损伤和物质体浓度加大等因素造成的，所以折射率的变化与入射离子的种类、能量、剂量和材料有关。例如N离子注入石英后，其折射率从1.46变到1.96，这是由于N离子注入后，使 SiO_2 变成 Si_3N_4 造成的。离子注入的这个功能是研制集成光路部件等的一个重要手段。

离子注入可用来研制大规模磁芯存储器，也可提高录音机磁头的耐磨性。离子注入还可用来研究人造晶体和金钢石材料性能的改进。

另外如高分子材料、催化剂等许多工业材料经离子注入处理后都显示出有改性的效果。

七、离子束材料改性的前景

离子注入半导体是离子束固体材料改性中发展最快、成就最大、影响最广的一个。今后，在离子注入化合物半导体及其应用于研制大规模集成电路、集成光路（集成光路主要用于光通讯和集成光路计算机）和其它

器件等方面；在微米束和亚微米束应用于研制大规模、超大规模集成电路等方面都会有飞速的发展。对离子注入研究的能区来说，将向低能区(5KeV以下)和高能区(MeV量级)两极扩展。对高能量离子注入规律的研究，将为研制三维电路探索途径(三维电路是指集成电路立体化，以开发超大规模集成的高密度电路，它将使高智能机器人和高级语言翻译机有可能实现)。

离子注入表面处理的科学价值已被人们接受，但对能否在非尖端科技部门推广应用还有争论，其焦点是应用的经济性和现实性。一种观点认为：离子注入手段较贵，用它处理部件表面，必将提高成本；对表面积大和形状复杂的部件不易处理。另一种观点则认为：由于磨损、腐蚀等原因使大量金属部件报废所造成的经济损失是惊人的，离子注入表面处理的推广必将带来经济效益。有人估算，经离子束处理的拉丝模，成本提高不到一倍，使用寿命却可延长五倍。英国估计：如有效进行表面冶金处理，可节省材料三分之一。可见，研制出流强较大、又较便宜，并适用于生产线上的专用离子注入机是推广离子束表面处理的关键。现已有少量样机，如英国的流强为25mA，能量为100KeV的注入机，靶室为 $\phi 2.5m \times 2.5m$ ，成吨重的大部件可一面旋转、一面注入。目前，离子注入表面处理工艺已进入某些尖端产品的生产流程，并正向其它领域扩展，但是其发展

前景将受到利用“物理气相沉积法”进行表面处理的竞争，其中的离子镀膜法还有绕射性好的优点，不过这类方法处理的部件尺寸会有微小的增加，而离子注入却没有这个缺点。

离子注入其它材料的探索性研究，预计将会发现新的现象和规律，提出新的应用领域。

离子注入不受固溶度的限制而能形成全新的合金；它还能改变功能材料的性能，甚至可能形成完全新的功能等等。因此有人认为：离子束技术将是实现从天然材料时代到人造材料时代的关键，是进行“材料设计”的手段。预计，在新的技术革命进程中，离子注入在微电子技术和材料科学等领域将会起愈来愈大的作用。

参 考 文 献

- 北京市辐射中心，北京师范大学低能核物理研究所离子注入研究室编，离子注入原理 技术，北京出版社，北京，1982年。
- 李恒德、李文治、王有环，全国核技术学术讨论会文集编，上海科学技术出版社，上海，1981年。李恒德、柳百新等，Nucl. Inst. and Meth., 182/183. (1981) 915—917.
- 岩本正哉，IONICS 5月号 1982年.1—37.
- S. Matteson, IEEE, NS-30, No.2(1983)1705—1708.
- P. Sigmund, Appl. Phys. A30, (1983)43—46.
- Tatsumi Hicki et al., Appl. Phys. Lett., 43(1), 1 July(1983)30—32.
- G. K. Wolf and K. Zucholl, Nucl. Inst. and Meth. B1 (1984) 240—244.

最强的中子源

目前世界上最强的脉冲中子源——英国卢瑟福实验室的散裂中子源(SNS)已于1984年底产生第一束中子。经同步加速器加速到550MeV的脉冲质子束聚焦到铀-238靶上，在铀靶上每个质子可打出25—30个中子。该中子源的最终设计性能为50脉冲/秒， 2.5×10^{13} 质子/脉冲，有18条中子束线。预计

在两年内逐步提高到设计水平。该中子源最初将在设计性能的10%下运转，即使如此，亦是目前世界上最强的脉冲中子源。

这种中子源将用于实验分子科学和材料科学研究的最前沿。利用此中子束以原子尺度研究整体材料的特性：聚合物的结构，催化剂表面原子动力学，病毒和液晶的结构等。

〔朱维和摘自Phys. Bull., 1985, 2, New Scientist., 1984, 1435/6〕