

离子注入在陶瓷材料中的应用

周志烽

(清华大学工程物理系)

随着科学技术的发展,离子注入的应用范围在不断扩大.它除了广泛应用于半导体、金属材料的表面改性外,在加工绝缘材料(如玻璃、陶瓷和高分子聚合物等)方面也表现出有一定的发展潜力,有可能在光的波导、磁泡储存,铁电陶瓷、光敏陶瓷、高温陶瓷、表面导电聚合物和表面催化等方面发挥作用.本文对离子注入在陶瓷材料中的一些应用及最近取得的一些成果作一综述.主要包括离子注入陶瓷材料的表面改性、离子注入合成陶瓷材料和离子轰击加强金属(陶瓷)/陶瓷界面的“缝合”三个方面.

一、离子注入陶瓷材料的表面改性

陶瓷泛指整个硅酸盐材料,是无机非金属材料简称.其共同的特点是结构比较复杂,包括了从共价键至离子键之间的范围,具有比金属材料更高的熔点、硬度、强度和更好的耐热、耐腐蚀性能,并且宏观的导电能力一般较差.因此,和金属、半导体材料相比,入射离子和陶瓷的作用具有不同的特点.当研究离子注入陶瓷材料的微观过程时,必须考虑两个或两个以上相互嵌套的具有不同原子移位阈能的亚点阵所形成的碰撞级联,并且由于陶瓷表面的电荷效应,使入射离子方向产生偏离,能量发生分散,从而增加了问题的复杂性.另外,电离激发和原子移位碰撞造成的缺陷的种类强烈地受着邻近区域电中性的需要、邻近的化学组分及组元的化学键性质等因素的影响;同样地,注入杂质的邻近结构对杂质的化学及电性质又有敏感的作用.再者,由于陶瓷材料中原子的激发态寿命一般较长(达 10^{-12} s量级),使得在电离损伤过程中原子间的相互作用势有足够长的时间产生扰动而形成移位原子^[1].由此可见,通过离子注入对陶瓷材料改性远比金属、半导体材料改性复杂,这方面的工作也相对开展得较

晚^[2].近年来,人们把注意力集中在离子注入改善陶瓷材料的力学和电学性能方面.注入离子的种类、能量和剂量,注入的温度和靶材料的键合性质,这些都是决定注入后材料的结构和性能的重要参量.

例如,对于在半导体工业中广泛使用的 SiO_2 陶瓷材料,EerNisse和Norris^[3]曾较早地对离子注入 SiO_2 产生的结构效应进行了系统的研究.入射离子作用于 SiO_2 时,通过电离激发和原子间的碰撞两种形式,把离子的动能传递给Si原子和O原子,从而产生了结构的缺陷.注入后的宏观效果是注入层横向收缩,这是由注入层中的横向应力引起的,并且这种横向应力的产生对材料的改性起着重要作用.点阵缺陷的迁移能力和物理性质以及注入材料性质的时间稳定性等都和产生的横向应力有直接关系.一个重要的例子是用离子注入来控制材料的光学性质,制造各种波导和光耦合器.实验表明,用 H^+ , He^+ , Li^+ , C^+ , O^+ , Ar^+ , Ti^+ 和 Bi^+ 等注入熔融的石英(SiO_2)后,由于应力的存在导致了注入层密度的增加,折射率也随之增加(如图1所示),使得光被约束在高折射率的注入层中传播,具有强的方向性,形成性能优异的波导^[4].

对于 Al_2O_3 (刚玉)陶瓷材料,人们用 He^+ , O^+ , Ne^+ , C^+ , Cr^+ , Ni^+ , Fe^+ , Ti^+ , In^+ , Ga^+ , Cu^+ , Mn^+ 和 Mo^+ 等注入,发现在高的人射剂量下并没有使 Al_2O_3 晶体变成非晶态,而是往往形成点缺陷簇,损伤的饱和是由于注入过程中的热退火效应所致^[2].Appleton等^[5,6]曾研究了 Cr^+ , Zr^+ 和 Ti^+ 等离子注入 Al_2O_3 的情形,发现用 $300\text{keV} \times 10^{16}\text{cm}^{-2}\text{Cr}^+$ 注入后, Al_2O_3 的表面硬度增加了30—40%,断裂韧性增加约15%.图2给出了 Cr^+ , Zr^+ 和 Ti^+ 注入 Al_2O_3 后其表面显微硬度和退火温度

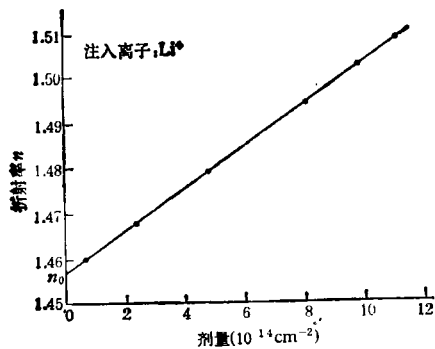


图1 SiO₂ 折射率和注入剂量的关系

的关系(室温下注入,能量为 100—300keV).对 Cr⁺ 注入的情形,由于点阵晶格的损伤恢复和 Al₂O₃-Cr₂O₃ 固溶体的形成,硬度有所下降;对 Zr⁺ 注入的情形,退火温度对硬度的影响不大,这是由于在退火过程中形成 Zr 的沉淀相而产生沉淀硬化的缘故,因而可望用作高温下使用的耐磨材料;Ti⁺ 注入的情形则较为复杂,在不同的退火温度下产生不同的沉淀相,因而硬度随退火温度呈起伏性变化。

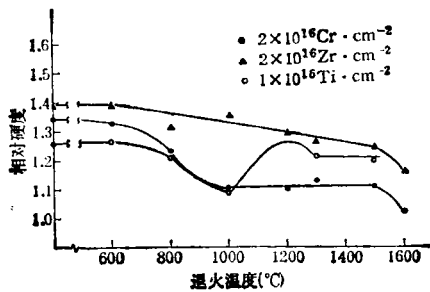


图2 注入 Cr⁺, Zr⁺ 和 Ti⁺ 后 Al₂O₃ 的表面显微硬度和注入前的表面显微硬度比值(相对硬度)与退火温度的关系(退火时间为 1h)

此外,单晶 SiC 在 Cr⁺ 注入后呈非晶状态,断裂韧性增加约 10%^[6](一般来说,陶瓷材料断裂韧性的增加和注入离子造成的缺陷阻止裂纹的传播有关,这对作为高效率的引擎和聚变堆的外保护层等材料是相当重要的)。Au⁺ 或 Ag⁺ 注入 Li-Al 玻璃,经过适当的退火处理后可使玻璃结晶而形成高密度、高强度的玻璃陶瓷^[7,8]。在实验和理论分析的基础上,人们针对这个离子注入产生样品的晶态-非晶态转化问题,总结出一些有指导意义的可能性判据,

其中 Naguib 和 Kelly^[9] 曾就离子注入非金属材料的情形作了详细的阐述。一般而言,低温高剂量注入趋向于使晶态样品变成非晶态^[10]。

离子注入也可以改善一些陶瓷材料的摩擦性质。例如,把 Ar⁺ 注入到 WS₂ 后,其表面摩擦系数减小,作固体润滑材料时使用寿命得以延长。实验表明,这与离子注入 WS₂ 后出现晶体沉淀相有关^[11]。

在改善陶瓷的电学性能方面, Suffield 和 Dearnaley^[12] 发现,通过注入电负性低的金属元素(如 Ca, Yb 等)到 TiO₂ 中,由于注入元素和氧原子成键而使氧原子的迁移能力大为下降,从而使 TiO₂ 的击穿电压有较大的提高。另外, Parker 和 Kelly^[13] 用 30keV 8 × 10¹⁶ cm⁻² Kr⁺ 注入 TiO₂, 使其电导由注入前的 1.5 × 10⁻⁷ Ω⁻¹ 提高到 1 × 10⁻⁴ Ω⁻¹。这个过程的微观机制被认为是,由于氧原子的内部沉积或择优溅射而使 TiO₂ 失去部分氧原子,从而形成导电的 Ti₂O₃ 相。从以上所举的几个例子,可以看出离子注入在陶瓷材料改性中所起的作用和具有的潜力。

二、离子注入合成陶瓷材料

陶瓷材料的生产制备工艺通常是通过把粉末压制成型并在一定的气氛中高温烧结而完成的。离子注入的兴起,在合成新材料(包括陶瓷材料)方面为人们提供了一种新途径。它的突出优点在于合成过程可以在室温下高效率地进行,材料的成分配比和结构易于控制,而且有可能得到平衡相图中不存在的亚稳相。例如,早在 1966 年, Wantanable 和 Tooi^[14] 就用 O⁺ 注入 Si 中首次得到了合成的 SiO₂。随后,人们通过 RBS, TEM, SIMS, AES 和 XPS 等分析手段来确定最佳的注入及退火条件,并研究其合成的微观机制,取得了重要的进展^[15,16],使这种合成技术在微电子器件的生产过程中得到愈来愈广泛的应用。近年来,随着超大规模集成电路(VLSI)的发展,在低温下通过离子束控制、合成均匀的金属硅化物的技术日益受到人们的重视^[17]。例如金属硅化物可用作微型集

成电路片中的温度传感器,精确可靠,且制作方便,重复性好,其中 CoSi_2 在 $0-400^\circ\text{C}$ 范围外,表面电阻和温度有良好的线性关系^[20]。此外,金属硅化物也可在精细的电子器件中作为浅结的欧姆接触层和低阻层,可在集成电路中作为栅极等。到目前为止,已进行了 Pd/Si, Ta/Si, Mo/Si, Ti/Si, W/Si 和 Ni/Si 等系统的硅化物合成研究^[19-21],并对合成物的微观机制作了探讨^[22]。最近, Hung 等^[23]首次利用惰性标志物 (inert marker) 来研究离子混合形成金属硅化物过程中的组元原子的迁移情况。他们把很薄的一层惰性标志物(如 W, Ag 等)预先蒸镀于金属/硅的界面间,然后通过 RBS 谱来确定不同条件下的标志物移动距离和硅化物生成量的关系,并求出通过混合层的金属和硅的迁移原子比率。这种方法对了解金属硅化物形成的微观动力学机制是很有帮助的。除此以外,由于金属氮化物的高熔点、高硬度和良好的耐磨特性,通过用 N^+ 注入金属材料形成金属氮化物也成为人们目前广泛研究的课题^[24-26]。其中马恩等^[27]在前人工作的基础上,较系统地研究了 Ti, Zr, Al, Nb, Cu, W, Co, Ni 和 Gd 等十几种金属在 N^+ 作用下的生成相,发现生成自由能愈负愈有利于氮化物的形成。此外,反应的阈能则由注入离子提供,因为注入过程本身使注入层处于一种不稳定的高能状态,从而为新相的成核和长大提供了足够的弹性能 and 界面能。对新相形成的机制,马恩认为除了扩散型相变以外,还可能有无扩散的快速切变,即母相的密排面经过适当的切变,改变了原来的堆垛次序而成为新相的密排面。在这个过程中,原子每次切变移动的距离是相当小的(不足一个点阵常数)。最近,李恒德还就 N^+ 直接注入金属形成金属氮化物这一问题从热力学、金属和生成相的几何结构、注入剂量、温度和能量等方面作了系统的总结和评述^[28]。

三、离子轰击加强金属(陶瓷)/陶瓷界面的“缝合”

金属(陶瓷)/陶瓷界面的“缝合”(增强粘

着)在实际应用中具有重要意义。例如切削刀具的表面硬化层(陶瓷)必须和基体金属材料紧密连接。这里涉及到被连接的两种材料的界面间必须有原子间的强相互作用——成键,而离子注入能在这方面发挥其独特的作用。对于用 keV 量级的低能离子注入到金属(陶瓷)/陶瓷系统的情形,由于界面附近的原子移位形成碰撞级联,导致了界面间原子的混合,有时甚至形成新相。这样,从宏观的角度来看,系统中两种材料间的粘着就大为增强^[29]。最近,Griffith 和裘元勋等^[30]从实验中发现高能离子(MeV 量级)注入绝缘材料和其它固体材料的系统中也有增强粘着的作用。他们对 Au/SiO₂, Au/Al₂O₃, Cu/Al₂O₃, Au/玻璃和 Au/铁氧体等系统,用 20 MeV Cl⁻ 或 1 MeV He⁺, 2 MeV H⁺, 5 MeV F⁻ 等分别注入,都得到较满意的粘着增强效果。一般认为这种作用的微观机制是陶瓷材料中的原子由于电离效应产生移位,使局部区域的温度高达几千度,这样,界面间的原子就有足够长的时间发生反应和成键,从而在宏观上产生粘着增强效应。人们形象地把这种机制称为点焊 (spot welding)^[30],并且一般认为只有对至少一种材料是绝缘体的情形才有效^[31]。但近来也有人发现高能离子注入同样能增强一些金属/金属和金属/半导体系统的界面粘着^[32,33]。这些效应的微观机制目前尚不清楚,有待于进一步研究。

四、离子注入陶瓷材料的实际应用举例

1. 磁泡(bubble garnet)材料中的离子注入^[34]

磁泡是在磁性薄膜层中形成的磁化方向和周围磁性材料相反的小圆柱形畴(直径约为 6 μm)。磁泡材料一般是成分为 $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (R 代表稀土族元素)的铁磁性稀土铁石榴石,通常具有负的磁致伸缩系数。当注入 H^+ , He^+ 和 Ne^+ 等轻离子时,由于注入层的体积膨胀导致了基体对注入层的横向压应力,使磁泡材料的易磁化轴由原来垂直于膜面的方向转到平行于膜面的方向,从而导致了磁泡的崩溃磁场增加,起到稳定磁泡的作用。此外,注入层的磁矩和磁泡

环形畴壁的磁矩的相互作用,使原来的硬磁泡 (hard bubble) 转变成正常磁泡 (normal bubble),从而适合在实际电路中应用。由于离子注入方法的经济、方便、可靠和可重复性,使之成为目前消除硬泡的常用方法。实验还表明,磁泡的最小能量位置在注入层和未注入层的交界处,注入层对磁泡的迁移率和矫顽力都没有影响,并且具有足够高的温度稳定性。

2. 离子注入光学材料形成波导 (waveguide)

离子注入可以改变光学材料的折射率、反射率以及光电、压电和表面声波等一系列性质,这将对集成光学的发展起到促进作用^[35]。如离子注入 SiO₂ 并经过适当的退火处理,改变了注入层的折射率,形成性能优异的波导^[4]。另外,离子注入铁电材料 LiNbO₃ 或 LiTaO₃,也可形成二维甚至三维的波导^[35]。在这过程中,折射率的变化主要和注入离子造成的损伤程度相关,和注入离子的种类关系不大。除此以外,近来 Townsend^[36] 还发现离子注入 Al₂O₃ 或 CaCO₃ 晶体也可形成波导,并认为注入样品表面层折射率的增加是由于氧在注入过程中发生择优溅射所致。

3. 离子注入铁电陶瓷 PLZT 的光学储象

PLZT (锆钛酸镧)是一种铁电陶瓷体,其成分一般为 Pb_{0.93}La_{0.07}(Zr_{0.65}Ti_{0.35})_{0.98}O₃ (简称 PLZT7/65/35)。由于光促铁电效应 (photoferroelectric effect)^[37], PLZT 在一定的电压和光强的作用下可使 FE 畴产生不同方向的极化而具有储象作用,用可见光则可以观察到所储存的图象。但有两个因素限制了其实际应用: (1) 曝光所需的能量大; (2) 需要用近紫外光来储象。1980年,据 Peercy 等^[37]报道,用离子注入 PLZT 的办法可克服上述两个因素的限制。如用 Al⁺, Fe⁺, Cr⁺ 和惰性气体离子注入 PLZT,可使其近紫外光的光敏感度提高近 10⁴ 倍,而且可以用可见光来成象,成象的质量也有所提高,并以注入 Al⁺ + Ne⁺ 的效果最好。到目前为止,离子注入后的 PLZT 是性能最佳的象储存介质。

从以上的介绍可以看到,在陶瓷材料的改

性和合成方面,离子注入是一种有效的方法。但就目前的情况来看,这方面的工作还大多处于探索阶段,积累的实验数据不多,从中得到的经验规律就更少,对离子和陶瓷的相互作用的微观过程还没有清楚的了解,已经提出的一些微观作用机制也不够完善,因此需要做的工作还很多。然而,离子注入在陶瓷材料中的应用是很有发展前途的。

李恒德、范毓殿教授鼓励作者撰写本文,柳百新老师仔细阅读全文,并提出许多宝贵意见,在此一并致以谢意。

- [1] T. A. Tombrello and C. R. Wie, *Phys. Lett.*, **100A** (1984), 42.
- [2] C. J. McHargue et al., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **27**(1983), 385.
- [3] E. P. EerNisse and C. B. Norris, *J. Appl. Phys.*, **45** (1974), 5196.
- [4] 张光华、钟士谦, 离子注入技术, 机械工业出版社, (1982), 258.
- [5] G. C. Farlow et al., Ref. [2], 395.
- [6] B. R. Appleton et al., *Nucl. Instrum. Methods*, **B1** (1984), 167.
- [7] G. B. Krefft and G. W. Arnold, *Ion Implantation in Semiconductors and Other Materials*, Plenum Press New York, (1973), 523.
- [8] G. W. Arnold and J. A. Borders, *Applications of Ion Beams to Materials*, The Institute of Physics, London, (1976), 121.
- [9] H. M. Naguib and R. Kelly, *Rad. Effects*, **25**(1975), 1.
- [10] C. J. McHargue et al., *Nucl. Instrum. Methods*, **B16** (1986), 212.
- [11] M. Hirano and S. Miyake, *Appl. Phys. Lett.*, **47** (1985), 683.
- [12] N. W. Suffield and G. Dearnaley, Ref. [7], 541.
- [13] T. Parker and R. Kelly, Ref. [7], 551.
- [14] M. Wantanabe and Tooi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **5** (1966), 737.
- [15] S. S. Gill and I. H. Wilson, *Thin Solid Films*, **55** (1978), 435.
- [16] Y. Homma et al., *Jap. J. Appl. Phys.*, **21**(1982), 890.
- [17] S. P. Murarka, *Silicides for VLSI Applications*, Academic London, (1983).
- [18] R. A. Collins et al., *Appl. Phys.*, **A40** (1986), 109.
- [19] R. M. Walser and R. W. Bené, *Appl. Phys. Lett.*, **28** (1976), 435.
- [20] L. J. Chen and C. Y. Hou, *Thin Solid Films*, **104** (1983), 167.
- [21] K. L. Wang et al., *Thin Solid Films*, **74**(1980), 239.
- [22] K. L. Wang et al., *J. Vac. Sci. Technol.*, **16** (1979), 130.

- [23] L. S. Hung et al., *J. Appl. Phys.*, **58**(1985), 1527.
- [24] R. G. Duckworth and I. H. Wilson, *Thin Solid Films*, **63** (1979), 289.
- [25] H. Kheyrandish et al., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **27** (1984), 513.
- [26] G. W. Ling et al., *Nucl. Instr. Meth.*, **B22**(1987), 504.
- [27] E. Ma et al., *Thin Films Interfaces and Phenomena*, MRS Symp. Proc., North-Holland, Amsterdam, **54** (1985), 215.
- [28] H. D. Li, *Proceedings of the 1986 China-Japan Symposium on Thin Films*, Beijing, China, Sept. 22—24 (1986), 77.
- [29] G. Augner and Y. F. Hsieh, *Thin Solid Films*, **107** (1983), 191.
- [30] J. E. Griffith, Y. X. Qiu et al., *Nucl. Instrum. Methods*, **198**(1982), 607.
- [31] B. T. Werner et al., *Thin Solid Films*, **104**(1983), 163.
- [32] M. H. Mendenhall et al., *Internal Rep. BAP-29*, California Institute of Technology, Pasadena, CA, (1982).
- [33] D. K. Sood et al., *Ref. [25]*, 565.
- [34] J. C. North and R. Wolfe, *Ref. [7]*, 505.
- [35] P. D. Townsend and S. Valette, *Treatise on Materials Science and Technology, Ion Implantation*, Academic Press, New York, **18**(1980), 446.
- [36] P. D. Townsend, *Induced Defects in Insulators*. Strasbourg, France, June 5—8 (1984), 207.
- [37] P. S. Peercy and C. E. Land, *Nucl. Instrum. Methods*, **182/183** (1981), 787.

第四届全国低温等离子体科学与技术交流会简介

1987年8月25日至28日在上海复旦大学召开了第四届全国低温等离子体科学与技术交流会。会议由复旦大学和上海物理学会主办。参加会议的有高等院校、中国科学院、工业部门以及解放军科研部门共150多个单位的200多名代表，宣读论文180多篇。论文内容包括：等离子体的基本过程；各种气体放电特性；等离子体诊断方法；等离子体加工、焊接、喷涂、切割、冶炼；等离子体化学和表面处理；等离子体辐射和气体放电光源以及等离子体其他方面的应用。论文内

容较为广泛，工作较以前深入，反映出近年来我国低温等离子体的研究工作有较大的发展。

与会代表一致认为，低温等离子体是一项综合性较强的交叉学科，要重视加强不同学科之间的合作，希望成立全国性和地区性的学术团体，创办有关的学术刊物，以便促进交流，推动工作。

第五届低温等离子体科学与技术交流会将于1989年在大连举行。

(胡建芳)

持续 53 秒的等离子体——打开通往核聚变之路

日本经济新闻1月22日报道：日本九州大学应用力学研究所伊藤智之教授领导的研究组，于1月21日在用超导磁体的核聚变实验装置上达到了氢等离子体持续53秒的世界纪录。可以说这为托卡马克型核聚变堆中最大课题之一的连续运转开辟了道路。

伊藤教授与其同事们使用同一装置 TRIM-M，于去年底成功地连续约束等离子体的时间长达10秒，此次成果为其延续。今年内他们将把等离子体存在时间延续至3—5分钟，以后二、三年的目标是连续运转数小时以至数日。

托卡马克型装置是用强磁场在炸面包圈型的容器里产生和约束氢或重氢等离子体，以前只是产生和约束瞬态等离子体。

TRIM-M的特征是作用Nb₃Sn制成的超导磁体和高能微波驱动电流的方式。此次实验中的等离子体电流为28千安，约束时间为53秒，密度为 2×10^{12} /厘米³，温度为5百万度。

发生核聚变反应的要求是：密度为 10^{14} /厘米³，温度为1亿度，目前距这个条件尚远。

(吴成译自日本经济新闻1988年1月22日第12版)