

Cu-W 系统中 Cu 原子向表面迁移机制可以认为是碰撞混合和辐照感应分凝两种机制的共同作用^[1]。即一方面在 10^{-13} s 到 10^{-12} s 的时间内由于原子级联碰撞引起了 Cu 和 W 原子混合, W-Cu 系统进入高能状态。这样 W-Cu 系统必然要通过原子再分布从高能状态向低能态转变。另一方面, Xe 离子辐照产生了大量缺陷, 形成了缺陷梯度, 因而可能引起溶质原子的优惠迁移。根据 Rehn 等人理论^[12], 溶质原子的优惠迁移方向与原子半径有关。对 Cu 在 W 中的情况, $d\ln Q/(dc) < 0$, Q 为原子体积, 则 Cu 原子的优惠迁移方向则同缺陷梯度方向一致。由于缺陷梯度的方向是从体内向表面, 表面是缺陷沟, 因此 Cu 原子将向表面迁移并富集起来。从图 2 的 AES 谱中分析, 表面无氧化铜从而排除了离子注入时由于氧化效应引起表面分凝。

对多层结构的 Ta-Cu 系统, 在相同的实验条件下得到了完全不同的混合结果。没有发现 Cu 向表面的迁移, 在 77K 温度下注入 Ta-Cu 发生混合, 而高温下注入则保持原来的多层结构仅仅表面的 Ta 被溅射, 混合很少。可以认为这是由碰撞混合均匀化和辐照增强扩散引起高温下过饱和固溶体分解共同作用的结果。

碰撞相似的 W-Cu 和 Ta-Cu 系统得到了完全不同的实验结果, 说明除上述机制外, 化学驱动力起着重要的作用, 至少可以认为 W-Cu 和 Ta-Cu 系统原子混合行为与合金溶解热差异有关(对 Cu-Ta 系统, $\Delta H_{Cu-Ta} = -1 \text{ kJ/mol} < 0$; 对 Cu-W 系统, $\Delta H_{Cu-W} = +107 \text{ kJ/mol}^{[13]}$)。

参 考 文 献

- [1] J. W. Mayer et al., *Nucl. Instr. Meth.*, 182/183, 1(1981).
- [2] B. M. Ullrich, *ibid*, B7/8, (1985).
- [3] U. Littmark and H. O. Hofer, *ibid*, 168, 329 (1980).
- [4] P. Sigmund and A. Gras-Marti, *ibid*, 168, 389, (1980), 182/183, 25(1981).
- [5] U. Littmark, *ibid*, B7/8, 684(1985).
- [6] Cui Fu-Zhai and Li Heng-De, *ibid*, p.650.
- [7] Z. L. Wang, *ibid*, B2, 784(1984).
- [8] B. M. Paine and R. S. Averback, *ibid*, B7/8, 666(1985).
- [9] F. W. Saris et al., *Appl. Phys. Lett.*, to be published.
- [10] W. K. Chu et al., *Backscattering spectrometry*, Academic Press, 1978, p.139.
- [11] S. T. Picraux and W. J. Choyke eds., *Metastable materials formation by ion implantation*, Elsevier Science Publ. Comp., Inc., 1982, p.35.
- [12] L. E. Rehn, *ibid*, p.17.
- [13] A. R. Miedema, *Philips. Techn. Rev.*, 36, 8, 217(1976).

用离子注入研究 β -NaAl₁₁O₁₇单晶体

姬成周

W. Roth R. Benenson

(北京师范大学低能核物理研究所) (美国纽约州立大学奥尔伯尼分校)

关键词: 固体离子导体 LSS理论 沟道效应 约化参数 投影射程 最小产额 角宽度

钠-硫高效蓄电池的问世^[1], 促进了固体中离子导电现象和固体离子导体材料, 特别是 β -NaAl₁₁O₁₇的研究。 β -NaAl₁₁O₁₇是实用性能良好的钠离子导体^[2,3], 它的表面结构和成份

直接影响钠-硫电池的电化学性能和使用寿命。由于 $\beta\text{-NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ 是非理想化学配比材料,外来原子的掺入很容易改变材料表面的结构和成份,明显改变钠离子导电率^[4]。研究 $\beta\text{-NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ 常用的化学分析、X射线衍射、电阻率和密度测量等方法对表面变化不灵敏,在 $\beta\text{-NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ 中用高温扩散和离子交换法所能掺入的杂质种类有限,杂质质量较难控制,因此要试用其它掺杂方法和各种表面分析手段。

离子注入是行之有效的改变材料近表面特性而不影响体特性的方法,注入杂质的量可以严格控制。离子注入所达到的深度使得注入样品可以用背散射、核反应、光电子能谱和二次离子质谱等多种表面分析方法研究。为了探索离子注入用于 $\beta\text{-NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ 研究和改性的潜力,首先研究了 $\beta\text{-NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ 单晶体中离子注入的基本参数和注入离子的行为。本文报道一部分实验结果。

一、实 验

实验中选用的 $\beta\text{-NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ 单晶体,其实际化学结构式为 $\text{Na}_{1.3}\text{Al}_{11}\text{O}_{17.15}$ 。晶格常数 a_0 为 $5.61\text{\AA}$, c_0 为 $22.50\text{\AA}$ 。密度为 3.26g/cm^3 。鉴于 $\beta\text{-NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ 具有由类尖晶石 Al_2O_3 单元和夹在类尖晶石单元之间的 Na-O 层周期排列构成的特殊层状结构(图1),层与层之间靠相隔距离较远的 Al-O-Al 链连接,键合脆弱,实验样品正是从单晶棒上沿 c 轴方向剥下来的具有平整解理面的薄片,面积大约 $5\times 10\text{mm}^2$,厚 0.5mm 。样品用常规方法清洗,并在 400°C — 450°C 温度下,在真空炉中退火4小时。

实验是在纽约州立大学奥尔伯尼校区加速器实验室完成的。选定的注入离子有 K^+ 、 Mn^+ 、 Cu^+ 、 Y^+ 和 Ag^+ ,离子能量为 $100\text{--}150\text{keV}$,注入剂量 $1\times 10^{16}\text{--}1\times 10^{17}$ 离子/ cm^2 。用一个特制的旋转样品架避免晶体取向对注入射程和分布的影响。为了准确测量注入剂量,用二次电子抑制并在样品表面淀积一薄层铝膜。后者还可以保护样品表面少受溅射效应的影响。沟道背散射测量用一个二维定角器,高分辨硅面垒探测器和常规电子学设备。定角器上装有加热器,可以现场加热样品至 700°C 。 $2\text{MeV } ^4\text{He}^+$ 束的准直度好于 0.02° ,并且有措施防止脉冲堆积和避免分析束轰击引起样品损伤。

二、注入射程和射程歧离

图2给出锰离子注入 $\beta\text{-NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ 单晶体的背散射谱(图中谱线1),根据杂质分布峰位置相对于表面散射能量的偏移 δE 和半高度处的全宽度 FWHM 算出注入离子的投影射程和射程

表 投影射程和射程歧离

注入离子	能 量		投 影 射 程					射程歧离	
	$E(\text{keV})$	ϵ	测 量 值			计 算 值	测量值/ 计算值	测量值($\text{\AA}$)	$\gamma(\frac{\Delta R_p}{R_p})$
			$\delta E(\text{keV})$	$R_p(\text{\AA})$	ρ_p				
K^+	100	1.71	57.6	797.9	4.06	632.5(636.2)	1.26	472.3	0.62
Mn^+	110	1.06	50.9	693.4	2.75	531.0(537.9)	1.30	263.5	0.43
	120	1.16	55.8	760.2	3.02	579.1(586.5)	1.31	312.4	0.46
	120	0.87	46.8	634.0	2.19	505.3(508.2)	1.25	419.3	0.77
Y^+	150	0.58	39.0	577.8	1.44	477.7(486.5)	1.21	151.6	0.34
Ag^+	120	0.31	28.8	383.2	0.77	320.5(323.9)	1.20	217.5	0.78

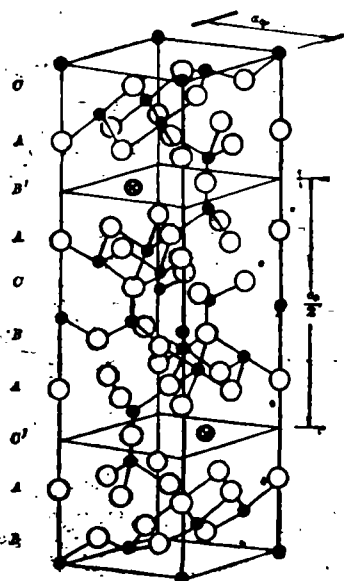


图1 $\beta\text{-NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ 单晶体的理想结构
○ 氧 ● 铝 ⊕ 钠
B', C' 为 Na-O 导电层 A, B, C, A' 层
原子组成类尖晶石单元

歧离^[5], 结果列于表中。确定阻止截面时, 假定了布拉格法则适合于 $\beta\text{-NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ 化合物晶体。校正分析束在靶物质中的能散对 FWHM 值的影响时, 采用了玻尔公式在化合物靶中的变形。

注入离子在化合物中的投影射程和射程歧离可以由注入离子在各组份元素中的射程按加权平均的办法算出^[6]。或者把化合物看成是具有平均质量 M_2 和平均原子序数 $\bar{Z}_2$ 的单质元素靶处理。实验中所用的样品可以看成是 $\bar{M}_2=20.4$ 、 $\bar{Z}_2=10$ 的单质元素靶。

利用以 LSS 理论为基础的计算机程序和上述两种途径计算了 K^+ 、 Mn^+ 、 Cu^+ 、 Y^+ 和 Ag^+ 在 $\beta\text{-NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ 单晶体中的投影射程 (见表), 显见两种处理方法用在 $\beta\text{-NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ 上是等效的。但几种注入离子的投影射程的测量值普遍比 LSS 理论预期的数值大 20—30%, 这与在元素靶上已经得到的结论一致, 都是因为 LSS 理论过高估计了电子阻止作用的缘故。

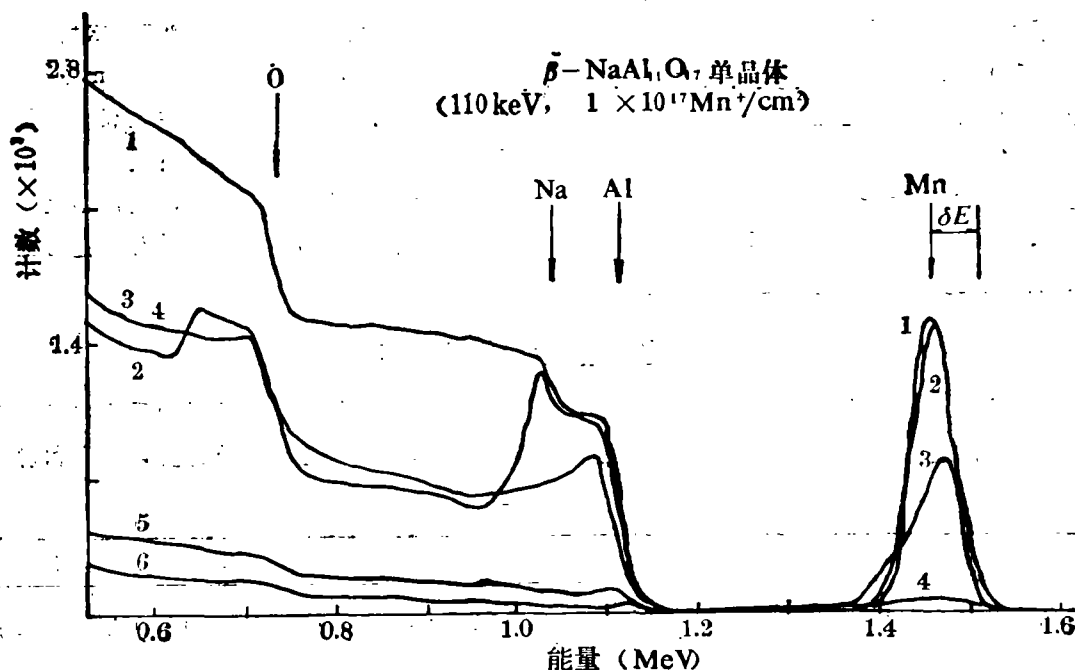


图2 锰注入 $\beta\text{-NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ 单晶体的背散射谱

1. 随机谱 2. 注入定向谱 3. 1100℃ 30min 退火 4. 1100℃ 25h 退火 5. 1500℃ 1h 退火 6. 完美晶体定向谱

为了便于比较, 把投影射程歧离的测量值转换成约化参数 $[(M_1 + \bar{M}_2)/2\sqrt{M_1\bar{M}_2}] \cdot (\Delta R_p/R_p)$ 。根据 LSS 理论, 采用费米相互作用势, 在 $0.1 < \epsilon < 3$ 的中能区内, 计算得出的约化射程歧离值为 0.36—0.4, ϵ 为约化能量。对于高斯型射程分布, 由实验测出的约化射

程歧离值为 0.44。就 $\beta\text{-NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ 而言, 注入 Mn^{+} 与 Y^{+} 的约化射程歧离与普遍的实验结果一致, 而与 Na-O 导电层中的 Na^{+} 离子有完全离子交换的 K^{+} 、 Cu^{+} 和 Ag^{+} [2,8], 其约化射程歧离的偏差较大。这或者是因为注入过程中发生的离子交换效应, 或者是由于注入过程中产生的扩散。

三、注入锰的扩散和晶格位置

$\beta\text{-NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ 中掺入适量锰不仅可以提高 Na^{+} 离子导电率, 而且可以使它的晶体结构稳定 [9]。锰的原子序数适中, 有利于使用背散射方法的深度剖面分析。图 3 是 120keV Mn^{+} 注入 $\beta\text{-NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ 单晶体退火前后的背散射谱。注入剂量为 $5 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 。由图可见, 1100 °C 火炉退火 (30min、

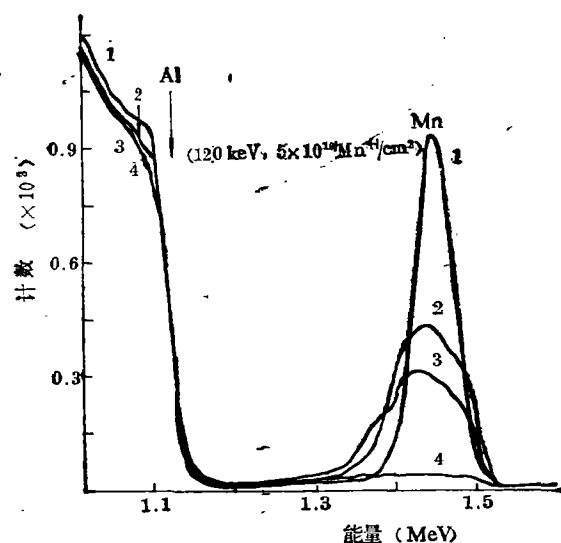


图 3 锰注入 $\beta\text{-NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ 单晶体退火前后的背散射谱
①注入样品 ②1100 °C、30min退火 ③1100 °C、60min
④1100 °C、25h退火

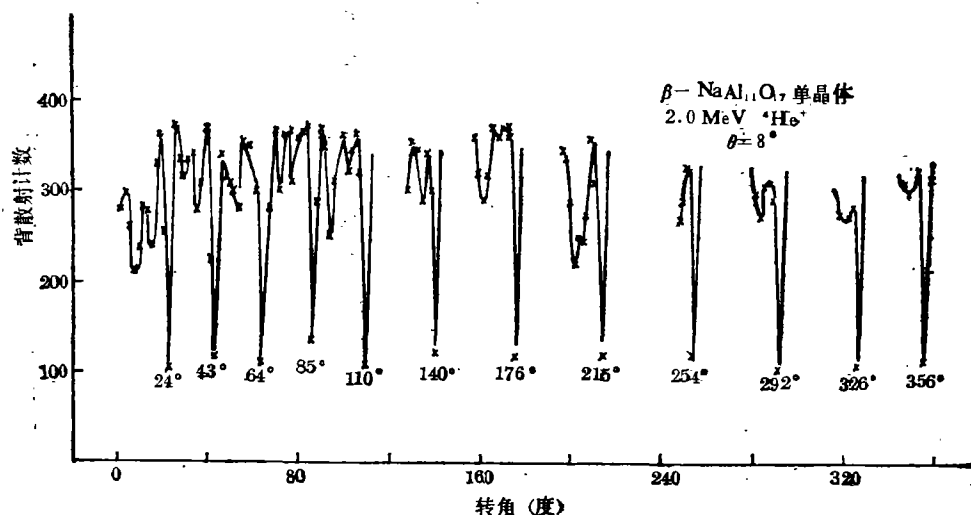


图 4a 绕 $\beta\text{-NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ 晶体 $\langle 0001 \rangle$ 轴的面沟道分布

25h) 引起锰原子同时向样品深部和表面扩散。由谱展宽量计算出高温下锰在 $\beta\text{-NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ 中的扩散系数约为 $2.53 \times 10^{-14} \text{cm}^2/\text{s}$, 这是辐照缺陷增强扩散的情况。1500 °C 火炉退火后, 用 $^4\text{He}^{+}$ 背散射已不能探测到锰原子的深度分布。

利用 MeV 离子束在单晶体中的沟道效应可以直接确定杂质原子在晶格中的位置 [10]。为了确定退火后锰原子在 $\beta\text{-NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ 晶格中的位置, 测量了 2MeV $^4\text{He}^{+}$ 离子束沿晶体 $\langle 0001 \rangle$ 轴方向的沟道背散射谱和角分布。首先对未注入样品作测量。图 4a 是样品围绕探针束旋转时得到的面沟道分布。背散射产额的十二个最小位置反映了该晶体的六角对称性。图 4b 是轴向定向背散射谱和沟道背散射产额随轴偏角的分布。角分布的宽度 $2\psi_1 = 0.95^\circ$, 归一化最小产额 $x_{\text{min}}^{\text{Al}} = 5\%$ 。

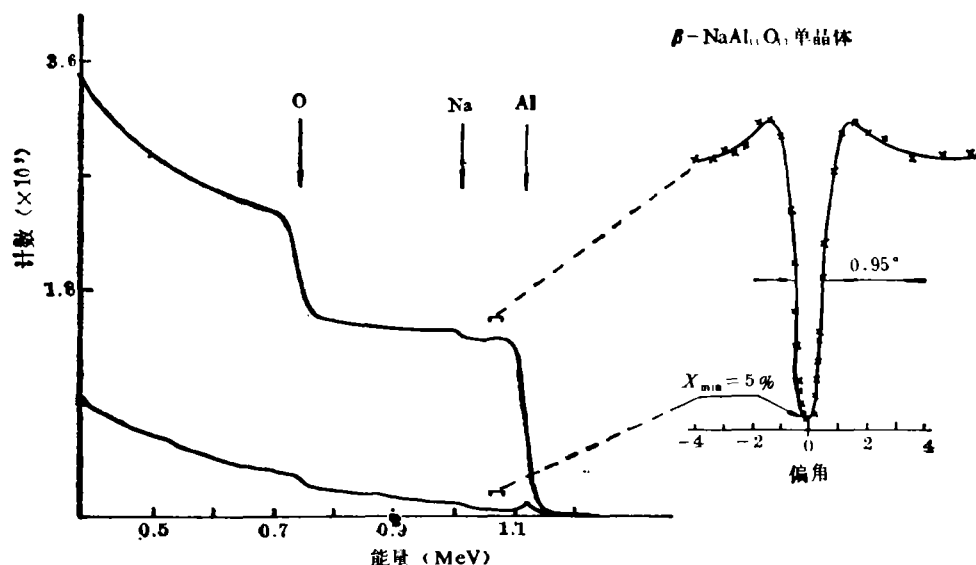


图 4b 沿 $\beta\text{-NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ 晶体 $\langle 0001 \rangle$ 轴方向的沟道背散射谱和角分布

利用由平均势方法^[11]给出的公式, 计算的角宽度值为 0.97° ; 用 Picraux 等人^[12]导出的公式计算最小产额, 值为 3%。很明显角宽度值符合较好, 而最小产额值偏离较大。这可归因于晶体实在结构的复杂性、层间弱键合导致的晶体微区形变和分析束离子轰击在样品中引起的损伤。

离子注入在样品近表面区造成损伤和无序。由定向谱中损伤峰的宽度(图 2)可以算出损伤层的厚度为 $1500 \text{ \AA}$ 。定向谱中锰的部分没有变化, 说明锰原子是无规则地堆在注入区内。经过 1100°C , 30 分钟退火的样品, 其定向谱上看不到损伤峰, 最小产额 $x_{\text{min}}^{\text{Al}}$ 的增大(55%)表明, 原始注入层已经再结晶为许许多多小的相对于基体单晶微微错向排列的结晶区域, 或者产生了因掺锰诱生的 β'' 相微晶^[9]。监测锰的沟道背散射角分布发现, 最小产额 $x_{\text{min}}^{\text{Mn}}$ 为 85%, 即一小部份锰原子进入了规则排列位置。在 1100°C 下把退火时间延长至 25 小时, 样品近表面区错向排列的小晶区没有明显改变, 但基体铝原子和注入锰原子的沟道半角宽度和最小产额相同。从沟道测量的观点而论, 几乎全部锰原子都进入了规则排列位置, 即占据铝的晶格位置。这与用其它方法掺锰所得到的结论一致^[13]。把经过 1100°C 退火的样品再在 1500°C 下退火 1 小时发现样品近表面区域再结晶情况大为改善, $x_{\text{min}}^{\text{Mn}} = 20\%$, 但锰的浓度分布已经难以探测。预计样品近表面区结构的完全恢复需要延长退火时间或者提高退火温度。

四、 $\beta\text{-NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ 晶体中的水

沿平行于 Na—O 导电面方向的沟道实验重复性较差, 有时很难找出沟道方向, 因此而联系到 $\beta\text{-NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ 吸附和吸收水使相互平行的层结构变形的问题^[14]。用 ^{15}N (H, α) ^{12}C 核反应方法^[15], 通过测量 $\beta\text{-NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ 晶体近表面区氢的浓度随深度的分布(分辨率为 $30 \text{ \AA}$) 间接了解吸收的水。

图 5 是沿导电层方向测量的样品近表面区氢浓度随深度的变化。除样品极表面大量吸附的水外, 样品近表面区有恒定的氢浓度分布。由氢的平均浓度算出每个 $\beta\text{-NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ 晶胞大约含一个水分子, 这与用其它方法得到的结果一致^[16]。经过 450°C , 30—60 min 在线真空热

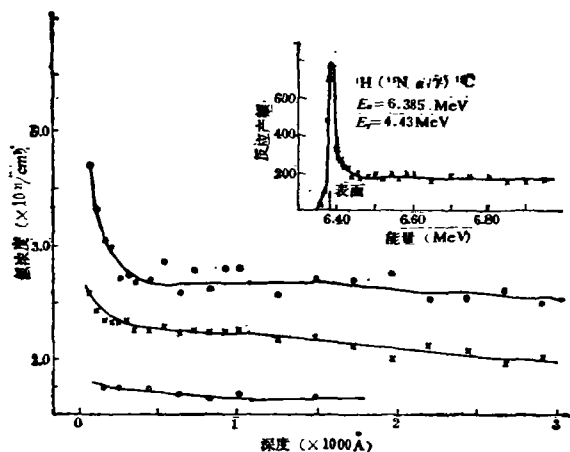


图5 β - $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ 单晶体近表面区域退火前后的氢浓度随深度的分布
●原始样品 ×450℃、30min退火
●700℃、30min退火

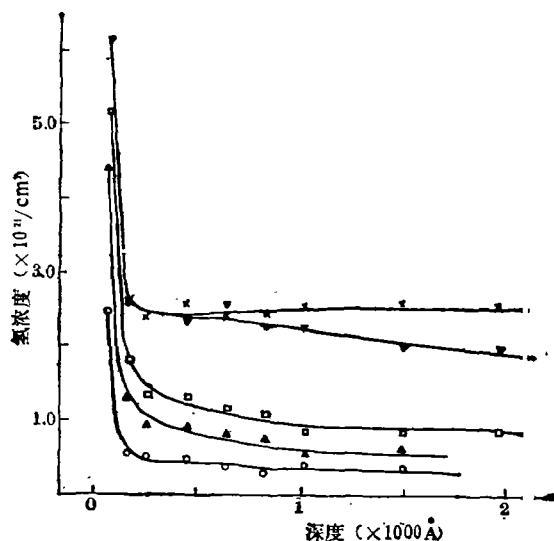


图6 β - $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ 单晶体暴露空气条件下, 近表面区域的氢浓度随深度的分布
○700℃、30min退火 ▲暴露空气5min
□暴露空气1h ▼暴露空气20h ×暴露空气27d

退火的样品, 氢的浓度约减少一半。在700℃下退火30min以上, 氢的浓度才减至最小。这说明450℃退火所驱除的只是吸附的水, 700℃以上的高温才能破坏水与晶格原子的键合, 最终驱除几乎全部吸收的水。

β - $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ 吸水迅速, 经700℃退火的样品, 在室温下暴露于空气5分钟, 其近表面1500Å以内的区域, 氢浓度几乎增加一倍(图6)。暴露空气20小时, 样品近表面600Å以内的氢已达到退火前的平衡值, 接着是一个慢变化的浓度分布尾部, 这说明水往深部的扩散相当缓慢。大约27天以后, 在测量可及的深度范围内, 氢浓度达到饱和值。

五、小 结

离子注入可用于固体离子导体的掺杂, 进而研究其近表面特性, 甚至若干体特性的变化。关于能量损失、射程和沟道效应的现有理论方法也适用于多元素结构复杂的固体离子导体。离子束分析技术可以提供固体离子导体表面区域的成份、配比和杂质浓度分布等有用信息, 也可以研究杂质扩散、表面反应、注入引起的结构无序和缺陷退火等关切的问题。

参 考 文 献

- [1] Ford Motor Co., Science, 154, 828 (1966). K. W. Browall, Ind. Res. Devel., 12, 108(1981).
- [2] Y-F. Yao and J. Kummer, J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 2453(1967).
- [3] G. Farrington and J. Briant, Science, 204, 1371(1979).
- [4] W. L. Roth et al., G. E. R & D report, 74 CRD 054, (1974).
- [5] W. K. Chu et al., Backscattering spectrometry, Academic Press, 1978, p.139.
- [6] J. Lindhard et al., Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk., 33, 14, 1(1963).
- [7] W. K. Chu et al., Ion implantation in semiconductor and other materials, 1973, p.225.
- [8] M. Whittingham et al., AD 693228158(1969).
- [9] J. Boilot and J. Théry, Mater. Res. Bull., 11, 407(1976).
- [10] S. Pieraux, New uses of ion accelerators, 1975, p.229.

- [11] J. Lindhard, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.*, **34**, 14, 1(1965).
- [12] S. Picraux *et al.*, *Phys. Rev.*, **180**, 873(1969).
- [13] J. Antoine *et al.*, *Mater. Res. Bull.*, **10**, 865(1975).
- [14] W. L. Roth, *G. E. R&D report*, 82CRD 022(1982).
- [15] W. Lanford *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **28**, 566(1976).
- [16] D. Kline *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **57**, 5180(1972).

离子注入精密摩擦付的模拟实验研究

乔 塘 罗朝渭 丁世德

(中国科学院上海冶金研究所) (上海市离心机械研究所)

关键词: 离子注入 磨损 摩擦

精密摩擦付是每种具有转动或滑动动作的精密机械的关键零件。从使用的角度来看,它的质量直接决定着整机的技术指标。制造经久耐用的精密摩擦付对于提高整机性能有二重意义:其一,长寿命摩擦付自然延长整机的使用寿命,减少零件耗损与整机维修时间,有很大的经济意义;其二,对于特定的使用场合,机器一经启动,在相当长的时间内不可停机,长寿命精密摩擦付就更加显示出其重要性了。从制造的角度来看,精密摩擦付允许公差很小,只有几个微米的公差。制造这样精密的摩擦付的工艺要求比较复杂,耗费工时较长。长寿命摩擦付当然也就节约了原材料与工时,不言而喻,也有着很大的经济效益。离子注入是一种精密的材料表面改性新技术,原则上可以在室温下对材料表面进行处理,从而确保了零件加工允许公差与表面精度。因此,研究用离子注入方法提高精密摩擦付的寿命是一项有实际意义的工作。另外,摩擦付摩擦学性能的变化从实验室转移至工作现场时,往往有较大差别,能够设计接近实际摩擦状态的实验方法,对于获得更为满意的实验结果有一定的价值。本文介绍了离子注入改善精密摩擦付摩擦学性能模拟实验研究的初步结果。

一、实 验

1. 摩擦付结构 碗状铍铜轴碗,滚珠钢球转子,两者之间的加工公差为 $3\sim 5\mu\text{m}$, 其直径为 $5\sim 10\text{mm}$ 。

2. 摩擦实验装置 是一台特制的机架,铍铜轴碗为定子,钢球为转子,将整个摩擦付浸于润滑油内,旋转时可以自建油膜,以改善其摩擦状态。备有可以调节负荷的机构,以改变摩擦付的负载。

3. 摩擦实验 将注入 N^+ 或 Cr^+ (注入能量 $E_0=100\text{keV}$,剂量 $\Phi\geq 1\times 10^{17}\text{cm}^{-2}$) 的铍铜碗与未注入的直接装在上述机架上进行实验。检查油膜建立;承载能力;重复启动、停车的次数。试样分两类:一类是将性能相同的摩擦付进行注入与未注入的模拟比较实验;另一类是将同一摩擦付进行注入前后的模拟对比实验。

二、结果与讨论

从表1、表2中给出的数据可以看到,不论在低速还是高速下运行,经离子注入处理过

atoms migrate to and accumulate on the surface of sample. With increasing of the temperature during ion irradiation the amount of migrated Cu atoms from the inner Cu layers to the surface of sample increases. For the Ta-Cu system it was found that atomic mixing occurs while irradiated at 77K and demixing of Ta-Cu was observed while irradiated at high temperature. The possible mechanism for these phenomena has been discussed.

Keywords: ion beam mixing W-Cu and Ta-Cu systems

A study of beta-alumina crystal by ion beam techniques

Ji Chengzhou

(The Institute of Low Energy Nuclear Physics, Beijing Normal University)

W. Roth R. Benenson

(New York State University, at Albasny)

K^+ , Mn^+ , Cu^+ , Y^+ and Ag^+ ions have been implanted tentatively into beta-alumina single crystal. The projected ranges are 20% to 30% greater than those predicted from LSS theory while the range stragglings are quite different upon the implanted ions. Channeling measurements suggest that the implanted Mn atoms diffuse both inwards and outwards due to annealing and eventually occupy the aluminium sites in the lattice, meanwhile the damage region can be restored through recrystallization. The angular width measured along the C axis (0.95°) is in good agreement with the value (0.97°) calculated from a simplified model. The adsorbed water diffuses rapidly near the surface region of the crystal, but rather slowly in deep region. Water molecules which have been bound to the lattice atoms cannot be removed until the annealing temperature is raised up to $700^\circ C$.

Keywords: solid state ionics LSS theory Channeling effect
reduced parameters projected range minimum yield
angular width

Modelling studied of precision friction components by ion implantation

Qiao Yong Luo Chaowei

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica)

Ding Shide

(Shanghai Institute of Centrifugal Machine)

This paper demonstrates that friction characteristics of precision friction components, such as building of lubricating oil film and carrying capacity, may be improved by ion implantation.

Keywords: ion implantation wear friction