

## 离子注入法制备非晶态合金

赵育敏

(北京市机电研究院)

### 一、前言

非晶态金属具有特异的结构<sup>[1]</sup>和性能<sup>[2]</sup>, 目前已引起材料科学技术工作者的广泛兴趣. 非晶态金属的形成和稳定性的研究是凝聚态物理学的一个重要方面. 至今制备非晶金属的方法有气相沉积法(冷却速率  $10^{15}$ K/sec), 液态急冷法(冷却速率  $10^6-10^9$ K/sec) 和激光上釉法(冷却速率  $10^9$ K/sec). 这些方法的一个共同特点是将特定成分的气相或液相的金属合金急速的冷却, 使原气相或液相物质的杂乱无章的原子排列还未来得及有序化成晶体状态之前就凝固成固相, 从而呈现为非晶态.

随着物理学的进展, 最近的试验研究表明, 用离子注入的方法也可以制成非晶态合金. 离子注入<sup>[3]</sup> 即是选定元素的电离物质在离子源中电离成离子, 经过磁质量分析器分选出所需要的离子在高压电场下加速, 使其具有较高的能量(通常为几十—几百 keV), 用此带有较高能量的离子束轰击金属或合金的表面, 当注入的离子达到高剂量时, 一般  $\geq 10$ at% (原子百分浓度), 可使基体金属表面非晶化.

离子注入制备非晶态合金的方法与上述传统的方法不完全相同. 它除了借助于离子注入金属所产生的热峰作用(类似于急冷, 有  $10^{15}$ K/sec 的冷却速率)之外, 同时由于离子轰击的金属表面产生极高的应力密度和位错密度, 使之呈无序状态, 注入的外部原子对这种无序有结点稳定的作用, 从而使金属表面非晶化.

用离子注入方法所形成的非晶态合金与传

统的液态急冷法和气相沉积法所得到的非晶态合金的结构基本相似, 并与用硬球无序密堆模型理论计算的结构参数相吻合.

本文简述用离子注入方法所制备的非晶态合金以及非晶化的过程和机理.

### 二、离子注入所形成的非晶态合金

离子注入是将外部原子强行打入基体金属内部的一个非平衡过程, 因而所形成的合金与传统的冶金方法所制成的合金不同, 有其特殊的性质. 实验研究表明, 在低温下注入的离子是单个地散布在基体金属的表层, 即使是热力学过饱和的, 一般也不会有沉淀析出. 这时所形成的过饱和固溶体常常可以达到平衡溶解度以上几个数量级. Be, Al, Fe, Ni, Cu 等金属材料在室温下分别注入多种离子均形成了过饱和固溶体<sup>[4]</sup>.

高剂量离子注入 ( $\geq 10$  at%) 可制成多种非晶合金系统, 根据最近的试验资料, 统计在表 1 中. 其中不仅有过渡金属和类金属所组成的非晶合金, 如 Fe, Co, Ni 和 B, P, 还有其它的组合, 特别是用离子注入方法发现和创造了一些新的非晶系统, 例如 Cu-W, Cu-Ta, Fe-Dy, Ni-Dy 和 Pt-Au 非晶合金. 其中有些是在平衡二元合金相图中极不相溶的合金元素组对, 也用离子注入(如 W 或 Ta 注入 Cu, Dy 注入 Ni) 方法形成了非晶相. 表 1 中的结果表明, 并不是任意的注入离子和靶的组合都能形成非晶相. 用自身离子辐照如  $Ni^+$  注入 Ni,  $Fe^+$  注入 Fe,  $Cu^+$  注入 Cu 的纯(单一金属元素)金属

系统均不能形成非晶相。Kr<sup>+</sup>或Pb<sup>+</sup>注入Ni, Ag<sup>+</sup>注入Cu也不能形成非晶相。目前还不能精确地预言被注入的基体金属是否会由晶体转变为非晶体。然而从大量的实验中可以看出,对于纯金属,只有当注入的外部原子浓度 ≥ 10 at%时,才会出现非晶转变,当注入的是一种类金属元素时,一般可以获得非晶相。

表1 高剂量离子注入所形成的相

离子	靶	温度	结果
B <sup>+</sup> , P <sup>+</sup>	Fe, Co, Ni	室温	非晶相
Dy <sup>+</sup>	Fe, Ni	室温	非晶相
As <sup>+</sup> , Bi <sup>+</sup> , Sb <sup>+</sup>	Ni	室温	非晶相
Ta <sup>+</sup>	Cu	室温	非晶相
W <sup>+</sup>	Cu	室温 40K	非晶相
P <sup>+</sup> , Dy <sup>+</sup>	316 不锈钢	室温	非晶相
Au <sup>+</sup>	Pt	室温	非晶相
Ti <sup>+</sup> , Ta <sup>+</sup>	Fe	室温	非晶相
B <sup>+</sup> , P <sup>+</sup>	Cu	室温	非晶相
P <sup>+</sup> , As <sup>+</sup>	Al	室温	非晶相(可能)
Fe <sup>+</sup>	Fe	室温	不产生非晶相
Ni <sup>+</sup>	Ni	室温	不产生非晶相
Cu <sup>+</sup>	Cu	室温	不产生非晶相
Kr <sup>+</sup> , Pb <sup>+</sup>	Ni	室温	亚稳定固溶体
Ag <sup>+</sup>	Cu	室温	亚稳定固溶体
Ga <sup>+</sup>	V	室温	亚稳定固溶体
Au <sup>+</sup>	Cu	室温	平衡固溶体
Cu <sup>+</sup>	Al	室温 313K	CuAl <sub>2</sub>

下面仅举几例说明用离子注入方法所形成的非晶态合金,并与传统方法所制成的非晶合金相比较。

### 1. W<sup>+</sup>离子注入Cu和Ta<sup>+</sup>离子注入Cu所形成的非晶合金<sup>[5,6]</sup>

用透射电子显微镜和<sup>4</sup>He离子沟道技术测量并研究了W<sup>+</sup>注入Cu所形成的合金系统表明,在60K下注入能量50keV,剂量2 × 10<sup>15</sup> W<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>形成亚稳定的置换固溶体,当注入剂量增加到1 × 10<sup>17</sup> W<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>时,形成了非晶相。图1表示出用离子沟道技术所测量的结果,随着注入W<sup>+</sup>剂量的增加,W信号不凹陷,说明达到非晶态。实验表明,在Cu基体近表面100 Å以内的区域是完全无序的。退火加热到600℃以上,开始有体心立方的W析出,从电

子衍射图中看到所析出的W与面心立方的基体Cu有某些方向关系,如[110]<sub>W</sub>//[111]<sub>Cu</sub>, [110]<sub>W</sub>//[100]<sub>Cu</sub>和[100]<sub>W</sub>//[110]<sub>Cu</sub>。析出的W平均尺寸为400 × 150 Å。

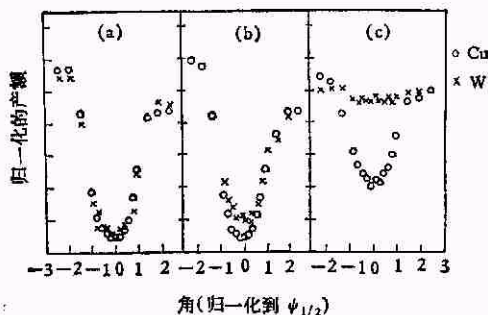


图1 归一化的<110>沟道角谱

在60K下注入50keV W<sup>+</sup>的剂量: (a) 2.6 × 10<sup>15</sup>/cm<sup>2</sup>; (b) 1.7 × 10<sup>16</sup>/cm<sup>2</sup>; (c) 5.1 × 10<sup>16</sup>/cm<sup>2</sup>

随W<sup>+</sup>注入剂量的增加,Cu由亚稳定固溶体变为非晶态合金

用能量为150keV的Ta<sup>+</sup>注入到单晶Cu中,当注入的剂量从2 × 10<sup>16</sup> Ta<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>增加到8 × 10<sup>16</sup> Ta<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>(相当于注入原子的峰值浓度从3.6at%到34at%时),形成了非晶相。试验表明当注入Ta<sup>+</sup>的浓度达到10at%时,即可使Cu基体转变为非晶态。同样,用能量150keV,剂量1.7 × 10<sup>17</sup> Ta<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>注入的多晶Cu样品也形成了非晶相。图2是这一样品离子注入后

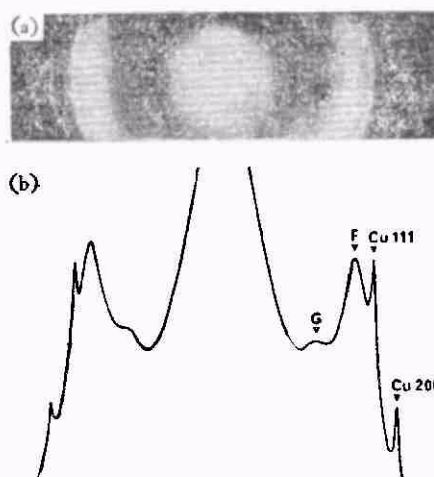


图2

(a) 注入1.7 × 10<sup>17</sup> Ta<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>的多晶Cu样品的透射电子衍射图; (b) 相应的显微密度计测量的结果

的电子衍射图和对该衍射图的负片用光学显微密度计所测量的图样。显示出具有非晶特征的漫散的圆环，有漫散的强散射带 F 和弱散射带 G。

Ta<sup>+</sup> 注入的单晶 Cu 样品，当加热到 600℃ 以上时开始晶化，750℃ 退火有形态不规则的 Ta 的聚集物出现，并有 (110)<sub>Ta</sub>//(100)<sub>Cu</sub> 的择优取向。退火过程中有 Ta 的氧化物生成(可能为 α-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)，当 900℃ 退火后，几乎全部析出的 Ta 转变为氧化物。

需要指出，W-Cu，Ta-Cu 均为在平衡相图中完全不互溶的元素，用离子注入方法可制成这些系统的非晶相。

## 2. P<sup>+</sup> 注入多晶 Ni 所形成的非晶合金<sup>[7,8]</sup>

低剂量的 P<sup>+</sup> 注入多晶 Ni 导致晶体相变，面心立方的 Ni 基体上出现有密排六方相，高剂量 (1 × 10<sup>17</sup>P<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>) 注入形成非晶 Ni(P) 相。图 3 表示用 40keV 能量的 P<sup>+</sup> 离子注入的多晶 Ni，随着注入剂量增加，尖形的(晶体特征)电子衍射强度曲线变为宽的圆滑的(非晶体特征)曲线。在电子显微镜下进行退火试验，该非晶相在 350—400℃ 时开始结晶，在大约 460℃ 时完全晶化，550℃ 时形成 500 Å 的大晶体并有

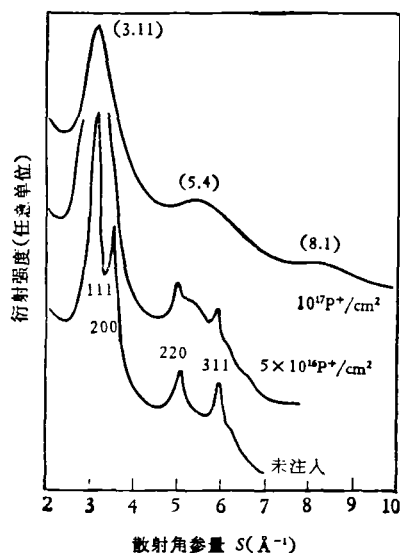


图 3 40keV P<sup>+</sup> 注入 600 Å 多晶 Ni 薄膜的电子衍射强度径向分布曲线  
散射角参量  $S = 4\pi \sin \theta / \lambda$

Ni<sub>3</sub>P 析出。

## 3. P<sup>+</sup> 注入的不锈钢<sup>[9]</sup>

P<sup>+</sup> 注入不锈钢，低剂量时出现面心立方到体心立方的相变，所形成的体心立方相与基体面心立方相有特定的晶向关系。当注入离子的能量为 20 keV，剂量为 1 × 10<sup>17</sup>P<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> 时，使之形成非晶相。图 4 表示用电子衍射和密度测量所得到的该非晶相的径向分布曲线。同样，用 Dy<sup>+</sup> 注入的面心立方不锈钢也形成了非晶相。卢瑟福背散射试验表明，P<sup>+</sup>，Dy<sup>+</sup> 注入的不锈钢所形成的无序相的深度超过了离子的射程。

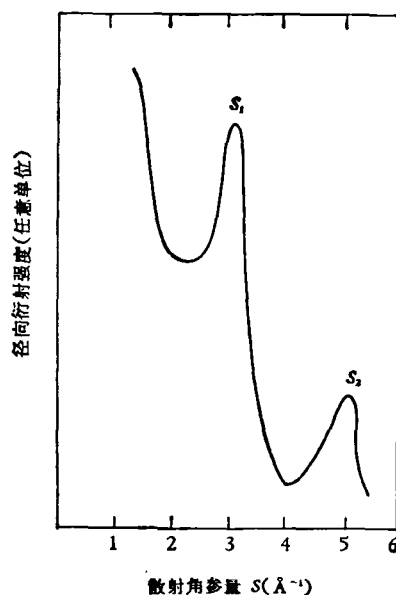


图 4 40 keV, 10<sup>17</sup> P<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> 注入的不锈钢样品电子衍射强度径向分布曲线

P<sup>+</sup> 注入单晶不锈钢所形成的非晶相，退火时无序逐步消失，再结晶是从基体和注入层的界面反朝着表面进行的。在 680℃ 退火 30 分钟后出现明显的有序化，但仍未能恢复到注入前的有序程度，700℃ 退火导致形成磷化物。

## 4. Au<sup>+</sup> 注入 Pt 所形成的非晶合金<sup>[10]</sup>

Au<sup>+</sup> 注入 Pt，当注入剂量为 9 × 10<sup>16</sup> Au<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>，相当于平均浓度 15at% 时，产生亚稳分解 (spinodal decomposition) 的非晶表面层，深度为 1000 Å。与急冷后时效的 Au-Pt 合金相比，离

子注入所形成的非晶合金，呈现出更细的调幅结构。

上述几例中，除  $\text{Au}^+$  离子以 1.4 MeV 能量注入 Pt 之外，其它注入离子的能量均在几十 keV 范围，注入离子的剂量在  $10^{16}$ — $10^{17}/\text{cm}^2$  的范围。说明一般在不太高的能量和较大的注入剂量下，即可使被注入的基体金属非晶化。同时也可以看出，离子注入法制备的非晶合金与传统技术所制成的非晶合金一样是亚稳定的。当加热到 500—600℃ 时，即可使之恢复再结晶。其中离子注入所制成的 W-Cu, Ta-Cu 和 P-不锈钢非晶系统，当加热到 600℃ 以上时才开始晶化，说明这些非晶合金具有较大的稳定性。

用离子注入方法制备的非晶合金与传统的液态急冷法和气相沉积法所获得的非晶合金结构极为相似。表 2, 表 3 列出了用电子衍射和密度测量所得到的以不同方法制备的非晶合金峰值位置的数据<sup>[11]</sup>。可以看出，离子注入所形成的  $\text{Ni}_{75}\text{P}_{25}$  非晶相和电沉积的  $\text{Ni}_{76}\text{P}_{24}$  非晶相的峰值位置和峰值比都很接近。 $\text{P}^+$  注入的 316 不锈钢、溅射的 316 不锈钢和急冷 Fe 的峰值比也很相近。两个表中的试验结果均与硬球无序密堆 (DRP) 模型理论计算的结果相一致。

表 2 Ni, Ni-P 合金实验及理论计算的峰值位置  
(散射角参量  $S = 4\pi \sin \theta / \lambda$ )

样 品	峰值位置		峰值比 $S_2/S_1$
	$S_1$	$S_2$	
离子注入			
$\text{Pt}/\text{Ni-Ni}_{75}\text{P}_{25}$	3.11	5.50	1.77
电沉积 $\text{Ni}_{76}\text{P}_{24}$	3.11	5.42	1.74
DRP 模型	3.16	5.41	1.71
微晶模型	3.18	5.04	1.58

表 3 316 不锈钢、铁实验及理论计算的峰值之比  
(散射角参量  $S = 4\pi \sin \theta / \lambda$ )

样 品	峰 值 比	
	$S_2/S_1$	$S_3/S_1$
离子注入 $\text{P}^+/\text{316}$ 不锈钢	1.68	—
急冷 Fe	1.67	1.96
溅射 316 不锈钢	1.68	1.90
DRP 模型	1.68	1.95

### 三、离子注入使金属非晶化的过程和机理

用离子注入方法制备非晶态合金，目前仅仅处于初步的试验研究阶段，离子注入使金属非晶化的过程和机理尚需进一步研究和探讨，下面仅简单叙述当前对这一问题的认识。

#### 1. 离子注入所产生的热峰作用

一个带有能量的离子注入金属基体后，与金属中的点阵原子碰撞，进行能量交换，所交换的能量与注入离子质量，靶原子质量和注入离子所带有的能量有关。式 (1) 表示在一次对心碰撞中所交换的最大能量。

$$T_{\max} = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} E,$$

式中  $M_1$  为注入离子质量， $M_2$  为点阵中被撞原子质量， $E$  为注入离子的动能。

如果交换的能量大于点阵原子的离位阈能  $E_d$  (Fe 原子的离位阈能为 27eV, Cu 原子为 25 eV) 时，则点阵原子离开正常的位置，产生一个空位和填隙原子对。当所交换的能量  $T \gg E_d$  时，则离位原子(或称反冲原子)获得较大的能量，它和点阵中的其它原子碰撞，继续产生离位原子，形成一个级联碰撞过程，使离子轰击区的基体金属原子产生多次位移，可以认为该级联碰撞体积内的全部原子都运动起来，其状态很象是一个热的液体，局部温升可达 1000K，称之为热峰<sup>[12]</sup>。级联碰撞在瞬间完成，该加热区又迅速冷却，冷却速率确定为基体材料的熔化温度除以一个离子级联碰撞的寿命时间，即  $10^3\text{K}/10^{-12}\text{sec} = 10^{15}\text{K}/\text{sec}$ ，类似于急冷，有极高的冷却速率。

最近的研究指出，在级联碰撞中所产生峰 (spike) 的能量密度是决定被注入的金属形成损伤结构的一个重要参量<sup>[13]</sup>，即决定于在一次级联碰撞中每个原子所沉积的平均能量。一般认为重离子轰击产生大量的高能量密度区，轻离子轰击则较少。离子注入所产生缺陷的数量随着轰击离子质量的增加而增大，例如已用电

子显微镜观察到,用 80KeV 的  $W^+$  比用 80keV 的  $Xe^+$  注入的  $\alpha$ -Fe 形成的辐照损伤更多. 因而重离子轰击容易导致无序或形成非晶态. 然而,用轻元素  $B^+$  轰击 Ni, 尽管所沉积的能量极低,但是也形成了非晶态. 所以单纯地用与液体急冷相似的能峰 (energy spike) 的概念来解释离子注入所导致的非晶是不完全的.

## 2. 离子注入所造成的高位错密度和高应力密度

注入的离子在金属基体内产生大量的空位,填隙原子,在热激活作用下,这些点缺陷不断迁移运动并集聚成填隙原子团、空位团,进而形成能用电子显微镜观察到的位错. 图 5 表示了一个注入到金属晶体中的离子可能产生的碰撞过程和各种缺陷. 在高剂量注入下,由于注入所产生的损伤重叠,造成极高的位错密度. 每种金属所能维持的位错密度有一个固有的极限,例如 Cu 的位错密度极限值估计为  $10^{12}$ — $10^{13}/\text{cm}^2$ . 位错芯部能量是由周围晶格内滑移平面的抗剪强度所维持的,在高位错密度下,每个位错的周围没有足够的晶格维持这个能量,从而使整体金属晶格崩溃以至形成非晶态. 高剂量的离子注入使基体金属所产生的位错密度能够超过材料的固有极限值.

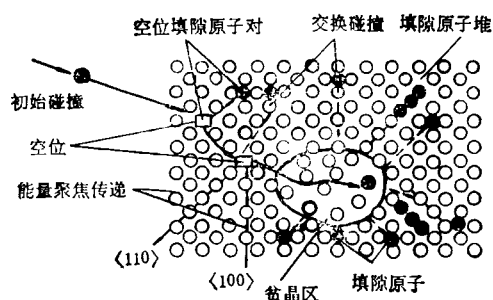


图 5 一个注入到金属晶体中的高能离子可能产生的碰撞过程和各种缺陷.

试验表明,被离子注入的金属内部,产生极高的应力密度 ( $10^{10}$ — $10^{11} \text{ dyn/cm}^2$ ), 该应力可以导致晶体相变. 用活性元素 C, O, N 或惰性元素 He, Ar 离子注入到 Ni, Fe, Mo 和 Ti 中,均发生了相变. 最近用透射电子衍射方法分析  $P^+$  注入的 Ni 样品,进一步发现,注入后所形

物理

成的密排六方相与基体的面心立方相的密排方向是平行的. 同样,用  $P^+$  注入的不锈钢所形成的体心立方相与基体的面心立方晶格也有确定的方向关系. 因而,上述相变可以用通常的滑移机理来解释. 离子注入所引起的晶体相变是使金属进一步转变为非晶态的先兆. 可以认为,注入层中的应力是促进相变以至形成非晶相的一个动力.

## 3. 注入原子稳定无序作用

如前所述,在离子轰击的金属基体中产生大量的点缺陷并形成稠密的位错网络. 在注入过程中这些位错不断运动、增长. 由于位错和点缺陷的交互作用,注入的原子钉扎位错或被捕陷,使注入所形成的位错固定不动,从而造成很高的位错密度,使包含有大量位错的注入区呈无序状态,注入的原子对这种无序起到结点稳定的作用. 然而并不是任意的离子-靶组合都能形成非晶相,例如  $Fe^+$  注入 Fe 不形成非晶相,而  $P^+$  或  $Dy^+$  注入不锈钢均能形成非晶相. 分析认为,只有在注入的离子对所形成的无序有促进作用或稳定作用的情况下,才能获得非晶态. 那些在化合价和负电性本质上不同的离子-靶的组合,例如过渡金属-类金属,和在平衡相中倾向于形成多种化合物的注入元素是很有效的. 如果注入的金属元素和被注入的靶金属元素不在周期表的同一族内,这样的离子-靶材料的组合有利于形成非晶. 实验表明,用自身离子注入,例如  $Ni^+$  注入 Ni 或同一族的离子注入,例如  $Ag^+$  注入 Cu, 不利于形成非晶相. 关于注入的离子如何促进和稳定无序作用的机理,目前还并不很清楚,有待于进一步深入研究,以便确定其内在的规律性.

综上所述,离子注入使金属非晶化与离子轰击所产生的热峰作用,注入原子稳定无序作用以及在注入层中形成高应力、高位错密度等多种因素有关.

## 四、应用前景

用离子注入方法制备非晶态合金,在国际

上也仅仅只有几年的历史,然而通过试验已证明这一技术是使金属非晶化的有效手段.尤其是在金属和合金的表面形成具有优良力学性能,耐腐蚀性能的非晶态保护层方面,这种方法具有很大的潜力并可期望在生产实际中得到应用.

用离子注入方法发现并获得了若干新的非晶系统,例如 Cu-W, Fe-Dy, Cu-Ta, Ni-Dy 和 Pt-Au, 也大大地吸引了人们的注意.

在非晶磁性合金方面,目前已用  $B^+$ ,  $Dy^+$  注入 Fe, Ni 形成了非晶相.因而进一步提出了用离子注入方法制造稀土-钴非晶磁性合金以及非晶磁性薄膜的可能性.在超导合金方面,用离子注入方法可以研制非晶的超导体.离子注入方法具有任意选择离子-靶的组合及其成分的特点,不受传统合金化规则(如相平衡、固溶度)的限制,因而研制非晶合金是极为有利的.此外,注入所形成的非晶系统,可以严格地保证合金的成分和纯度,没有传统的液态急冷法所带来的杂质误差的影响.

鉴于液态急冷法和气相沉积法只能得到非晶带,丝或薄膜,应用上受到一定的限制.而大面积的扫描离子注入可以获得大块金属表面的非晶态保护层,同时在室温下进行离子注入,即

可使金属表面形成非晶态,这些优点是其它方法所不能涉及的.目前,离子注入技术用于金属非晶化的试验研究和机理探讨工作正在深入进行,预计其发展前景是美好的.

### 参 考 文 献

- [1] 王运新、林德明,物理,9-3(1980),260.
- [2] 王一禾,仪表材料,11-4(1980),50.
- [3] G. Dearnaley et al., Ion Implantation, Amsterdam North-Holland Publishing Co., (1973).
- [4] S. M. Myers, *J. Vac. Sci. Technol.*, 17-1 (1980), 310.
- [5] J. A. Poate et al., Applications of Ion Beams to Materials, Conf. Ser. 28 Insti. Phys., London and Bristol, (1975), 204.
- [6] A. G. Cullis et al., *Philosophical Magazine B*, 37-5 (1978), 615.
- [7] A. Ali et al., *Philosophical Magazine B*, 37-3 (1978), 353.
- [8] S. T. Pieraux, Site Characterization and aggregation of Implanted Atoms in Materials, Plenum Press New York and London, (1978), 325.
- [9] W. A. Grane et al., *Radiation Effects*, 49-1 (1980), 65.
- [10] S. P. Singhal et al., *Appl. Phys. Lett.*, 32-1 (1978), 25.
- [11] W. A. Grant, *J. Vac. Sci. Technol.*, 15-5(1978), 1644.
- [12] G. J. Dienes et al., *Radiation Effects in Solids*. Interscience, London, (1957), 3. 32.
- [13] G. Carter, *Radiation Effects*, 36-1(1978), 1.

## 电子散射和原子核的电荷分布

赵叔平 刘宗廉

(中国科学技术大学近代物理系)

### 一、电子——揭开原子核秘密的

#### 有力探针

核的大小与形状是怎样的?核内电荷又是如何分布的?…….为了得到解答,可以向核上发射一些试探粒子,观察这些粒子与原子核之间所发生的各种现象.但是,只有当试探粒子的波长与核的大小同数量级或更小一些时,才能通过散射实验探索原子核的秘密.如果入射

粒子的波长比被观测的原子核的尺寸大,这个原子核看起来就好象一个点粒子,无法显示其内部的结构.比较合适的“试探”粒子主要有中子、质子和电子.其中电子被认为是最理想的探针粒子,原因是它与核的作用主要是电磁相互作用,这是人们了解得最清楚的一种力的作用.用电磁相互作用的理论——量子电动力学去解释很多实验结果,都是十分成功的.当电子的动能远远超过它的静止能量时,它的德布罗意波长  $\lambda$  和动能  $E$  之间,存在如下的关系: