

等离子体源离子注入 (II)

——技术扩展和初步研究结果

汤宝寅

(哈尔滨工业大学, 哈尔滨 150006)

在 PSII 前期研究工作上, 我们主要集中在室温下气体离子注入, 主要是氮离子注入。初步研究表明, PSII 氮离子注入能够显著提高某些材料的表面硬度和抗磨损特性, 特别是有高的铬、钛等金属含量的钢(它们工作在低—中等温度下)。但 PSII 氮离子注入对某些钢, 某些种类材料, 诸如低铬钢、陶瓷、塑料及高温下工作的金属材料, 改性效果不明显, 对改善某些材料的抗腐蚀和抗氧化特性也不明显。大量应用研究工作表明, 我们不仅需要 PSII 氮离子注入, 而且需要注入钛、铬、碳等离子, 需要制备厚的和膜基结合力很强的涂层。因而, 我们将研究工作从最初的 PSII 氮离子注入逐渐扩展到离子束混合、离子束增强沉积、高温注入、类金刚石碳膜、高剂量率等多种模式, 以满足工业应用的需要。

一、PSII-离子束混合

离子束混合定义为高能离子对薄膜复合样品轰击, 使薄膜粒子反冲注入到样品, 和样品基体原子混合, 并发生相互作用。采用离子束混合所获得的注入剂量可以超过定向离子束注入所能获得的受溅射限制的最大剂量。为了改进速度滑冰运动员所穿冰鞋冰刀刀口的磨损特性, 曾进行了一系列 PSII-离子束混合实验^[6]。冰刀刀口的材料是含有 1% C 的 Cr-Mo-W-V 高速钢, 用机械方法对它进行抛光, 然后用溅射涂敷的方法在刀口侧面涂上 TiN。一个冰刀刀口的涂层厚度为 3 μm , 另一个涂层厚度为 1000 \AA 。对后一冰刀刀口的涂层用 PSII 技术进行

氮离子注入处理, 注入电压为 50kV, 注入剂量为 $3 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 。图 4 表示了未处理和已处理的冰刀刀口的磨损试验结果。从图 4 可以清楚地看到, 有厚 TiN 涂层和经 PSII-离子束混合处理的薄 TiN 涂层的冰刀刀口的抗磨损性能大大优于未经处理的冰刀刀口。对厚 TiN 涂层和经 PSII-离子束混合处理的薄 TiN 涂层用划痕机进行膜基结合力试验表明, 前者涂层易划伤和脱落, 后者的膜基结合力十分牢固。

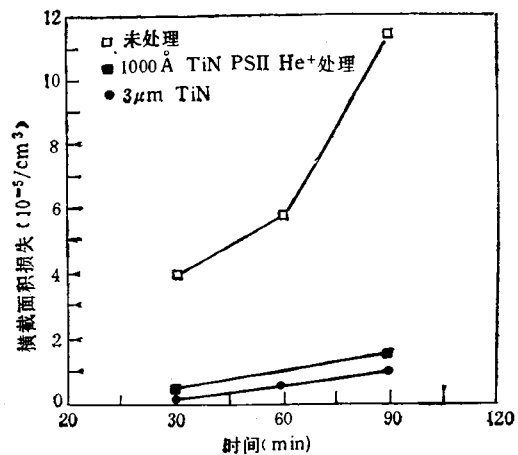


图 4 冰刀刀口的磨损特性

二、PSII-离子束增强沉积

PSII-离子束增强沉积是材料表面改性经常采用的一种技术, 它被广泛应用于刀具、钻头、模具、冲头、医用人工膝关节等, 用来改善它们的抗磨损性能。众所周知, 在工件表面上沉积抗磨损的 TiN 涂层可明显地改善工件的使用寿命。沉积 TiN 涂层的方法有三种: 化学

气相沉积 (CVD), 物理气相沉积 (PVD) 及离子束增强沉积 (IBED)。CVD 过程是高温过程, 约为 850—1000°C, 而且它获得的 TiN 涂层和基体结合不太牢固, 易脱落或划伤。PVD 过程温度虽比 CVD 低, 约为 300—500°C, 但对许多应用来说仍不合适, 而且膜基结合力仍然比较差。在一般的 IBED 过程中钛的沉积和氮的注入是同时进行的, 虽然膜的沉积速率低于 CVD 和 PVD 过程, 但是它的低温过程和和在涂层与基体之间的界面处进行动力学混合可使膜和基体结合十分牢固。由于 IBED 是一个视线过程, 用一般的 IBED 不可能获得均匀的膜; 而 PSII-IBED 则可克服此缺点, 可在复杂形状的工件上获得均匀、高质量膜。作为 PSII-IBED 的一个实例是对 Inconel 718 合金进行 PSII-IBED 处理。由该合金制成的样品经仔细抛光和清洁处理后被放置在高压靶台上。在直流溅射的钛板上加 -600V 偏压, 在氩等离子体中进行溅射沉积, 在样品表面上沉积厚度为 800 Å 钛层, 此时靶上所加偏压为 35kV。接着给靶加 50kV 偏压进行氮注入, 注入剂量为 $6 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 。重复上述过程若干次, 最后一次氮注入的剂量为 $3 \times 10^{17}/\text{cm}^2$, 最后的 TiN 膜的厚度约为 0.25 μm。图 5 表示了 718 合金的

表 1 304 不锈钢样品涂层厚度和硬度

样品	处 理	涂层厚度 (μm)	Knoop 显微硬度 (在 10gf 负荷下) (kgfmm ⁻²)
A	未 处 理	—	490±50
A	Ti-N, PSII-IBED	0.29±0.03	730±110
B	未 处 理	—	460±30
B	Ti 溅射沉积	0.29±0.05	410±60

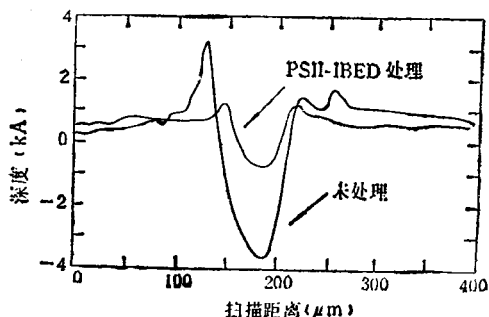


图 5 经 PSII-IBED 处理的 718 合金的磨损试验结果
物理

磨损试验结果。显然, 718 合金经 PSII-IBED 处理后, 其抗磨损性能有很大的改善。图 6 表示了由 SAM 测得的 718 合金 PSII-IBED 膜的原子浓度-深度分布。表 1 列出了 304 不锈钢样品的涂层厚度和 Knoop 显微硬度。从表 1 可看出, 经 PSII-IBE 处理的 304 不锈钢样品的显微硬度有很大提高。

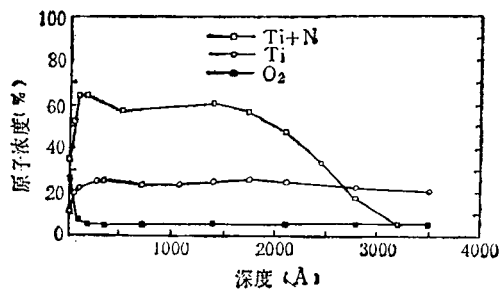


图 6 718 合金 PSII-IBED 膜的原子浓度-深度分布

三、PSII 高温注入 [7,8]

离子注入是低温过程。显然, 注入温度的提高能增加被注入粒子在基体中的热扩散过程, 从而增加注入层实际深度, 为此进行了 PSII 高温注入的研究。作为一个实例, 对两种 Fe-Ni 基合金, 即 Incoloy 908 和 909 合金, 进行氮等离子体的 PSII 高温注入处理。注入电压为 53kV, 注入剂量为 $3 \times 10^{18}/\text{cm}^2$, 样品温度被有意地提高到 550°C, 以促进热扩散。实际测得的注入层厚度达 15—20 μm。从测得的样品表面薄层中的氮原子浓度-深度分布可以看出: 在表面附近的区域中, 氮原子浓度最大, 这正是低温离子注入的特性; 接着在直到 5 μm 深度处氮原子浓度保持在一恒定值; 最后氮原子浓度逐渐减少, 这正是热扩散的特征。由于氮离子注入, 样品表面薄层的晶格常数也增加了。X 射线衍射和透射电子显微镜 (TEM) 检验结果表明: 在表面薄层中形成了氮化物。和 909 合金相比, 908 合金有更高的硬度, 那是由于在 908 合金中存在 Cr 元素成分, 形成了氮化铬的缘故。908 合金的注入层厚度较小, 其原因也相同, 即氮化铬的形成进一步阻止了氮

原子向内扩散。图7表示了用SAM测得的Ti-6Al-4V样品经PSII室温注入,高温注入(约600°C)及二步过程高温注入处理后样品表面薄层中氮原子浓度-深度分布。PSII高温氮离子注入给我们提供了在短时间里获得超硬表面层的有效方法,而材料整体特性不会改变。

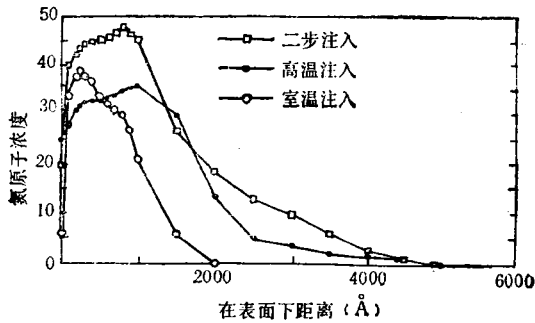


图7 Ti-6Al-4V经PSII室温注入,高温注入(约600°C)及二步过程高温注入后氮原子浓度-深度分布

四、PSII制备类金刚石碳膜^[9,10]

PSII除了成功地用于离子注入外,它也被用于制备类金刚石碳膜(DLC)。DLC膜是一种超硬膜,它有一系列优良特性,例如高硬度、低杨氏模量、低摩擦系数、低电导率、低热传导率,在红外光谱区域呈光学透明性、对酸和碱呈化学惰性等。因而,DLC膜成为用于金属、光学和电学部件上作为抗磨损与抗腐蚀的保护层的理想薄膜。DLC膜的制备通常采用碳氢化合物等离子体中沉积和定向离子束沉积两种技术,但是前者方法获得的膜的膜基结合力差;后者方法获得的膜虽然具有很高的膜基结合力及良好的膜特性,但是它是视线过程,在非平面靶上不能获得均匀、理想的膜。用PSII制备DLC膜则可克服以上两种制备技术中存在的问题。在PSII过程中,高能离子注入将使基体表面形成非晶态层,使膜和基体间形成过渡层,使膜的硬度、抗磨损特性、膜基结合力均得到很大改善,而且适宜于在非平面靶上制取均匀、高质量的DLC膜。在用PSII制备DLC膜的过程中,先对样品进行Ar⁺溅射清洗,然后在辉光放电或高频放电建立的高气压甲烷或

其他碳氢化合物等离子体中进行沉积。在硅和440C不锈钢样品上制备DLC膜的条件列在表2中。对上述制得的DLC膜进行了一系列检验和分析得到:膜的厚度约为1500Å,Knoop硬度约为2000kgf/mm²,膜的颜色呈深蓝色,膜的表面光滑并有光泽,膜的电阻在10²Ω数量级。膜的拉曼光谱表明:在1500cm⁻¹波数处有大的峰值,在1350cm⁻¹波数处有小的峰值,这正是DLC膜的特征。膜的成分与深度分布表明:膜只含碳,没有任何其他杂质。在膜和样品界面处存在微量氧,这表明溅射清洗时没有完全除去样品表面上残留的氧。从膜的TEM照片上清楚地看到:从膜的表面到基体明显存在四个区域,它们依次是非晶态DLC层,Si-C化合物层,非晶态Si层及单晶硅层。这一系列检验和分析表明,用PSII技术可制备出高质量超硬膜——DLC膜。

表2 在硅和440C不锈钢上制备DLC膜的沉积条件

偏压	2.0kV	平均电流密度	2.6μA/cm ²
脉冲宽度	31μs	沉积时间	5.5h
重复频率	110Hz	样品温度	<100°C
气体压力	50mTorr		

五、批量处理时注入剂量的均匀性^[11]

PSII的主要优点之一是它对工业零件可以批量处理。为了定量表示在批量处理时注入剂量的均匀性,曾设计了如下实验:按2×2方形排列的四个钛合金球形靶在氮等离子体中进行PSII处理,注入电压为50kV,等离子体密度为3×10⁹cm⁻³。用卢瑟福背散射谱测定法(RBS)检验靶所获得的剂量,从靶的九个位置上获取测量信号,如图8所示。测量结果表明:在P1位置处剂量最大,那是因为P1点距真空室器壁和相邻靶最远,该处离子注入不易受鞘层碰到器壁或相邻靶的鞘层的影响,注入参数最大。相反,P9点距真空室器壁最近,因而P9点剂量最小。此实验充分说明,为了获得注入剂量均匀性,靶应当被放置在真空室内适当

位置处,以便在离子注入过程中,靶周围扩展的鞘层不会碰到器壁或相邻靶的鞘层。

为了将 PSII 和 IBII 所获得的注入剂量均匀性作比较,曾对医用钛合金人工膝关节分别进行 PSII 和 IBII 处理。表 3 列出了它们在不同位置处测得的剂量。从表 3 明显看出,相对于 IBII 处理来说,由 PSII 处理的人工膝关节在各点所获得的剂量的标准偏差要小得

表 3 在由 PSII 和 IBII 处理的人工膝关节上测得的剂量 ($\times 10^{17}$ atoms/cm²)

	PSII 人工 膝关节	IBII 人工 膝关节
	K_1 2.24	K_1 2.65
	K_2 2.05	K_2 3.01
	K_3 1.85	K_3 3.28
	K_4 1.77	K_4 2.03
	K_5 2.03	K_5 2.49
	K_6 1.81	K_6 3.20
平均偏差	1.96	2.78
标准偏差	0.18	0.48

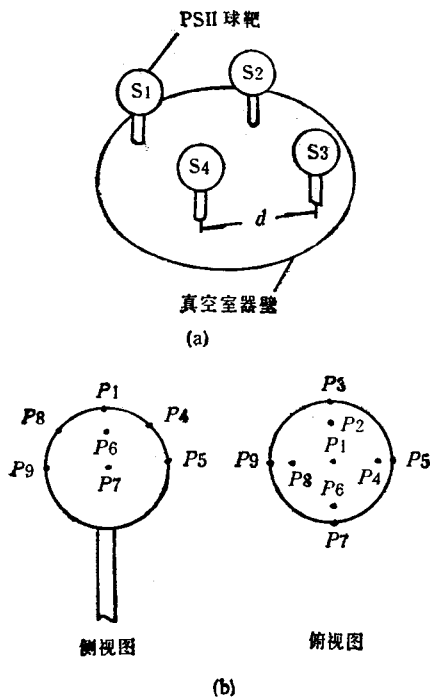


图 8 检验 PSII 注入过程中剂量均匀性的实验安排 (a) 球靶排列; (b) 靶上九个测量点

多。因而,证实 PSII 可获得更好的注入剂量均匀性。

六、钛合金磨损特性的改进

钛合金是一种被广泛应用于医学、航天、航空等高新技术产品中的一种材料,它具有许多优良特性,但其抗磨损性能较差。用氮等离子体室温 PSII 对它进行处理,可使其抗磨损性能有明显改进。表 4 列出了它的一组典型的 PSII 注入参数。图 9 表示了在 Ti-6Al-4V 样品上测得的针-盘磨损疤痕,磨损试验是在 10gf 负荷下在有 3 mm 直径红宝石球的针-盘磨损试验机上进行的。图 10 表示了该样品的磨损深度-转数的实验曲线。从图 10 可以看到:相对于未处理过的样品,在开始时,处理过的样品的磨损速率很小;当注入层逐渐被磨掉后,其磨损速率开始增加;最后,一旦注入层完全被磨掉,其磨损速率逐渐趋于未处理过的样品。所谓逐渐趋于的意思是:即使注入层完全被磨掉,其抗磨损性能的改善也不是立即消失。这说明离子注入效果远超过注入层深度。但是至今为止,它的机理仍不十分清楚。

表 4 Ti-6Al-4V 的 PSII 注入参数

注入离子	N^+, N_2^+	德拜长度	0.019 cm
注入能量	50keV	离子声速	0.25cm/ μ s
注入剂量	3×10^{17} atoms/cm ²	氮气压力	2×10^{-4} Torr
靶材料	Ti-6Al-4V	脉冲重复频率	100Hz
靶曲率半径	1.4cm	脉冲宽度	15 μ s
等离子体密度	3×10^9 cm ⁻³	注入时间	2.6h
电子温度	2eV		

如果对钛合金进行氮离子高温(600℃) PSII 处理,可获得更好的抗磨损特性,并且其改性层厚度显著提高。这时注入剂量为 3×10^{18} /cm²。如果在高温注入以后接着再进行室温注入,注入剂量为 3×10^{17} /cm²(这就是所谓的两步过程),可获得最好的抗磨损特性。在所有这些处理中,靶上的偏压为 50kV,工作气体

压力为 3.5×10^{-4} Torr。图 11 表示了钛合金样品在经 PSII 处理, 未经处理和离子氮化处理测得的硬度-所加负荷的实验曲线。

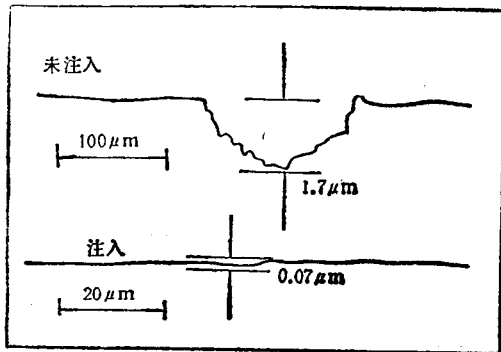


图 9 在 Ti-6Al-4V 样品上测得的针-盘磨损疤痕

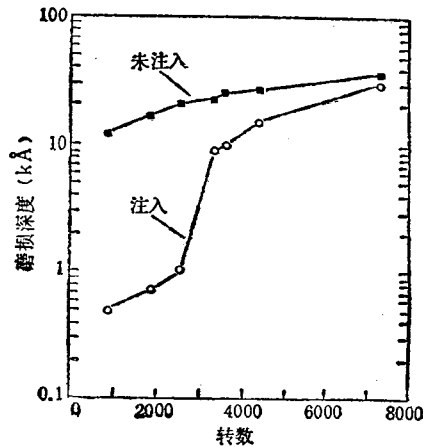


图 10 Ti-6Al-4V 样品的磨损深度-转数的实验曲线

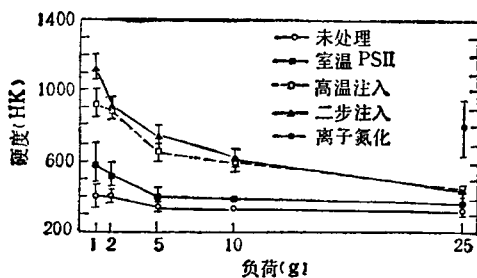


图 11 Ti-6Al-4V 样品未经处理, 经 PSII 处理和离子氮化后的硬度-负荷曲线

七、M2 冲孔冲头寿命改进

M2 冲孔冲头可以作为工具钢系列材料经 PSII 处理后, 寿命获得明显提高的一个实例。

现场对比实验是这样安排的: 经淬火处理的直径为 13.1 mm 冲孔冲头用来在软钢板 (SAE 1008 或 1010) 上打孔。一组未经 PSII 处理的冲头在冲了 500—1000 个孔后, 在孔的周边明显出现毛刺; 一个经 PSII 处理的冲头在冲了 38000 个孔后, 孔的周边开始出现毛刺; 第二个经 PSII 处理的冲头在冲了 43000 个孔后, 孔的周边仍然没有出现毛刺。磨损试验表明: 经 PSII 处理过的 M2 冲孔冲头的抗磨损性能明显优于用 PVD 氮化钛涂敷处理过的冲头。

八、Monel K-500 合金的表面改性^[12]

Monel 系列的镍基合金 (Ni-Cu 类型) 用于制造在强磁化环境中工作的轴和轴承零件是十分有前途的, 因为它具有优良的高温下抗氧化、抗腐蚀及不被磁化的特点。目前, 轴承所用的材料一般是轴承钢和不锈钢, 这两种系列的材料硬度高、抗磨损, 但易被磁化, 不适合于强磁化环境中的应用, 如航天应用。Monel 系列的镍基合金作为轴承材料, 其硬度和抗磨损性能都不够理想, 因而对它进行了氮等离子体 PSII 处理。采用的样品是经时效硬化处理的厚 6 mm、直径 28 mm 的 Monel K-500 合金圆盘。该圆盘经过仔细研磨和抛光, 并去掉它上面附着的任何油脂。离子注入前先进行 Ar^+ 溅射清洗, 然后进行氮离子注入处理: 注入能量为 50 keV, 注入剂量为 $3 \times 10^{17}/cm^2$, 在注入期间圆盘温度被维持小于 $100^\circ C$ 。对经 PSII 处理的样品进行了显微硬度测量, 透射电子显微镜观察和照相, 用针-盘磨损试验机测试了磨损深度-负荷曲线, 也测量了它的摩擦系数。研究表明: 硬度增加了 20%—60%, 在无润滑条件下摩擦系数有明显下降, 由于氮离子注入, 在其表面形成了氮化物复杂的微结构。图 12 表示了它的磨损试验结果。

PSII 技术已被成功地应用于材料表面改性。对 PSII 技术所作的大量理论与实验研究以及初步工业应用充分证明了下列几点:

1. PSII 是适合于材料表面改性的一种新

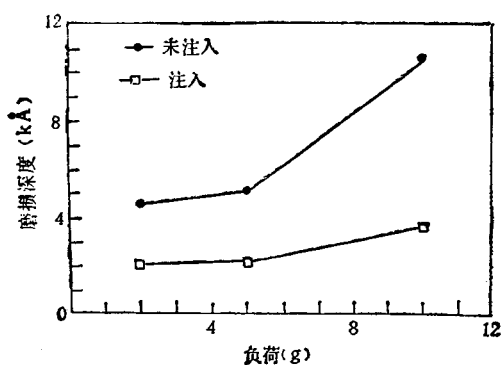


图 12 Monel K-500 合金的磨损深度-负荷曲线

的、价廉的、非视线技术。它特别适用于形状复杂的工业零部件,大的或重的工业零部件。

2. 被注入的原子浓度和深度满足了材料表面改性的需要。

3. 对工业零部件进行批量处理的情况下, 仍可获得很好的剂量均匀性。

4. 使许多工业零部件, 诸如刀具、模具、冲头、钻头、医用人工膝关节、航空轴承、汽车发动机零件等的表面硬度、抗磨损、抗腐蚀及耐摩擦性能均有很大提高。

5. 它不仅适用于金属材料, 也适合于塑料、陶瓷, 也可用于半导体材料处理。

6. PSII 技术可被扩展到多种模式运行, 诸如离子束混合、离子束增强沉积、类金刚石碳膜、高温注入、高剂量率等。溅射沉积和金属蒸

汽真空电弧等离子体源的采用, 使我们既可进行气体离子注入, 也可进行固体离子注入。RF 源的采用可获得更为均匀及稳定的等离子体。这一切可使 PSII 技术工业应用范围大大扩展。

我们在实验室中对 PSII 技术及其应用所作的大量研究表明: PSII 技术的工业应用前景是十分乐观的, 但是在 PSII 技术工业规模应用之前, 仍需要克服许多物理和技术问题。

- [1] J. R. Conrad, *J. Appl. Phys.*, **62**(1987), 777.
- [2] J. R. Conrad et al., *J. Appl. Phys.*, **62**(1987), 4591.
- [3] B. Y. Tang et al., *J. Appl. Phys.*, **73-9**(1993), 4176.
- [4] X. Qiu et al., *Metallurgical Transactions*, **21A** (1990), 1663.
- [5] S. H. Han et al., *Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res.*, **B45**(1990), 701.
- [6] J. R. Conrad et al., *Surface and Coatings Technology*, **36**(1988), 927.
- [7] K. Sridharan et al., *Materials Science and Engineering*, **A128**(1990), 259.
- [8] A. Chen et al., *Surface and Coatings Technology*, **50**(1991), 1.
- [9] M. Kawasaki et al., *Surface Science*, **227**(1990), 261.
- [10] G. J. Vandentop et al., *J. Vac. Sci. Technol. A*, **9** (1991), 2273.
- [11] J. R. Conrad et al., *J. Appl. Phys.*, **65**(1989), 1707.
- [12] M. Madapura et al., *J. Vac. Sci. Technol. A*, **8** (1990), 2169.

辉光放电-冷凝-原位加压制备纳米固体材料¹⁾

朱 勇

(中国科学院固体物理研究所, 合肥 230031)

纳米固体材料是一种全新的类气体结构材料, 它具有许多特殊优异的性能。与目前已知的较大晶粒的多晶及非晶材料不同, 它在结构上表现为长程无序和短程有序^[1], 因而受到了科技界和工业界的重视。从德国的 H. Gleiter 教授发表第一篇有关纳米固体材料的文章以来^[2], 研究人员在制备、结构和性能等方面开展

了许多研究工作^[3]。我们这里所指的纳米固体材料, 是由粒径为 1—15nm 左右(具有量子体积效应和表面效应, 对不同材料和不同性能所要求的粒径大小范围不同)的超细颗粒组成的固体材料。因为这是一种界面材料, 制备环境

1) 国家自然科学基金资助项目。