



THE UNIVERSITY OF QUEENSLAND
AUSTRALIA

**Study on Mechanism and Key Techniques of Ion Implantation
Surface Modification Method for Ultra-precision Machining**

Yunhui Chen
Doctor of Philosophy

*A thesis submitted for the degree of Doctor of Philosophy at
The University of Queensland in 2015
School of Mechanical and Mining Engineering*

Abstract

Brittle materials such as silicon, germanium, gallium phosphide (GaP), lithium niobate (LiNbO₃) and silicon carbide (SiC) are widely used in high-tech fields. These materials are brittle in room temperature and easy to fracture in mechanical manufacturing process. Traditionally, they are machined using grinding and polishing, which are low in productivity and efficiency and difficult to maintain form accuracy. Ultra-precision machining with diamond tools has been suggested as a replacement which can make the production of brittle materials with nanometric surface finish and submicron level geometry accuracy possible. Mirror surfaces can be achieved by ductile cutting under certain conditions. However, the short tool life and low surface integrity are still critical issues in nanometric machining. Ion implantation surface modification has attracted significant interests recently. It can alter the mechanical behavior of the workpiece surface being machined. The use of surface modification through ion implantation thus provides a possible approach to reduce surface fracture and tool wear and increase the machining efficiency, hence prolong the tool life.

In this thesis, molecular dynamics simulation was firstly used to study ultra-precision machining mechanism. Cutting force, work-piece lattice deformation, and potential energy changes in the cutting process was systematically investigated.

Novel method of ion implantation surface modification for ultra-precision machining of hard and brittle single crystal materials were verified from both simulation and experiments. Meanwhile, annealing after implantation for minimizing damage was also discussed.

The application of this method was explored in two perspectives: ion species and multi-implantation and has been used in manufacturing aspheric silicon lenses and THz generation apparatus.

Declaration by author

This thesis is composed of my original work, and contains no material previously published or written by another person except where due reference has been made in the text. I have clearly stated the contribution by others to jointly-authored works that I have included in my thesis.

I have clearly stated the contribution of others to my thesis as a whole, including statistical assistance, survey design, data analysis, significant technical procedures, professional editorial advice, and any other original research work used or reported in my thesis. The content of my thesis is the result of work I have carried out since the commencement of my research higher degree candidature and does not include a substantial part of work that has been submitted to qualify for the award of any other degree or diploma in any university or other tertiary institution. I have clearly stated which parts of my thesis, if any, have been submitted to qualify for another award.

I acknowledge that an electronic copy of my thesis must be lodged with the University Library and, subject to the policy and procedures of The University of Queensland, the thesis be made available for research and study in accordance with the Copyright Act 1968 unless a period of embargo has been approved by the Dean of the Graduate School.

I acknowledge that copyright of all material contained in my thesis resides with the copyright holder(s) of that material. Where appropriate I have obtained copyright permission from the copyright holder to reproduce material in this thesis.

Publications during candidature

Scholarly Book Chapters

1. **Chen, Y.H.**, Fang, F.Z., Handbook of Manufacturing Engineering and Technology | Introduction to Nanomanufacturing Using Ion Beam Technology, Chapter 4, Nanometric Cutting of Single Crystal Materials Implanted by Ion Beam Technology. Springer-Verlag, London, 2013. DOI 10.1007/978-1-4471-4976-7_64-4.

Journal Articles

2. **Chen, Y.H.**, Huang, H., Fang, F.Z., Hu, X.T., MD Simulation of Nanometric Cutting of Copper with and without Water Lubrication. SCIENCE CHINA Technological Sciences. Accepted in November, 2013 (IF: 1.187)

3. Kun, H.X., Li, Y.F., Fang, F.Z., Li, X.J., **Chen, Y.H.**, Zhang, X.D., Chai, L., Wang, C.Y., Fedotove., A.B., Zheltikov, A.M. Enhancement of terahertz radiation from GaP emitters by subwavelength antireflective micropyramid structures. Optics Letters, 2013. 35(12): p. 2053-2055. (IF: 3.385)

4. Kun, H.X., Li, J., Li, X., **Chen, Y.H.**, Li, Y.F., Chai, L., Wang, Q.Y., Theoretical design and experiment study of sub-wavelength antireflective micropyramid structures on THz emitters. Acta Physics Sinica, 2013. 62(6): p. 060701 1-6. (IF: 0.85)

5. **Chen, Y.H.**, Fang, F.Z., Xu, Z.W., Zhang, X.D., Hu, X.T., Surface modification for brittle monocrystalline materials by MeV ions. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2012, 272 (1): p.433-436. (IF: 1.266)

6. Fang, F.Z., **Chen, Y.H.**, Zhang, X.D., Hu, X.T., Zhang, G.X., Nanometric cutting of single crystal silicon surfaces modified by ion implantation. CIRP Annals - Manufacturing Technology. 2011. 60(1): p. 527–530. (IF: 2.251)

7. Xu, Z.W., Fang, F.Z., Zhang, S.J., **Chen, Y.H.**, Fabrication of micro/nano structures using focused ion beam implantation technology. Journal of Chinese Electron

Microscopy Society, 2009. 18(1): p. 62-67.

8. Xu, Z.W., Zhang, S.J., Fang, F.Z., Dong, S., **Chen, Y.H.**, Effects of carbon nanotube probe mechanical properties on its performance. Journal of Chinese Electron Microscopy Society. 2009. 30(1): p. 157-161.

Refereed conference papers

9. **Chen, Y.H.**, Huang, H., Lu, M.Y., Wu, Y.Q., Fang, F.Z., Hu, X.T., Molecular Dynamics Simulation of the Deformation of Single Crystal Gallium Arsenide. Applied Mechanics and Materials. 2014. 553:p. 60-65.

10. **Chen, Y.H.**, Fang, F.Z., Zhang, X.D., Hu, X.T., Molecular Dynamics Investigation of Cutting Force in Nanometric Cutting of Monocrystalline Silicon. American Journal of Nanotechnology. 2010, 1 (2): p.62-67.

Publications included in this thesis

No publications included

Contributions by others to the thesis

No contributions by others

Statement of parts of the thesis submitted to qualify for the award of another degree

None

Acknowledgements

I would like to thank my supervisor Prof. Han Huang in UQ and Prof. Fengzhou Fang in Tianjin University for their generous help during the Ph.D studies.

I would like to thank the Chinese CSC program to provide me with scholarship and make my study at UQ possible.

I would like to thank my family for their support and love.

I would like to thank my friends who cheer me up and never let me down. They make my journey to pursue a higher degree an exciting experience.

Keywords

Ultra-precision machining, Hard and brittle materials, Ion implantation, Molecular dynamic simulations, Terahertz

Australian and New Zealand Standard Research Classifications (ANZSRC)

ANZSRC code: 091006, Manufacturing Processes and Technologies, 60%

ANZSRC code: 091011, Precision Engineering, 10%

ANZSRC code: 091307, Numerical Modelling and Mechanical Characterisation, 30%

Fields of Research (FoR) Classification

FoR code: 0910, Manufacturing Engineering, 70%

FoR code: 0913, Mechanical Engineering, 30%

离子注入表面改性超精密加工机理及 工艺的研究

Study on Mechanism and Key Techniques of Ion Implantation Surface Modification Method for Ultra-precision Machining

一级学科：仪器科学与技术

学科专业：仪器科学与技术

研 究 生：陈耘辉

指导教师：胡小唐 教授

房丰洲 教授

Professor Han Huang

(The University of Queensland)

天津大学精密仪器与光电子工程学院

二零一肆年六月

独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作和取得的研究成果，除了文中特别加以标注和致谢之处外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得 天津大学 或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

学位论文作者签名：

签字日期：

年 月 日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解 天津大学 有关保留、使用学位论文的规定。特授权 天津大学 可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，并采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编以供查阅和借阅。同意学校向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘。

（保密的学位论文在解密后适用本授权说明）

学位论文作者签名：

导师签名：

签字日期： 年 月 日

签字日期： 年 月 日

中文摘要

脆性光学材料应用广泛，常见的有单晶硅、单晶锗、磷化镓(GaP)、铌酸锂(LiNbO₃)、碳化硅(SiC)等。这类材料脆性大、断裂强度和屈服强度比较接近。对其加工时，加工表面易产生裂纹和凹坑等缺陷。人们在过去一直沿用传统的研磨、抛光等方法对硬脆光学晶体材料进行光整加工，生产效率低，加工精度不易保证，加工过程不易实现计算机控制，对于非球曲面等复杂的工件表面甚至无法加工。近年来，金刚石单点超精密车削技术得到了极大发展，并因其加工效率高、可加工各种复杂曲面、可靠性好等优点得到了广泛应用。但是，脆性材料超精密车削过程中影响因素较多，受力状态复杂，实现高质量加工表面相当困难。本文针对相应的硬脆材料的加工需求和存在的问题，在深入探索超精密加工机理的基础上，提出了离子注入表面改性超精密加工方法，并对其作用机理和实际应用开展了系统的研究，解决了脆性材料加工的难点问题。

本文首先通过分子动力学仿真对超精密加工机理进行了系统性的讨论，从切削力、工件晶格变化、势能变化等方面对切削过程进行分析。

提出了离子注入表面改性超精密加工方法，从模拟及实验测试两个方面对该方法的机理进行了揭示，对其合理性进行了验证。同时讨论了注入后的退火方法，用以尽量降低工件表面晶格损伤。

将该方法从注入离子种类和多次注入两个方面进行了探索和扩展。并将该方法实际应用于单晶硅自由曲面的生成和太赫兹产生器件的加工中，从而从应用角度证明了该方法的实用性。

关键词： 超精密加工 硬脆材料 离子注入 分子动力学 太赫兹器件

ABSTRACT

Brittle materials such as silicon, germanium, gallium phosphide (GaP), lithium niobate (LiNbO₃) and silicon carbide (SiC) are widely used in high-tech fields. These materials are brittle in room temperature and easy to fracture in mechanical manufacturing process. Traditionally, they are machined using grinding and polishing, which are low in productivity and efficiency and difficult to maintain form accuracy. Ultra-precision machining with diamond tools has been suggested as a replacement which can make the production of brittle materials with nanometric surface finish and submicron level geometry accuracy possible. Mirror surfaces can be achieved by ductile cutting under certain conditions. However, the short tool life and low surface integrity are still critical issues in nanometric machining. Ion implantation surface modification has attracted significant interests recently. It can alter the mechanical behavior of the workpiece surface being machined. The use of surface modification through ion implantation thus provides a possible approach to reduce surface fracture and tool wear and increase the machining efficiency, hence prolong the tool life.

In this thesis, molecular dynamics simulation was firstly used to study ultra-precision machining mechanism. Cutting force, work-piece lattice deformation, and potential energy changes in the cutting process was systematically investigated.

Novel method of ion implantation surface modification for ultra-precision machining of hard and brittle single crystal materials were verified from both simulation and experiments. Meanwhile, annealing after implantation for minimizing damage was also discussed.

The application of this method was explored in two perspectives: ion species and multi-implantation and has been used in manufacturing aspheric silicon lenses and THz generation apparatus.

KEY WORDS : Ultra-precision machining, Hard and brittle materials, Ion implantation, Molecular dynamic simulations, Terahertz

目 录

中文摘要.....	I
ABSTRACT.....	II
目 录.....	III
第一章 绪论.....	1
1.1 超精密加工的需求及意义.....	1
1.1.1 超精密加工的意义.....	1
1.1.2 硬脆材料超精密加工的意义.....	1
1.1.3 硬脆材料超精密加工的局限.....	2
1.2 脆性材料超精密车削技术的研究进展.....	2
1.2.1 硬脆材料超精密切削模型.....	3
1.2.2 硬脆材料超精密切削脆塑转变机理.....	3
1.3 离子注入表面改性辅助硬脆光学材料超精密切削加工的提出及意义.....	5
1.3.1 离子注入表面改性辅助硬脆材料超精密切削加工的提出及意义.....	5
1.3.2 离子注入表面改性辅助硬脆光学材料超精密车削加工的意义.....	5
1.3.3 离子注入表面改性辅助硬脆光学材料超精密加工的研究现状.....	6
1.4 选题背景及本论文的主要工作.....	7
第二章 超精密车削加工机理研究.....	8
2.1 超精密加工机理的研究.....	8
2.1.1 分子动力学简介及模拟条件.....	8
2.1.1.1 势函数.....	9
2.1.1.2 仿真建模.....	10
2.1.2 单晶硅纳米切削机理研究.....	12
2.1.2.1 纳米切削模拟计算条件.....	12
2.1.2.2 切削过程工件形态演变分析.....	13
2.1.2.3 切削力变化.....	13
2.1.2.4 工件势能变化.....	15
2.1.2.5 工件晶格结构变化.....	17
2.1.2.6 切削结果分析.....	20
2.2 超精密车削加工刀具磨损研究.....	23
2.2.1 刀具磨损模型及切削过程.....	23
2.2.2 刀具磨损分析及机理分析.....	26
2.3 本章小结.....	28
第三章 离子注入表面改性超精密加工方法及机理研究.....	29
3.1 离子注入表面改性机理研究.....	29
3.1.1 离子注入表面改性的蒙特卡洛模拟.....	29
3.1.2.1 蒙特卡洛模拟简介.....	29

3.1.2.2 蒙特卡洛对离子注入的模拟.....	30
3.1.2 离子注入表面改性的分子动力学模拟.....	33
3.1.3.1 离子注入过程分析.....	33
3.1.3.2 已注入表面分析.....	35
3.1.3 离子注入表面改性的实验测试研究.....	38
3.1.4.1 离子注入实验.....	38
3.1.4.2 电镜测试及 FIB 样品制备.....	39
3.1.4.3 拉曼测试.....	41
3.1.4.4 纳米压痕测试.....	42
3.2 离子注入表面改性超精密加工机理研究.....	47
3.2.1 离子注入表面改性超精密加工机理的模拟研究.....	48
3.2.1.1 切削过程分析.....	48
3.2.1.2 切削机理分析.....	49
3.2.2 离子注入表面改性超精密加工机理的实验研究.....	50
3.2.2.1 纳米划痕分析.....	50
3.2.2.2 斜切(Taper-cutting)测试分析.....	52
3.2.2.3 切削实验分析.....	54
3.2.2.4 刀具磨损分析.....	55
3.2.2.5 实际加工验证.....	57
3.3 离子注入表面改性退火机理研究.....	58
3.3.1 离子注入表面改性超精密加工退火机理简介.....	58
3.3.2 离子注入表面改性超精密加工退火研究.....	59
3.4 本章小结.....	63
第四章 离子注入表面改性超精密加工技术及应用的研究.....	65
4.1 离子注入表面改性方法.....	65
4.1.1 注入离子种类的研究.....	65
4.1.1.1 伽马射线辐照.....	66
4.1.1.2 低能离子注入.....	67
4.1.2 高能离子注入不同材料.....	68
4.1.3 多次离子注入.....	73
4.2 离子注入表面改性应用-太赫兹关键件的超精密加工.....	75
4.2.1 太赫兹简介.....	75
4.2.2 离子注入在 GaP 微棱锥器件上的应用.....	77
4.2.3 离子注入在 LiNbO₃ 上的应用.....	82
4.2.3.1 LiNbO ₃ 在太赫兹上的应用.....	82
4.2.3.2 LiNbO ₃ 的机械性能测试.....	83
4.2.3.3 LiNbO ₃ 的离子注入表面改性.....	85
4.3 本章小结.....	87
第五章 总结及展望.....	88
参考文献.....	89
发表论文和参加科研情况说明.....	96

致 谢.....	98
----------	----

第一章 绪论

1.1 超精密加工的需求及意义

制造业是一个国家经济和安全的基础，而机械加工是制造业重要组成部分。精密及超精密加工技术是机械加工业最重要组成部分，其产品的精度和表面质量影响着我国国防和尖端技术的发展，关系到我国产品的国际竞争力。超精密加工 20 世纪 60 年代为了适应核能、大规模集成电路、激光和航天等尖端技术的需要而发展起来的精度极高的一种加工技术。到 80 年代初，其最高加工尺寸精度已达 10 纳米级，表面粗糙度达 1 纳米，加工的最小尺寸达 1 微米，正在向纳米级加工尺寸精度的目标前进。纳米级的超精密加工也称为纳米工艺。

1.1.1 超精密加工的意义

超精密加工在目前指的是在超精密机床设备上，通过利用零件与刀具之间产生的具有严格约束的相对运动，对材料进行微量切削，以获得极高形状精度和表面粗糙度的加工过程。一般情况下，被加工零件的尺寸和形位精度达到零点几个微米量级，而表面粗糙度小于百分之几微米就可以称为超精密加工^[1-4]。目前，超精密加工已进入纳米级精度阶段，故出现了纳米加工及其相应的纳米技术。随着科学技术的飞速发展，超精密加工技术日趋成熟，开始包括超精密磨削、超精密切削、超精密微细加工等，并向更高层次发展^[1]。

超精密加工技术产品涉及国防、航空航天、计量检测、生物医学、电子与计算机和仪器科学等多个领域，是现代制造技术的一个重要组成部分。超精密加工技术在新能源、航天运载工具、武器研制和卫星研制中有起到了极其重要的作用，并带动着整个制造技术的发展^[2]。

超精密加工技术在高技术迅猛发展的今天显得越来越重要，超精密加工所能达到的极限加工精度越来越高，而超精密加工技术作为高技术领域的基础进入国民经济的各个领域。因此，目前提高超精密加工精度、降低超精密加工成本是需要解决的问题^[3]。

超精密加工的发展经历了如下三个阶段。

(1)20 世纪 50 年代至 80 年代为技术开创期。20 世纪 50 年代末，出于航天、国防等尖端技术发展的需要，美国率先发展了超精密加工技术，开发了金刚石刀

具超精密切削——单点金刚石切削(Single point diamond turning, SPDT)技术, 又称为“微英寸技术”, 用于加工激光核聚变反射镜、战术导弹及载人飞船用球面、非球面大型零件等。从 1966 年起, 美国的 Union Carbide 公司、荷兰 Philips 公司和美国 Lawrence Livermore Laboratory 陆续推出各自的超精密金刚石车床, 但其应用限于少数大公司与研究单位的试验研究, 并以国防用途或科学研究用途的产品加工为主。这一时期, 金刚石车床主要用于铜、铝等软金属的加工, 也可以加工形状较复杂的工件, 但只限于轴对称形状的工件例如非球面镜等。

(2)20 世纪 80 年代至 90 年代为民间工业应用初期。在 20 世纪 80 年代, 美国政府推动数家民间公司 Moore Special Tool 和 Pneumo Precision 公司开始超精密加工设备的商品化, 而日本数家公司如 Toshiba 和 Hitachi 与欧洲的 Cranfield 大学等也陆续推出产品, 这些设备开始面向一般民间工业光学组件商品的制造。但此时的超精密加工设备依然高贵而稀少, 主要以专用机的形式订作。在这一时期, 除了加工软质金属的金刚石车床外, 可加工硬质金属和硬脆性材料的超精密金刚石磨削也被开发出来。该技术特点是使用高刚性机构, 以极小切深对脆性材料进行延性研磨, 可使硬质金属和脆性材料获得纳米级表面粗糙度。当然, 其加工效率和机构的复杂性无法和金刚石车床相比。20 世纪 80 年代后期, 美国通过能源部“激光核聚变项目”和陆、海、空三军“先进制造技术开发计划”对超精密金刚石切削机床的开发研究, 投入了巨额资金和大量人力, 实现了大型零件的微英寸超精密加工。美国 LLL 国家实验室研制出的大型光学金刚石车床(Large optics diamond turning machine, LODTM) 成为超精密加工史上的经典之作。这是一台最大加工直径为 1.625m 的立式车床, 定位精度可达 28nm, 借助在线误差补偿能力, 可实现长度超过 1m、而直线度误差只有 $\pm 25\text{nm}$ 的加工。

(3)20 世纪 90 年代至今为民间工业应用成熟期。从 1990 年起, 由于汽车、能源、医疗器材、信息、光电和通信等产业的蓬勃发展, 超精密加工机的需求急剧增加, 在工业界的应用包括非球面光学镜片、Fresnel 镜片、超精密模具、磁盘驱动器磁头、磁盘基板加工、半导体晶片切割等。在这一时期, 超精密加工设备的相关技术, 例如控制器、激光干涉仪、空气轴承精密主轴、空气轴承导轨、油压轴承导轨、摩擦驱动进给轴也逐渐成熟, 超精密加工设备变为工业界常见的生产机器设备, 许多公司, 甚至是小公司也纷纷推出量产型设备。此外, 设备精度也逐渐接近纳米级水平, 加工行程变得更大, 加工应用也逐渐增广, 除了金刚石车床和超精密研磨外, 超精密五轴铣削和飞切技术也被开发出来, 并且可以加工非轴对称非球面的光学镜片。

世界上的超精密加工强国以欧美和日本为先, 但两者的研究重点并不一样。欧美出于对能源或空间开发的重视, 特别是美国, 几十年来不断投入巨额经费,

对大型紫外线、x 射线探测望远镜的大口径反射镜的加工进行研究。如美国太空署(NASA)推动的太空开发计划,以制作 1m 以上反射镜为目标,目的是探测 x 射线等短波($0.1 \sim 30\text{nm}$)。由于 X 射线能量密度高,必须使反射镜表面粗糙度达到埃级来提高反射率。此类反射镜的材料为质量轻且热传导性良好的碳化硅,但碳化硅硬度很高,须使用超精密研磨加工等方法。日本对超精密加工技术的研究相对美、英来说起步较晚,却是当今世界上超精密加工技术发展最快的国家。日本超精密加工的应用对象大部分是民用产品,包括办公自动化设备、视像设备、精密测量仪器、医疗器械和人造器官等。日本在声、光、图像、办公设备中的小型、超小型电子和光学零件的超精密加工技术方面,具有优势,甚至超过了美国。日本超精密加工最初从铝、铜轮毂的金刚石切削开始,而后集中于计算机硬盘磁片的大批量生产,随后是用于激光打印机等设备的多面镜的快速金刚石切削,之后是非球面透镜等光学元件的超精密切削。1982 年上市的 EastmanKodak 数码相机使用的一枚非球面透镜引起了日本产业界的广泛关注,因为 1 枚非球面透镜至少可替代 3 枚球面透镜,光学成像系统因而小型化、轻质化,可广泛应用于照相机、录像机、工业电视、机器人视觉、CD、VCD、DVD、投影仪等光电产品。因而,非球面透镜的精密成形加工成为日本光学产业界的研究热点。

尽管随时代的变化,超精密加工技术不断更新,加工精度不断提高,各国之间的研究侧重点有所不同,但促进超精密加工发展的因素在本质上是相同的。这些因素可归结如下。

(1)对产品高质量的追求。为使磁片存储密度更高或镜片光学性能更好,就必须获得粗糙度更低的表面。为使电子元件的功能正常发挥,就要求加工后的表面不能残留加工变质层。按美国微电子技术协会(SIA)提出的技术要求,下一代计算机硬盘的磁头要求表面粗糙度 $Ra \leq 0.2\text{nm}$,磁盘要求表面划痕深度 $h \leq 1\text{nm}$,表面粗糙度 $Ra \leq 0.1\text{nm}$ 。1983 年 TANIGUCHI 对各时期的加工精度进行了总结并对其发展趋势进行了预测,以此为基础,BYRNE 描绘了 20 世纪 40 年代后加工精度的发展。

(2)对产品小型化的追求。伴随着加工精度提高的是工程零部件尺寸的减小。从 1989~2001 年,从 6.2kg 降低到 1.8kg。电子电路高集成化要求降低硅晶片表面粗糙度、提高电路曝光用镜片的精度、半导体制造设备的运动精度。零部件的小型化意味着表面积与体积的比值不断增加,工件的表面质量及其完整性越来越重要。

(3)对产品高可靠性的追求。对轴承等一边承受载荷一边做相对运动的零件,降低表面粗糙度可改善零件的耐磨损性,提高其工作稳定性、延长使用寿命。高速高精轴承中使用的 Si_3N_4 陶瓷球的表面粗糙度要求达到数纳米。加工变质

层的化学性质活泼，易受腐蚀，所以从提高零件耐腐蚀能力的角度出发，要求加工产生的变质层尽量小。

(4)对产品高性能的追求。机构运动精度的提高，有利于减缓力学性能的波动、降低振动和噪声。对内燃机等要求高密封性的机械，良好的表面粗糙度可减少泄露而降低损失。二战后，航空航天工业要求部分零件在高温环境下工作，因而采用钛合金、陶瓷等难加工材料，为超精密加工提出了新的课题。

我国精密和超精密加工发展策略我国精密和超精密加工经过数十年的努力，日趋成熟。不论是精密机床、金刚石工具，还是精密加工工艺已形成了一整套完整的精密制造技术系统，为推动机械制造向更高层次发展奠定了基础。正在向纳米级精度或毫微米精度迈进，其前景十分令人鼓舞。随着科学技术的飞速发展和市场竞争日益激烈越来越多的制造业开始将大量的人力、财力和物力投入先进的制造技术和先进的制造模式的研究和实施策略之中。

1.1.2 硬脆材料超精密加工的意义

硬脆材料在高新技术领域应用广泛，常见的有单晶硅、单晶锗、ZnSe、ZnS、铌酸锂(LiNbO₃)等。单晶锗是可用于 8~12 μm 波段即第三窗口的红外透镜，是最主要的红外光学材料和激光晶体材料之一，在国防和能源方面的有着举足轻重的作用；LiNbO₃ 可用于制作电光开关、激光调制器和光电倍增管，是常用的电光、声光和变频晶体，在多媒体、信息数据库服务以及超级计算机上，可以利用 LiNbO₃ 晶体制作的全息存储介质，信息存储量可提高上千倍，同时快速并行存储可使数据传输速率提高千余倍^[4]。

1.1.3 硬脆材料超精密加工的局限

随着现代科学技术的发展，脆性材料在现代高技术行业的诸多领域，特别是在航空航天、光学及电子领域中具有十分重要的作用，而且往往对工件的加工精度和表面质量有非常高的要求。但是到目前为止，脆性材料的加工仍然是一件困难的事情。因为它们最突出的一个特性就是材料的脆性高，断裂韧性低，材料的弹性极限和强度非常接近。当材料所承受的载荷超过弹性极限时就发生断裂破坏，在已加工表面产生裂纹和凹坑，严重影响其表面质量和性能，所以脆性材料的可加工性极差。过去，人们一直沿用古老的研磨、抛光工艺对脆性材料进行光整加工。这些加工方法生产效率低，加工精度不易保证，而且加工过程不易实现计算机控制，对于曲面形状复杂的工件甚至无法加工，因此已经远远不能适应现代高科技发展和高效率的要求^[1-5]。

尽管如此,由于硬脆材料的特殊性能,新工艺相继涌现。近年来,人们对脆性材料的加工做了大量的探索和尝试。特别是随着科学技术的高速发展,金刚石刀具和超精密机床的制造技术都已发展到极高的水平,使得对脆性材料进行超精密切削加工成为可能。特别是超精密加工方法,主要有超精密切削加工技术、超精密磨削加工技术、超精密研磨及超精密特种加工等。

精密切削加工的特点是采用金刚石刀具。金刚石刀具与有色金属亲和力小,其硬度、耐磨性以及导热性都非常优越,且能刃磨得非常锋利(刃口圆弧半径可小于 $0.01\mu\text{m}$, 实际应用一般 $0.05\mu\text{m}$),可加工出优于 $\text{Ra}0.01\mu\text{m}$ 的表面粗糙度。此外,超精密切削加工还采用了高精度的基础元部件(如空气轴承、气浮导轨等)、高精度的定位检测元件(如光栅、激光检测系统等)以及高分辨率的微量进给机构。机床本身采取恒温、防振以及隔振等措施,还要有防止污染工件的装置。机床必须安装在洁净室内,进行超精密切削加工的零件材料必须质地均匀,没有缺陷。在这种情况下加工无氧铜,表面粗糙度可达到 $\text{Ra}0.05\mu\text{m}$,加工 800mm 的非球面透镜,形状精度可达 $0.02\mu\text{m}$ 。超精密加工技术在航空、航天、光学及民用等领域的应用十分广泛,并向更高精度等方向发展。

超精密磨削技术是在一般精密磨削基础上发展起来的,超精密磨削不仅要提供镜面级的表面粗糙度,还要保证获得精确的几何形状和尺寸。为此,除要考虑各种工艺因素外,还必须有高精度、高刚度以及高阻尼特征的基准部件,消除各种动态误差的影响,并采取高精度检测手段和补偿手段。目前超精密磨削的加工对象主要是玻璃、陶瓷等硬脆材料,磨削加工的目标是制成 $3\text{-}5\text{nm}$ 的平滑表面,也就是通过磨削加工而不需抛光即可达到要求的表面粗糙度。作为纳米级磨削加工,要求机床具有高精度及高刚度,脆性材料可进行可延性磨削(Ductile Grinding)。纳米磨削技术对燃气涡轮发动机,特别是对要求高疲劳强度材料(如飞机的喷气发动机涡轮用的陶瓷材料)的加工,是重要而有效的加工技术。此外,砂轮的修整技术也相当关键。尽管磨削比研磨更能有效地去除物质,但在磨削玻璃或陶瓷时很难获得镜面,主要是由于砂轮粒度太细时,砂轮表面容易被切屑堵塞。日本理化学研究所学者大森整教授发明的电解在线修整(ELID)铸铁纤维结合剂(CIFB)砂轮技术可以很好地解决这个问题。当前的超精密磨削技术能加工出 $0.01\mu\text{m}$ 圆度, $0.1\mu\text{m}$ 尺寸精度和 $\text{Ra}0.005\mu\text{m}$ 表面粗糙度的圆柱形零件,平面超精密磨削能加工出 $0.03\mu\text{m}/100\text{mm}$ 的平面。

超精密研磨包括机械研磨、化学机械研磨、浮动研磨、弹性发射加工以及磁力研磨等加工方法。超精密研磨加工出的球面度达 $0.025\mu\text{m}$ 表面粗糙度达 $\text{Ra}0.0033\mu\text{m}$ 。超精密研磨的关键条件是几乎无振动的研磨运动、精密的温度控制、洁净的环境以及细小而均匀的研磨剂。此外高精度检测方法也必不可少。

通过金刚石切削脆性材料表面是近十几年来才发展起来的新兴技术,它主要是通过通过对脆性材料实现塑性域的超精密切削来获得高质量表面。这种方法由于具有生产效率高、生产过程易于控制、可加工曲面形状复杂的工件等优点,有着十分广泛的应用前景^[4]。

但是,在脆性材料表面的超精密车削过程中,一方面要求实现塑性域切削,以获得高精度的光学表面;另一方面考虑到加工效率和对机床精度的要求,希望加工过程中采用的进给量和切削深度尽可能大一些。只要切削过程中产生的裂纹没有扩展到已加工表面。则可以避免已加工表面上产生裂纹,同样可以达到高精度的光学表面。所以,车削过程中材料表面和内部产生裂纹的长度和方向对加工表面质量显得非常重要。脆性材料超精密车削过程中影响因素较多,受力状态复杂,实现高质量加工表面相当困难^[5]。

1.2 脆性材料超精密车削技术的研究进展

20世纪80年代末期,在对硬脆材料的加工方法作了大量的探索和尝试的基础上^[7],出现了可以克服研磨和抛光等加工方法种种不利因素的硬脆材料超精密切削加工方法。但是,一方面,由于硬脆材料的力学性能和传统的金属材料相比存在较大的差异,对硬脆材料切削过程中的多空间和时间尺度的脆塑转变机理问题,人们还没有形成统一的认识;另一方面,目前我国虽然在晶体生长方面取得了重要进展,但是后续加工力量薄弱,应用研究不足,面对国际上的激烈竞争形式不容乐观^[1]。

1.2.1 硬脆材料超精密切削模型

硬脆材料超精密切削模型不仅能形象地描述切屑和已加工表面的形成过程,帮助人们理解切削机理,还可根据切削模型选择恰当的刀具和切削参数,用来指导切削加工。切削模型的产生是建立在长期大量的试验研究基础上的。早在20世纪50年代,Bridgman^[7]用硬度试验压头印压玻璃时发现,压头下方产生的高静压可使脆性材料具有塑性变形能力。Johnson以及Lawn和Swain进行了一系列玻璃和单晶硅的印压试验,试验结果表明硬脆材料在压头作用下具有与塑性材料完全不同的变形过程,压头下方的变形区依次为静压区、应变区和弹性区,且压头越尖锐,硬脆材料表面越不易发生裂纹。Puttick研究发现,当尖锐的压头压入深度在亚微米时,压头的横向运动会在硬脆材料表面产生形状规则的凹槽,凹槽两侧产生明显的塑性隆起。Rowcliffe和Johnson等研究尖锐压头作用下单晶脆性材料的变形情况时发现,与压头压力和压入深度密切相关的应力场控制着裂纹

的扩展、应力的分布和表面的变形轮廓。Johnson 还指出晶体材料硬度的各向异性可以用来确定晶体材料的滑移面,并可能为硬脆材料的局部塑形流动提供值得研究的信息,但 Johnson 等没有进一步研究晶体材料的各向异性对塑形变形的影响。这些实验定性地说明刀具形状、切削力和切削深度是控制硬脆材料切削过程中材料变形方式的基本参数,在适当的条件下,尖锐的压头刻划硬脆材料时也能产生塑形变形,并且硬脆晶体材料的变形是各向异性的。

国外学者根据硬脆材料超精密切削加工所用金刚石刀具的刃口形状,建立了圆弧刃切削模型和直线刃切削模型。1987年,美国北卡罗莱纳州立大学的 Bleakley 等首先对单晶硅和锗进行了一系列的车削试验,用扫描电子显微镜研究了金刚石刀具切削单晶锗的切屑形貌,并建立了硬脆材料的圆弧刃切削模型,推导出了脆塑转变的临界切削厚度公式。由于 Blackley 在切削加工中使用的是圆弧刃口刀具,所以切削截面是以圆弧为边界的区域,切削厚度从发生脆塑转变的临界点到刀尖连续变化,并始终小于硬脆材料发生脆塑转变时的临界切削厚度。在刀尖附近切下的切削较薄,呈连续带状,是塑性变形,这样就形成了无缺陷的加工表面:远离刀尖附近位置的切屑较厚,呈现不连续的破碎状,主要是塑性变形,这些在圆弧面上产生的断裂破坏部分,会在后续的切削过程中切除。1990年日本大阪大学的 Nakasuji 和 koderu 对单晶锗进行了超精密车削试验,他们研究了脆塑转变临界切削厚度时所使用的方法和结果与 Blackley 等人的方法和结果基本一致。Nakasuji^[9]发现了单晶锗端面车削表面的粗糙度呈现明显的扇形分布特征,这是由于单晶材料的各向异性造成的。之后,很多脆性材料超精密切削加工活实验研究都沿用了圆弧刃切削模型。但是,使用圆弧刃金刚石刀具切削加工硬脆材料时,切削厚度从几纳米到几微米变化会影响切削的稳定性;另外,为了控制脆塑转变临界点在圆弧面上的位置,是裂纹不波及已加工表面,切削进给量就要控制在非常小的范围内,一般不应超过 $3\ \mu\text{m/r}$ 。然而,过小的进给量将导致刀具磨损加快,并最终成为影响硬脆光学材料加工表面质量的“工艺限制”,造成加工费用升高,加工表面质量下降。2001年,日本东北大学的 Yan^[10]等提出了可使用较大进给量实现脆性材料塑性域加工的直线刃切削模型。参照直线刃切削模型进行的实验表明,采用直线刃金刚石刀具切削单晶硅时的最大允许切削进给量可以达到 $42\ \mu\text{m/r}$ 。直线刃切削模型的优点是,切削进给量增大,缩短了切削路径,降低刀具磨损;由于切削刀具采用直线刃,所以整个切削过程不再受切削厚度变化的影响,塑性切削过程更加稳定;切削厚度易于控制,一方面,由于切削厚度可小到几纳米且非常均匀,从而可以提高加工表面质量,另一方面,可使切削厚度接近临界切削厚度,这样既可以维持脆塑转变保证加工表面质量,还可提高加工效率;临界切削厚度可直接通过切削进给量的大小计算得到。

1.2.2 硬脆材料超精密切削脆塑转变机理

硬脆材料的脆塑转变现象是实现硬脆材料超精密切削加工的根本原因,所以切削机理的研究重点是脆塑转变。然而,目前对于硬脆材料超精密切削机理,尤其是脆塑转变机理却还没有统一的认识。根据切削模型,锋利的刀具和极薄的切削厚度是使硬脆材料产生塑性变形,实现超精密切削加工的必要条件。基于不同的理论基础和研究方法,研究人员提出了在上述切削条件下的三种脆塑转变机理:应力均布效应机理、相变机理和滑移机理。

Yan^[10]对比了单晶硅超精密切削试验和 400MPa 外界静压条件下的单晶硅刻划试验之后提出,脆塑转变源于切削区应力状态的转变。Yan 提出的应力均布效应机理依据塑性变形理论认为,在切削硬脆材料时,首先刀尖附近静压值的大小决定了材料断裂前的应变大小,应变的大小又决定了材料是塑性还是脆性,其次极薄的切削厚度以及与切削厚度相当的刀具刃口半径使得切削区的应力均布,避免了应力集中和裂纹的产生,此时硬脆材料的变形是没有裂纹的塑性变形。当切削厚度较大时,在极锋利的切削刃附近的拉应力区产生高度应力集中状态,而在切削表面上方的大部分待去除材料处于低应力状态,由于单晶硅的断裂韧度低,当刀具向前做切削运动时,裂纹会立即在切削刃前产生,而不会产生塑性变形,此时加工表面产生凹坑,材料以脆性断裂方式去除,得不到超光滑的光学表面;而当切削厚度很小时,切削表面上方的待去除材料很少,刀具刃口半径和切削厚度相当,消除了应力集中,整个切削区域处于高静压状态,此时的切削刃附近的应力状态均布与高静压实验时的应力状态相似,硬脆材料的塑性增强,材料以塑性变形的形式被切除掉,硬脆材料经超精密加工就可以得到超光滑的光学表面。

相变机理则认为,微小载荷和极其锋利的刀尖共同作用下产生的高静压,可使硬脆材料晶体结构发生相变,而晶体结构的相变导致脆性材料塑性增强。Gerk 和 Tabor^[11]研究单晶硅和锗的印压硬度时,发现单晶硅和锗的晶体结构,在高静压下由面心立方的金刚石晶体结构变成了具有金属态的晶体结构,产生了相变。但是, Kailer 研究发现,只有在 10~13GPa 高静压条件下,单晶硅的晶体结构才可由面心立方的金刚石晶体结构变成具有金属态的晶体结构,这个静压值要远高于硬脆材料超精密切削条件下的几十到几百兆帕的静压值,所以, Gerk 和 Tabor 的研究结果不能直接解释硬脆材料超精密切削加工是的脆塑转变现象。之后, Renato 使用原子力显微镜研究了单晶硅的切削表面和切屑,并观察了切削表面和切屑的电子衍射图像,发现单晶硅切屑的电子衍射图像是漫反射环,而已加工表面的电子衍射图像是漫反射环和单晶硅的衍射斑点相叠加。Renato 认为这是由于切屑的晶体结构完全转变成了不明确的晶体结构,而已加工表面上相变后的材料没有完全切除造成的。Renato 还根据 Suzuki 的研究结果推测,单晶硅发生相变

后的晶体结构是一种由极微晶组成的多晶体结构。另外, Puttick 使用原子力显微镜得到了单晶硅纳米精度等级加工表面的形貌,通过卢瑟福背散射谱和横截面透射电子显微形貌图像研究了亚表层的损伤变质情况。他发现单晶硅的超精密切削表面粗糙度可以达到 6nm,同时亚表层存在的大量与加工表面相交的位错环,造成了表面以下 200nm 厚的亚表层损伤变质。Puttick 认为硬脆材料加工表面亚表层的损伤变质可能和切削过程存在某种联系,这种亚表层的无定型结构材料主要是非晶态的硅。显然,相变机理的研究分析是建立在实验观测的基础上,观察结果受实验条件的影响很大,缺乏理论论证支持。

滑移机理认为,硬脆材料的脆性断裂和塑性变形之间存在一个临界状态,当硬脆材料的滑移系被激活时,硬脆材料的择优滑移面产生塑性滑移,却不会发生解理断裂。Nakasuji 和 Kodera^[12]基于材料本身具有的缺陷导致解理断裂来解释脆塑转变现象,他们认为解理破坏和塑性变形的临界值由材料内部的缺陷和位错密度决定。因为脆性材料的切削密度不是很大,所以脆性断裂取决于应力场大小,材料的去除形式具有尺寸效应。Shibata 基于斯密特定律认为脆性晶体材料的滑移面和滑移方向上的切应力达到某一临界值时,滑移面就被激活,产生塑形滑移,并根据这一理论提出“滑移倾向系数”作为脆塑转变的判据。吉林工业大学的史国权^[13]认为单晶脆性光学晶体材料的切削过程就是沿多个解理面和滑移面交替产生解理断裂破坏和剪切滑移变形的综合作用过程。

这三种脆塑转变机理都把切削区静压值作为导致脆性材料超精密切削脆塑转变的基本条件,应力均布机理和滑移机理还依据宏观断裂力学和塑性变形理论推导了硬脆材料超精密切削脆塑转变的临界条件。

1. 理论基础和研究方法

目前,对脆性材料在超精密切削条件下的脆塑转变机理研究方法包括能量法、有限元模拟方法和分子动力学方法。

哈尔滨工业大学的赵奕^[14]研究了单晶硅的超精密塑性域加工,并基于硬脆材料切削过程能量平衡理论,推导出了临界切削厚度公式。日本东京工业大学的 Yoshino 等^[15]使用有限元法研究了脆性材料的脆塑转变现象。Yoshino 认为脆性材料在外力作用下首先产生位错,而微裂纹源于位错产生的不均匀塑性变形,这些微裂纹可以汇合成大裂纹,大裂纹向加工表面扩展造成脆性断裂。日本大阪大学的 Simada 和 Hiarnura 对表面无缺陷单晶硅的微压痕和微切削过程进行了分子动力学模拟^[16],发现脆性材料的去除方式是脆性还是塑性存在两个临界标准,一是断裂面拉应力或滑移面的切应,二是应力场的大小。

2. 发展趋势

从 1990 年起,由于汽车、能源、医疗器材、信息、光电和通信等产业的蓬

勃发展，超精密加工的需求急剧增加，在工业界的应用包括非球面光学镜片、Fresnel 镜片、超精密模具、磁盘驱动器磁头、磁盘基板加工、半导体晶片切割等。设备精度也逐渐接近纳米级水平，加工行程变得更大，加工应用也逐渐增广，除了金刚石车床和超精密研磨外，超精密五轴铣削和飞切技术也得到迅速发展，并且可以加工非轴对称非球面的光学镜片^[17]。

目前世界上的超精密加工强国以欧美和日本为先。美国几十年来不断投入巨额经费，对大型紫外线、X 射线探测望远镜的大口径反射镜的加工进行研究。如美国太空署(NASA)推动的太空开发计划，以制作 1 m 以上反射镜为目标。由于 X 射线能量密度高，必须使反射镜表面粗糙度达到埃级来提高反射率。目前此类反射镜的材料为质量轻且热传导性良好的碳化硅，但碳化硅硬度很高，须使用超精密研磨加工等方法^[18]。日本对超精密加工技术的研究相对美、英来说起步较晚，却是当今世界上超精密加工技术发展最快的国家。日本超精密加工的应用对象大部分是民用产品，包括办公自动化设备、视像设备、精密测量仪器、医疗器械和人造器官等。日本在声、光、图像、办公设备中的小型、超小型电子和光学零件的超精密加工技术方面，具有优势，甚至超过了美国。日本超精密加工最初从铝、铜轮毂的金刚石切削开始，而后集中于计算机硬盘磁片的大批量生产，随后是用于激光打印机等设备的多面镜的快速金刚石切削，之后是非球面透镜等光学元件的超精密切削。1982 年上市的 Eastman Kodak 数码相机使用的一枚非球面透镜引起了日本产业界的广泛关注，因为 1 枚非球面透镜至少可替代 3 枚球面透镜，光学成像系统因而小型化、轻质化，可广泛应用于照相机、录像机、工业电视、机器人视觉、CD、VCD、DVD、投影仪等光电产品。因而，非球面透镜的精密成形加工成为日本光学产业界的研究热点^[19]。由此可见，超精密加工硬脆光学材料，成为我国超精密制造行业的发展趋势。

1.3 离子注入表面改性辅助硬脆光学材料超精密切削加工的提出及意义

1.3.1 离子注入表面改性辅助硬脆材料超精密切削加工的提出及意义

当前硬脆材料的加工已是当务之急，传统采用磨削的途径存在比较难克服的问题，往往满足不了光学等方面的要求，有的还将附加相应的抛光技术。为了突破这个难题，世界各国都开始摸索新的途径^[20,21]。

硬脆材料的力学性能和传统的金属材料相比存在较大差异，对脆性材料切削

过程中的脆塑转变机理的研究不应忽略硬脆材料的某些特殊的力学性能,一方面硬脆晶体材料的力学性能的各向异性,会导致超精密切削各晶面的可加工性和表面质量的各向异性,另一方面硬脆晶体材料的断裂强度和屈服强度比较接近,脆性断裂和塑性变形之间转换界限不是十分的明确,所以不应把脆性材料的超精密切削过程简化为某些条件下的完全塑性。

房丰洲^[22]教授等在 1998 年通过研究单点金刚石切削单晶硅,在进给 0.4 mm min⁻¹ 切深 1 μ m 的切削条件下,实现切削单晶硅表面 Ra 值达到 1 纳米;在 2005^[23] 年提出纳米尺度切削机理是基于刀具对材料表面的推挤去除,不同于传统的剪切去除,并利用分子动力学仿真及试验进行了验证,这一理论解释了脆性材料在塑性变形下的去除机理;在 2007 年又进一步对单晶硅的纳米级切削机理进行了解释和验证^[24]。在 2009^[25]年,提出利用离子注入方式改变硬脆光学材料表面材料特性,实现材料在超精密加工中的完全塑性切削。基于新的方法和研究基础上,日本大阪大学、香港理工大学等高校及科研单位也于 2012 年、2013 年先后开展了离子注入超精密切削碳化硅等硬脆材料的研究。

1.3.2 离子注入表面改性辅助硬脆光学材料超精密车削加工的意义。

(1) 降低成本、提高效率、改善工艺

单纯通过金刚石切削脆性材料表面要求: 1. 塑性域切削,避免裂纹扩展; 2. 机床的精度,加工过程中采用的进给量和切削深度很小,加工效率低。同时,车削过程中材料表面和内部产生裂纹的长度和方向对加工表面质量显得非常重要。脆性材料超精密车削过程中影响因素较多,受力状态复杂,实现高质量加工表面相当困难,对金刚石刀具的损伤严重,发生微磨损、崩刃、剥落和磨粒磨损等现象,提高了加工成本。

离子注入表面改性辅助硬脆材料超精密车削加工主要利用的是改性方式中的 1、2,使表层材料晶格结构受到一定程度的破坏,实现非晶化,使切削过程完全在塑性域中进行。这种方式的优势在于实现了完全塑性域切削。材料的硬脆特性得到了根本上的改善,传统加工方式中的裂纹和凹坑等缺陷将得以避免,有效降低加工过程中切削力变化导致的振动,提高了加工表面质量(对单晶硅表面切削,表面粗糙度可达到 1nm);同时,材料特性的改善使不必对加工过程中进给量和切削深度进行严格控制,可采用较大的进给量,有效提高了加工效率,改善了加工工艺;另外,对金刚石刀具的加工损伤也因为材料特性的改变明显降低,

降低了加工成本。

(2)突破局限，可用于加工特殊工件（非球面、大尺寸曲面镜等）

传统加工方法难以实现非球曲面等复杂曲面的高精度加工，采用超精密车削和铣削方法可以加工一些特殊用途的光学元件，得到所要求的光学性能表面。但是，加工过程仍然存在一些问题，例如，沿不同晶向进行车削时切削力的差异非常大，会对材料的表面质量造成影响，并且脆性材料在车削过程中很难避免会产生脆性破坏，无法达到要求的光学元件光学性能表面。而离子注入表面改性辅助硬脆材料超精密车削加工技术则突破了传统超精密加工技术的极限，使加工特殊工件（非球面、大尺寸曲面镜等）成为可能。

1.3.3 离子注入表面改性辅助硬脆光学材料超精密加工的研究现状

离子注入是指从离子源中引出的离子经过加速管加速电位的加速获得很高的能量，而后进入磁分析器使离子纯化，分析后的离子可再加速以提高离子的能量，再经过二维偏转扫描器使离子束均匀地注入到材料表面，用电荷积分仪可精确地测量注入离子的数量，用调节注入离子的能量可精确地控制离子的注入深度。离子束可控地利用离子束构筑独具特性的工程表面，其特性远优于其他工艺，是其他工艺无法取代的高新技术^[27]。

离子注入材料表面改性技术自 70 年代中期发展起来，其研究和推广已经取得了巨大的成就。离子注入微细加工技术已经成为超大规模集成电路微细加工的关键技术，推动了现代电子工业的飞速发展。新一代离子束表面工程技术在机械加工和与之相关的产业中，已形成了新的微细加工技术，也已成为其他技术所无法取代的高新技术。

近 20 年来，在微处理机和计算机存储器的集成电路基片生产中，离子射入表面的离子注入已经是半导体材料（硅片）的一种标准掺杂方法。离子注入方法的可靠性、可控制性和重复性使得这项工艺成为半导体工业的支柱。

离子束工艺正在用于处理半导体、金属、陶瓷、玻璃、复合物、聚合物和矿物。在工业中用于延长轴承寿命，延长钛合金膝关节和髋关节假体的寿命，增强核燃料棒金属包覆层的抗高温腐蚀，以及在硅芯片中建立掩盖绝缘层。最近，离子注入已与各种沉积技术结合形成新的表面处理技术，如离子辅助沉积（IAC），综合了两种有用工艺的优点。

目前，离子注入技术并没有应用与超精密加工领域。天津大学精仪学院微纳加工实验室于 09 年提出离子注入超精密加工切削方法，即本论文的工作内容。

1.4 选题背景及本论文的主要工作

随着超精密加工技术在仪器仪表、汽车、能源动力、生物医药、航空航天、国防军工等产业领域应用范围的不断扩大,对于硬脆材料超精密表面的需求也显著增加。虽然单点金刚石超精密车削技术可以实现满足实际需求,但是存在表面脆裂严重,加工效率低,刀具磨损严重,成本高的限制。因此,提出硬脆材料表面改性超精密加工技术,利用离子注入技术对硬脆材料的机械性能进行改善,降低表面硬度,提高表面塑性,有效降低加工过程脆裂,提高加工效率,降低刀具磨损,降低加工成本。本论文针对该技术的理论、技术及应用开展了系统研究,以提高我国超精密加工技术及能力。

本文主要完成的工作包括以下几个方面:

- (1) 研究超精密车削加工的机理,通过引入分子动力学方法模拟了超精密加工纳米级切削的过程,分析不同材料,不同加工参数对切削的影响及刀具磨损机理;
- (2) 深入研究离子注入表面改性超精密加工方法的机理,使用蒙特卡洛模拟,实验分析测试及分子动力学模拟理论研究对该方法进行了系统的分析及验证;
- (3) 深入讨论离子注入表面改性超精密加工方法的应用,对该方法向不同粒子、多次注入进行研究拓展,并实际加工硅曲面镜及太赫兹光栅,实现了该方法的产品化。
- (4) 深入讨论了离子注入表面改性超精密加工方法的应用,对该方法向不同粒子,多次注入进行应用性拓展,并实际加工硅曲面镜及太赫兹光栅,实现了该方法的产品化。

第二章 超精密车削加工机理研究

2.1 超精密加工机理的研究

超精密加工技术不断发展,从传统的微米级加工进入纳米级加工领域。有效和直观的研究超精密加工过程成为一个难题,而分子动力学的发展为这一问题提供了有效的解决办法。分子动力学模拟对研究超精密加工机理,深入分析超精密加工过程具有重要意义。

2.1.1 分子动力学简介及模拟条件

分子动力学通过牛顿运动方程来描述原子间的相互作用,是对物理系统确定的微观描述。分子动力学仿真最初是 1955 年由著名的物理学家 Fermi^[28]提出。Alder 和 Wainwright^[29]使用分子动力学方法研究了硬球系统,被公认为是第一次分子动力学仿真。Verlet^[30]提出了著名的 Verlet 算法,使得分子动力学的算法更加有效率。到了 90 年代,计算机硬件的飞速发展,使得分子动力学在物理、生物学、化学、摩擦学、材料科学等领域得到了很好的应用。

在 80 年代后期,美国 Lawrence Livermore 国家实验室首先采用分子动力学对单点金刚石刀具车削铜的纳米切削过程进行了仿真。90 年代初, Lawrence Livermore 实验室又对金刚石-硅界面进行了压痕和切削过程的仿真^[30],并提出了周期性边界,形成目前普遍使用的切削模型。此后,大量学者开始进行超精密加工技术的分子动力学模拟研究^[31-33]。美国 Oklahoma 州立大学实用分子动力学研究刀具几何形状对纳米加工的作用,发现大切削半径和负前角有助于塑性方式去除材料^[34]。日本的分子动力学切削仿真是在 90 年代开始的,大阪大学对表面无缺陷的单晶硅的微压痕和微切削进行了模拟^[35]。而澳大利亚悉尼大学的研究组则对单晶硅纳米压痕进行了大量研究工作。国内的分子动力学超精密加工研究起步较晚。1997 年,天津大学进行了单晶硅磨削的分子动力学仿真实验^[36]; 1999 年,哈尔滨工业大学进行了单颗粒金刚石超精密切削单晶硅的模拟,探索了切屑和加工表面表面的形成机理^[37-38],清华大学摩擦学国家重点实验室在最近几年也进行了这方面的研究^[39]。

纳米加工等机械物理过程的分子动力学仿真,都涉及到以下几个问题,包括:系统模型的建立;系统中原子间势能函数的确定;系统中原子经典运动方程的选

择；以及实验中相关条件的仿真。

2.1.1.1 势函数

分子动力学仿真的关键是要建立能准确反映粒子间相互真实作用情况的数学方程式,即势函数。纳米加工的分子动力学模拟研究一般选择以下几种势函数:

Lennard-Jones(L-J)势^[31]是一种经典的连续对势函数,一般常用的是“6-12”势。最早由数学家 John Lennard-Jones 于 1931 年提出。这种势函数考虑了短程排斥力和长程吸引力两个方面。Lennard-Jones 势起初是为描述惰性气体分子之间相互作用而建立的,因此它表达的作用力较弱,目前通常用它来描述体心立方过渡金属。

$$E = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right], r < r_c \quad (2-1)$$

式中, σ 为长度参数, ε 为能量参数, r_c 为截断半径。

Morse 势^[32]是一种典型的对偶势,是根据双原子分子理论得到的。这种势函数的优势在于它无须附加其他参数或近似就可以给出一个稳定的模型。这种势函数的优势在于形式简单并且计算方便。它是一种基于实验的势函数,用于描述化学键的拉伸。它暗示了压缩键比拉伸键困难。Morse 势具有如下形式:

$$E = D_0[e^{-2\alpha(r-r_0)} - 2e^{-\alpha(r-r_0)}], r < r_c \quad (2-2)$$

式中: r 是两原子间间距, r_c 是平衡键长即原子在平衡位置时相互之间的距离, D 是势阱深度, D 和 α 是根据不同材料确定的常数,包括结合能和弹性模量。

Morse 势对晶体碳、硅、锗等金刚石结构的具有较强方向性键的半导体材料以及研究表面性质等问题均不适用。在纳米加工仿真中,如果涉及对共价体系的材料进行研究,一般并不采用 Morse 势来计算分子间相互作用力。

Tersoff 势^[33]是从简单的量子力学出发讨论的,其基本观点是键极(键的强度)依赖其自身的周围环境,因此,近邻原子越多,键越弱。因此该势可以较精确地描述共价体系的原子之间相互作用力。在需要模拟的材料为共价晶体时,可采用 Tersoff 势计算原子间的相互作用力。

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} V_{ij} \quad (2-3)$$

采用分子动力学方法研究的离子注入过程一般经常选择以下几种经验势^[11]: Tersoff 势如之前所述。Tersoff 势对于硅熔点的描述高于实际值,但是能够全面

的描述多种硅晶体结构。

SW (Stillinger-Weber) 势^[34]同时具有两体势 V_2 和三体势 V_3 。而其中的三体势部分减弱了硅原子在非成键方向相互之间的作用力。

$$V=V_2+V_3 = \varepsilon A \left[\sum_{\langle ij \rangle} v_{ij}^{(2)}(r_{ij}) + \frac{\lambda}{A} \sum_{\langle jik \rangle} v_{jik}^{(3)}(\vec{r}_{ij}, \vec{r}_{ik}) \right] \quad (2-4)$$

SW 势对晶态、非晶态和液态都可以进行描述。而 SW 势能够用于离子注入过程的主要原因在于 SW 势能够模拟晶体的温升熔化过程，并且接近于实际试验情况。

综上所述，本课题在模拟切削过程时采用 Tersoff 势函数描述工件原子自身，刀具原子和工件之间的作用采用 Morse 势，并选用经验势函数值。模拟离子注入过程时，也采用 Tersoff 势函数原子之间的相互作用，注入离子与基底之间也沿用 Morse 势进行描述。

2.1.1.2 仿真建模

1. 仿真流程

分子动力学模拟仿真过程如图 2.3 所示。首先是建立仿真模型，确定初始参数，即所有原子的初始位置和初始速度。一般将初始位置选在晶格的格点上，而初始速度简单的全部置为 0。在模拟前先进行弛豫，使速度满足波尔兹曼分布。

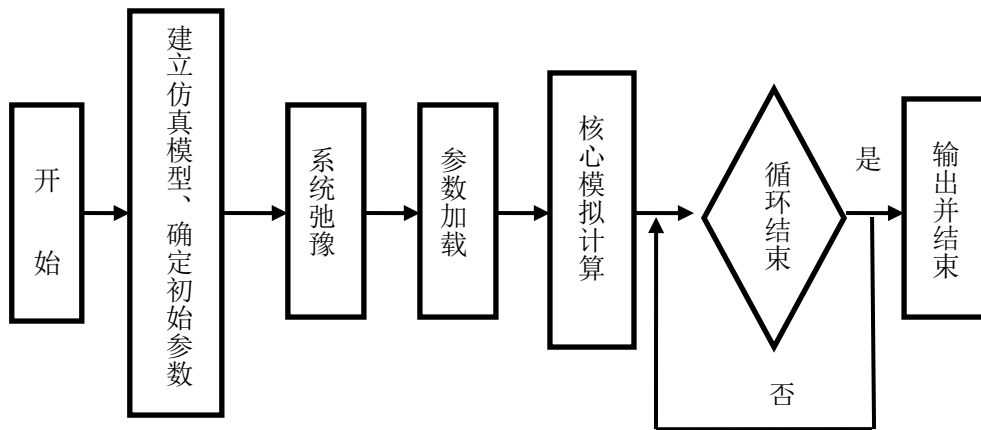


图 2.3 仿真流程图

2. 模型建立

根据共聚焦激光扫描显微镜(CLSM)实测的金刚石刀具刃口形貌，并根据模拟计算实际情况对模型进行修正后得到图 2.4 所示的刀具模型。模型参数如表 2.1 所示。模型是通过建立 2D 刀具模型后按设定的刀鼻半径进行旋转后获得的。

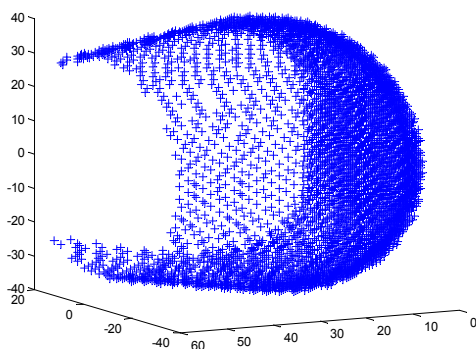


图 2.4 3D 刀具模型

表 2.1 3D 刀具模型参数

刃口半径	2nm
刀鼻半径	4nm
刀具壳层厚度	0.3nm
刀具原子数	4444 个 (C 原子)
材料晶格结构	金刚石立方
刀具前角	0°
刀具后角	12°

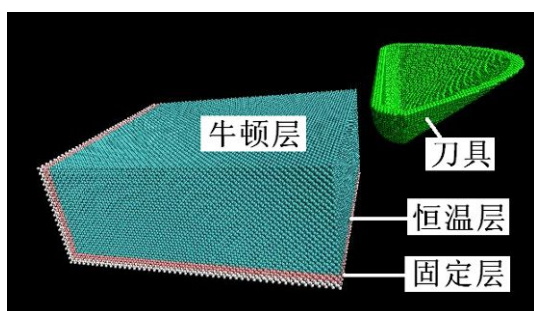


图 2.5 切削模型

表 2.2 切削系统参数

工件原子数	57600 个 (Si 原子)
恒温层厚度	0.4nm
固定层厚度	0.4nm
恒温层原子数	6144 个 (Si 原子)
固定层原子数	6528 个 (Si 原子)
材料晶格结构	金刚石立方
晶向	<100>

切削系统模型将工件分为三个部分：固定层、恒温层和牛顿层。如图 2.5 所示。固定层中的原子受力为零，它的作用是保证在切削仿真过程中，工件位置不变，并达到减小边界效应和保持晶格对称性的效果。恒温层中的原子温度恒定，保证切削过程中，切削系统温度在合理范围内，以尽量符合实际情况。牛顿层原子是与刀具相互作用部分，后续计算主要针对这部分原子。牛顿层和恒温层的原子运动符合经典牛顿运动定律，统称为移动层。切削仿真过程中，通过观察移动层原子的相关参数变化，得到所需的结论。

离子注入系统模型沿用了化学气相沉积模型中，也将工件分为三个部分：固定层、恒温层和牛顿层。如图 2.6 所示。固定层中的原子受力为零，由于离子注入过程并没有导致基底侧向移动的作用力，固定层的作用在于保证在仿真过程中，工件沿注入方向位置不变，并达到减小边界效应和保持晶格对称性的效果。

恒温层中的原子也保持温度恒定，保证在离子注入过程中，系统温度符合实际情况。牛顿层原子是与注入粒子相互作用部分。

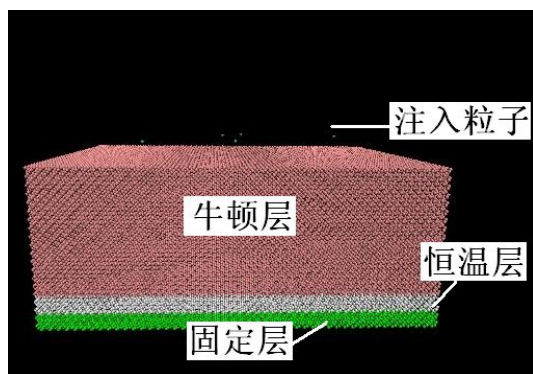


图 2.6 注入系统模型

工件原子数	57600 个 (Si 原子)
恒温层厚度	0.4nm
固定层厚度	0.4nm
恒温层原子数	6336 个 (Si 原子)
固定层原子数	6336 个 (Si 原子)
材料晶格结构	金刚石立方
晶向	<100>

表 2.3 注入系统参数

2.1.2 单晶硅纳米切削机理研究

当纳米切削过程中背吃刀量小于多晶体材料的平均晶粒尺寸，切削过程实际是在各个晶粒内部进行，研究纳米加工机理是十分必要的。本章对单晶硅纳米进行分子动力学仿真，从工件形态变化、切削力大小考察单晶硅纳米切削过程，并对已加工表面形貌高度进行比较，从而研究单晶硅纳米切削机理。

2.1.2.1 纳米切削模拟计算条件

本节对纳米切削过程进行了模拟及分析，模拟条件如表 2.4 所示。模拟使用了切削中的常用切削速度并使用不同的背吃刀量进行模拟，利用输出结果深入研究单晶硅纳米切削过程及机理。

计算条件	参数
势函数	Tersoff, Morse
工件尺寸	$20a \times 15a \times 24a$ ($a=5.431\text{\AA}$)
刀具尺寸	见表 2.1
切削速度	400m/s
切削平面	<100>
切削方向	<010>
背吃刀量	0.1, 0.3, 0.5, 1, 2.5, 3nm
系统温度	300K

表 2.4 纳米切削模拟计算条件

2.1.2.2 切削过程工件形态演变分析

采用背吃刀量 2nm 模型对切削过程工件形态演变进行分析。图 2.8 为 3D 切削模型的剖面图。在刀具逼近工件的初始阶段，原子处于晶格点阵的平衡位置附近，在平衡位置处原子间的吸引力和排斥力相互平衡，原子间保持一定的距离，刀具刃口附近的工件晶格发生改变，晶态发生明显的变化，如图 2.16(a)所示，工件受到刀具挤压受力，内部结构产生位错、滑移，方向沿工件表面向内传播。随刀具逐步切削，硅表面沿前刀面方向推挤产生切屑，如图 2.16(b)所示，位错、滑移也同时加剧，基体靠近刀具部分的材料原子排布无序化，刀具刃口下方呈现应力集中状态。刀具切过后，形成非晶化加工表面，如图 2.16(c)所示，位错、滑移区域呈现应力恢复状态，单晶硅工件原子通过原子之间相互作用，平衡又重新在原子的吸引力和排斥力之间建立，表层原子进行位置的再次分配，已加工表面基本形成。

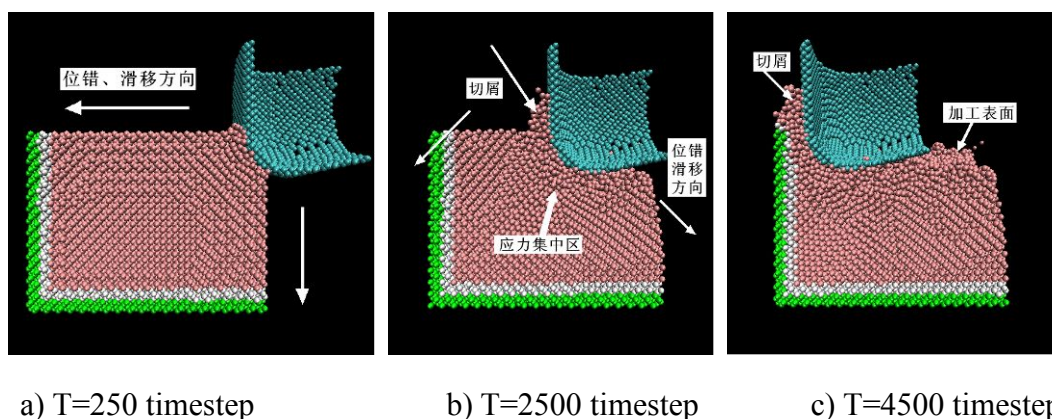


图 2.16 单晶硅(100)晶面纳米切削剖面瞬时原子示意图

2.1.2.3 切削力变化

对不同切削力的情况进行模拟，对纳米切削机理进行分析。在纳米切削过程中，切削力主要来源于工件原子和刀具之间的相互作用力，这是理解切削机理的重要物理参数，同时切削力的变化能够体现切削过程对加工表面的影响。

切削过程的切削力描述

在切削过程中，以背吃刀量 2nm 为例，如图 2.17 所示。刀具没有触及工件时，工件原子处于平衡位置处，原子间的吸引力和排斥力保持平衡。而当刀具向工件靠近时，由于原子间存在吸引力，切削力呈现负值现象，这与实际切削过程

有所不同。而当刀具切入工件的的初始状态时，原子的吸引力、排斥力和刀具对原子的作用力这三者之间的取得了新的平衡。随着刀具逐渐切入工件内部，刀具附近的晶格的平衡被打破，晶格发生变形，并且变形晶格的区域不断增大，因此刀具前进过程中所需要的切削力（排斥力）也逐渐增加。当刀具完全进入工件内部后，随着切削过程的进行，变形晶格由于能量增长而破碎，其中的原子在其它理想晶格中重新成键，造成理想晶格能量的不均衡，当满足一定条件时晶格会再次破碎，往复以上的过程，形成了初始阶段的切削力振动趋势。当刀具完全进入工件内部时，晶格的破碎和重新成键的振动在刀具静压力作用下有所下降并保持稳定，其波动幅度在几十个纳牛但是波动频率并不高。

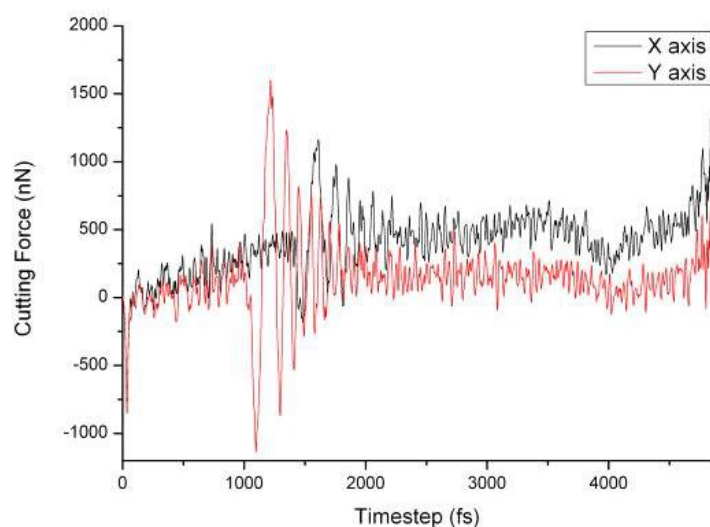


图 2.17 2nm 切削力（X-切向力、Y-法向力）示意图

不同背吃刀量切削力分析

分别对背吃刀量 0.5nm 和 2.5nm 的切削力进行了模拟。0.5nm 切深时的切削力并没有明显变化，表明没有切屑生成和累积；而 2.5nm 切深时，切削力逐渐增大，说明切屑开始产生并在前刀面累积。图 2.19 为相应的切削力情况图。无切屑切削，除入刀时由于挤压力使硅晶格破裂产生较大振动外，切削过程的微小振动是由于刀具刃口对工件的不断挤压和硅粒子对刀具表面的黏附造成的，由于整个过程中不存在切屑的累积和断裂过程，只有硅粒子在刀面上的流动，切削力稳定在较小范围内。而有切屑切削过程，切削力逐渐增大，到达一定切削力后呈现平稳状态，切削力变化曲线与宏观切削类似。这是由于切屑在前刀面逐渐积累，导致切削力逐渐增大，而累积到一定程度后，切屑会向两侧流动，甚至离开前刀面，使切削力略有下降，这与硅纳米级切削为推挤去除的理论相符，切削推挤产生了切屑流，并没有脆性断裂。

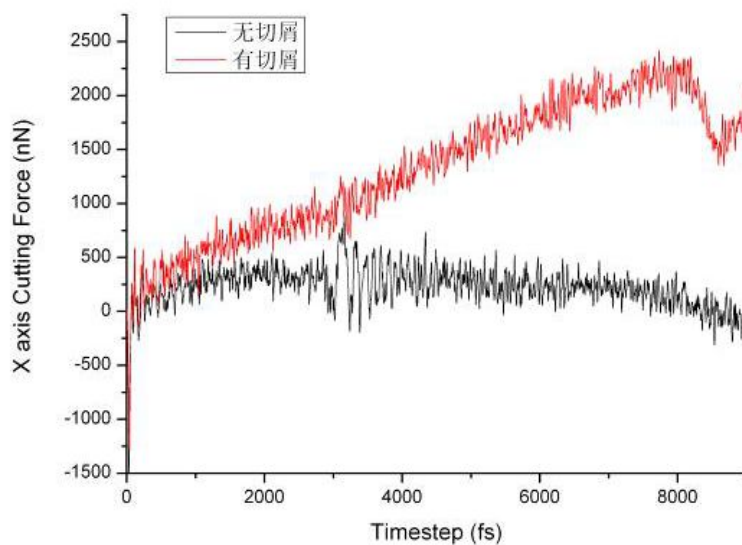


图 2.18 有、无切屑的法向切削力对比图

2.1.2.4 工件势能变化

工件材料原子与刀具原子的相互作用引起工件势能的变化能够从侧面反映单晶硅工件的纳米切削过程。图 2.19 和 2.20 分别为无切屑和有切屑时切削过程势能变化图。

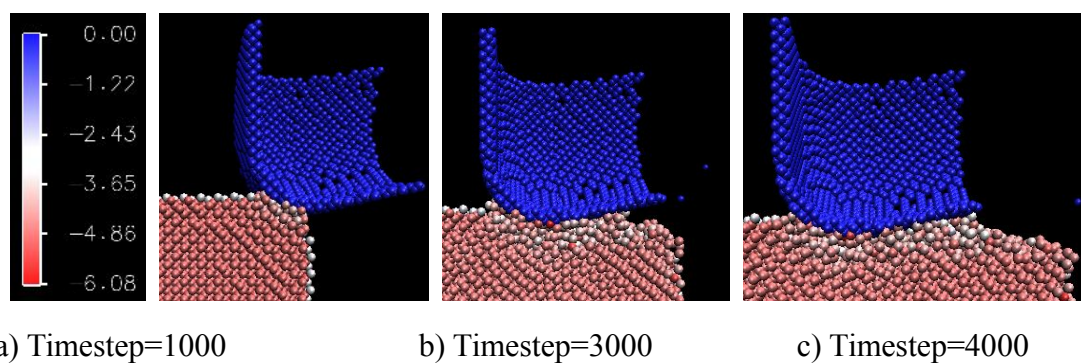


图 2.19 背吃刀量 0.5nm 势能变化图

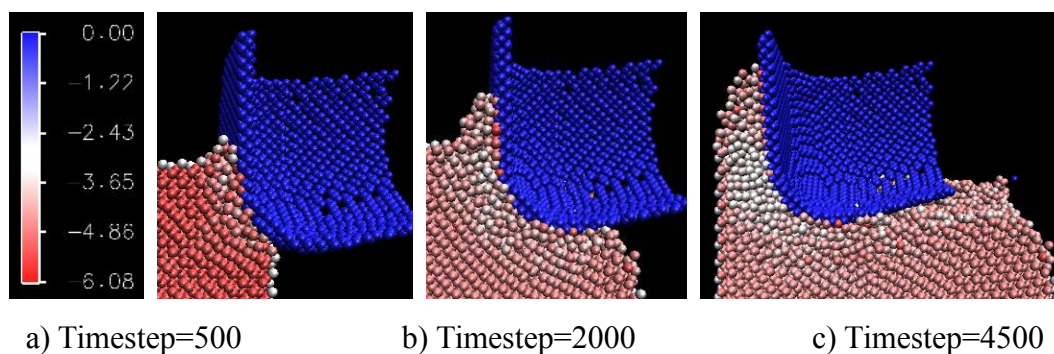


图 2.20 背吃刀量 2.5nm 势能变化图

单晶硅两种背吃刀量切削过程中能量的演化大体上一致，只是切屑会带有一部分能量。由图中可以看出，刀具没有进入工件内，高能量原子分布于工件的表层晶格内，而其它区域平均能量分布大体上一致。随着刀具的介入，可以看出工件的整体能量逐步增加。

对于没有切屑产生的切削过程而言，如图 2.19 所示，由于只有刃口处原子与刀具相互接触，随着刀具对于工件进行切削，刃口处的工件原子势能迅速增加，工件在此处分布的能量值最高，并且高势能分布区域逐渐扩大，高能量逐渐向低能量区域扩散。能量变化是工件晶体内部结构变化的外在表征。由于刀具作用引起的工件晶体的原子排布局部区域发生变化，这必然造成势能分布的不平衡性。由于黏附作用，刃口切削后，硅粒子黏附在后刀面上，仍保持较高势能，同时，势能向基体扩散。而切削后的表面，势能完成向基体的传播，势能大小与基体相同。

而对于存在切屑的切削过程，如图 2.20 所示，前刀面、刃口和后刀面都与工件相互接触。工件在刃口前方的势能最大，且不断进行能量扩散。由于相变的产生，后刀面塑性变形区仍有很多原子处于密集排布状态，原子排布的变化使得势能的分布发生了变化，由于原子体积和相互距离明显较小，硅原子间斥力明显增加，势能明显增加。由于刀具持续在工件内切削，切削能进一步转化变形区内势能，这就造成当额外的势能超过了一定值时，必然向着低势能区域扩散。作为能量的传递，是通过原子之间的碰撞而改变所在的相互位置完成，低能量区的晶格内原子受到外来的高能量区原子冲击，脱离原有位置，致使新的区域原子排布发生改变，这样过程往复进行，形成能量在工件内的传播。切削表面的形成就伴随着势能函数的扩散，切削表面除极表层仍存在势能的积累外，其余地方恢复势能平衡状态。

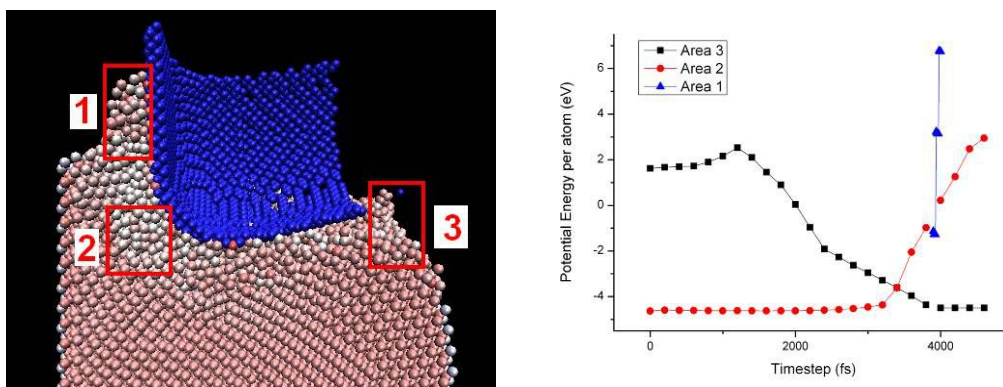


图 2.21 区域势能分析

将切削过程分为三个区域：切屑、刃口切削区和加工表面。由于在切削过程中，工件粒子是不断流动的，采用区域固定的形式，对特定区域内的粒子进行分析。而对于区域 1，为 4000 步时产生的切屑粒子，于是只采集 3900 步-4000 步

时进入该区域粒子进行分析。

从图 2.21 中可以看出,单晶硅在金刚石纳米切削过程中能够产生稳定切屑。随着切削的进行,来自变形区内部和刀具的挤压,工件自由表面原子率先向上运动,为底层后续的切屑原子提供了空间。在工件分区的内部结构变化过程中,刀尖挤压区变化最为复杂,而且在刀尖处晶格结构变化也最为激烈。切削刃耕犁作用产生的能量以晶格变形能的形式贮存在晶格中,并不断积累,当晶格变形能增加到足以切断原子间结合所需能量,刀尖挤压区内刀尖处前原子间键断裂,规则的晶体原子排列逐渐被破坏,原子排列逐渐变为无序状态,开始发生非晶态相变,随着切削的进行,非晶态不断延伸。原子键断裂的工件原子沿垂直于切削方向分成上下两部分,一部分向上向前运动逐渐形成切屑,另一部分向下向后移动,移动到刀具下方最终形成已加工表面。以刀具刃口的特定临界点为界限,分为切屑和刃口切削两个区域,通过计算平均原子势能的变化过程,可以考察纳米切削工件内部形成潜在切屑和已加工表面的原子所需要具备的能量,从而比较晶面变化对工件内部原子分流运动的影响。

可以看出,区域 1,即切屑区,原子的平均势能值很大,在切削过程逐渐将粒子推入区域 1 时,势能值迅速增大。这是由于切屑粒子的结构松散,流动性大,尤其是前刀面上的原子,势能值很高。

而对于区域 2,即刀具刃口挤压区。在刀具未对该区域产生挤压作用时,该区域粒子处于平衡状态,平均势能在 -4.5eV 左右。刀具对该区域逐渐产生挤压作用,势能逐渐升高,其结构变化如前所述。

刀具切削过程中,在未经过区域 3 时,由于刀具对于该区域上部未加工晶格剪切作用使得区域 3 晶格受到拉伸,原子间距加大,平均势能上升。当刀具通过已加工表面区域后,变质层内部集聚的能量有所释放,由于工件自身的弛豫作用,原子的位置进行重新分配并向着应力较低的位置趋近,同时平均势能相应下降,但势能略高于理想晶格内部原子的平均势能。

2.1.2.5 工件晶格结构变化

中心对称参数(Centrosymmetry Parameter, CSP)^[36]

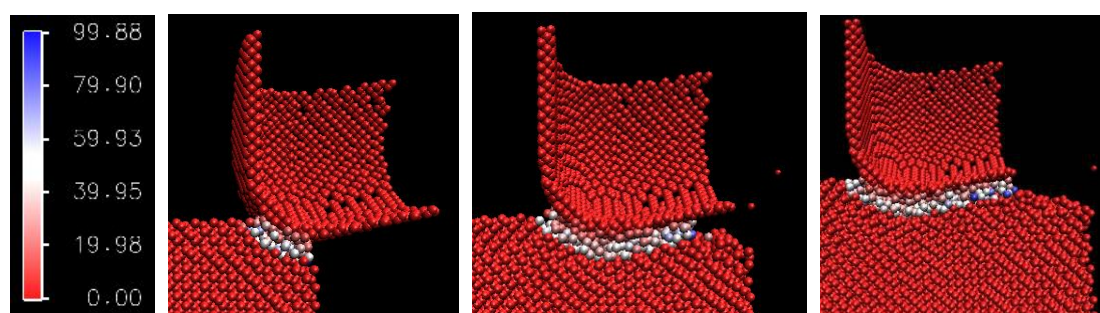
CSP 分析法是由 Kelchner, Plimpton 和 Hamilton 提出的,通过定量计算目标结构与给定的中心对称结构,如 fcc 和 bcc 结构之间的原子偏移量,得到晶格结构的变化程度。这种算法对塑性变形的判断和计算尤为有效,这是由于中心对称结构的材料,在一致性良好的塑性变形下,会形成新的中心对称结构,材料中的每个原子都会与最近原子形成与原来相反的键。在变形或缺陷中,这些反向键会改变长度和方向,从而可以用一种参数来量化。以 fcc 结构为例,它的 CSP 参数

定义为

$$P = \sum_{i=1,6} |R_i + R_{i+6}|^2 \quad (2-9)$$

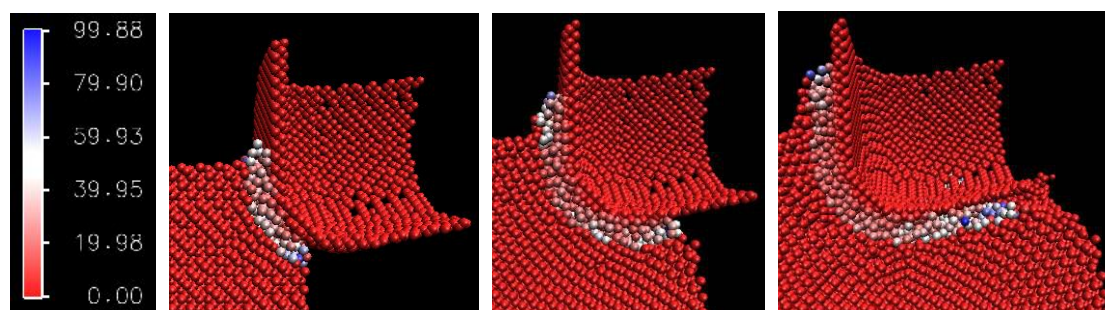
其中的 R_i 和 R_{i+6} 是对应于 fcc 的 6 对反向近邻对的键矢量。对于晶格结构完整的材料而言, 这种计算得到的结果近似为零。但当结构存在缺陷, 即不为中心对称时, 每个原子对应的 12 个向量参数就由距离上最为靠近缺陷原子的近邻向量决定。这些向量会加在一起, 得到最终的结果。

CSP 并不对晶体结构敏感, 可以应用这种算法计算各种晶体结构的损伤情况, 只需提供在截断半径内完整晶格结构的原子数即可。



a) Timestep=1000 b) Timestep=3000 c) Timestep=4000

图 2.24 背吃刀量 0.5nm 切削过程晶格结构变化 CSP 分析



a) Timestep=1000 b) Timestep=2000 c) Timestep=4000

图 2.25 背吃刀量 2.5nm 切削过程晶格结构变化 CSP 分析

图 2.24 和 2.25 分别为无、有切屑时 CSP 晶格结构变化图。分析时, 把刀具视为刚体, 不考虑刀具磨损。从图中可以看出, 刀具与基体接触的几层原子在刀具静压作用下, 呈现完全非晶状态, 前刀面和后刀面由于存在表面黏附现象, 非晶程度更为严重。而基体的其它部分, 尽管出现了滑移和相变, 但对于 CSP 算法而言, 其非晶化程度很小, 即只发生晶格畸变, 未发生晶格破碎, 仍表现为有序晶格状态。但这种有序并不代表为完整的晶格结构。

切削过程的晶格变化是与势能变化相互呼应的。图 2.24 为无切屑产生时的

切削分析,可以看出,切削作用带来的较高势能区域即为非晶化区域,而切削过的表面经过势能扩散后其势能恢复平衡,而晶格结构也再晶化到有序状态。由于没有切屑产生,刀具对基体表面只存在耕犁作用,对表面层晶格产生挤压,晶格结构在切削后恢复到有序状态。图 2.25 为有切屑产生时的切削分析。同样的,势能高的区域为非晶化区域,切削后的表面经过势能扩散后也恢复到有序状态。而切屑作为势能累积的区域,在切削过程中始终保持非晶状态。

这时,需进一步分析切削后表面的晶格结构和应力分布状态,在后续的切削结果分析中有详细叙述。

径向分布函数(Radial Distribution Function, RDF)

通过径向分布函数计算,能够定量的分析工件表层及亚表层晶格原子在纳米切削过程中相互位置关系,进而确定工件表面区域内结构的变化。

同势能分析相同的,将切削过程分为三个区域:切屑、刃口切削区和加工表面。也采用区域固定的形式,对特定区域内的粒子进行分析。同样的,对于区域 1,为 4000 步时产生的切屑粒子,于是只采集 3900 步-4000 步时进入该区域粒子进行分析。

区域 1,即切屑区,具有很高的非晶化程度。RDF 峰值宽且有很多毛刺,说明晶体存在无序化情况。但整体而言,原子间距保持在两个基本状态上,两种组分差别不大。从之前分析看,此时的另一种晶体的比例最大。因此,晶态的变化主要发生在切屑上。

对于区域 2,即刀具刃口挤压区。在刀具未对该区域产生挤压作用时,该区域粒子处于平衡状态,RDF 呈现尖而窄的单峰。刀具对该区域逐渐产生挤压作用,晶体结构在刀尖的挤压作用下发生变化,原子间键断裂,规则的晶体原子排列逐渐被破坏,原子排列逐渐变为无序状态,开始发生相变。切削过程发生到 3000 步时,RDF 形成两个几乎等值的峰,且峰宽展宽,说明出现两种晶态。而当切削发生到 4800 步时,由于弛豫作用,挤压过的晶体有所恢复,对应与单晶硅的峰值有所升高,且更加展宽,说明在弛豫的能量传播过程中,一部分晶体再晶化,而一些晶体转变为非晶成分。

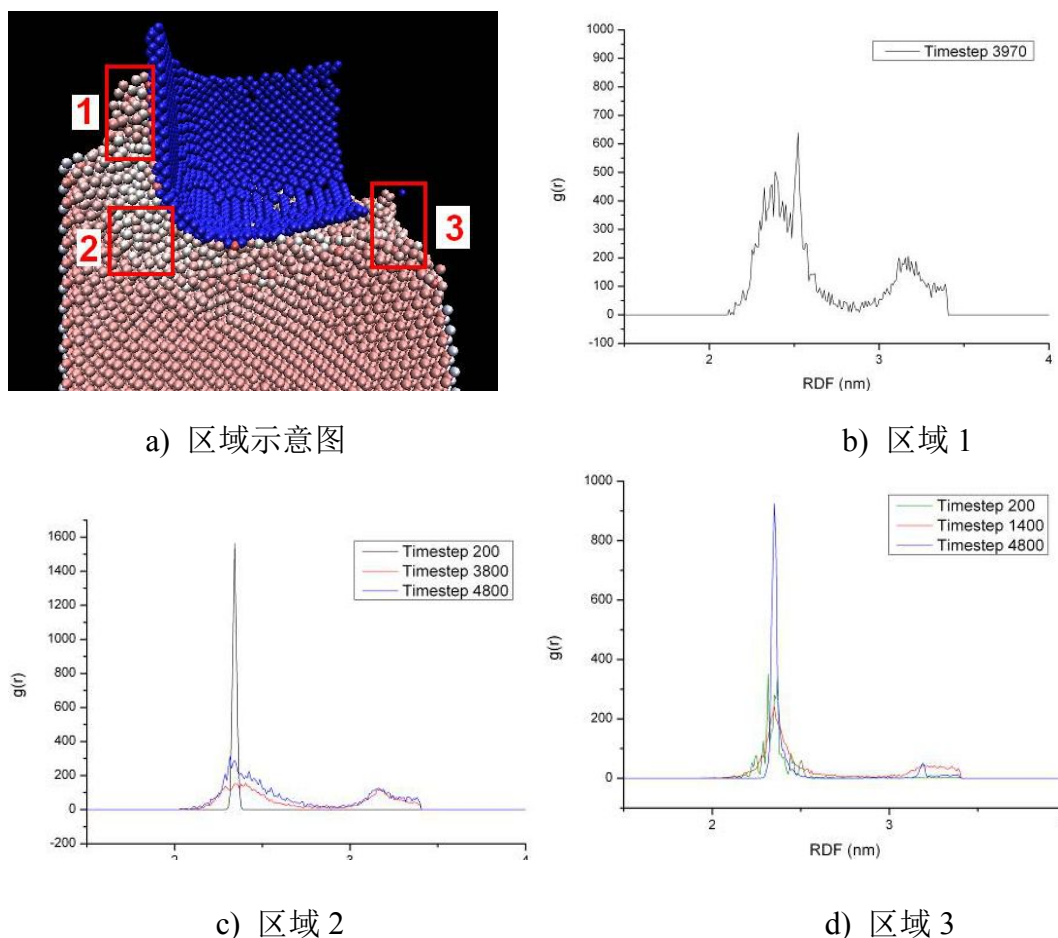


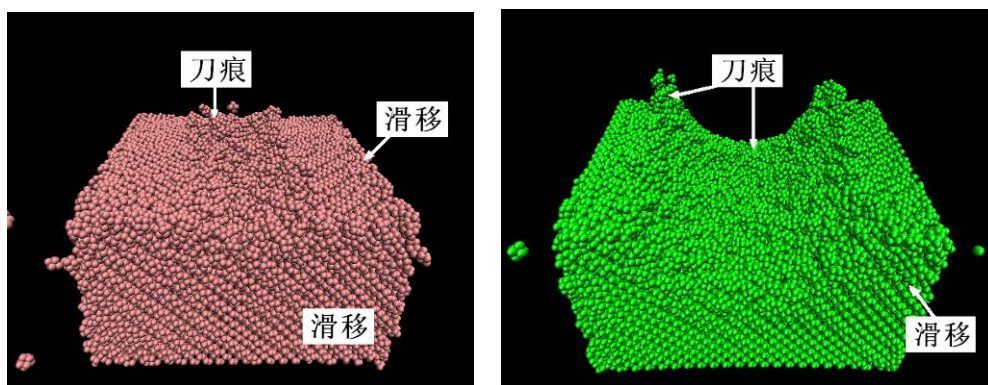
图 2.28 区域晶格变化 RDF 图

刀具切削过程中，区域 3 最早接受刀具的挤压，在切削初始过程，其晶态变化就很明显。切削 200 步时，作为单晶态的单峰迅速下降，并展宽。而在刀尖挤压过程中，由于挤压力的作用，发生相变，在单峰的基础上，产生另一峰值。当刀具通过已加工表面区域后，由于工件自身的弛豫作用，原子的位置进行重新分配，形成加工表面。可以看出，加工表面由两个峰组成，说明加工表面经过弛豫后，非晶态基本消失，大部分原子恢复完整晶态，而小部分原子形成新的晶态。

2.1.2.6 切削结果分析

在单晶硅纳米加工过程中，已加工表面形成过程非常复杂，既有工件晶格自身挤压造成的弹性回复，也有刀具后刀面对于已加工表面的吸引力的影响，同时晶体的各向异性也会影响已加工表面质量。故此，单晶硅在纳米加工过程中，已加工表面受到诸多因素的影响。通过分析已加工表面进一步对纳米切削进行深入研究。

加工表面形貌



a) 背吃刀量 0.5nm

b) 背吃刀量 2.5nm

图 2.27 加工表面形貌

对不同背吃刀量下的切削表面进行分析。有无切屑条件下，切削表面的情况并不相同。对于无切屑条件下，例如背吃刀量 0.5nm 时，刀具对工件表面只存在耕犁作用，刀具与工件接触部分材料晶格结构发生变化，但并没有形状变化，而刀痕周围出现了晶格的滑移。而对于有切屑条件下，例如背吃刀量 2.5nm 时，刀具对工件表面存在切削作用，工件表面形成与刀具形状相同的刀痕，而刀痕边缘存在推挤产生的切屑。刀痕下一定深度的晶格产生变化，而更深处晶格发生滑移。从切削表面可以看出，在纳米级切削中，为推挤去除方式，能够形成光滑的切削表面，不存在脆裂现象。

加工表面应力分布

对于一个原子，其应力是由以下公式定义的

$$\begin{aligned}
 S_{ab} = & -[mv_a v_b + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{N_b} (r_{1a} F_{1b} + r_{2a} F_{2b}) + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{N_b} (r_{1a} F_{1b} + r_{2a} F_{2b}) + \frac{1}{3} \sum_{n=1}^{N_a} (r_{1a} F_{1b} + r_{2a} F_{2b} + r_{3a} F_{3b}) \\
 & + \frac{1}{4} \sum_{n=1}^{N_d} (r_{1a} F_{1b} + r_{2a} F_{2b} + r_{3a} F_{3b} + r_{4a} F_{4b}) + \frac{1}{4} \sum_{n=1}^{N_i} (r_{1a} F_{1b} + r_{2a} F_{2b} + r_{3a} F_{3b} + r_{4a} F_{4b}) + \sum_{n=1}^{N_f} r_{ia} F_{ib} \\
 &] \tag{2-9}
 \end{aligned}$$

式中的 a,b 为相互作用的一对原子。应力具有 6 个分量，第一个分量为原子本身的动能；第二个分量为原子的对势能， F_1 和 F_2 是作用在相互形成作用力的一对原子上的；第三个分量为键能，对于第四、五、六个分量，其分别代表角键、二面角键和其他作用力。

应力被分为六个方向，x、y、z、xy、xz、yz。计算发现，6 个方向的应力输出结果类似，现以 x 方向为例进行分析：

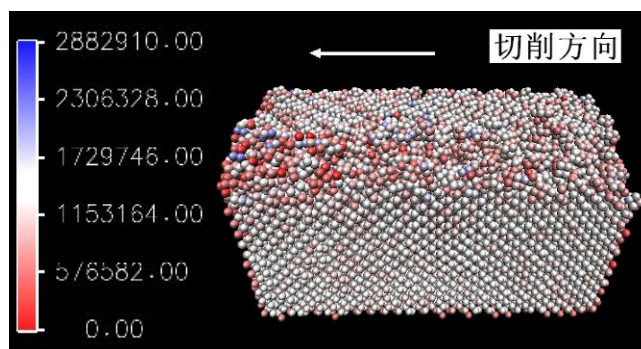


图 2.28 背吃刀量 0.5nm 加工表面应力分布剖面图

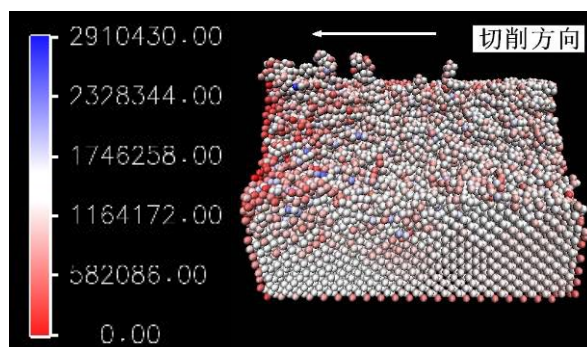


图 2.29 背吃刀量 2.5nm 加工表面应力分布剖面图

图 2.28 和 2.29 分别为无切屑和有切屑情况下加工表面的应力分布沿切削轴线的剖面图。从图中可以看出，无论有无切屑，加工表面的残余应力情况基本相同，仅在刀具与工件接触的极表层几层原子处存在应力残留现象，并且随系统弛豫逐渐降低。图中刀具为由右向左切削，在最左端残余应力大于右端，右端因经过一段时间的弛豫，晶格已基本恢复平衡状态，即与剖面内的基底基本相同。应力残余会带来形态甚至晶体的变化，这为后续的退火分析提供了分析依据。

加工表面晶格变化分析

对已加工表面晶格变化情况进行 CSP 分析，了解纳米加工后硅表面的情况。

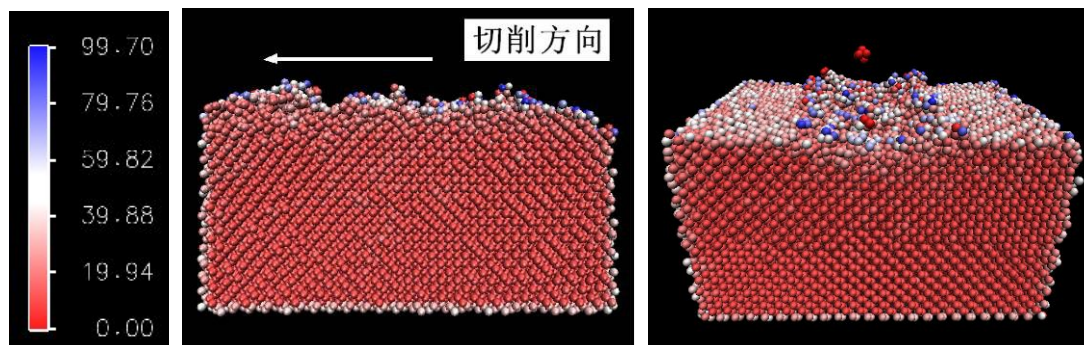


图 2.30 背吃刀量 0.5nm 加工表面晶格变化

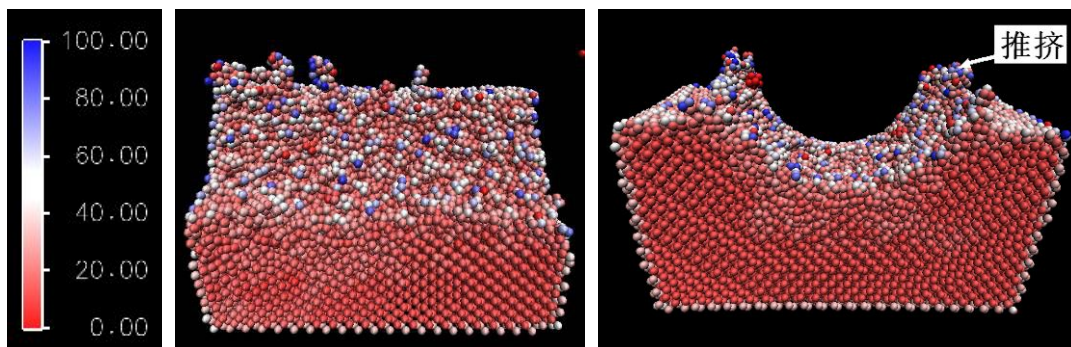


图 2.30 背吃刀量 2.5nm 加工表面晶格变化

加工表面晶格变化情况与残余应力情况很类似，仅在极表层存在晶格的无序排布，并形成了切削表面。切削过程中变化明显的基底部分，经过弛豫，其晶格的无序情况减小，与有序晶格结构基本相同。而工件的其他部分，经过弛豫后，仍存在晶格滑移现象，但并不影响其有序性，仍为完整的晶格结构。极表层的无序晶格以及一定厚度的晶格滑移区会对加工后硅的性能产生影响，尤其是当硅用于红外光领域时，缺陷层厚度和光的波长在同一数量级。这使对晶格结构恢复的研究迫在眉睫。

2.2 超精密车削加工刀具磨损研究

2.2.1 刀具磨损模型及切削过程

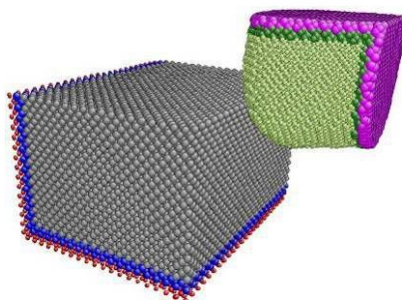


图 2.41 刀具磨损模拟切削模型

刀具模型如图 2.41 所示，参数与表 2.6 相同，刀具模型采用实心金刚石刀具，模拟采用非刚体设置，实现金刚石的可磨损切削。

图 2.42 为在切削过程中金刚石刀具晶格形变情况，图中将刀具中未发生形变的晶格进行了处理，只留下发生畸变的原子。可以观察到在切削过程中，刀具原子和单晶硅原子发生相互融合现象，金刚石刀具受到作用力，表面层原子发生

晶格畸变，而金刚石刀具同时发生最表面层原子的丢失现象。为更好的解释这一现象，进行了相应的分析研究。

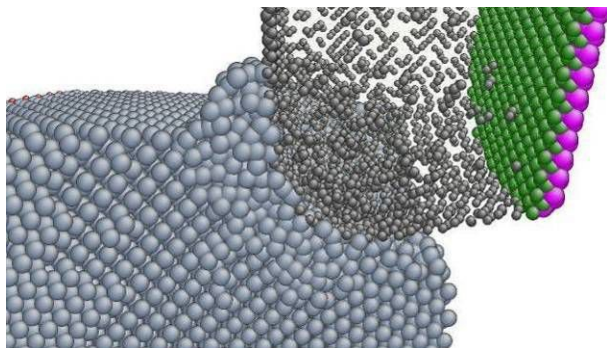


图 2.42 切削过程中金刚石刀具晶格形变情况

(1) 切削力的变化与分布

图 2.43 为切削过程中刀具所受到的切削力的变化情况，为金刚石刀具原子受力的总和。从切削力结果可以看出，金刚石刀具在作为非刚体时，其晶格在切削过程中会因为受力相应发生变化，与工件对刀具施加的力共同作用于刀具上，产生刀具的力的波动现象。切削力和法向力都存在较大波动，但是力在零附近震动。由于没有出现力的明显增长或下降，说明刀具没有产生明显磨损，但是在切削过程中由于与工件的接触，工件晶格结果变化产生的震动会导致刀具受力的变化，从而会导致刀具表面磨损的产生。

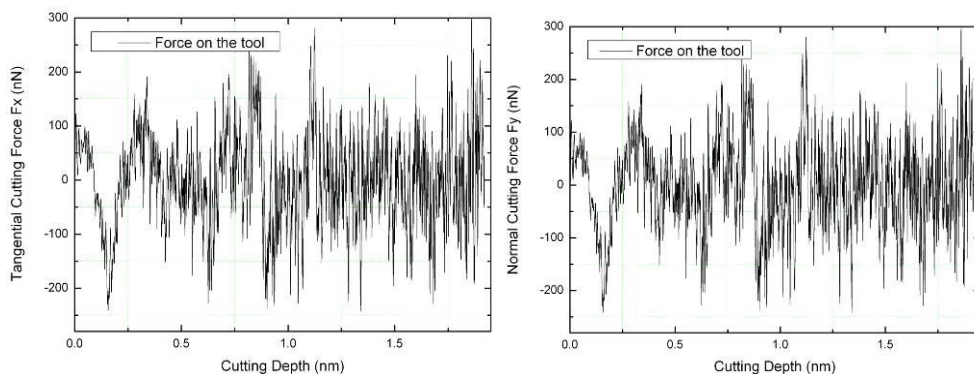


图 2.43 切削过程中刀具受到的切削力和法向力

使用频谱分析，对刀具所受力进行深入了解，图 2.44 为刀具所受力的频谱分析结果。如结果所示，金刚石原子的晶格结构波动集中于两种均低于 200kHz 的频率，一为金刚石刀具内部的晶格滑移波动，二为切削过程中与切削工件（硅原子）相互作用产生的波动，波动来自于表面原子间的融合摩擦和硅晶格滑移产生

的波动。从频谱结果可知，金刚石刀具的磨损产生的原因是由原子间的摩擦磨损和晶格波动产生的振动共同作用产生。

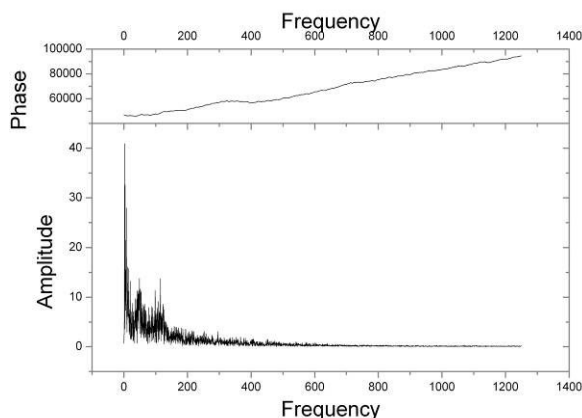


图 2.44 刀具受力频谱分析结果

为深入分析金刚石刀具的磨损机理，对刀具切削过程中刀具原子的受力分布进行了分析，如图 2.45 所示。从受力分布可以看出，刀具刃口部分受到较高的力，而刀具受力初始阶段，受力原子只存在于表面层，随着切削的进行，刀具整体受力，而刃口部分受力更为集中。这就解释了刀具磨损集中在刃口部分的原因。

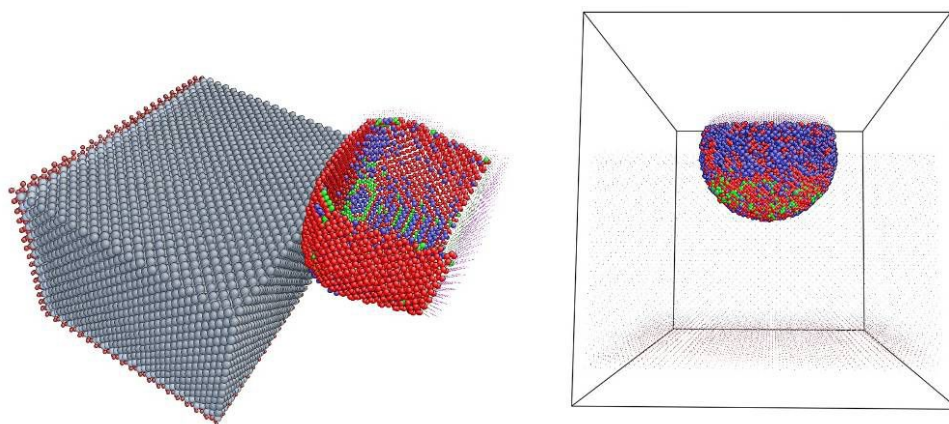


图 2.45 刀具受力分布分析

同时，为进一步分析，进行了切削过程原子损伤过程分析，如图 2.46 所示。图 2.46(a)为切削初始，图 2.46(b)为刀具切入材料，图 2.46(c)为平稳切削过程。刀具的晶格变化与其受力情况吻合，切削初始为最外层原子受力发生畸变，之后随切削过程进行，刀具内部畸变原子数逐渐增多，直至充满整个刀具内部。但是并未发现存在晶格滑移现象。说明金刚石原子键能较高，不易产生晶格破坏现象。从该结论可知，刀具磨损加剧的原因只能为工件材料的晶格滑移产生的力的波动。

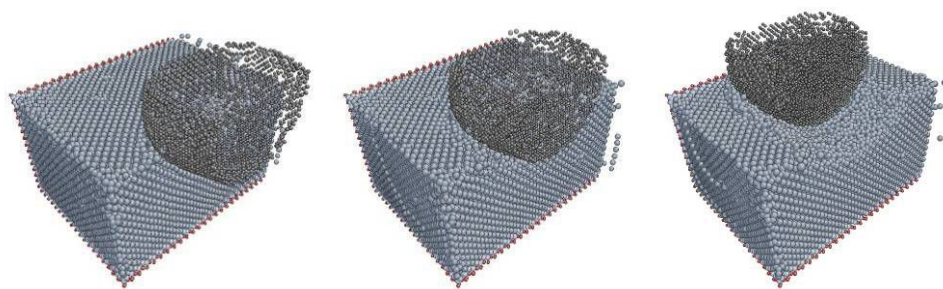


图 2.46(a)切削初始 图 2.46(b)刀具切入材料 图 2.46(c)平稳切削过程
图 2.46 切削过程中刀具原子损伤变化过程

2.2.2 刀具磨损分析及机理分析

图 2.47 为金刚石刀具表面出现少量磨损（切削初始）时使用键显示方式的情况，可以观察到在切削过程中出现了刀具表面原子的脱落，出现悬空键现象。说明刀具的主要磨损形式为表面尤其是刃口表面原子的脱离。而内部结构为受到晶格破坏，并未发生原子的减少。

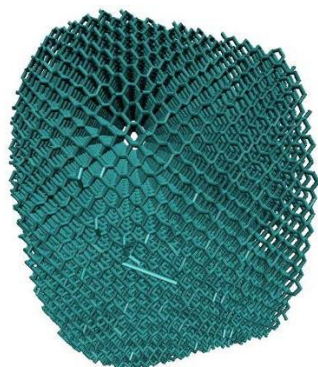


图 2.47 刀具表面磨损键变化

图 2.48-50 为对磨损机理进行深入研究而采用的小模型理论研究，对表面一个原子分别施加恒力和正弦力，测试两种情况下，原子脱离所需的键能大小。图 2.48-49 为施加恒力模型，临界键能为 10.59eV 。在此值之下时，金刚石整体会通过调整位置以抵消施加的力，最终达到在受力情况下的整体晶格平衡，原子不会脱离，甚至位置变化不大。超过此值，原子发生脱离，在略大于此值情况下，原子脱离时会同时带走周围的原子，力再大时，只发生单原子脱离现象，周围晶格不受影响。

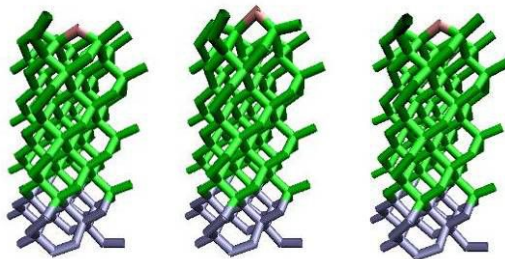


图 2.48 施加恒力金刚石原子脱离表面过程-未达到阈值原子恢复表面

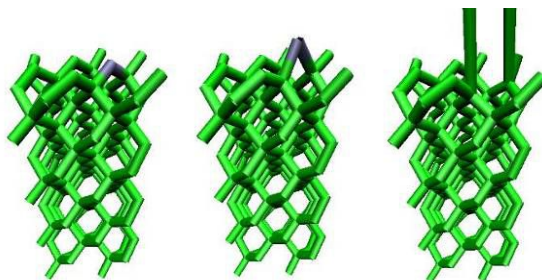
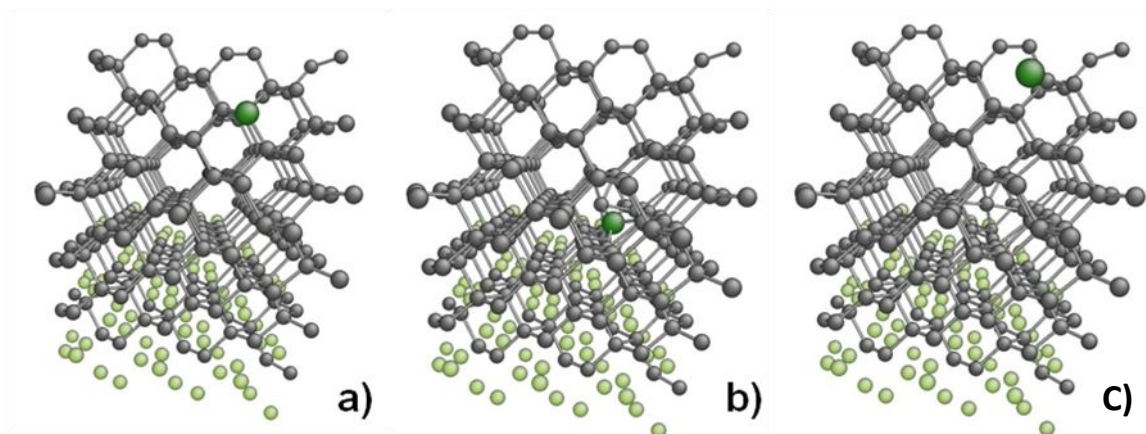


图 2.49 施加恒力金刚石原子脱离表面过程-达到阈值原子脱离表面

图 2.50 为施加正弦力情况下原子脱离表面得到情况。测得临界键能超过 15eV。通过观察，由于为正弦力，初始由于大于恒力临界，发生单原子脱离，但在正弦力作用下，脱离的单原子重新回到基体，和基体原子再次发生相互作用，使基体的内部结构发生破坏，之后从侧面滑离基体。从而人为，正弦力反而不利于金刚石原子的脱离，但是正弦力会导致基体的晶格受到严重破坏，而受到破坏后的基体原子，由于不处于完整平衡的晶格结构中，更容易游离出基体。如果这一结论可以用于大尺度切削，那么，正弦力的副作用在于造成更大的晶格破坏，使材料更容易磨损甚至断裂，而刀具也同样更容易磨损。



(a)起始位置 (b)振动引入缺陷 (c)缺陷形成平衡状态

图 2.50 施加正弦力金刚石原子脱离表面过程

从此可以得到结论，金刚石刀具在切削过程中产生的振动切削力作用下更

容易产生磨损。

2.3 本章小结

本章主要完成了以下的工作：

- (1) 通过分子动力学模拟分析纳米切削机理，明确纳米切削过程中工件形态演变、切削力变化、及晶格形变和加工表面信息，对实际纳米加工具有指导作用；
- (2) 通过分子动力学模拟切削过程中刀具磨损的过程和机理，深入了解纳米加工机理及刀具磨损的根本原因。

第三章 离子注入表面改性超精密加工方法及机理研究

房丰洲教授等在 2009 年, 提出利用离子注入方式改变硬脆光学材料表面材料特性, 实现材料在超精密加工中的完全塑性切削。本章针对这一方法的机理进行研究, 并通过模拟、实验验证该方法的有效性。

3.1 离子注入表面改性机理研究

本研究首先采用模拟和实验方法研究离子注入表面改性的机制, 进而讨论改性表面对于超精密加工的改善效果。离子注入过程的模拟研究通常采用分子动力学(Molecular Dynamic)和蒙特卡洛方法(Monte-Carlo)。蒙特卡洛方法对实际注入起参考作用, 而分子动力学方法更着重于揭示改性机理。

3.1.1 离子注入表面改性的蒙特卡洛模拟

3.1.2.1 蒙特卡洛模拟简介

蒙特卡洛(Monte Carlo)方法, 或称计算机随机模拟方法, 是一种基于“随机数”的计算方法。蒙特卡洛模拟(Monte Carlo simulation)通过构建可能结果的模型, 通过替换任意存在固有不确定性的因子的一定范围的值(概率分布)来执行风险分析。它一次又一次的计算结果, 每次使用一个从概率分布获得的不同随机数集。根据不确定数和为他们制定的范围, 蒙特卡洛模拟能够在它完成计算前调用成千上万次的重复计算。蒙特卡洛模拟最终产生可能结果输出值的分布。

SRIM(the Stopping and Range of Ions in Matter)是国际上通用的采用蒙特卡洛方法计算粒子(10eV-2GeV)在固体中受到的阻止及其射程分布的模拟软件。SRIM 应用级联碰撞理论建立模型, 把靶材看作无定形结构, 靶原子的位置随机决定。在模拟过程中 SRIM 跟踪每个入射粒子和反冲原子的运动, 直至它们的动能低于一定的值或超出了靶的体积范围。在处理粒子和靶原子的碰撞时进行了两体碰撞近似, 运用了量子力学的处理方法, 同时用了统计的方法来处理粒子在与靶原子发生两次碰撞之间所迁移的距离, 即让粒子在两次碰撞之间进行随机的跳跃, 跳跃的距离由粒子在靶材中运动的平均自由程来决定。粒子与原子之间的相互作用势能采用了屏蔽的库仑相互作用势能(如 ZBL 作用势)。粒子在固体中的

电荷态采用了有效电荷近似，而有效电荷和粒子的速度有关系，如波尔有效电荷近似：

$$Z^* = Z \frac{v}{e^2/h} \quad (3-1)$$

其中， Z^* 为有效电荷数， Z 为原子序数， v 为粒子速度， e 为电子电荷， h 为普朗克常数。

3.1.2.2 蒙特卡洛对离子注入的模拟

使用蒙特卡洛方法对离子注入的参数（能量、剂量、粒子种类等）进行研究，获得离子注入方法对材料表面改性情况的指导规律。

(1) 不同能量注入

首先对不同能量下的注入情况进行模拟，选定最适能量用于实际注入参考。选取不同能量进行模拟，得到平均射程(Mean Projected Range)与能量间的曲线，如图 3-1 所示。平均射程实际为离子注入材料后的平均改性层深度，这一参数对控制所需改性层厚度具有重要指导意义。

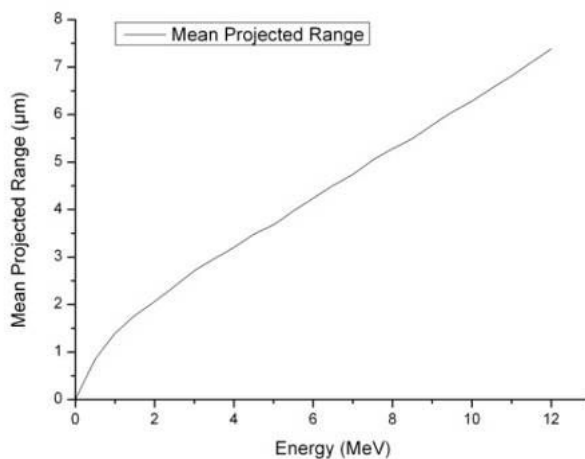


图 3.1 平均射程与能量的关系

如图 3.1 所示，在蒙特卡洛模拟中，能量与注入深度基本成线性关系，因此，可以通过注入能量大致估计其注入深度，以指导后续实际试验和离子注入改性层的后续加工。

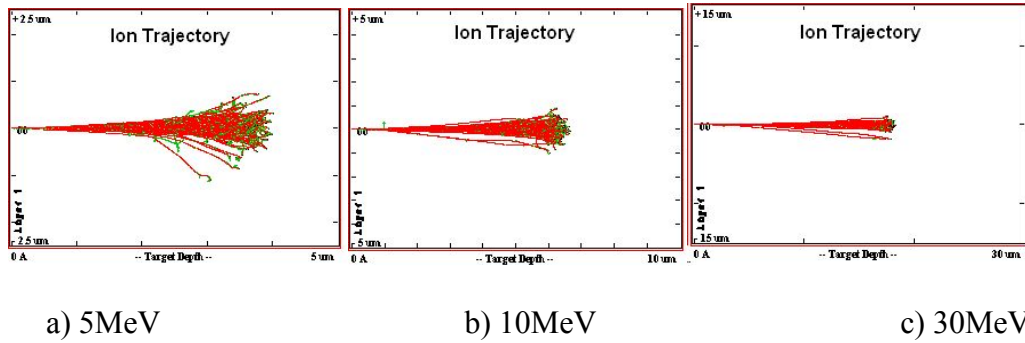


图 3.2 粒子注入轨迹

对不同能量下的粒子注入轨迹进行模拟研究，研究了多种粒子的注入情况。以 F 离子为例，能量分别选择为 5、10 和 30MeV，如图 3.2 所示。离子注入的轨迹成伞状，粒子从一点入射基体后，沿随机分布向基体注入，形成注入轨迹的同时引起基体材料的级联碰撞，共同造成材料的损伤。粒子失去能量后，停留在基体一定深度内。

从注入轨迹可以看出，随着注入能量的加大，注入深度不断增加。而注入轨迹及级联碰撞基本相同，即给基底材料造成损伤的情况相同。这说明损伤与能量无关，而注入深度是与能量有直接关系的。从模拟结果得出结论，从注入深度情况，对于硅的微纳加工，可以选择注入深度在 5-20um，即能量在 10-30MeV 之间较为合适。实际材料并非模拟所设定的非晶结构，同时，还需考虑外在影响因素和离子与基体的相互作用，注入深度与模拟间存在一定的偏差。

(2) 不同剂量注入

对不同注入剂量情况进行了模拟，了解注入剂量和损伤之间的关系，以指导实际试验。仍选用 F 粒子，由于 SRIM 是单点入射，以注入粒子数进行剂量模拟。将注入粒子数分别设为 10、100 和 200。注入情况如图 3.3 所示。图中，不同剂量注入深度相同，但注入轨迹随剂量增大呈分散趋势，即剂量越大，注入损伤越大，损伤涉及面积越广。

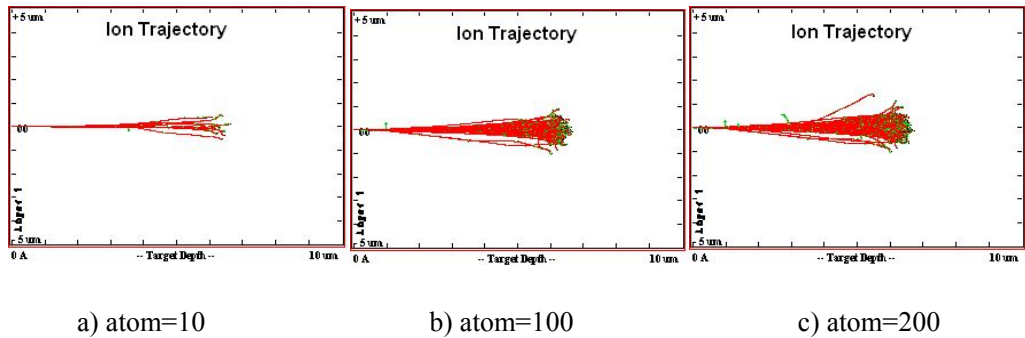


图 3.3 不同剂量注入轨迹

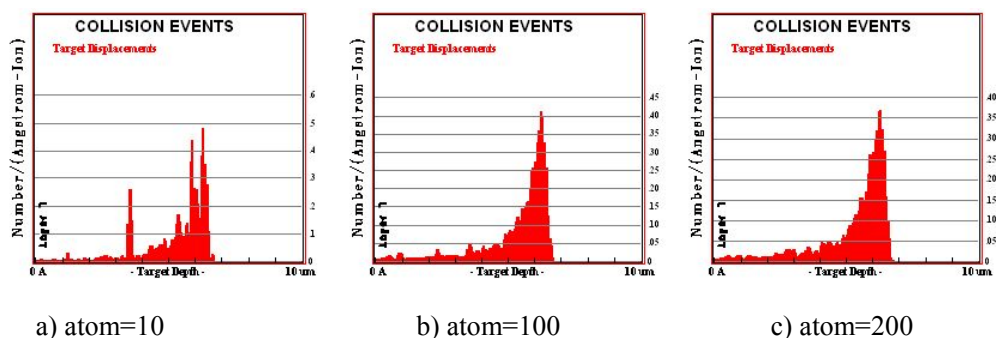


图 3.4 不同剂量碰撞损伤

图 3.4 对不同剂量下的碰撞损伤情况进行了描述。剂量较小时，基体的碰撞损伤较小且较为分散，剂量较大时，碰撞损伤主要集中于粒子失去能量的停留位置。剂量越大，损伤越大。从剂量的模拟情况，可以大致估计实际注入试验所需的注入剂量。但对于实际材料而言，在实际注入过程中，不但有对晶体结构的破坏作用，而且存在注入过程的热效应和材料的再晶化现象。实际注入剂量与模拟剂量之间存在一定的不同，必须通过实际试验得到理想注入剂量值。

(3) 不同粒子注入

对不同粒子的注入情况进行模拟，希望通过模拟初步寻找合理并且比较合适的粒子进行实际注入，以达到最大程度非晶化的目的。根据实际试验条件，在模拟中选用了 N、Si、Cl 粒子进行注入模拟，剂量和注入能量均相同。注入轨迹如图 3.5 所示。

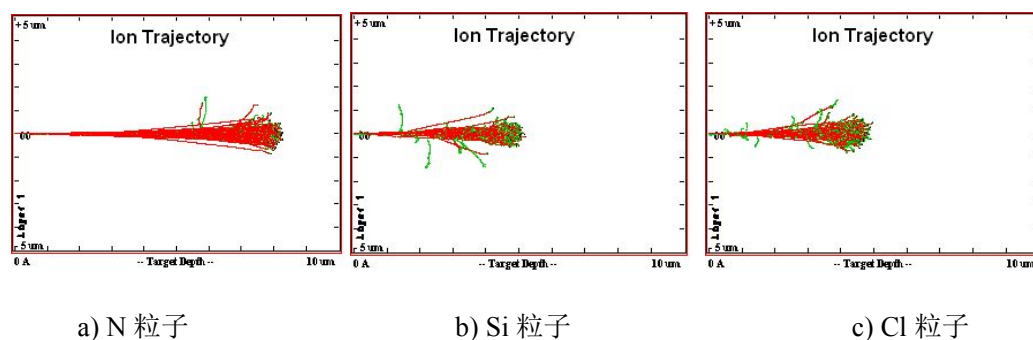


图 3.5 不同注入粒子注入轨迹

从注入轨迹可以看出，由于模拟将粒子均视为电中性，注入粒子的区别在于质量不同，质量较轻的粒子，如 N 粒子，射程最长，停留层在将近 9um，但损伤较小，级联碰撞也较少；而对于质量较重的粒子，如 Cl 粒子，其射程最短，停留层在不到 5um，但损伤较大，级联碰撞也较多。这一点，从图 3.6 的碰撞损伤对比中也可以看出。

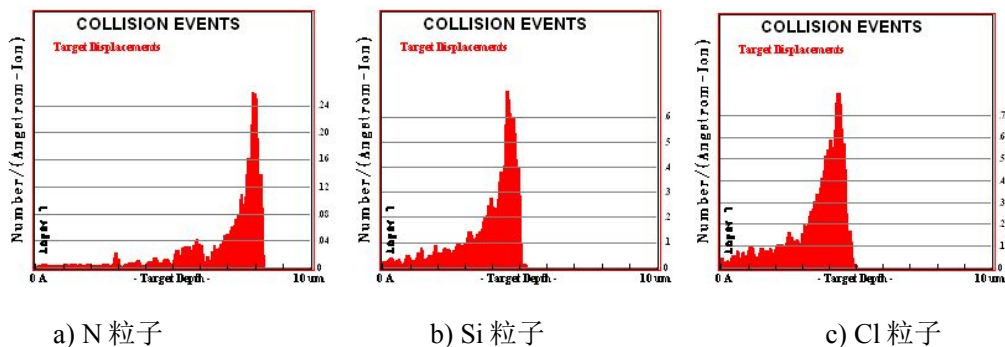


图 3.6 不同注入粒子碰撞损伤

N 粒子的碰撞损伤轨迹窄，停留层损伤占据的百分比较大；而 Cl 粒子的碰撞损伤轨迹宽，损伤分布较为平均，停留层损伤只占到了 8%左右。对于实际试验而言，不同粒子在加速器中带电荷量不同，其影响因素不仅有质量一项，还有离子的化学性质和电性质等，这些因素会影响最终的注入结果。

3.1.2 离子注入表面改性的分子动力学模拟

3.1.3.1 离子注入过程分析

(1) 离子注入模拟计算条件

本节对离子注入过程进行了分子动力学模拟分析，模拟条件如表 3.1 所示。模拟使用了足够穿透硅基体的尽量低的能量，以保证离子注入过程中，粒子和基体充分作用，而注入的粒子位置为随机产生，更符合实际情况。由于模拟着重于离子注入造成硅基体的结构性损伤，注入粒子采用电中性。利用输出结果深入研究离子注入单晶硅的过程及机理。

计算条件	参数
势函数	Tersoff,Morse
工件尺寸	20a×15a×24a(a=5.431Å)
注入粒子数	100
注入速度	4000m/s
注入平面	<100>
系统温度	300K

表 3.1 纳米切削模拟计算条件

(2) 注入过程形态演变分析

采用注入剂量为 1×10^{15} ion/cm² 的模型对离子注入过程工件形态演变进行分析。图 3.7 为 3D 注入模型的顶视图。粒子以特定的能量（速度）随机产生并垂直入射硅基体，如图 3.7(a)所示。入射粒子从平衡的晶格点阵挤入材料，粒子

注入轨迹附近的工件晶格由于冲击力发生改变，形成空穴、位错及其他点缺陷，晶态发生明显的变化，如图 3.7(b)所示。同时，由于离子注入过程引入了能量，材料整体发生温升和膨胀。离子注入后，沿注入轨迹的硅基体工件原子通过原子之间相互作用，平衡又重新在原子的吸引力和排斥力之间建立，表层原子进行位置的再次分配会产生一定的恢复，但缺陷无法复原。

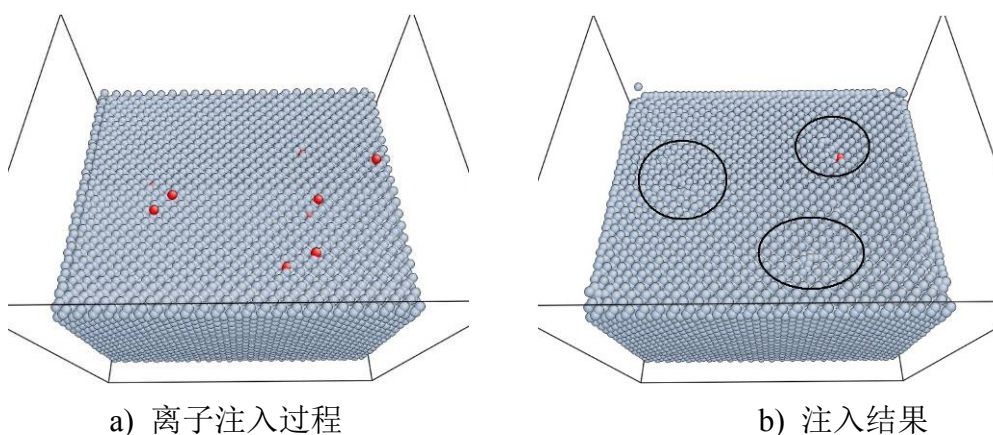


图 3.7 单晶硅(100)晶面离子注入瞬时原子示意图

(3) 注入过程势能变化

工件材料原子与注入离子间的相互作用引起工件势能的变化能够从侧面分析离子注入过程。对于硅基体，在未注入时，其内部原子保持平衡状态，其势能为零；而表面层原子由于配位键不完整，势能高于内部原子，这是由单晶硅自身晶体结构决定的。从本质上来说，晶体物质中原子间受力平衡起主要作用的是原子周围的最近邻原子。

能量变化是工件晶体内部结构变化的外在表征。由于离子注入作用引起的工件晶体的原子排布局部区域发生变化，这必然造成势能分布的不平衡性。由于相变的产生，原子排布的变化使得势能的分布发生了变化，由于原子体积和相互距离明显较小，硅原子间斥力明显增加，势能明显增加。当额外的势能超过了一定值时，必然向着低势能区域扩散。作为能量的传递，是通过原子之间的碰撞而改变所在的相互位置完成，低能量区的晶格内原子受到外来的高能量区原子冲击，脱离原有位置，致使新的区域原子排布发生改变，这样过程往复进行，形成能量在工件内的传播。

图 3.8 为离子注入过程硅基体势能值的变化图。由图中可以看出，初始注入如之前所述，注入粒子带入能量，势能明显增加；而当势能增大到一定程度后，势能高的区域开始向低势能区域扩散能量，并引起新区域的原子重新排布，势能有所下降；但这一过程不断往复进行，使势能总值不断上下波动，但总体趋势是

势能增加。

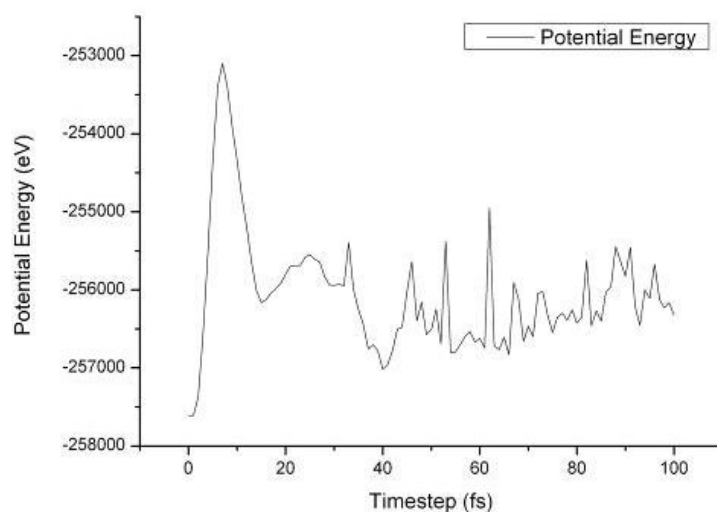


图 3.8 硅基体势能注入过程变化

3.1.3.2 已注入表面分析

(1) 注入晶格结构变化

共近邻分析 (Common Neighbor Analysis, CNA)由 Honeycutt 和 Andersen 提出的共近邻分析法,是晶体结构分析中最为常用的一种。结构通过以下分析进行分类。一对原子 α 和 β ,序号(1) 1 或 2 代表 α 和 β 是或否为最近邻原子;序号(2) 表示 (α,β) 键对,即共近邻所共享的最近邻原子数量;序号(3) 表示共近邻间的键的数量;序号(4) 表示对于(1)(2)(3)的描述存在不同的情况数。按照这种描述方式,对于不同晶体类型,有如下 CNA 表述:

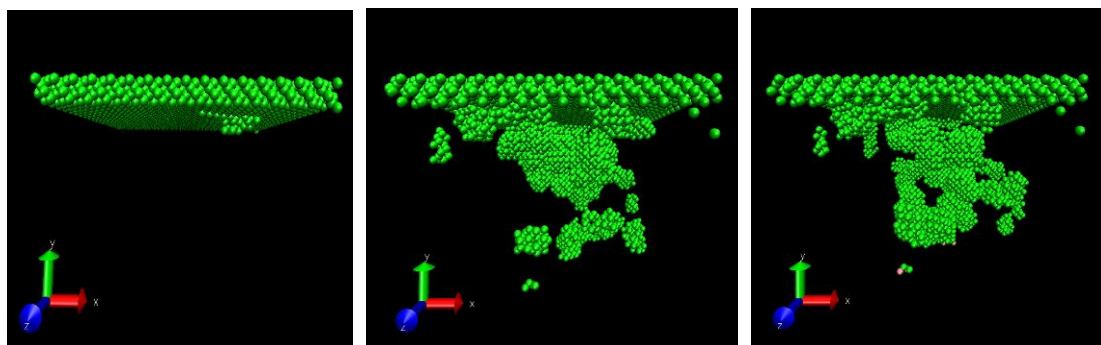
CNA 描述	FCC	BCC	HCP
1421	1	0	0.5
1422	0	0	0.5
1441	0	3/7	0
1661	0	4/7	0

表 3.1 CNA 描述表

硅为 Diamond 晶型,在文献中并没有 Diamond 的 CNA 表述。经过计算,得到其表述为 1001 和 2101,第一近邻没有共近邻而第二近邻只有一个共近邻。通过计算,对分子动力学程序进行了修改和添加,得到能够计算 Diamond 晶型的

CNA 算法。

对相同注入能量下，不同注入剂量情况进行了模拟，并去除了晶型没有改变的部分，留下粒子注入后非晶化区域，如图 3.9 所示。对于最表层原子，由于晶格不完整，CNA 算法无法区分晶格结构是否收到破坏，均表示为非晶。硅基体内部的团簇结构为粒子注入在硅基体内穿透过程中引起材料非晶化形成的轨迹。从结果可以看出，随着注入剂量的增大，非晶程度也随之增大。同时，非晶化深度也逐步加深。这是由于非晶化晶体结构更易于粒子的穿透，使非晶化向深度方向延伸。



a) 1×10^{14} ion/cm² b) 1×10^{15} ion/cm² c) 1×10^{16} ion/cm²

图 3.9 注入后晶格变化 CNA 描述

由于模拟采用穿透能量作为条件，对不同能量下的注入情况未进行分子动力学模拟。采用蒙特卡洛方法对不同能量导致的微米量级的注入深度变化进行了模拟，采用 SRIM 软件，如图 3.10 所示。SRIM 应用级联碰撞理论建立模型，把靶材看作无定形结构，靶原子的位置随机决定。在模拟过程中 SRIM 跟踪每个入射离子和反冲原子的运动，直至它们的动能低于一定的值或超出了靶的体积范围。在处理离子和靶原子的碰撞时进行了两体碰撞近似，运用了量子力学的处理方法，同时用了统计的方法来处理离子在与靶原子发生两次碰撞之间所迁移的距离，即让离子在两次碰撞之间进行随机的跳跃，跳跃的距离由离子在靶材中运动的平均自由程来决定。离子与原子之间的相互作用势能采用了屏蔽的库仑相互作用势能（如 ZBL 作用势）。其损伤结果与分子动力学有所不同。SRIM 显示注入损伤主要在粒子失去能量的停留层，剂量与注入深度无关；而分子动力学显示注入损伤在注入深度方向逐渐减小，剂量增大能提高注入深度。经过比较，认为分子动力学结果更为可信。SRIM 可作为注入深度实际试验的参考。

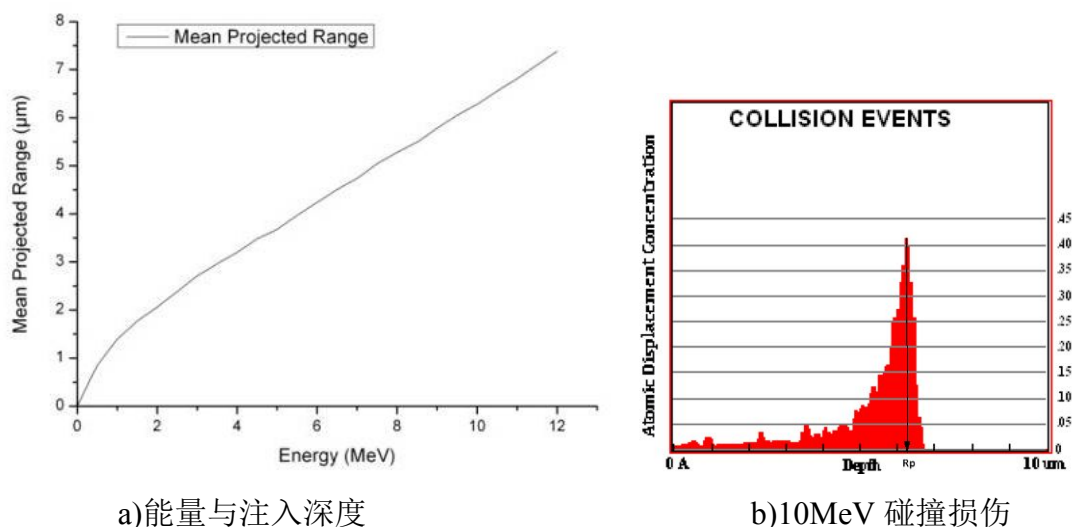


图 3.10 离子注入蒙特卡洛模拟

结构变化程度分析

离子注入损伤是利用粒子在基体中的级联碰撞，导致基体粒子的位移，形成点缺陷、位错等碰撞损伤。由于模拟模拟尺度小致几个纳米，并不足以形成位错环，而基体的共近邻分析只能从定性角度反映非晶化的程度，如需进一步分析材料的损伤情况，则需要对基体粒子受到碰撞造成的位移情况进行分析。

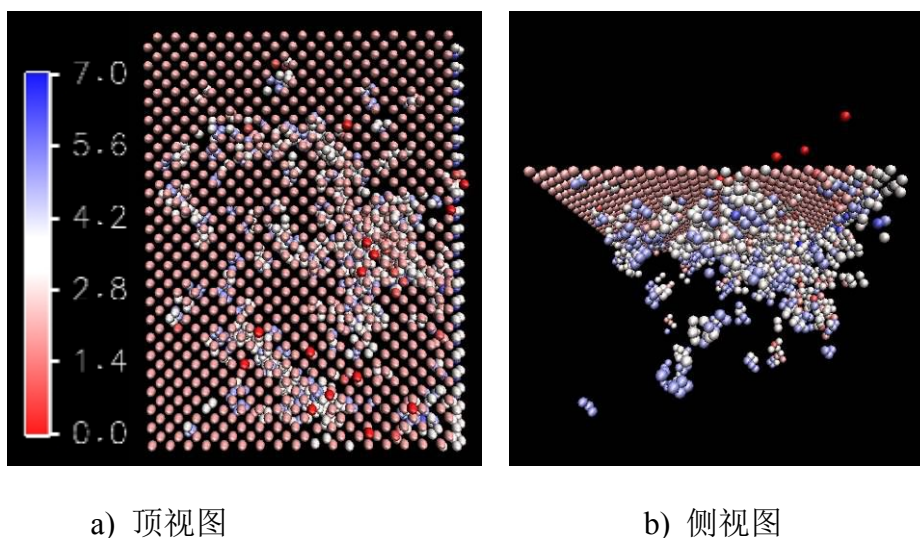
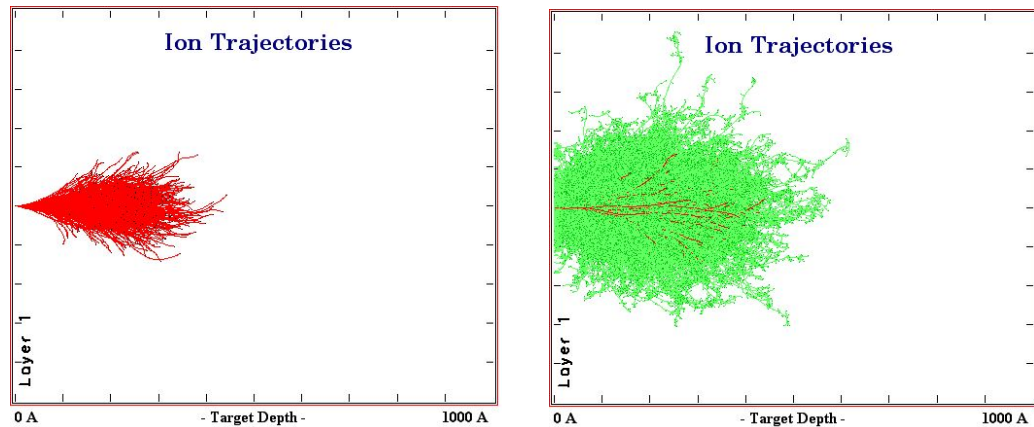


图 3.11 注入后碰撞位移

图 3.11 为以注入剂量 1×10^{16} ion/cm² 的碰撞位移情况。图 2.14 (a)为顶视图，可以看出碰撞位移的分布情况。红色粒子为碰撞造成的溅射粒子，其位移值不可测，其位置大致为粒子注入位置，存在位移的粒子分布于注入位置周围。图 2.14 (b)中为测试图，离注入轨迹最近的为白色粒子，即位移值小于 4，而位移量大于 4 的粒子分布于白色粒子周围（蓝色）。完整的金刚石立方的单晶硅粒子间距

输出值为 4。这说明，离子注入造成的损伤，注入粒子直接撞击造成损伤使晶体结构受到挤压，而基体粒子的级联碰撞产生的损伤使晶体结构产生拉伸效果。同时，图中还显示级联碰撞造成的损伤为主要损伤，这与蒙特卡洛模拟比较，结论类似。图 3.12 为使用 SRIM 对离子注入过程的碰撞轨迹和级联碰撞进行模拟得到的结果。



a) 粒子溅射轨迹

b) 级联碰撞损伤

图 3.12 SRIM 模拟的碰撞及级联碰撞损伤情况

3.1.3 离子注入表面改性的实验测试研究

在经过离子注入的理论分析后，利用获得的理论经验指导离子注入实验和后续的分析测试。

3.1.4.1 离子注入实验

使用范德华高能粒子加速器对单晶硅(110)表面进行真空下表面离子注入改性，并在注入时采用 7 度斜角以降低注入沟道效应。利用分子动力学模拟和蒙特卡洛模拟的结果选择最适参数，对模拟优选出的对剂量和粒子分别进行测试，选出硬度值最小，即改性效果最优的剂量。

表 3.2 不同剂量测试结果

剂量	Mean Hardness of 3um	Mean Modulus of 3um
$1 \times 10^{14} \text{ ions cm}^{-2}$	0.137GPa	0.929GPa
$5 \times 10^{13} \text{ ions cm}^{-2}$	0.340GPa	2.442GPa
$1 \times 10^{13} \text{ ions cm}^{-2}$	0.162GPa	0.768GPa
$5 \times 10^{12} \text{ ions cm}^{-2}$	0.035GPa	0.210GPa

不同粒子下，同样选出改性效果最优的注入粒子种类：使用 F、Si、O、H 原子分别进行注入实验，发现 O 原子未有效果，H 原子带来较大表面灼伤、Si 原子在同等条件下注入效果差于 F 原子。根据以上分析，初步选定 F 原子，剂量 10^{12} ion/cm²。

3.1.4.2 电镜测试及 FIB 样品制备

注入后的样品（注入能量 10.0 MeV，剂量 1×10^{14} ions /cm²）进行透射电镜测试，分析注入引入的晶格结构变化。

样品制备采用聚焦离子束制备方式，使用 Nova 200 FIB-SEM 双束系统，采用内置 Kleindiek 旋转纳米臂。电子束在加工过程中实时观察，尽量减少加工过程损伤。电子束在加工过程中参数为加速电压 5kV，加速电流 98pA。整个加工过程中，加工离子束的加速电压为 30kV，离子电流强度在整个加工过程中从 0.5nA 到 10pA 变化。样品的制备采用‘H’型法，相较于传统制备方法更加灵活有效，并降低传统制备方法带入的损伤。注入表面被机械减薄到 10 μ m 厚度后粘在铜网上。铜网使用纳米镊子夹持在纳米旋转臂上，如图 3.13 所示。利用纳米旋转臂可持续以 10^{-7} rad 速度 360 度，可在聚焦离子束加工腔中调整样品 使垂直于离子束方向。

在进行离子束减薄之前，在减薄位置进行 Pt 沉积保护处理，减少试样加工过程中离子束对表面的损伤。减薄过程中，首先在需测试位置两侧加工深槽，留下 100nm 厚试样，为后续使用 JEOL 2010 透射电镜测试做准备，如图 3.14 所示。

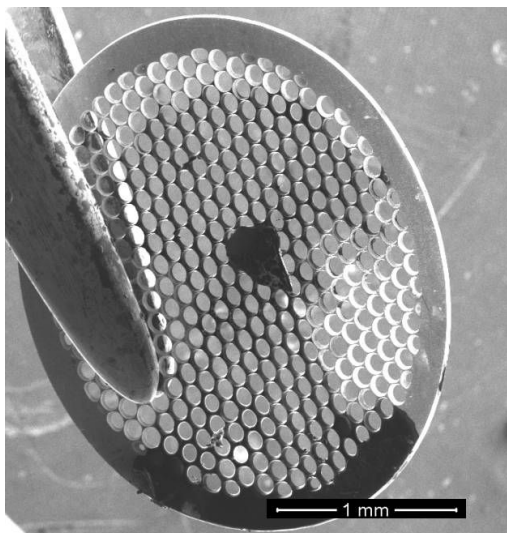


图 3.13 纳米镊子夹持铜网

图 3.15(a)所示的为所制备样品在扫描电镜（SEM）下情况，可以看出离子注入后亚表面结构变化，离子注入形成离子注入改性层、离子停留层，改性层厚度 4 μ m 左右。说明在注入过程，高能注入 F 离子进入硅表面，轰击基底材料，

产生塑性和弹性碰撞，产生结构变化（空位，间隙，弗兰克对，甚至非晶化）。图 3.18(b)所示为制备的离子注入改性层样品透射电镜及相应的衍射结果，显示离子注入造成晶格结构变化的结果。从透射电镜照片可以看出，经过注入，材料晶格结构发生变化，由完整晶格转变为非晶化结构，无法看出有序晶格。而从衍射图样进一步证实了这一结果，完整晶格的斑点衍射图样减弱，同时产生光晕和非晶衍射斑点，显示结构非晶化。

进一步检测不同剂量下样品晶格结构变化情况，如图 3.16 所示，注入剂量分别为 1×10^{13} 、 5×10^{13} 、 1×10^{14} ion/cm²。采用同样的样品制备方式，从 TEM 结果可以发现，经过注入，在不同注入剂量下表现为不同的晶格结构。在低剂量下，能够发现局部非晶化现象，但仍能看出单晶硅的完整晶格结构。而随着剂量增大，非晶化程度逐渐增加，在 1×10^{14} ion/cm² 下，基本无法看出单晶硅晶格结构。

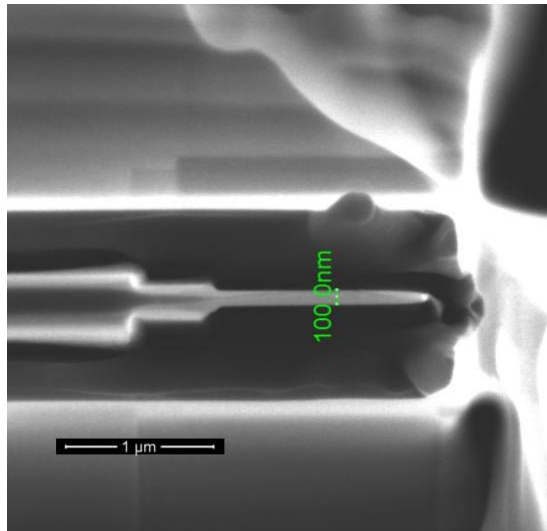


图 3.14 聚焦离子束加工样品至厚度 100nm

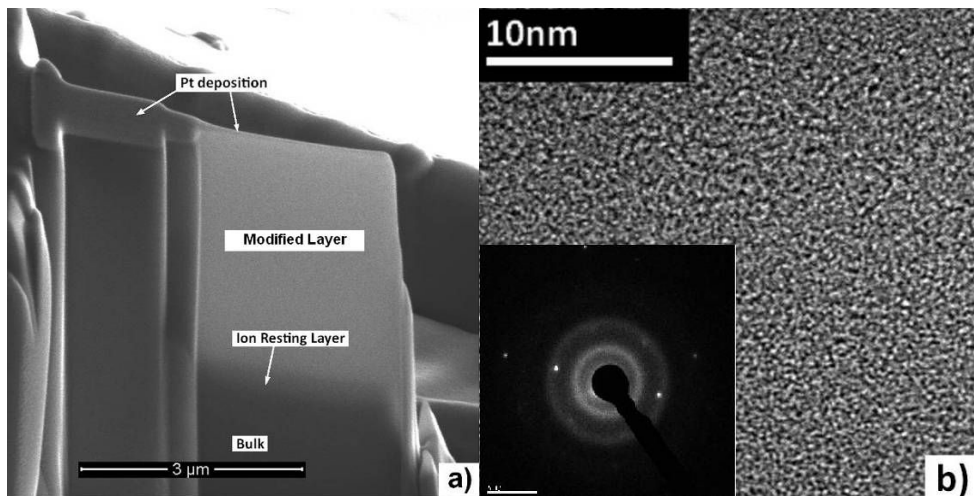


图 3.15 加工后样品测试结果 (a) 扫描电镜 (b) 透射电镜和衍射

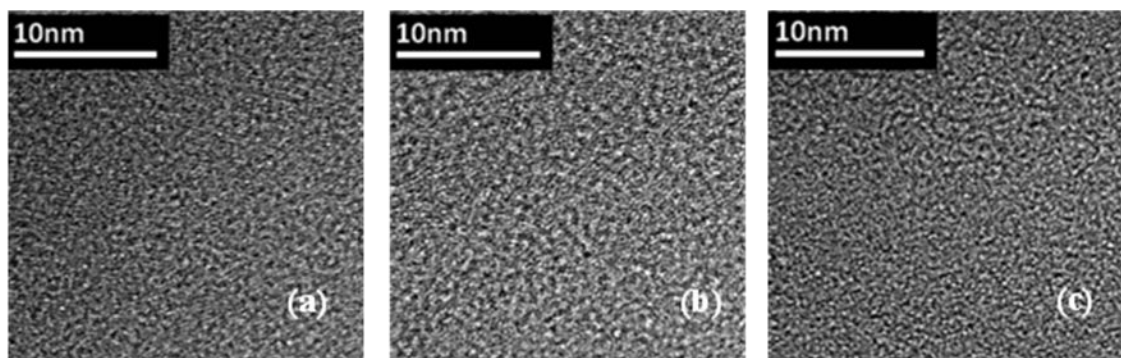
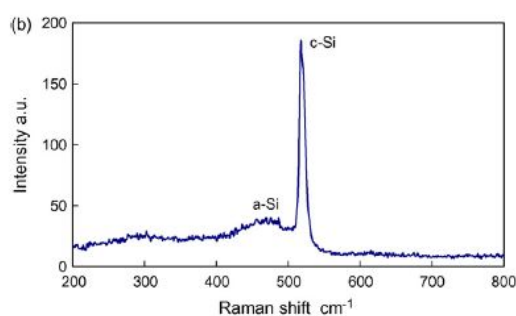
注入剂量 (a) 1×10^{13} (b) 5×10^{13} and (c) 1×10^{14} ion/cm²

图 3.16 不同剂量注入后 TEM 测试结果

3.1.4.3 拉曼测试

拉曼光谱 (Raman spectra), 是一种散射光谱。拉曼光谱分析法是基于印度科学家拉曼 (Raman) 所发现的拉曼散射效应, 对与入射光频率不同的散射光谱进行分析以得到分子振动、转动方面信息, 并应用于分子结构研究的一种分析方法。最常用的红外及拉曼光谱区域波长是 $2.5\sim 25\mu\text{m}$ 。

在单晶硅机械测试方面, 日本 Jiwang Yan 在论文中测出了非晶硅的相^[10], 如图 3.17 所示。单晶硅单晶峰在 521 cm^{-1} , 而非晶硅在 476 cm^{-1} 附近出现一宽的拉曼峰, 是非晶硅的特征峰, 而单晶峰展宽减弱。因此, 拉曼测试也是一种有效检测离子注入对单晶硅晶格结构影响的无损测试手段。

图 3.17 拉曼测试非晶硅结果^[10]

对离子注入表面进行拉曼测试的结果如图 3.18 所示。使用 Reinshaw inVia 拉曼光谱仪对材料表面结构进行测试, 测试用激光波长 514 nm 。如结果图所示, 单晶硅的 521 cm^{-1} 单晶峰经过离子注入后强度减半, 峰曲线多处与单晶峰不同, 表明单晶硅的晶格结构发生变化。对比之前的单晶硅形变的拉曼测试结果, 可见离子注入对基底材料的晶格结构未产生变化, 因此未出现明显非晶峰。但离子注

入对表面结构产生了影响。其对材料表面机械性能的影响，需要使用纳米压痕测试进行深入探索。

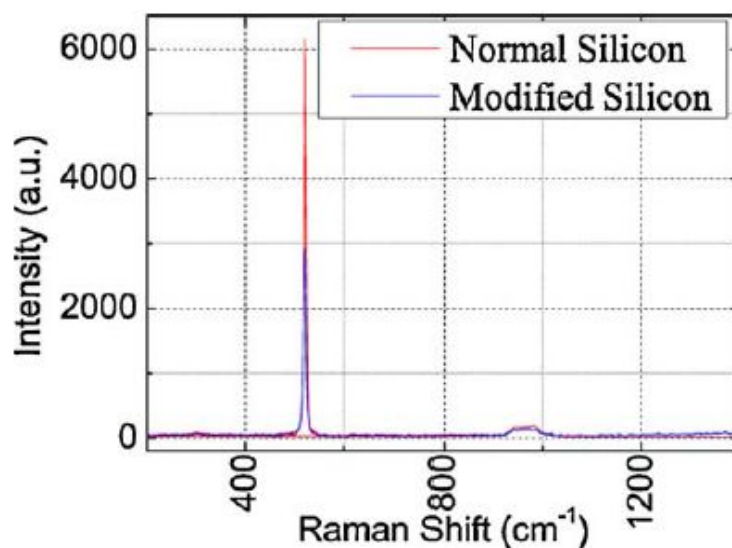


图 3.18 注入拉曼测试结果

3.1.4.4 纳米压痕测试

传统的压痕测量是通过卸载压痕的截面面积得到被测试件的硬度，这种方法仅能够得到材料的塑性性质，并且只能适用于较大尺寸的试件。纳米尺度下材料的力学性能与宏观条件下的力学性能具有很大的差异，随着微机械技术的尺寸小型化趋势的发展，传统的硬度测量方法已不能满足微纳米技术的要求，因此纳米压痕就应运而生了。不同于传统的压痕实验，纳米压痕问题是一种接触变形问题，克服了只能测量较大尺寸工件的缺陷，不仅能够测量材料的塑性性质，而且能够动态测量材料的弹性性能。

通过纳米原位压痕仪对于各种离子注入条件下的表面改性硅片进行纳米压痕实验，求得材料纳米力学性能的改变情况。

试验设备及样品制备

使用美国 MTS Nano-indenter XP，采用高精度 Berkovich 金刚石压头。位移分辨率 0.01nm，最大压痕深度小于 4 μ m。可进行连续动态载荷下纳米硬度、弹性模量、纳米划痕的测试。压痕实验在常温下进行。纳米原位压痕仪通过连续记录载荷和压入深度，从而得到材料的硬度和模量。载荷与深度的数据中包含丰富的力学响应信息，通过建立合理的力学模型，可测得多种材料的力学指标。

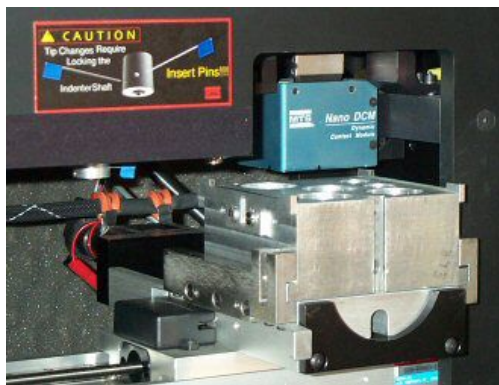


图 3.19 纳米压痕仪

为了得到非氧化纯净硅表面，需要依据以下步骤进行预处理：

(1) 硅基底去油

将硅片切成 1cm^2 片，用大量清水冲洗干净，以洗去表面浮尘；丙酮超声清洗两次，每次清洗 5 分钟；乙醇超声清洗两次，每次清洗 5 分钟；超纯水超声清洗两次，每次清洗 5 分钟，以除去表面的有机污染物。

(2) 除氧化层

把硅片放在质量分数为 5%HF 溶液中刻蚀 5 分钟，除掉表面的氧化层。

(3) 再次清洗

用大量的超纯水冲洗。这时的硅基底表面粗糙度较小，大概在 0.5nm 左右。样品放入无水乙醇中浸泡存放。

初步试验结果

对注入剂量 1×10^{14} 粒子/厘米²，注入能量 10MeV 的 F 离子注入硅片和普通硅片进行纳米压痕对比测试，验证离子注入表面改性的改善效果。每个样品进行压深 $1\mu\text{m}$ ， $2\mu\text{m}$ ， $3\mu\text{m}$ 的压痕测试。由于三种深度的测试结果相似，而后续的 SEM 分析中选用了结果明显的 $3\mu\text{m}$ 压痕，因此，此处选用了压深 $3\mu\text{m}$ 的测试结果进行分析，加载卸载曲线如图 3.20 所示。

可以看出，未进行离子注入的硅片在进行相同深度压痕测试时，需要更大的载荷，而在卸载后，弹性恢复相比也较小；而离子注入硅片在所需的载荷较小，卸载后弹性恢复也较大。同时，在普通硅片的压痕卸载曲线上，可以看到，有“Pop-out”即卸载不连续现象发生，这与高静压下晶形转变引起的密度变化有关。而离子注入硅片则表现出平滑曲线，证明在卸载过程中并没有晶形的变化发生。这是由于在离子注入过程中，离子溅射和级联碰撞已引入了晶形的变化。

经过离子注入后，硅片表面层材料的原子间结合力有较大降低，而塑性有了一定的提高。这是由于，离子注入改性后，硅片表面层材料有了较为明显的非晶化现象，其硅硅键被打断或键能减弱，造成抗力降低，加工所需载荷降低；单晶脆性也相应降低，塑性得到相应提高。同时，在材料的离子注入改性层的不同深度进行测试，其得到的结果非常类似，离子注入的改性在深度方向上在对载荷的抗力方面具有均一性。

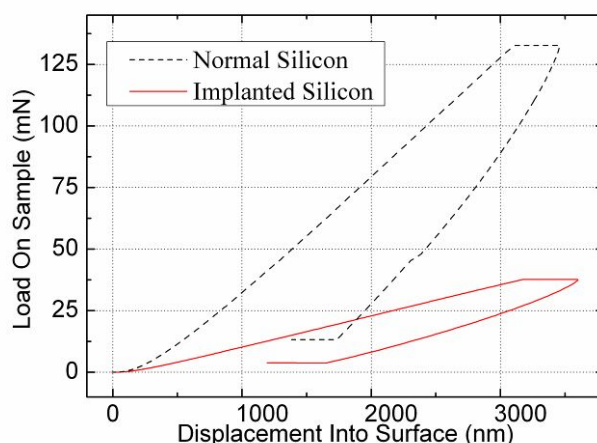


图 3.20 压深 $3\mu\text{m}$ 加载—卸载曲线

离子注入后，硅片的硬度和弹性模量有了显著降低，如图 3.21 和图 3.22 所示。离子注入改性后，硅片表面层材料有了较为明显的非晶化现象，其硅硅键被打断或键能减弱，造成抗力降低，硬度降低，材料的塑性得到了增强。弹性模量可视为衡量材料产生弹性变形难易程度的指标，其值越大，使材料发生一定弹性变形的应力也越大，即材料刚度越大，亦即在一定应力作用下，发生弹性变形越小。同时，在材料的离子注入改性层的不同深度进行测试，其得到的结果非常类似，离子注入的改性在深度方向上在硬度及弹性模量上具有均一性。

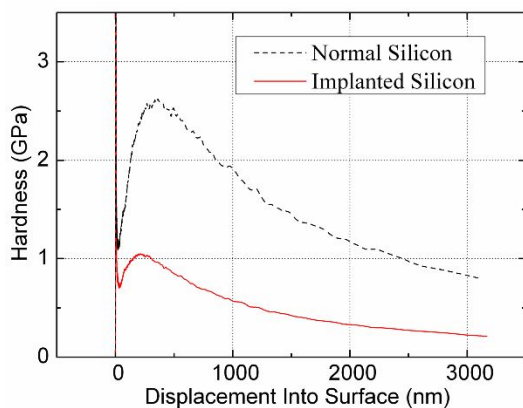


图 3.21 压深 $3\mu\text{m}$ 的硬度曲线

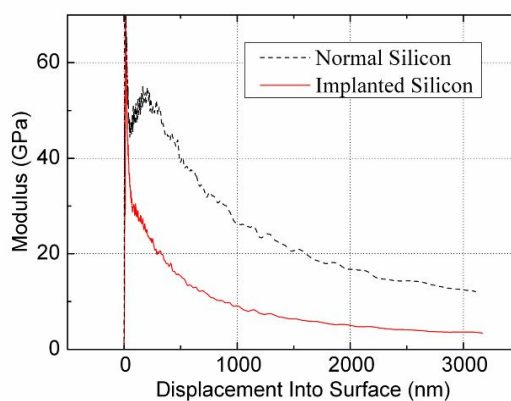
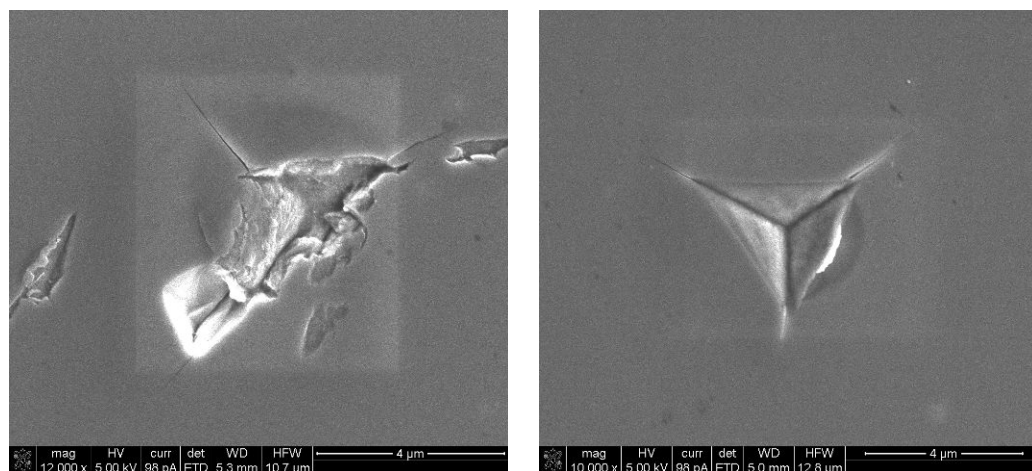


图 3.22 压深 $3\mu\text{m}$ 的弹性模量曲线

将纳米压痕后的结果进行扫描电镜(SEM)观察, 由于在 $1\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m}$ 处未注入硅片的脆性碎裂情况并不明显, 选择了 $3\mu\text{m}$ 压痕照片, 如图 3.23 所示:



(a)未注入硅片压痕

(b)离子注入硅片压痕

图 3.23 压深为 $3\mu\text{m}$ 压痕 SEM 对比图

可以看出, 两图的压痕大小基本相同, 但离子注入后, 硅片压痕后的裂纹明显缩短, 脆裂现象有了显著降低, 且脆裂断口平整, 深度方向的脆裂也较小。

纳米压痕测试的分子动力学分析

通过纳米压痕实验验证了离子注入对材料表面机械性能的改变, 现使用分子动力学对机理进行解释。图3.24为纳米压痕模型。纳米压头在模拟中被视为刚性体, 仿真条件在表3.3中。

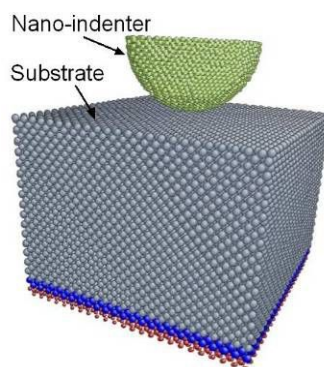


图 3.24 纳米压痕的分子动力学模型

使用分子动力学模拟方法分别在普通单晶硅和离子注入硅三维模型上进行纳米压痕测试模拟, 分析离子注入表面改性对材料机械性能的改变及其影响。考虑到模拟尺寸限制, 纳米压痕压深定为 0.6nm 。压头被设置为刚体, 在与测试工件接触时更接近实际情况。加载力使用 Morse 势描述, 用工件原子受力总和进行

计算。

表 3.3 纳米压痕模拟条件

模拟条件	参数
工件材料	单晶硅
材料晶格结构	金刚石立方
工件尺寸	$20a \times 15a \times 24a$, $a=5.431 \text{ \AA}$
势函数	Morse和Tersoff
压头尺寸	直径 $15a$
加载速度	4 m/s

在纳米压痕过程中，金刚石压头对工件材料施加静水压。单晶硅的金刚石立方结构在静水压下产生晶格滑移和形变，结果如图 3.25(b)所示。图中单晶硅结构被最小化显示。单晶硅在压头作用下，结构一层一层发生晶格滑移，当滑移到晶格承受极限，压头附近硅原子发生非晶化，而整体工件的形变进入平衡状态。

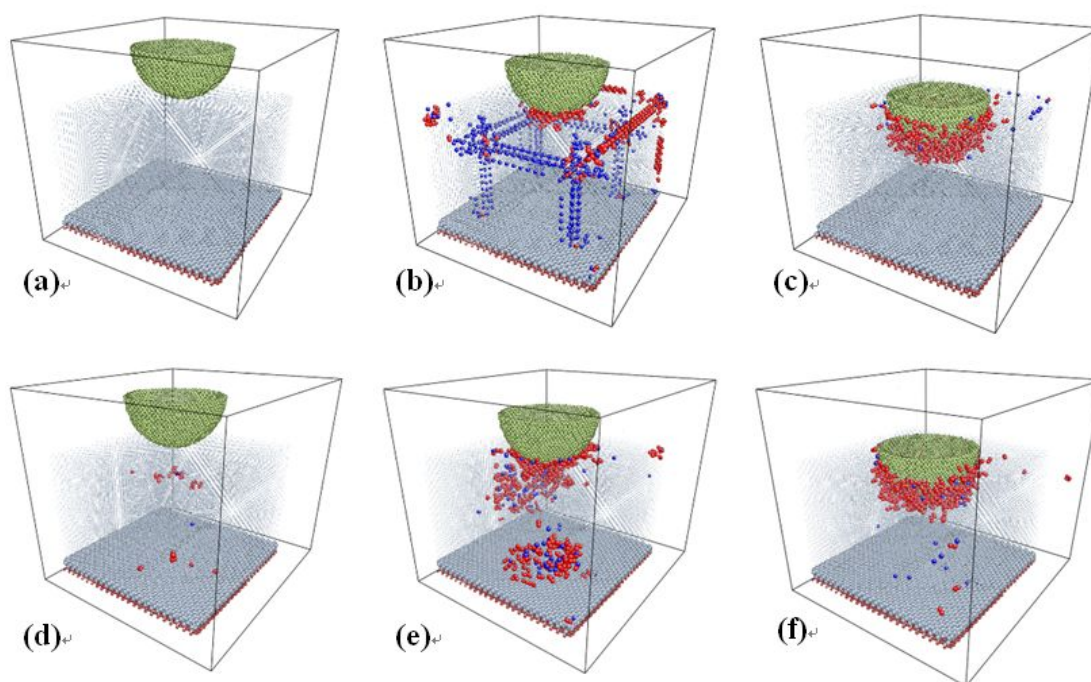


图 3.25 纳米压痕分子动力学模拟 (a)-(c) 单晶硅形变过程 (d)-(f) 离子注入硅形变过程

而对于离子注入后的硅材料，单晶硅的表面层晶格结构已通过离子注入产生形变，硅原子结构已不再完全有序。离子注入形成的内部损伤在纳米压痕的加载过程中吸收压头施加的能量扩展，从而起到了阻止加载过程中的晶格滑移和畸变

的的作用。随着压头深入材料，工件内部的损伤在整个过程中通过自退火作用消失。材料材料损伤集中于压头附近，表现为非晶化，如图 3.25(f)所示。

模拟的加载卸载曲线如图 3.26 所示。对比单晶硅材料，表面改性后的材料表面加载到目标加载深度时需要更小的加载力，从而证明注入改性硅的机械性能得到改善，硬度降低。随着注入束流的增加，所需加载力相应下降，表明更多的单晶非晶化，而材料的机械性能则相应明显提高。在单晶脆性材料的卸载中出现的‘Pop-in’即形变不连续现象，在离子注入硅中不再出现，表明材料的脆性下降而塑性提高。

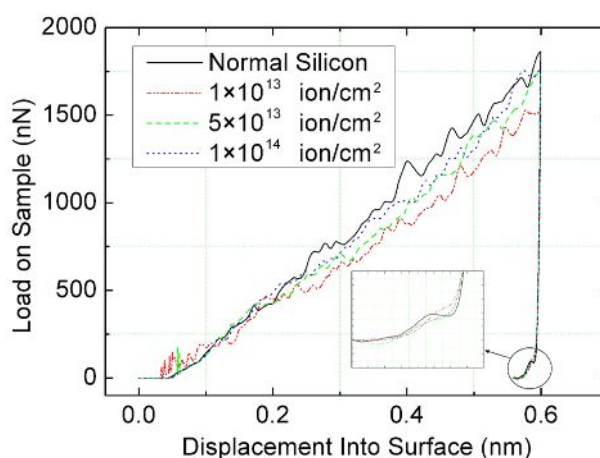


图 3.26 纳米压痕模拟加载卸载曲线

通过纳米压痕测试的实验与模拟，可以得到如下结论：

- (1) 硅片经过离子注入表面改性后，对外载荷的抗力降低、硬度降低、弹性模量减小、塑性得到提高，硅片的硬脆性能得到改善；
- (2) 从扫描电镜结果可以看出，离子注入表面改性后，其总体机械性能有了一定的提高，使降低加工表面粗糙度成为可能；
- (3) 硅片硬度的降低使降低刀具磨损成为可能。

3.2 离子注入表面改性超精密加工机理研究

通过对离子注入表面改性的实验和分子动力学模拟研究发现离子注入后的材料与单晶材料完全不同。离子注入后，在材料内部形成缺陷，导致在切削过程中呈现不同的机理，需要进行分析研究。本节从实验和模拟两个角度进行研究分析。

3.2.1 离子注入表面改性超精密加工机理的模拟研究

3.2.1.1 切削过程分析

单晶硅纳米切削时，由于刀具的刃口半径和切削深度相当，刀具可视为存在大的负前角，对单晶硅存在很大静压作用。单晶硅在压力作用下，首先发生晶格滑移，滑移层随刀具的逐步切入逐层深入。当晶格滑移到达与切深同尺度后，达到晶格滑移极限值，出现刃口半径下方为位错行为，即材料受到剪切作用内部产生损伤。当进入平稳切削后，单晶硅内部晶格变化消失，主要损伤集中在刀具与材料相接触的压力区，如图 3.27 所示。离子注入后的材料切削机理与切削单晶材料完全不同。离子注入后，在材料内部形成缺陷，在切削过程中，以这些缺陷为核心，吸收刀具引入的能量，并阻止刀具对材料产生的位错和滑移。当进入平稳切削过程后，内部缺陷在自身弛豫作用下实现恢复，切削过程与正常切削相同，如图 3.28 所示。

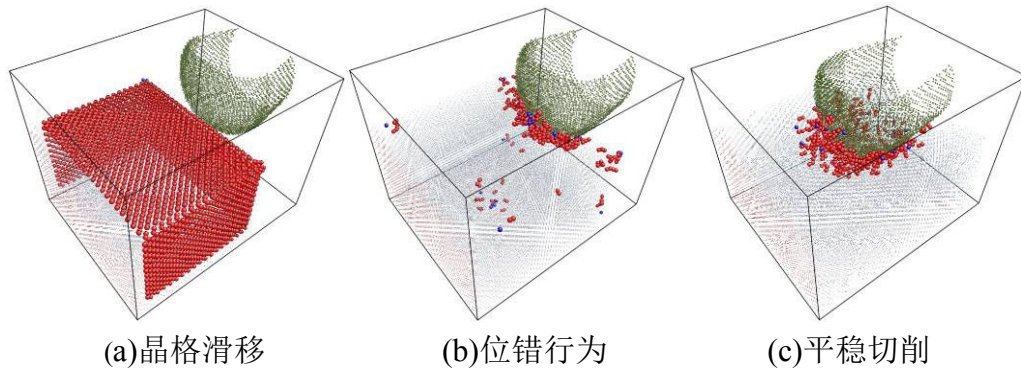


图 3.27 单晶硅切削过程分子动力学模拟

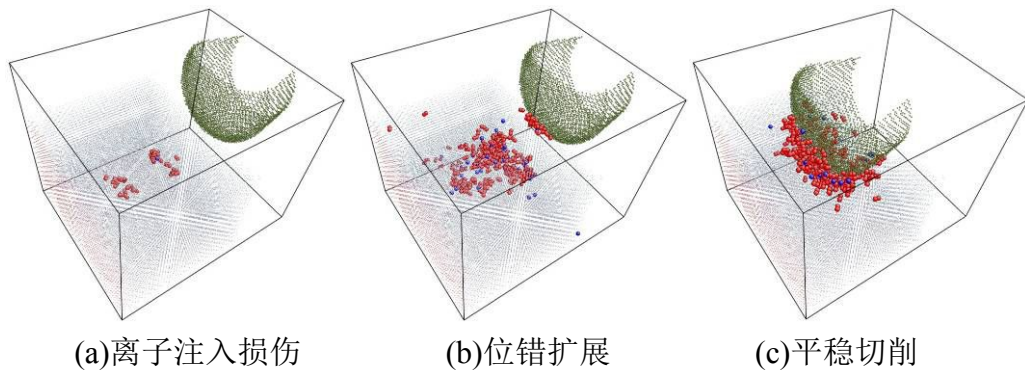
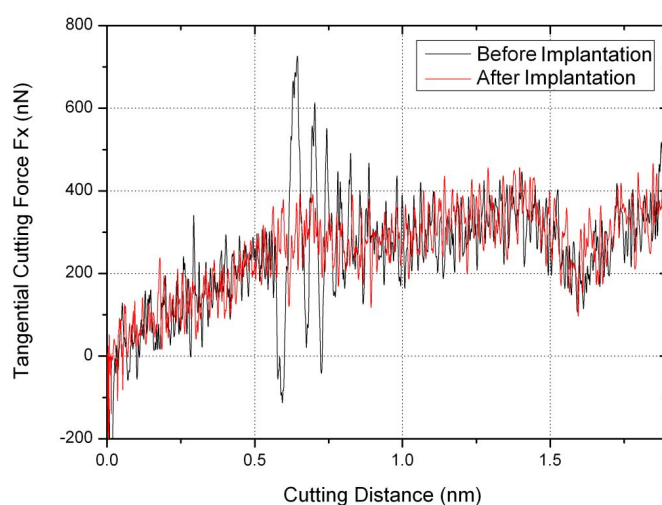


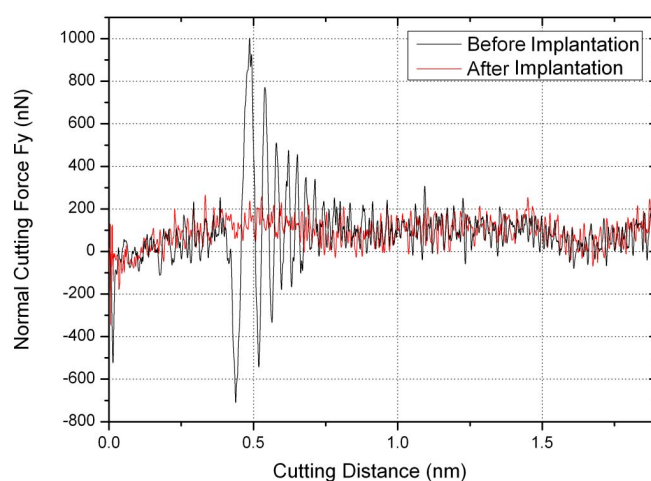
图 3.28 离子注入硅切削过程分子动力学模拟

3.2.1.2 切削机理分析

从切削过程中提取刀具在切削过程中所受切削力信息，如图 3.29 所示，从切削力角度对切削过程及刀具磨损进行研究。从切削力的对比结果发现，与切削机理相符，在单晶硅切削过程中，首先由于工件材料在切削初期在前刀面的堆积，切削力增加。而由于晶格滑移，在进一步切削时造成较大切削力的正弦型波动。之后，进入平稳切削时，切削力趋向平稳。而切向力只存在晶格滑移的波动，没有材料堆积现象。



(a) 切向力



(b) 法向力

图 3.29 切削过程切削力对比

对于改性后材料，由于晶格滑移现象受到抑制，晶格滑移造成的较大正弦型波动在注入后就相应被抑制了。这种较大的波动初步分析，与刀具磨损和材料表

面脆裂有很大关系。从切削力的输出可以初步断定，离子注入表面改性能够提高切削表面质量和降低刀具磨损。

得到离子注入后切削力变化曲线后进行频谱分析，如图 3.30 和图 3.31 所示，可以看出切削力存在 2 种主要的变化频率。通过对切削机理的分析，可以看出，切削力的变化与切削过程对应，由于晶格滑移极限到达位错阶段的结构变化，产生较大的切削力波动，初步认为这种波动是材料脆裂及刀具磨损的主要原因。而对比离子注入硅的切削力频谱分析，经过改性，只存在低频部分的多个峰值，没有较为明显的特征峰。而这些小的振动，考虑应为切削过程中材料与刀具表面接触部分产生的晶格破坏和原子流动形成的。同时，晶格滑移峰消失，进一步说明离子注入表面改性对材料脆裂特性的抑制作用。

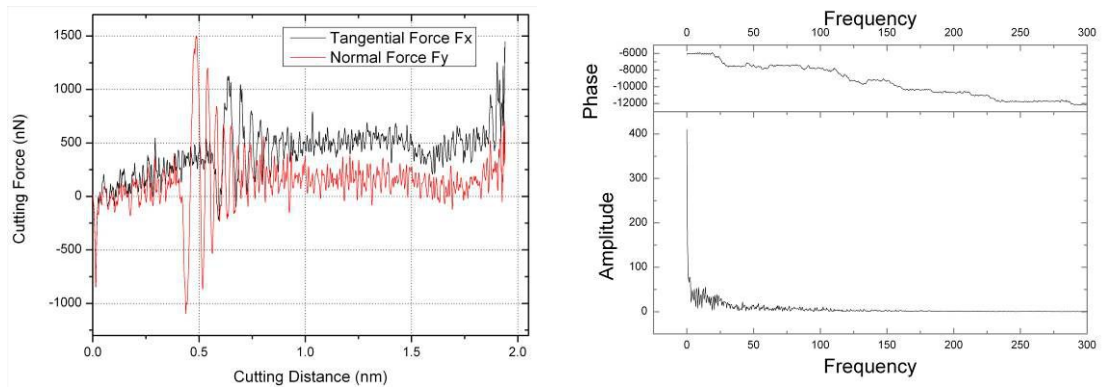


图 3.30 单晶硅切削过程 (a)切削力(b)切削力频谱分析

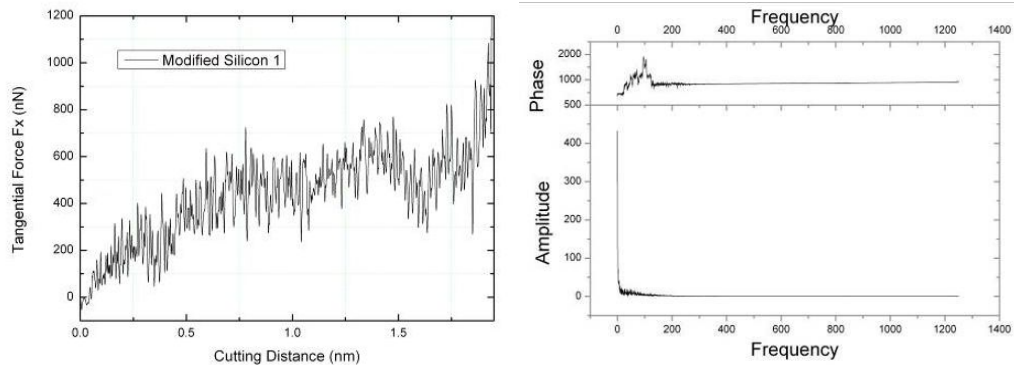


图 3.31 离子注入硅切削过程 (a)切削力(b)切削力频谱分析

3.2.2 离子注入表面改性超精密加工机理的实验研究

3.2.2.1 纳米划痕分析

划痕测试是测试材料力学性能的一种常用方法。它是在小曲率硬质划针上施加一定的法向力，并使探针沿着样品表面刻划，通过样品表面的划痕来评价其硬

度。与传统测试方法相比，纳米划痕测试提供了更为简单、通用和快捷的方法来研究材料的力学性能，并且还具有样品材料选择面广、测试设备便利和测试过程中更换样品容易等优点。

纳米压痕过程为纯挤压变形过程，与纳米切削过程有一定的差距，但可通过压头直接提取力的信息深入进行离子注入表面机械性能改变的实验机理研究。在纳米压痕结论基础上，进行了纳米划痕斜坡加载方式的测试，力图更加接近实际纳米切削过程，得到更有力的解释。

离子注入硅片采用 F 离子，剂量 1×10^{14} ion/cm²，能量 6MeV。纳米划痕采用圆锥金刚石压头，角度 60 度，曲率半径 1 μ m。划入方式设定为由浅入深，分别设定最大载荷 1000, 3000 μ N，采用匀速加载方式。加载时间 30s。划痕长度 10 μ m。在划痕结束后，保载 3s 后垂直退出划头。

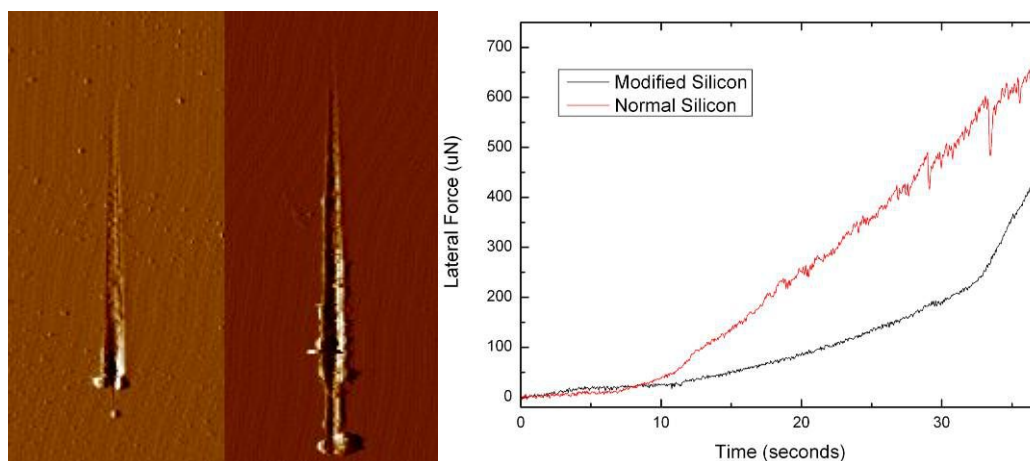


图 3.32 纳米划痕斜坡加载方式对比结果(a)划痕表面(b)划痕力

从划痕的原位扫描图可以看出，在同样划痕条件下，左边离子注入硅片呈现平滑表面，只存在推挤及耕犁变形，而右边普通硅片已发生脆塑转变，并在划痕后期出现脆裂。

从划痕过程的受力图可以得到更直观的结果。普通硅片在划痕过程中经历平滑的塑性区，和波动能够的脆性区，而脆裂产生的波动也是逐渐增大。离子注入硅片不仅使切削力下降，同时，过程波动平滑。这不仅证明了离子注入有利于切削的结果，同时，从侧面证明了对切削硅的假设—硅脆裂产生的波动是刀具磨损的主要原因。

为进一步验证在分子动力学实验中的结果，继续进行了 1000 μ N 的纳米划痕实验，此时，划痕最深处为十几纳米，基本接近分子动力学的仿真尺度，其结果

如图 3.33 所示。划痕后的结果与 $3000 \mu\text{N}$ 的相吻合，此处不再重复解释。但是，要注意的是时间 0-10s 区间的过程，此时的划痕深度为几个纳米，是验证分子动力学模拟结论的重要区间。将结果放大，如图 3.34 所示。

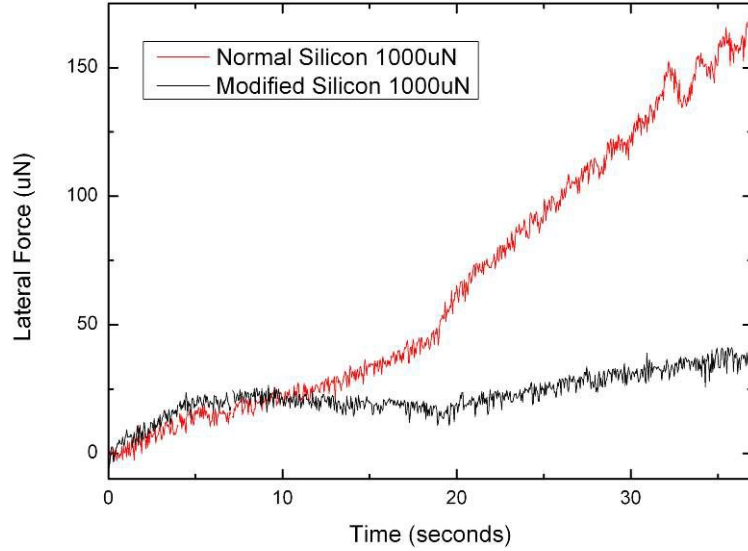


图 3.33 $1000 \mu\text{N}$ 的纳米划痕实验

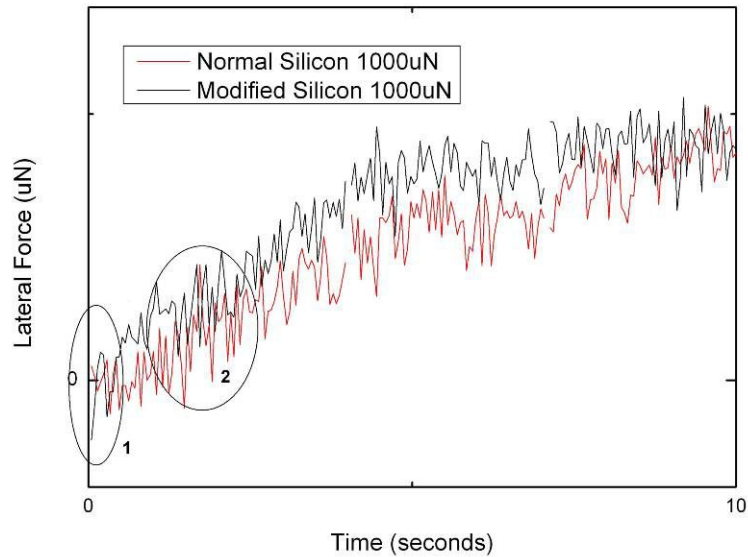


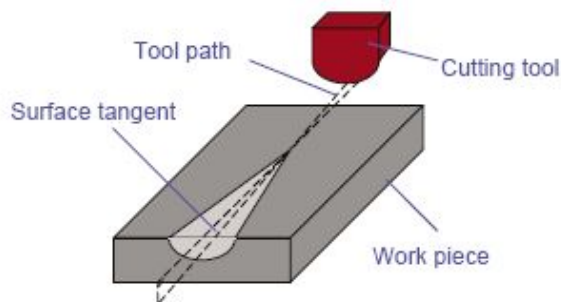
图 3.34 $1000 \mu\text{N}$ 的纳米划痕实验放大图

在图 3.34 中，对区间 1 和 2 进行了标示。区间 1 存在力从负到正的过程，与分子动力学相吻合；区间 2 存在力的波动收到抑制，而后续力的大小及趋势相似的结论，这也是与分子动力学想吻合的。因此，纳米划痕结果验证了分子动力学过程，并证明了对离子注入表面改性超精密加工机理解释的正确性。

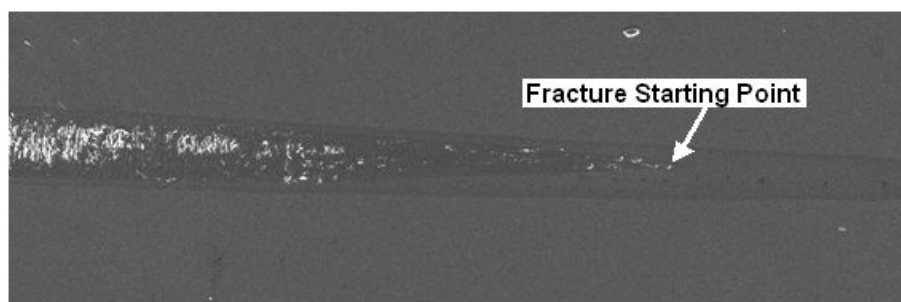
3.2.2.2 斜切(Taper-cutting)测试分析

斜切测试(Taper cutting)是超精密加工中常用的材料测试方法，通过严格控制

切削角度，实现由浅入深进行纳米级切削，观察斜切刀痕，得到脆塑转变深度，从而指导脆性材料在实际加工中的参数，其原理图如图 3.35 所示。对于普通硅片，脆塑转变深度在 236nm^[67]。针对离子注入改性硅的测试，使用 Moore Nanotech 350UPL 5 轴超精密加工车床进行斜切测试，实验中使用单点金刚石刀具圆弧半径 1mm，前角 0°，后角 12°。



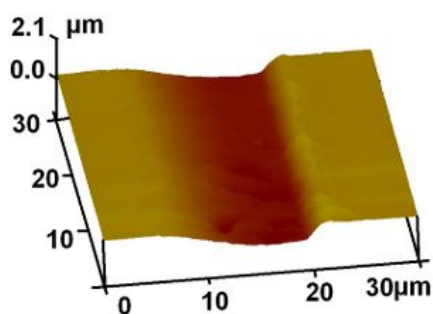
(a) 原理图



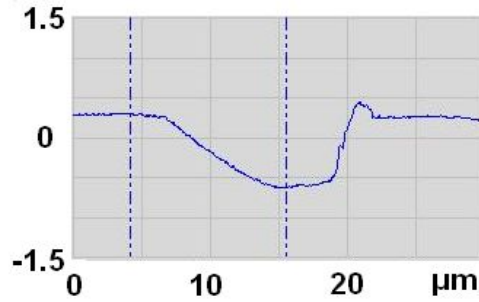
(b) 斜切结果示意图

图 3.35 超精密车床斜切测试原理图^[67]

斜切后得到脆塑转变刀痕，使用 AFM 对脆塑转变区域进行扫描，通过测量扫描情况，如图 3.36 所示，得到离子注入硅片的脆塑转变深度在 923 nm，远远大于普通硅片。证明经过离子注入后，硅片表面切削性能得到改善，塑性增强。这一实验结果为后续切削加工实验提供参数参考，在实际加工中，可以将单次切深定为 900 nm 以保证无脆裂的产生。而对单晶硅的加工，切深必须保证在 200 nm。因此有效提高了加工效率。



(a) 脆塑转变位置的 AFM 扫描图



(b) 脆塑转变位置 AFM 的横截面图

图 3.36 离子注入硅斜切测试结果 (AFM)

3.2.2.3 切削实验分析

经过一系列的实验测试及验证,证明了离子注入表面改性方法的有效性。使用超精密加工车床,对离子注入硅片进行平面切削实验,实验示意图如图 3.37 所示。工件被夹持在超精密主轴上,使用单点金刚石刀具进行平面切削。

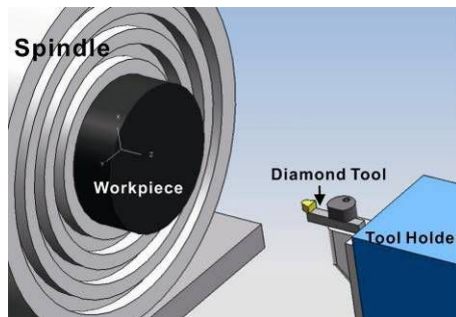


图 3.37 超精密车床加工示意图

经过实验切削,获得镜面加工结果,结果如图 3.38 所示。可以看出,经过切削,材料表面未发生脆裂。对切削的表面进行 SEM 和 AFM 测试,如图 3.39 所示,从测试结果看,刀痕清晰,没有崩碎发生,表明为完全塑性切削。而从 AFM 的测量结果看,切削表面的表面粗糙度小于 1 nm。利用平面切削经验,进行离子注入硅的自由曲面切削,选取双正弦自由曲面作为加工对象,得到图 3.40 结果,可以看出,加工表面呈现镜面,没有脆裂发生。

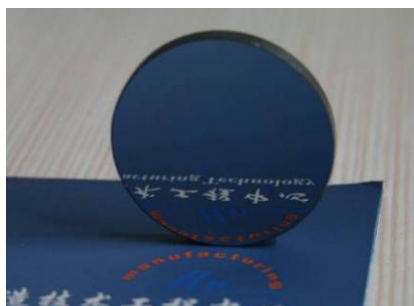


图 3.38 离子注入硅平面切削结果

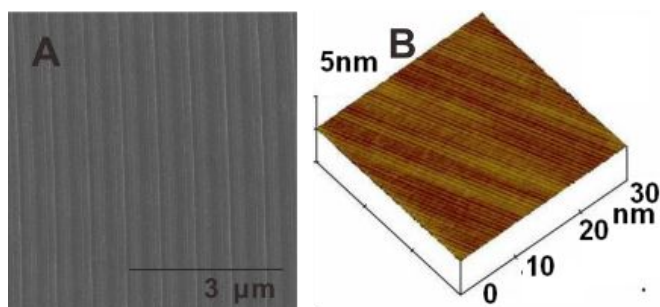


图 3.39 离子注入硅平面切削 AFM 结果

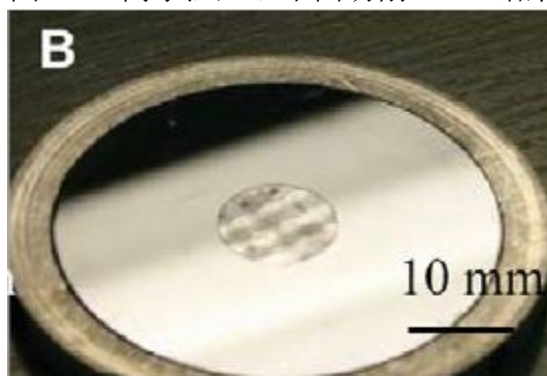


图 3.40 离子注入硅双正弦自由曲面

3.2.2.4 刀具磨损分析

刀具磨损是切削脆性材料的一个严重问题，为验证离子注入表面改性方法对抑制刀具磨损的有效性，将平面塑性切削离子注入硅 6.5km 后的刀具刃口进行扫描电镜测试观测，如图 3.41 所示。发现刀具磨损很小，并呈现平滑磨损，没有出现切削普通硅片时的崩刃或严重磨损现象。图 3.42 为 Jiwang Yan^[68]在相同切削条件下进行单晶硅单点金刚石超精密切削得到的刀具磨损情况，对比证明切削离子注入硅的刀具磨损明显降低。

为深入研究刀具磨损机理，尝试进行了刀具切削后刃口的拉曼测试。使用楔块，调整刀具位置，使刃口竖直朝上。使用 100x 物镜进行分析点定位，获得刃口显微图像，如图 3.52 所示。图中红色方框为测试点，尺寸为 1 μ m。

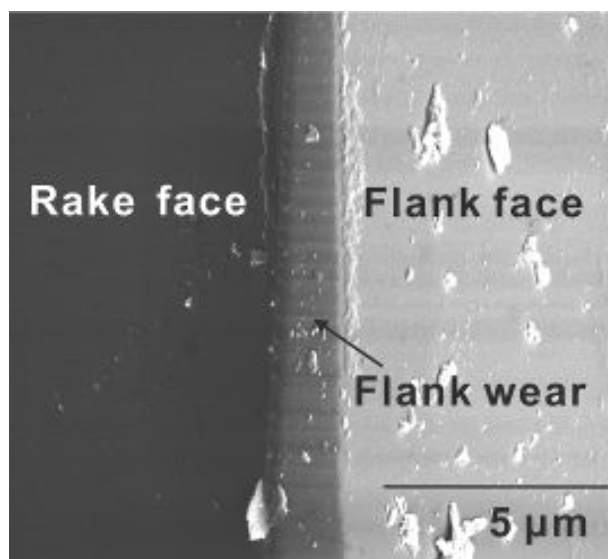


图 3.41 离子注入平面切削后的刀具磨损情况

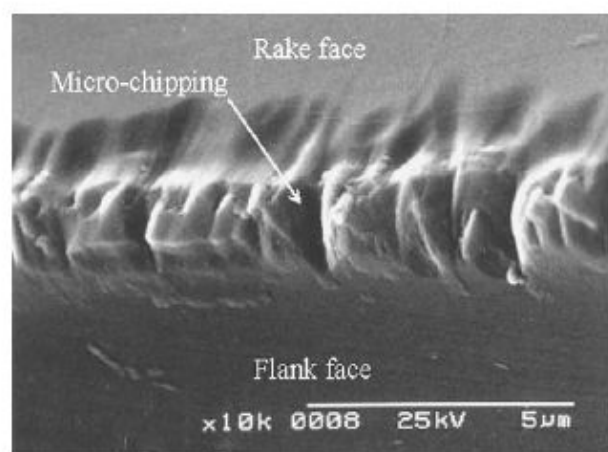


图 3.42 金刚石切削刃经过脆性切削 7.62km^[68]

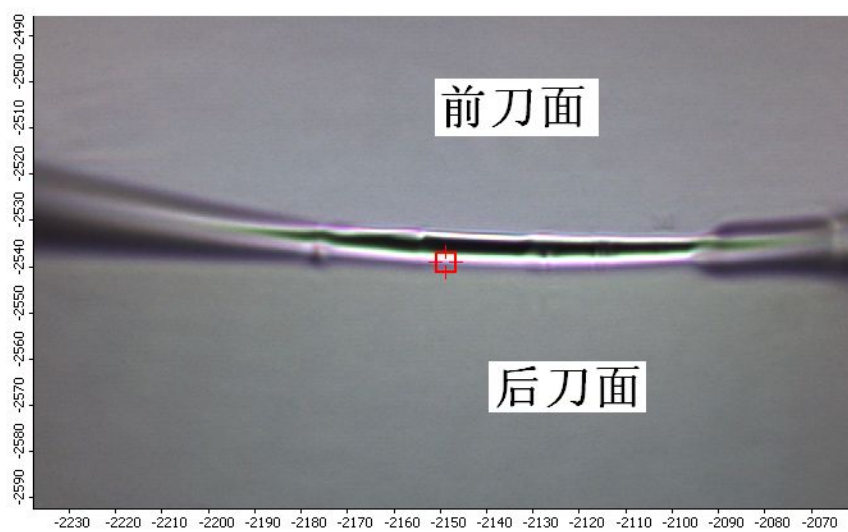


图 3.42 拉曼测试刃口定位

测试结果如图 3.53 所示，在 1330cm^{-1} 附近出现单晶金刚石峰，石墨峰

(1580cm^{-1}) 未出现, 而碳的各峰均在 $1300\text{-}2000$ 之间。但是在 1200cm^{-1} 附近出现未知物质峰, 几次测量均出现强弱不等的峰值, 考虑可能为切削留下的切屑造成, 但一般切屑应已严重非晶化, 无法得到尖锐峰值, 因此无法确定其确切意义。后续需要进一步的分析测试及分子动力学模拟研究得到结论。

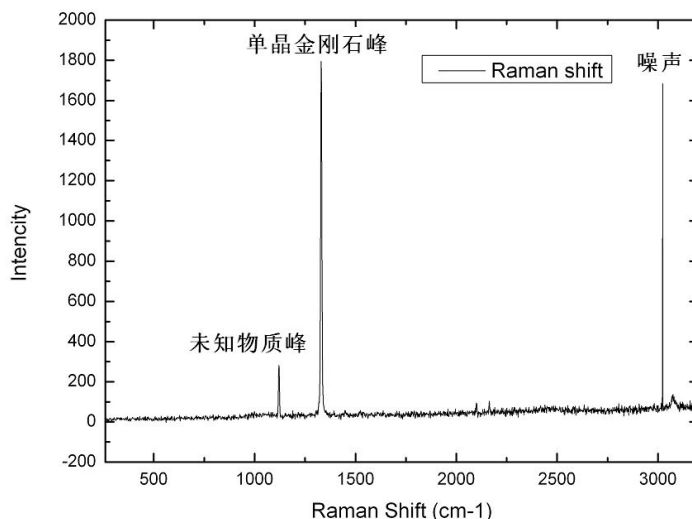
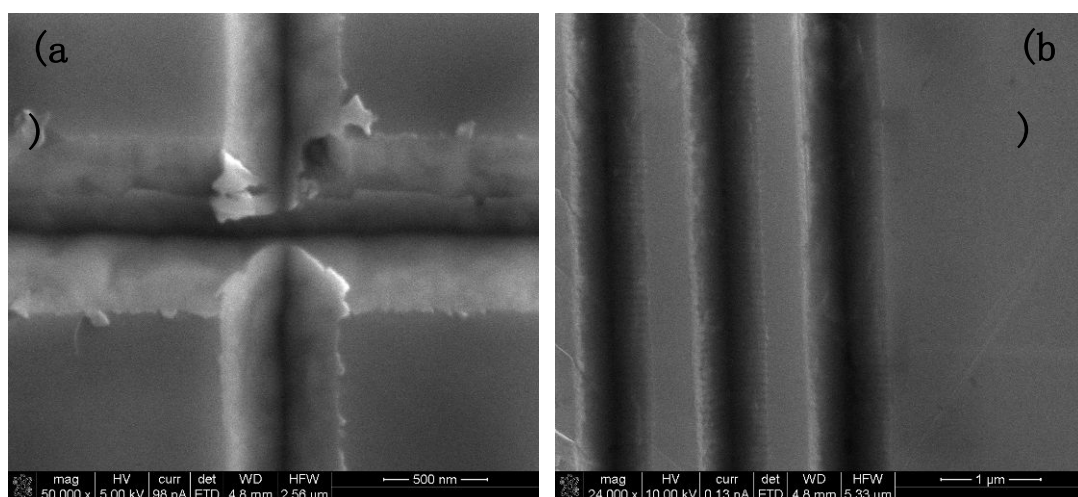


图 3.43 拉曼测试结果

3.2.2.5 实际加工验证

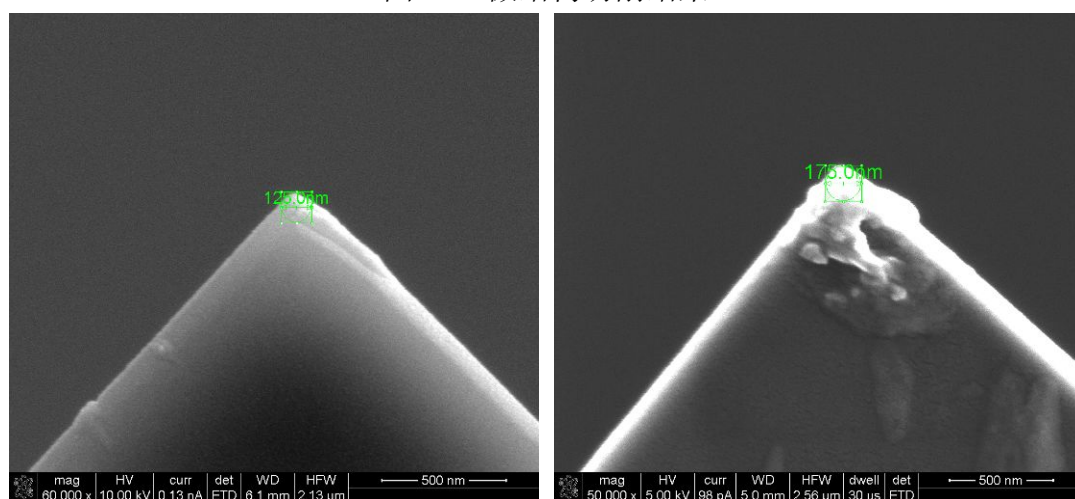
在验证了离子注入表面对镜面加工的有效改善后, 使用离子注入材料尝试微结构加工。由于硬脆特性, 单晶硅在传统意义上是无法进行微结构的机械加工。而使用离子注入改性后, 可以实现硅微结构的直接机械加工, 加工结果如图3.44所示。使用 90° 尖刀进行加工, 切削深度约 400 nm , 远超过普通硅片的脆塑转变深度, 但保持在离子注入后的新脆塑转变深度范围内。从加工结果可以看出, 切痕没有裂纹和脆裂, 切削完全在塑性域, 切口残留塑性切屑。而从切削前后尖刀的对比扫描电镜照片(图3.45)可以看出, 刀口没有崩裂, 也没有明显刀具磨损, 前刀面有大量塑性切屑残留。从而验证了离子注入改性在单晶硅微结构直接机械加工上的有效性。



(a) 十字沟槽

(b) 微沟槽

图3.44 微结构切削结果



(a) 切削前

(b) 切削后

图3.45 微结构切削刀具前后对比

3.3 离子注入表面改性退火机理研究

离子注入形成的损伤影响材料的诸多性能,通过注入参数设计尽量减小注入残留量,并通过一定的后期处理恢复材料原有晶体结构具有重要意义,而退火处理是注入后残余离子注入层晶格恢复的重要手段。

3.3.1 离子注入表面改性超精密加工退火机理简介

退火之所以能够修复损伤是因为离子注入形成的稳定缺陷簇由于退火分解,释放出点缺陷和结构简单的缺陷。影响退火结果的因素有很多,例如保温温度、

时间、加热速率、退火方式甚至环境气压^[49]等。温度是退火时最为直观也相当重要的参数，温度升高能够提供更多的能量，使复杂、稳定的缺陷分解。前期注入形成的损伤越严重、损伤范围越大，重结晶需要的激活能也就越高，所以只有在一定温度下才能启动退火过程。若损伤情况相同，则由于高温下杂质离子和缺陷的扩散速率增加，因此结构恢复速度提高。

注入损伤可以通过材料导电性能的变化体现出来，因此电阻率可以作为退火结果的评定指标。随着注入参数的不同，注入后电阻率并不存在一样的变化趋势，如图 3.57 所示。但经过退火，电阻率若回到未注入样品水平，则可以侧面说明退火效果。作为初步测试，电阻率能够快速、经济地体现出材料恢复的大致情况。

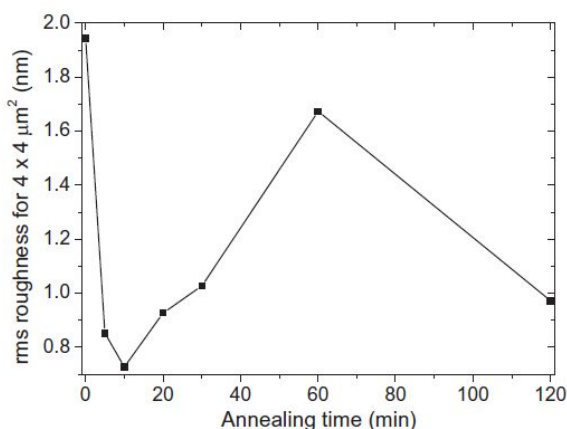


图 3.57 退火过程电阻率变化

3.3.2 离子注入表面改性超精密加工退火研究

退火是多因素作用下的热处理过程，正交试验法是研究多因素问题的经典方法，本次退火方案即基于该原理制定而成，考察退火温度和保温时间 2 个因素，每个因素选取 4 个水平，并将材料电阻率作为评定指标，如表 3.4。

表 3.4 退火参数

影响因素	水平			
温度 (°C)	200	300	400	485
时间 (min)	30	60	90	120
指标	电阻率 (Ω · cm)			

第一步的选择如上表，其中水平的选取是参考文献报导的实验参数。该实验为 2 因素 4 水平 1 指标正交试验，正交表选择 L₁₆ (4⁵) 表，如图。该表是 5 因素 4 水平表，x1 作为温度列，x2 作为时间列，后三列即为空列。根据此表，将

其中 1、2、3、4 所对应的各因素水平值填写到相应位置处，便得到实验方案表（表 3.5），而后便可开始实验。实验采用管式退火炉，最高加热温度为 1200℃，温控精度 $\pm 1^\circ\text{C}$ ，但加热速率不稳定，最大为 6~8℃/min，整个退火过程中保持 N_2 流环境。

表 3.5 试验因素表

试验号	试验因素及水平				
	x1	x2	x3	x4	x5
1	1	1	1	1	1
2	1	2	2	2	2
3	1	3	3	3	3
4	1	4	4	4	4
5	2	1	2	3	4
6	2	2	1	4	3
7	2	3	4	1	2
8	2	4	3	2	1
9	3	1	3	4	2
10	3	2	4	3	1
11	3	3	1	2	4
12	3	4	2	1	3
13	4	1	4	2	3
14	4	2	3	1	4
15	4	3	2	4	1
16	4	4	1	3	2

表 3.6 正交试验方案表^[69]

实验序号	参数	
	温度 (°C)	时间 (min)
1	200	30
2	200	60
3	200	90
4	200	120
5	300	30
6	300	60
7	300	90
8	300	120
9	400	30
10	400	60
11	400	90
12	400	120
13	485	30
14	485	60

15	485	90
16	485	120

使用测得电阻率值来评定退火结果（表 3.7），此次注入后电阻率明显增加，并且随测量点选取不同呈现出严重的不均匀性。同时，可以看出随着温度和时间增加恢复效果逐渐变好的趋势。

表 3.7 电阻率测量结果

实验序号	参数		电阻率（ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）
	温度（ $^{\circ}\text{C}$ ）	时间（min）	
1	200	30	>10000
2	200	60	>10000
3	200	90	>10000
4	200	120	>10000
5	300	30	3000
6	300	60	3000
7	300	90	3400
8	300	120	3400~4000
9	400	30	550~740
10	400	60	470~510
11	400	90	400~430
12	400	120	280~300
13	485	30	148
14	485	60	74~77
15	485	90	58
16	485	120	48~50
原始 Si 电阻率：17.8 $\Omega \cdot \text{cm}$			
改性 Si 电阻率：>10000 $\Omega \cdot \text{cm}$			

采用极差分析法定性分析，通过评分将电阻率转化为其它指标，评分标准如表，最终结果如表 3.9。

表 3.8 评分标准表

电阻率（ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）	恢复效果	分数
17.8~99	较好	10

100~999	一般	7
1000~9999	不好	4
大于 10000	几乎不恢复	1

表 3.9 极差分析表

	温度	时间	3	4	5	恢复效果
1	1	1	1	1	1	1
2	1	2	2	2	2	1
3	1	3	3	3	3	1
4	1	4	4	4	4	1
5	2	1	2	3	4	4
6	2	2	1	4	3	4
7	2	3	4	1	2	4
8	2	4	3	2	1	4
9	3	1	3	4	2	7
10	3	2	4	3	1	7
11	3	3	1	2	4	7
12	3	4	2	1	3	7
13	4	1	4	2	3	7
14	4	2	3	1	4	10
15	4	3	2	4	1	10
16	4	4	1	3	2	10
极差	33	3	3	3	3	

由结果知，温度对退火的影响比时间更大。为了进一步了解时间的作用，将 300℃、400℃、485℃ 电阻率随时间的变化做图（图 3.58），其中各点数据采用的是相应电阻率的中间值。可以看出除 300℃ 之外，其余两组电阻率均随时间下降，另外，能够从图上直观看出温度变化对电阻率的影响远大于时间的影响，所以应首先考虑温度因素。可以预测，随着温度继续增加，电阻率会更接近原始值，但接近速度会越来越慢，而且高温会带来严重的热变形，所以退火方案的进一步优化应致力于调节时间或采用多步退火的方法。通过分析也可看出，空列均可作为误差处理，在温度与时间 2 因素之间不存在相互作用。

材料电阻率的不均匀性可能与三个方面有关，一是原始硅基底本身制造的不均匀性，二是离子注入的不均匀性，三是退火时温度变化所致。前两者很难

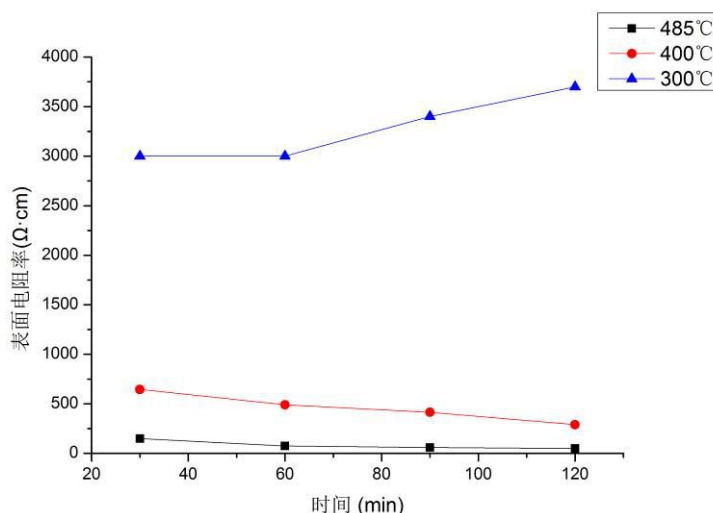


图 3.58 电阻率随时间变化

有效避免，而最后一方面有可能通过调整退火过程得到改善。具体地说，由于样品多，考虑到时间关系，此次实验中所有的加热过程均采用了设备最大值，并在冷却到一定温度后打开炉腔使加热管与空气接触（氮气流保持），增加了冷却速度。这些温度的快速变化有可能会导电阻率的不均匀性，所以后期实验也需要考察加热速率和冷却速率两个因素。

当目标加工精度很高时，退火时不能仅仅考虑恢复程度，还需要注意表面形貌是否会影响到加工的尺寸误差和形位误差，并且需要权衡温度因素。例如，虽然高温能够更彻底地恢复结构，但会存在严重的热变形，这样就可能需要通过调整时间或者退火方式来兼顾表面质量和损伤恢复，在后续的研究中将着重这一部分的分析。

3.4 本章小结

本章主要完成了以下的工作：

- (1) 对离子注入表面改性机理进行了深入研究，通过蒙特卡洛模拟、分子动力学模拟和实际实验测试分析验证了离子注入表面改性的有效性；
- (2) 通过对离子注入表面改性材料的超精密加工机理的模拟和实验分析，对离子注入表面改性超精密加工方法进行了验证和深入研究；
- (3) 提出退火方法对离子注入表面改性材料损伤的恢复，通过机理和实验研究，对退火机制和对材料的影响进行了深入分析。

通过上述的分析及实验验证，利用离子注入表面改性，可以实现硬脆材料单

点金刚石纳米级表面的超精密加工，并同时降低刀具磨损提高加工效率，解决了超精密加工难以实现高效加工硬脆材料的难题，并通过提出退火的方案，减少了加工及注入对材料表面的损伤，提高加工表面质量。

第四章 离子注入表面改性超精密加工技术及应用的研究

4.1 离子注入表面改性方法

4.1.1 注入离子种类的研究

离子注入一般可采用的方式包括：低能离子注入、高能离子注入、伽马射线辐照、电子辐照、中子辐照等。根据注入对材料晶格结构影响的程度，由高到低，可进行排列：高能离子注入、低能离子注入、中子辐照、电子辐照和伽马射线辐照。如图 4.1 所示，无论哪种注入，当对材料的影响达到一定程度，都会形成间隙空位对，并累积形成缺陷团聚，造成损伤。本章首先对多种离子注入方式对材料表面的改性效果进行研究。

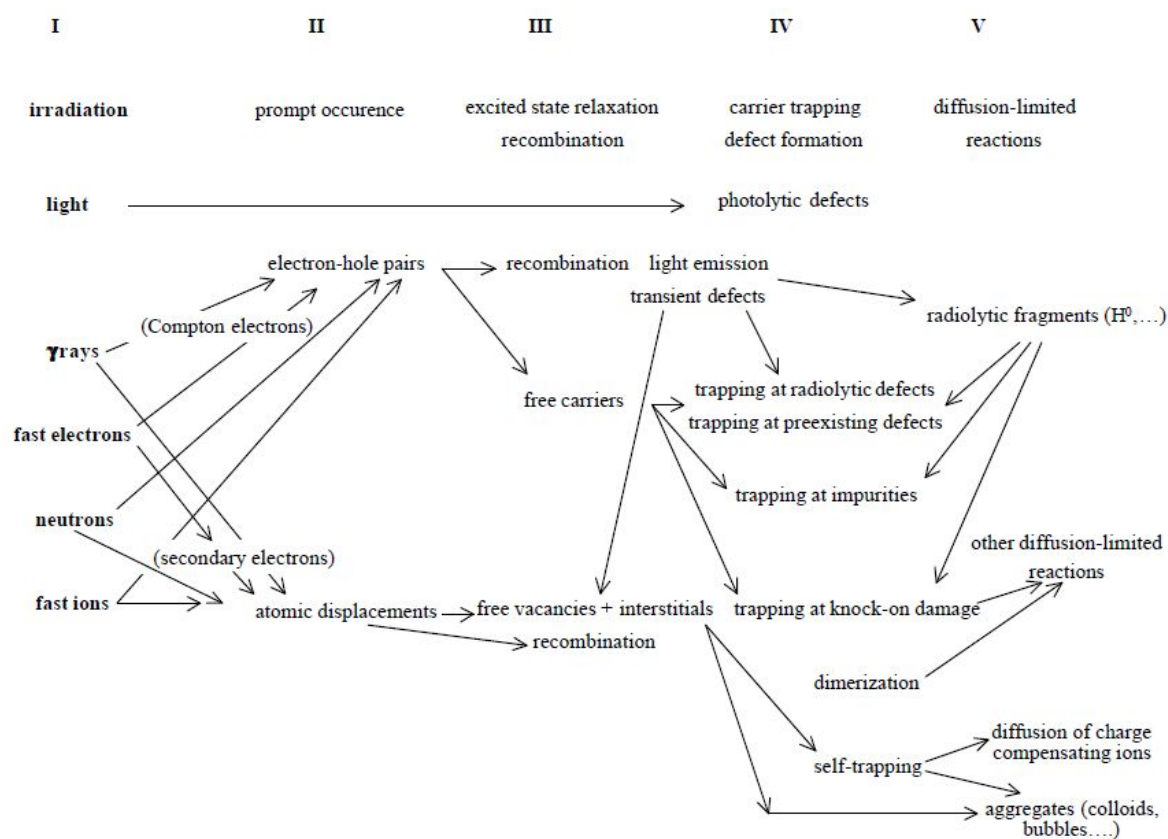


图 4.1 离子注入方法^[70]

4.1.1.1 伽马射线辐照

离子注入在理论得到验证后, 需要考虑能够应用于生产实际中, 在保证低成本大注入面积的前提下对可采用的注入方式进行研究。中子辐照由于存在活化现象, 在注入后需等待 3-6 月的半衰期, 不利于提高生产效率, 首先在调研过程中予以排除。电子辐照及伽马射线辐照均已应用于工业生产中, 但由于电子辐照成本较高, 因此先验证伽马射线辐照有效性。

首先对伽马射线辐照对单晶硅表面改性是否适用于超精密加工方式进行探索性试验。采用三种样品: 高阻硅、n 型 (100) 低掺杂硅片 (两个批次, 阻值 3-6 Ω)、p 型 (100) 低掺杂硅片。采用四种不同剂量: 600Gy, 5000Gy, 10kGy 和 50kGy。使用纳米压痕测试表征其表层机械性能的改变情况, 使用 Hysitron TI900 纳米压痕仪 (压头曲率半径 20nm, 载荷 8000 μ N)。测试结果如表 4-1 所示。

表 4-1 伽马改性硅片纳米压痕测试结果

	原始		600Gy		5000Gy	
	硬度	模量	硬度	模量	硬度	模量
高阻	12.37126	175.6559				
n1	12.33105	172.3109	12.23377	167.236		
n2	11.9763	164.2382			12.14629	174.1122
p 型	12.21606	182.768				
	10kGy		50kGy		单位 (GPa)	
	硬度	模量	硬度	模量		
高阻	12.00248	166.4566	12.32501	178.3283		
n1	12.13805	172.3751	11.40847	135.1533		
n2	12.26339	171.7905	12.12237	170.7811		
p 型	12.21779	182.8358	12.22845	187.9612		

通过纳米测试数据发现, 伽马辐照只有对 n 型第一批次产生效果。对其他组硅片效果并不明显。使用超精密机床斜切 (Taper cutting) 对伽马辐照硅片进行脆塑转变测试, 并使用原子力显微镜对脆塑转变区域形貌进行扫描并测试脆塑转变深度。

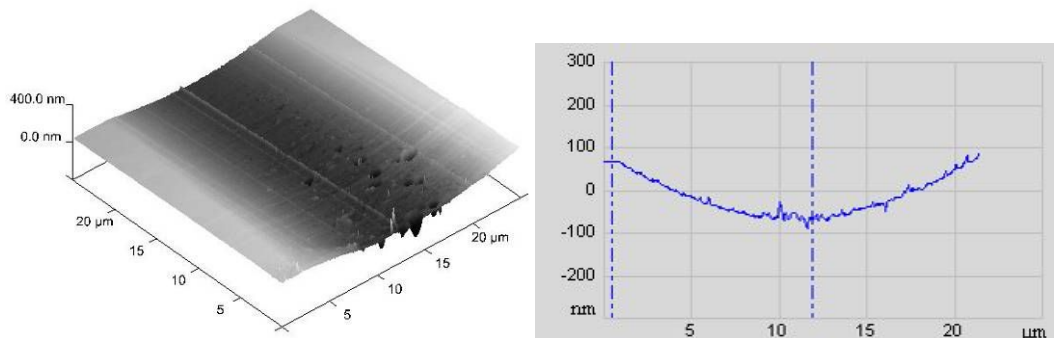


图 4.2 伽马改性脆塑转变 AFM 测试结果

图 4.2 所示为原子力显微镜对斜切刀痕脆塑转变点形貌进行测试得到的结果，采用方法与 3.2.2.2 中所示相同。样品为 n 型（100）低掺杂 600Gy 伽马辐照硅片。从图中可以看出，脆塑转变深度为 136.415nm。所有样品测试结果表 4-2 所示。

表 4-2 伽马改性硅片脆塑转变测试结果

脆塑转变	原始	600Gy	5000Gy	10kGy	50kGy
高阻	--	--	--	--	--
n1	98.369nm	136.415nm	--	147.489nm	133.388nm
n2	123nm	--	133.4nm	--	--
p 型	--	--	--	--	--

从纳米压痕结果发现，只有 n 型（100）低掺杂硅片第一个批次的存在模量的明显降低，因此，针对这一种硅片进行斜切实验，测试其切削机械性能的变化，并辅助进行了另一个批次的斜切，结果表明，第一批次硅片的脆塑转变深度与纳米压痕结果相对应的，存在明显的提高。但是，这一结果并不能有力证明伽马辐照的有效性，因为只对某些硅片存在变化。

考虑在对硅片进行掺杂过程中，某些掺杂成分对伽马辐照有被激活的现象，导致硅片内部晶格结构变化，形成机械性能改变，而硅原子本身并没有受到太大影响。而对于广泛应用的高阻硅，由于并不存在掺杂，伽马辐照的效果不太明显。

因此，得出结论，针对不同种类的应用硅片，可以考虑选择伽马辐照进行表面改性。

4.1.1.2 低能离子注入

低能离子注入使用工业用离子注入机实现大面积注入，单次可实现一整张晶

元的注入，提高注入效率。而注入流强也达到 40uA/s，可在短时间内完成注入工作。因此，对低能离子注入进行了实验测试研究其改性效果并探索工业级应用的可能性。试验采用高阻硅并使用了不同剂量、能量及粒子种类，注入实验参数如表 4-3 所示。

表 4-3 低能离子注入参数表

粒子	能量	剂量		
		5E14	5E15	1E16
H ⁺	500keV	40uA	40uA	近 60uA
He	550keV	30uA	40uA	45uA-60

对 H⁺，He 离子注入后的硅片进行相同条件纳米压痕机械性能测试，获得具有对比性结果，如表 4-4 所示。从测试结果不难发现，无论是硬度值还是杨氏模量值，单独的低能离子注入对材料表层机械性能并没有影响。从原理分析，低能离子注入造成的材料损伤以核能损为主，而高能离子注入则是以电子能损为主。为达到 F 离子 10MeV 下 1×10^{14} ion/cm² 的损伤，低能轻离子注入需更高的剂量，甚至是多次注入叠加才能实现。并且，单次低能轻离子注入，其损伤层在离子注入后的停留位置，距离表面 2-3um 深度。

表 4-4 低能离子注入表面改性测试结果

剂量 粒子	5E14		5E15		1E16	
	硬度(GPa)	杨氏模量(GPa)	硬度	杨氏模量	硬度	杨氏模量
H ⁺	12.73322	177.2188	12.83681	173.7482	12.82986	177.9358
He	12.29011	176.6287	12.2996	176.1936	12.43458	176.3419

4.1.2 高能离子注入不同材料

在对不同种离子注入方法进行研究后，认为高能离子注入在多种注入方法中存在其优势：在低剂量下实现最佳离子注入改性效果。第三章中已经对 F 离子 10MeV 的高能离子注入进行了验证，在此节中将高能离子注入向其他材料进行拓展（SiC 和 GaN）。

碳化硅（SiC）

碳化硅由于化学性能稳定、导热系数高、热膨胀系数小、耐磨性能好，除作磨料用外，还有很多其他用途，例如：以特殊工艺把碳化硅粉末涂布于水轮机叶

轮或汽缸体的内壁，可提高其耐磨性而延长使用寿命 1~2 倍；用以制成的高级耐火材料，耐热震、体积小、重量轻而强度高，节能效果好。此外，碳化硅还大量用于制作电热元件硅碳棒。

碳化硅的硬度很大,莫氏硬度为 9.5 级,仅次于世界上最硬的金刚石(10 级),给加工带来极大困难。对 SiC 进行了离子注入试验,尝试提高 SiC 的加工性能。实验使用 Cl 离子,剂量 5×10^{15} ion/cm², 能量 15MeV。注入后,对 SiC 样品进行了纳米压痕测试,使用 Hysitron 纳米压痕仪对改性前后表面进行测试,使用恒载荷模式,加载力 6000mN。测试结果如表 4-5 和图 4.3 所示。

表 4-5 SiC 高能离子注入表面改性测试结果

未注入				
Hardness (GPa)	35.86317	39.41735	40.01788	均值 38.4328
Modulus (GPa)	290.293	294.0301	292.6182	均值 292.404067
注入				
Hardness (GPa)	31.792218	28.804763		均值 30.2984905
Modulus (GPa)	289.588612	297.464202		均值 293.526407

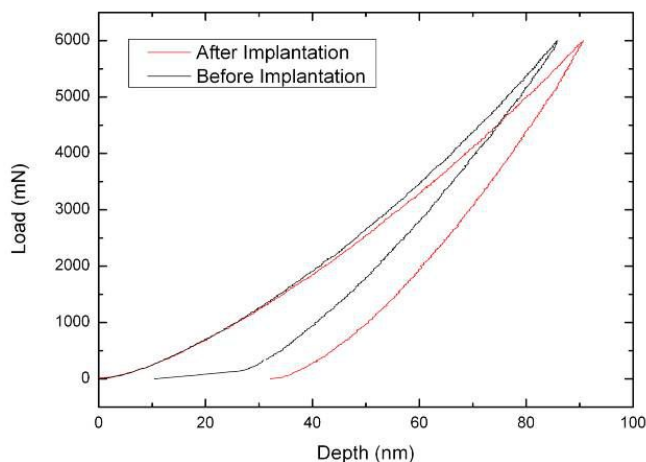


图 4.3 SiC 纳米压痕加载卸载曲线对比结果

从硬度和弹性模量的测试结果看,经过离子注入,材料表面硬度有较为明显降低,但是模量值得降低并不明显。而从加载卸载曲线中可以看出,实验采用恒载荷模式,在基底抗力都达到 6000nN 时,注入后材料压入深度大于未注入材料,表明材料抗力减弱,硬度降低。由于压入深度较浅,压入表面未观察到脆裂现象,而在加载卸载曲线上也未发现'pop-in'及'pop-out'现象。因此,对 SiC 表面的离子注入表面改性作用得到证明。由于 SiC 材料具有广泛的光学应用,后续将开展该

材料的表面改性超精密加工研究。

氮化镓 (GaN)

氮化镓是一种具有较大禁带宽度的半导体,属于所谓宽禁带半导体之列。它是微波功率晶体管的优良材料,也是蓝色光发光器件中的一种具有重要应用价值的半导体。GaN 材料的研究与应用是目前全球半导体研究的前沿和热点,是研制微电子器件、光电子器件的新型半导体材料,并与 SiC、金刚石等半导体材料一起,被誉为是继第一代 Ge、Si 半导体材料、第二代 GaAs、InP 化合物半导体材料之后的第三代半导体材料。它具有宽的直接带隙、强的原子键、高的热导率、化学稳定性好(几乎不被任何酸腐蚀)等性质和强的抗辐照能力,在光电子、高温大功率器件和高频微波器件应用方面有着广阔的前景。GaN 材料之前未有超精密机械加工的报道,在此进行其加工性能研究,并探索离子注入改性方法对其机械性能加工改性的可能性。

使用块体 GaN 进行最大切深为 1 μm 的单点金刚石超精密平面切削,获得一个非常小的连续平面,结果如图 4.4 所示。切削出的表面光滑,存在较小的脆裂,证明存在可切削性。同时,在切削时发现,切屑为絮状聚合,表现为塑料性质的黏着特性,说明其塑性高于单晶硅。之后,使用刀具圆弧半径 0.210mm 金刚石刀具右侧新刃对未抛光 GaN 表面进行斜切(Taper cutting)实验,结果如图 4.5 所示。

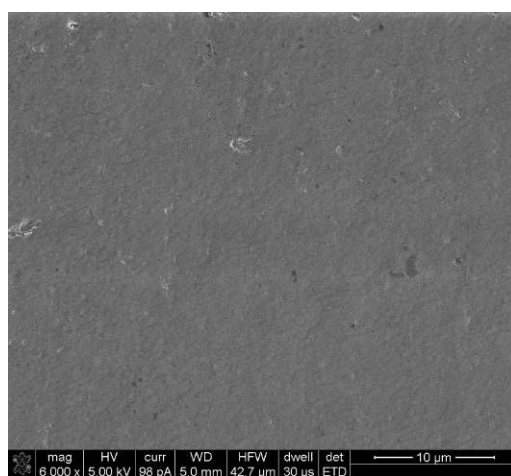


图 4.4 GaN 超精密加工结果

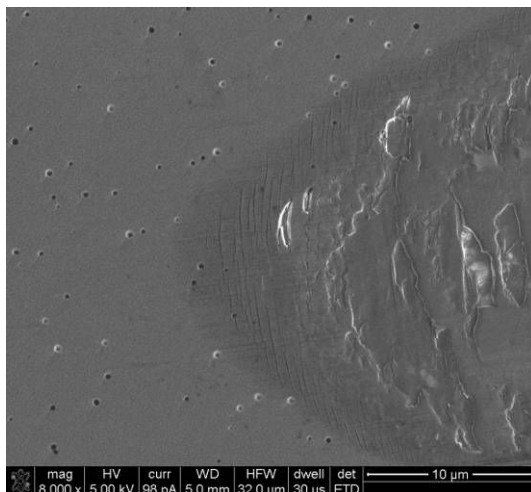


图 4.5 GaN 斜切测试结果扫描电镜照片

从切削结果可以看出，Ga_N 属于硬脆材料，存在脆塑转变，且脆塑转变深度较浅。对刀痕进行 AFM 测试，测得脆塑转变深度在 176nm 左右。但是，同时发现，Ga_N 的脆塑转变深度与切削参数和条件有较大关系，在缓慢切削和切削深度变化较慢时，脆塑转变深度会有所提高，并且重复切削会消除脆裂现象。为分析此现象，进行多次切削入刀测试，入刀位置的扫描电镜照片如图 4.6 所示。

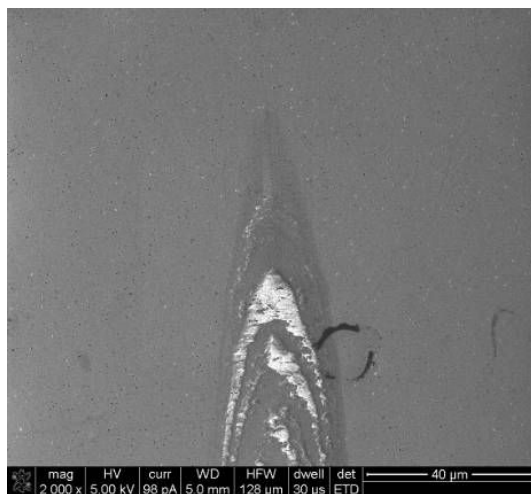


图 4.6 GaN 多次切削脆塑转变情况

由于切削深度变化较慢，脆塑转变深度在 234nm，并且后面脆裂的程度明显降低。用 Hystron 900 对 Ga_N 的表面进行纳米压痕测试，获得显微硬度，以指导纳米切削过程。测得平均硬度 20.248GPa，杨氏模量 294.626GPa。图 4.9 为压痕过程中的加载卸载曲线，可以看出，在加载过程中，出现 pop-in 现象，说明 Ga_N 材料有类似单晶 Si 的机械性能，存在脆塑转变现象。

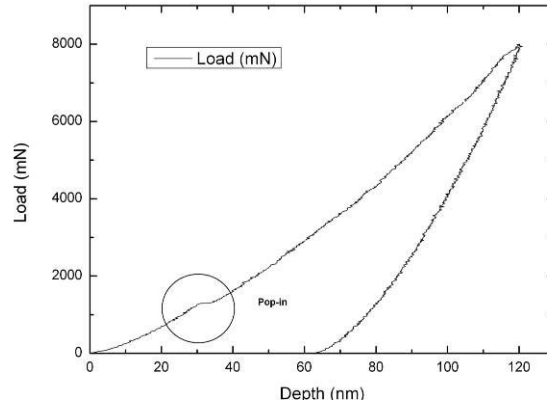


图 4.7 GaN 纳米压痕加载卸载曲线

同时,对<100>晶面 p 型高阻硅进行纳米压痕测量,测得平均硬度 12.99GPa,模量 170.616GPa。Si 的硬度和模量明显小于 GaN。这说明 GaN 比 Si 带来更多的刀具磨损,但是塑性好于 Si。图 4.7 对比 GaN 和 Si 的加载卸载曲线。

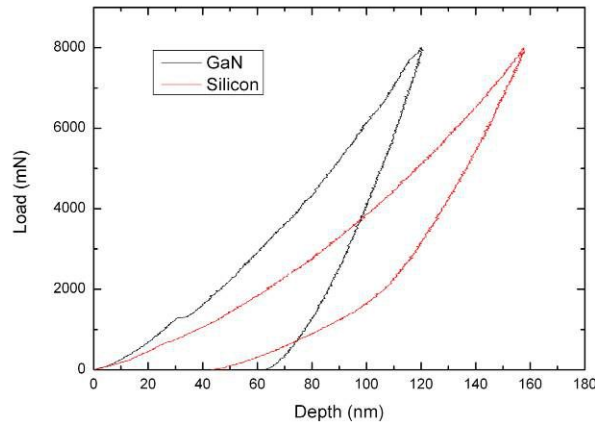


图 4.8 Si 与 GaN 纳米压痕加载卸载曲线对比

对 GaN 表面进行 F 离子注入,剂量 5×10^{14} ion/cm², 能量 6MeV。改性后 GaN 的弹性模量及硬度的平均值为 274.876, 22.719GPa。而原始 GaN 在同样测试条件下地结果为平均硬度 20.248GPa, 模量 294.626GPa。可见,在硬度方面降低不太明显,但是模量上非常明显,说明材料对切削过程的抗力明显降低,有益于切削的进行。从加载卸载曲线上,也可以看出该结果,如图 4.9 所示。

从曲线可以看出: 1. 材料的 Pop-in 现象消失。这说明材料的脆裂行为被抑制,这非常有利于切削加工中降低刀具磨损的发生; 2. 材料在同样加载到 8000uN 时,曲线斜率升高,即模量降低,材料塑性提高,使材料更易于加工。

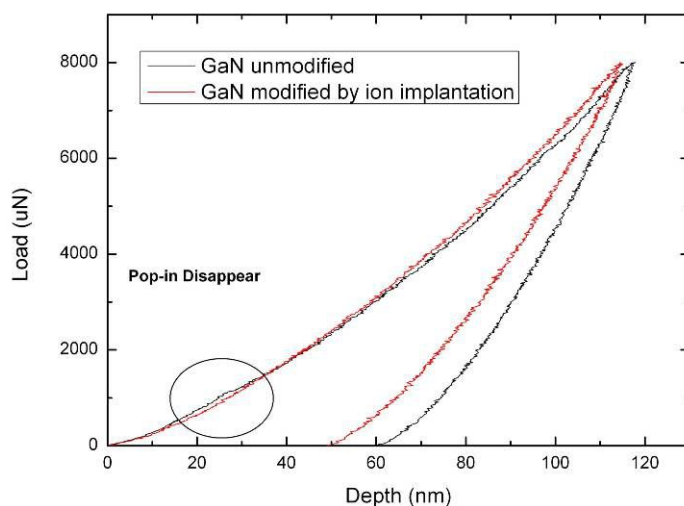


图 4.9 GaN 离子注入结果

从 Si、SiC 和 GaN 的高能离子注入改性结果可以发现，高能离子注入表面改性对材料表面机械性能的改善效果不尽相同，但是具有一定的普适性。

4.1.3 多次离子注入

在掌握了离子注入表面改性对材料表面机械性能影响规律的基础上，利用不同离子、不同剂量、不同能量，对同一材料表面进行多次、复合注入，从而实现更加灵活，可控地对材料表面进行改性，从而实现超精密加工的最终目标。

通过核能损结果，利用 SRIM 对于 F 离子高能注入结果相似的多次离子注入结果进行模拟，对这种表面改性新思路进行举例示意，如图 4.10 所示。

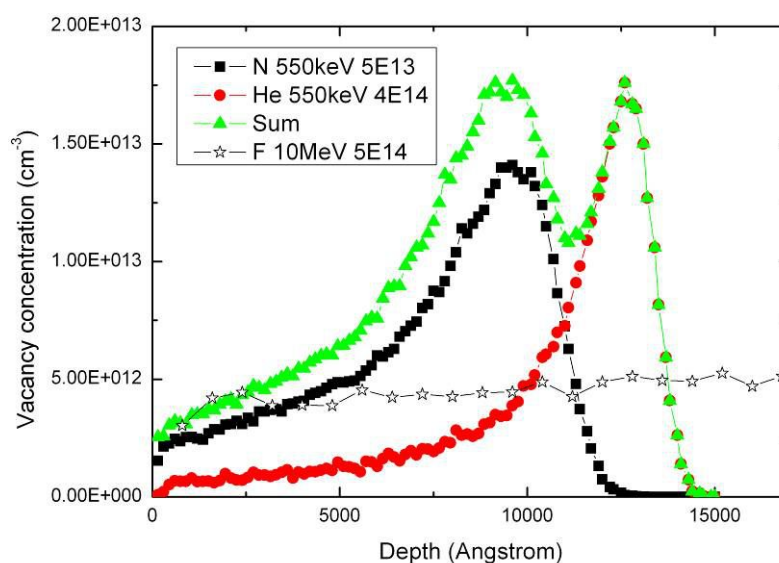


图 4.10 SRIM 模拟多次注入损伤

以 F 离子 $10\text{MeV } 5 \times 10^{14} \text{ ion/cm}^2$ 造成的核能损作为模拟多重注入的目标损伤，模拟 N、He 离子在离子注入机的能量范围内进行多重注入形成叠加损伤。经过计算，可以看出 N、He 离子的核能损叠加能够满足从极表面到内部均满足损伤要求。从而实现更加灵活的注入方式设计。图 4.11 为另一多次注入实例。图中，模拟结果中 SUM 曲线为多次注入损伤叠加结果，从结果可以看出，通过损伤叠加方式，可以实现设计深度、设计损伤程度的注入，并能够保证注入的均匀性。

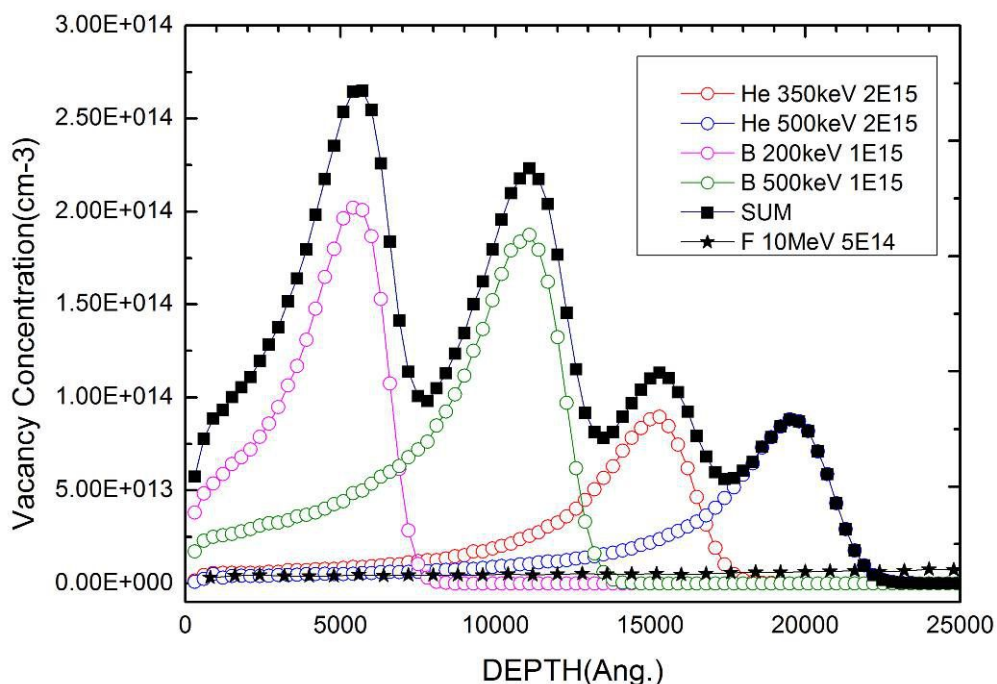


图 4.11 四次注入模拟分析

分析表明，高能重离子注入以电子能损形成最符合机械性能改变的注入损伤形式，而低能轻离子注入以灵活可控的优点作为新的注入形式。伽马辐照只对某些硅片起作用，作为有效的形式补充。中子辐照和电子辐照由于其不满足实验要求的缺陷，暂不作为有效形式进行考虑。后续，利用多种注入方式的特点，结合多次注入思路，可以进行更加符合加工要求的注入设计方案，以满足实际需要。

4.2 离子注入表面改性应用-太赫兹关键件的超精密加工

4.2.1 太赫兹简介

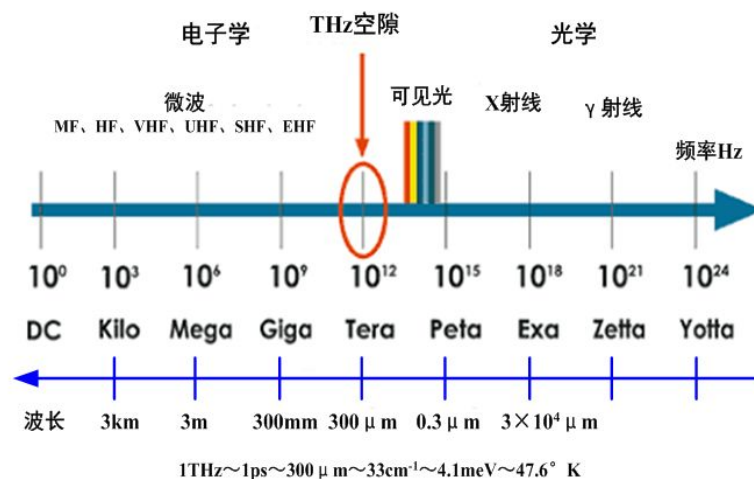


图 4.12 电磁波谱图

太赫兹 (THz, $1\text{THz}=10^{12}\text{Hz}$) 频段是指频率从 0.1 THz 到 10 THz、介于毫米波与红外光之间的电磁辐射区域, 如图 4.12 所示。由于 THz 所处的特殊电磁波谱的位置, 它有许多优越的特性, 目前 THz 辐射波的产生与探测已经成为当今的热门研究课题之一^[52-62]。而脆性光学材料在太赫兹波段作为关键光学器件被使用。脆性材料, 在机械加工过程中, 表面易发生脆裂。下面是一些太赫兹领域光学脆性晶体结构的目前采用的加工方法及其加工局限。

湿法刻蚀 可实现较好的加工效果, 但尺寸及角度的可控性差, 无法实现结构的灵活加工, 如图 4.15 所示。

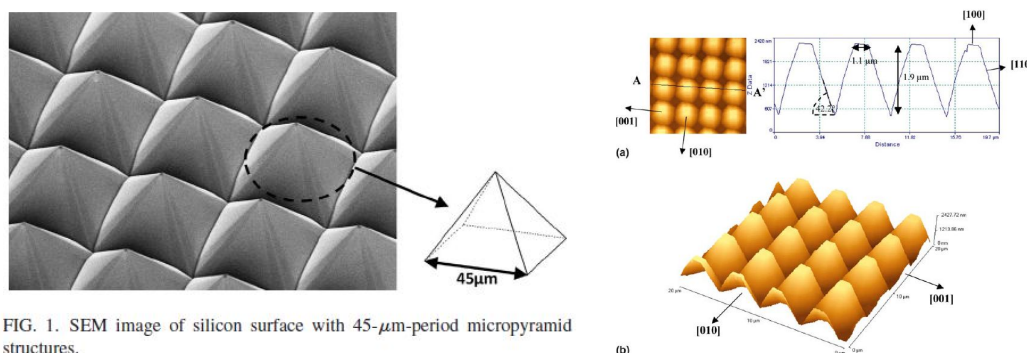


FIG. 1. SEM image of silicon surface with 45- μm -period micropyramid structures.

图 4.15 湿法刻蚀微棱锥^[71]

线切割可以实现角度灵活及顶角的有效加工, 但底角不能做得很尖锐, 如图

4.16 所示。

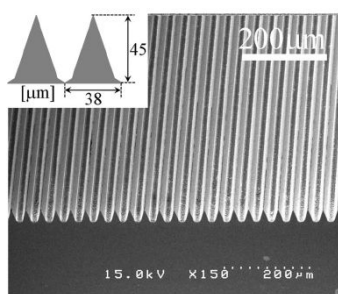


Fig. 8. Scanning-electron photomicrograph of the grating fabricated with the dicing blade.

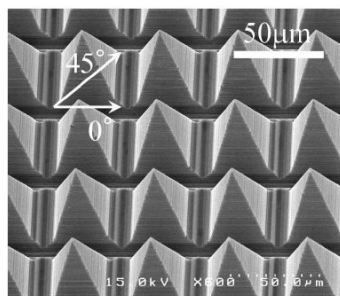


Fig. 14. Scanning-electron photomicrograph of the 2D grating fabricated with the dicing blade.

图 4.16 线切割形成的微棱锥^[72]

激光刻蚀可以实现尖锐的地角，但是顶角不能做的尖锐，表面较为粗糙，如图 4.17 所示。

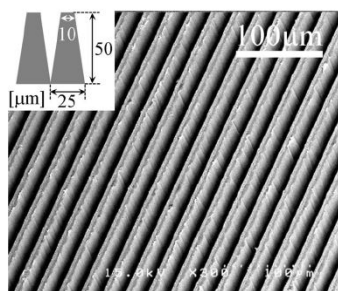


Fig. 11. Scanning-electron photomicrograph of the 1D grating fabricated with laser ablation.

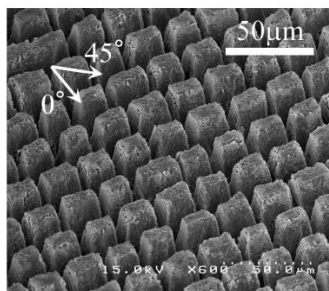


Fig. 16. Scanning-electron photomicrograph of the 2D grating fabricated with laser ablation.

图 4.17 激光刻蚀形成的微棱锥^[73]

超精密切削是借助单点金刚石作为加工工具，单点金刚石具有硬度高、性能稳定等特点，可实现太赫兹关键光学器件光学质量表面的一次成型。光学晶体纳米切削在加工机理和加工工艺方面的研究都取得了很大的进展，但是仍然存在一些关键问题，主要体现在：1) 对硬脆材料的超精密切削必须严格控制切削参数才能达到纳米级表面粗糙度，加工效率和成本无法保证；2) 由于加工过程中，材料崩裂会对刀具产生较大冲击，导致工具磨损严重，很难实现大口径材料的切削加工；3) 加工面形局限于简单平面和球面，严重阻碍了硬脆材料纳米切削进一步的应用和发展。

采用本研究提出的离子注入表面改性的单点金刚石超精密加工方法及技术，利用离子注入方式改善材料表面机械性能，提高可切削性及降低刀具磨损，作为一种全新的针对脆性光学材料微结构加工机理，能够高效高精度灵活地加工出无脆裂微结构。

4.2.2 离子注入在 GaP 微棱锥器件上的应用

(1) GaP 器件在太赫兹中的使用原理--二维微结构设计

GaP 晶体具有有效非线性系数大、THz 波段吸收小的特点，被广泛用于 $1\ \mu\text{m}$ 波段的超快激光脉冲光整流产生 THz 波。但是由于其在 THz 波段的折射率高，故所产生的 THz 波在普通块状发射器的晶体-空气界面上菲涅尔反射率很高，THz 不能够有效耦合输出。有研究表明，利用亚波长尺度的一维或者二维突起微结构构成的折射率渐变层，能降低 THz 波的反射率。这种结构实际是构成一个有效折射率渐变的耦合层，可以看到，较折射率突变的块状晶体，具有微结构渐变折射率层的器件每一个薄层与前后薄层间的折射率差非常小，故而菲涅尔反射率也非常小，实现了耦合增透的目的。我们将这个原理应用在 THz 发射晶体上，在发射器的出射面上设计微棱锥耦合层以利于所产生的 THz 波高透射率地输出，微棱锥结构如图 4.18 所示。

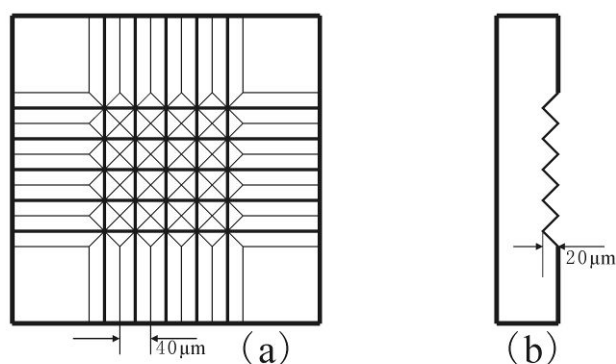


图 4.18 微棱锥结构图

(2) 飞刀切削加工

飞刀切削 (Fly-cutting) [67] 是在超精密车床的基础上，通过改变刀具和工件的装夹方法，提高大曲率狭长工件切削效率的加工模式，如图 4.19 所示。它的原理是将刀具径向安装在圆柱形的刀盘前端上，再将刀盘安装在车床主轴上随主轴高速旋转，故称为“飞刀”。工件则安装在工作台上随工作台进行直线进给，从而实现切削过程。当一条刀具轨迹完成后，“飞刀”随着主轴沿切削间距方向移动一定距离，转为另一条轨迹的加工。通过选择尖刀角度，可以实现复杂角度微结构的一次成型加工。如图 4.20 所示， f 为切削进给， b 为切削深度， R 为飞刀切削半径。每旋转一周，刀具与工件只接触一次，通过控制主轴转速与进给参数，将单次切削去除量控制在脆性材料的脆塑转变深度以内，即可实现材料的塑性域

加工，从而得到无脆裂、高精度和低表面粗糙度的加工表面。



图 4.19 超精密飞刀加工的实验设置

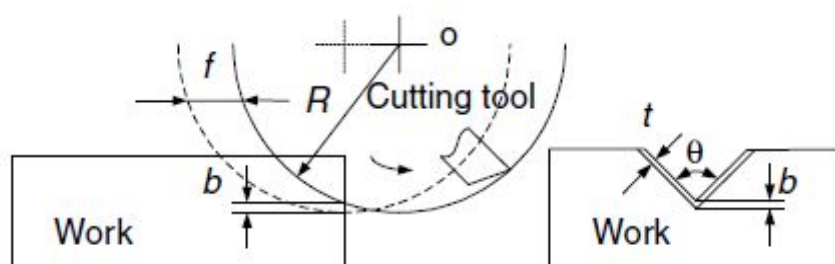


图 4.20 飞刀加工机理

(3) 实验研究

对 GaP 进行了离子注入试验，考虑材料质量分数大，使用 Cl 重离子高能注入。Cl 离子注入剂量 5×10^{15} ion/cm²，能量 10MeV。利用蒙特卡洛计算模拟离子注入对材料的损伤的仿真分析，得到损伤图，如图 4.21 所示。注入损伤机理为通过高能粒子撞击材料表面晶格引入缺陷，而在撞击材料过程中，高能粒子逐渐损失能量，最终停留在材料内部，形成粒子停留层。由仿真损伤结果可以看出，注入损伤在注入深度为 1 μ m 时达到峰值，在到达峰值之前损伤随注入深度增长，峰值后损伤骤减。因此，粒子停留层为损失最严重区域，通过参数控制停留层深度与切削深度匹配，实现表面改性在材料加工性能改善上发挥最优作用。

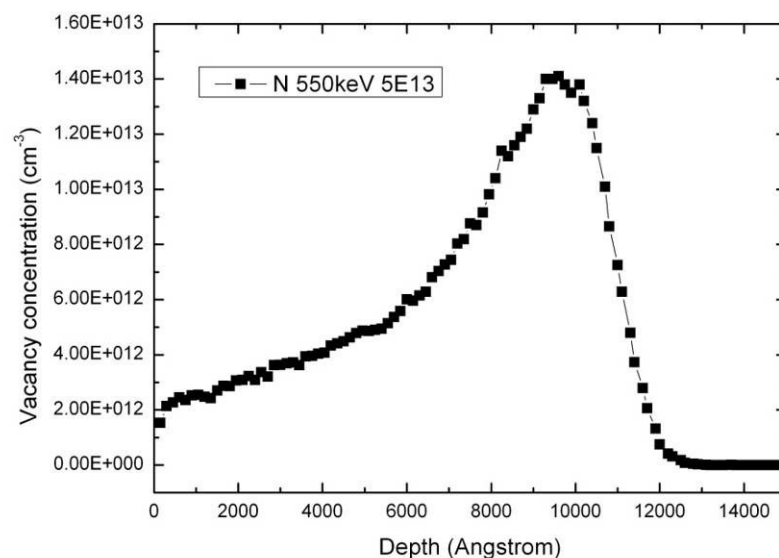
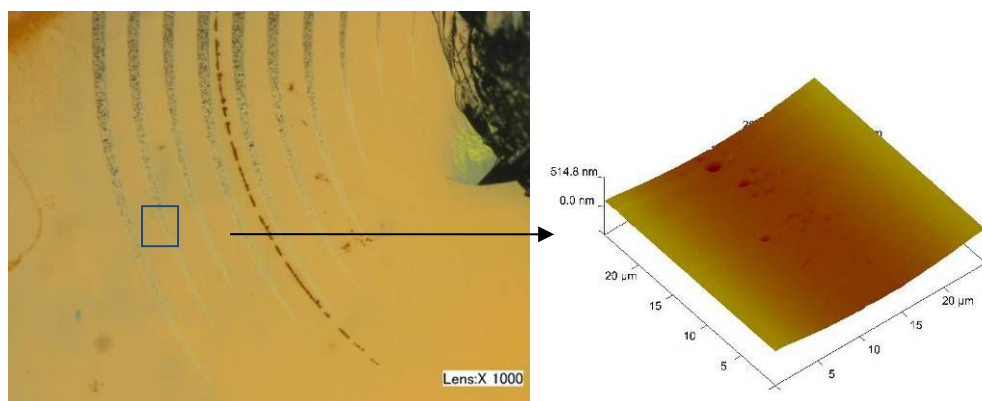


图 4.21 蒙特卡洛模拟离子注入对材料的损伤结果

(3) 离子注入表面改性材料切削测试分析

对 GaP 晶体进行注入前后切削性能对比测试。实验采用刃口半径 0.5mm 的单点金刚石刀具进行斜切测试，切削深度由浅入深，通过测量材料在切削过程中脆塑转变深度的变化，验证离子注入表面改性对机械性能的实际改善效果。单晶 GaP 切削实验结果如图 4.22 所示：



(a) 超景深显微镜照片 (b) 脆裂初步产生区域的 AFM 扫描

图 4.22 GaP 单晶材料斜切测试

从图 4.22 (a) 超景深显微镜照片上很容易观察到，脆塑转变现象从无到有，从少到多的变化过程。对脆裂初步产生区域进行原子力显微镜局部表面形貌扫描测得脆塑转变深度为 159.218 nm。

用同样的实验参数对离子注入后的晶体进行斜切测试，测量脆塑转变性能，进行对比，结果如图 4.23 所示。可以看出，脆塑转变初始形成的微脆裂明显减

少，同时测得脆塑转变深度提高为 203.902 nm，改善了单晶脆性 GaP 材料表面机械加工性能。

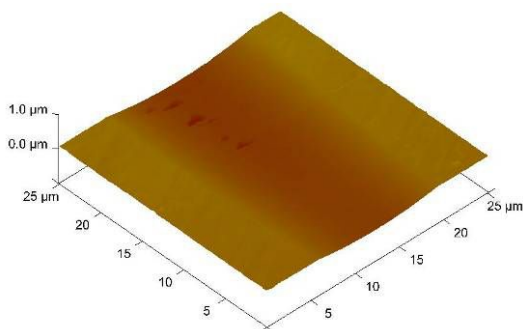


图 4.23 注入后 GaP 斜切测试 AFM 结果

经过斜切测试验证注入效果后，实际进行了 GaP 微棱锥结构的对比飞刀切削测试，如图 4.24 所示。实验使用角度为 90° 的单点金刚石尖刀，使用五轴超精密加工机床对微棱锥结构进行双方向一次成型加工，单次进给控制在 200 nm，略低于注入后材料但高于单晶材料的脆塑转变深度，以进一步验证离子注入对提高加工效率和加工质量的作用。

从加工结果可以明显看出，未注入 GaP 单晶材料（图 4.24a）在加工过程中微棱锥的底角和尖角无法成型，并伴随严重脆裂。而经过离子注入改性后再进行加工（图 4.24b），在相同加工条件下，形成完整加工形貌，脆裂现象明显降低，结果满足太赫兹的应用要求。

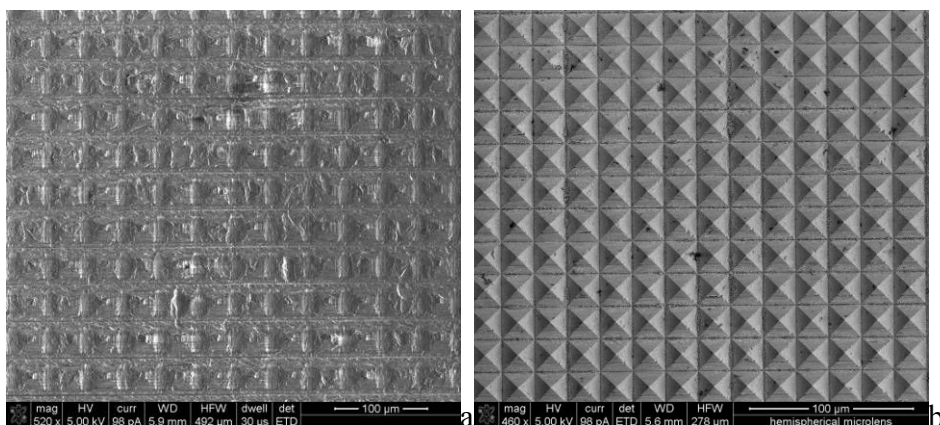


图 4.24. 微棱锥加工结果对比(a)单晶 GaP(b)注入改性后 GaP

(4) 加工器件测试

首先将加工的微棱锥发射器作为无源器件置于 8-f 型 THz-TDS 系统的 THz 波束束腰 ($\sim 1\text{mm}$) 处，并测量其对 THz 波的透射信号，以及同一块晶体上无

微结构位置处的 THz 波透射信号，显示出可以观察到的增透效果，且制备的器件没有明显的特征峰。然后将其作为 THz-TDS 的发射器，对其所产生的 THz 的透射特性进行测量。实验中使用的抽运源为实验室自制的大模场面积光子晶体光纤飞秒激光放大系统，具有整体效率高、结构紧凑、散热特性优良、输出平均功率高等优势。实验中抽运源工作参数为：输出光脉冲中心波长 1040 nm，重复频率 52 MHz，脉冲宽度 61 fs，平均功率 2.5 W。聚焦的抽运光斑直径约 300 μm ，覆盖约 45 个微结构单元。实验得到曲线，如图 4.25 所示。

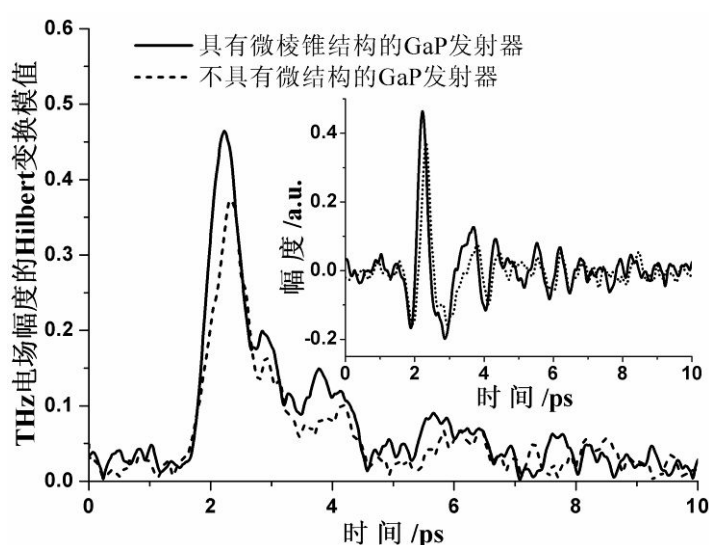


图 4.25. 微棱锥 GaP 结构 THz 发射实验结果曲线

从实验曲线可以看到两点：首先，相干探测得到的 THz 电场振幅峰值值得到提高，说明该结构具有增透效果，假设由折射率数值计算得到的单面透射率为 71%，使用 THz 时域电场的 Hilbert 变换模值测算得，具有微棱锥抗反射层的输出面透射率提高到约 88%，增加了约 16%；其次，具有增透层的发射器其产生的 THz 脉冲在时间上较无结构发射器有一个提前量，约为 93 fs，其原因为增透层部分有效折射率低于纯 GaP 晶体，经计算获得 20 μm 的增透层等效折射率约为 1.9。

(5) 小节

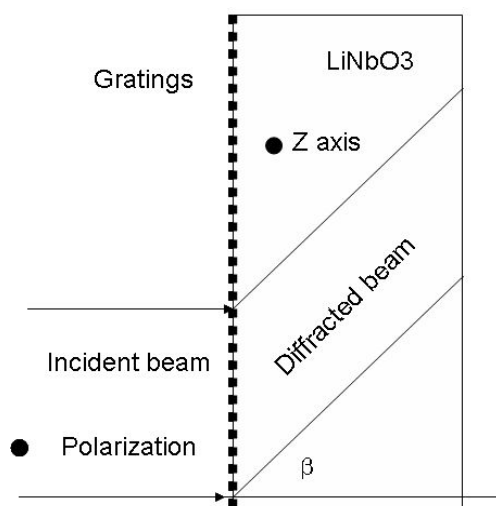
本节对 GaP 脆性光学材料微棱锥结构进行离子注入表面改性单点金刚石飞刀加工，利用蒙特卡洛模拟仿真对离子注入进行计算辅助后，通过斜切测试验证离子注入表面改性对材料机械性能改善的有效性，并实际设计、加工并测试加工出的微棱锥结构，从而证明了离子注入表面改性单点金刚石飞刀加工是一种对光

脆性材料复杂微结构表面能够有效提高加工效率和加工质量的一次成型的加工方式。

4.2.3 离子注入在 LiNbO₃ 上的应用

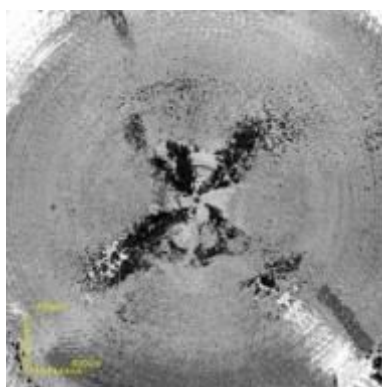
4.2.3.1 LiNbO₃ 在太赫兹上的应用

为了提高产生 THz 波产生效率，需要选择有效非线性系数更大的非线性介质，利用峰值功率更高的泵浦光脉冲来激发晶体，但是在传统方法中，常用的飞秒激光工作波段能够实现共线相位匹配的非线性晶体的有效非线性系数并不够大，且这些常用的发射器在强光作用下呈现低阶非线性吸收，故表面损伤阈值都很低，难以利用更高功率的激光系统作为泵源，限制了 THz 输出功率。针对共线相位匹配结构的缺陷，研究人员提出了倾斜脉冲波前在晶体内实现非共线相位匹配的光整流技术。其基本结构为使用适当参数的光栅等色散器件将入射的飞秒脉冲强度波前倾斜一定的角度，使得在晶体中泵光速度在波矢方向上的分量与产生大的 THz 波速度实现匹配。最常选用的介质是 LiNbO₃ 晶体，其有效非线性系数为 168pm/V，为常见无机非线性晶体中最大的，且抗损伤特性较好，可以在高功率泵浦条件下高效率地辐射 THz 波，可以方便而简便地根据使用的泵源波长设计发射器形状实现晶体内的非线性相位匹配，已使用新型的工作在 1 微米附近的高功率光子晶体光纤飞秒激光器作为泵源，实现了高功率 THz 波输出。由于 LiNbO₃ 晶体在 THz 波段折射率极高，在 1THz 波段，单面垂直入射的菲涅尔反射率达到 45.6%，近一半 THz 能量被界面约束在发射器内部不能辐射出来；为了解决这一问题，设计微棱锥型输出耦合界面如图 4.26，利用纳米切削加工技术，在发射器的出射表面，刻划出适当尺寸的微直角棱锥结构，在每一个很薄的微层中，含有不同比例的晶体物质与空气，等效折射率介于块状晶体和空气之间，相邻的界面间其等效折射率是渐变的，这样避免了折射率突变的界面，此种增透结构已在 THz 波段应用于高阻硅等材料，透射谱较平坦。

图 4.26 LiNbO₃ 太赫兹光栅原理图

4.2.3.2 LiNbO₃ 的机械性能测试

为实现太赫兹光栅的加工,对 LiNbO₃ 晶体的切削性能进行测试分析。图 4.27 为不控制切削参数单点金刚石超精密加工平面的结果。可以看出,发生严重脆裂,且脆裂沿材料晶向分布,因此,需进行参数控制抑制脆裂的发生。对 LiNbO₃ 晶体的脆塑转变深度进行测试,使用 Taper cutting,从图 4.29 结果可以看出,由于 LN 为透明无色材料,脆塑转变在超景深下并不明显。在进深大约 1.5 μm 时发生脆塑转变,且其塑性区切屑连续,证明其切削性能良好。

图 4.27 LiNbO₃ 平面切削结果

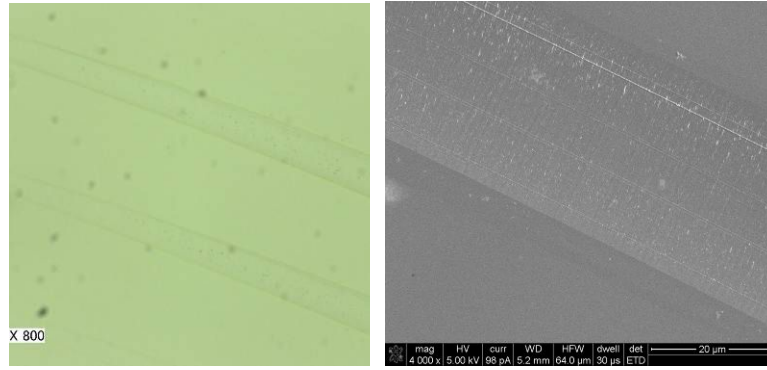


图 4.28 斜切测试结果 (a)显微镜(b)扫描电镜照片

使用不同负前角刀具抑制材料的脆裂，测试 LiNbO_3 晶体形成无脆裂表面的可能性，获得切削结果及对应的切屑如图 4.29 和 4.30 所示。从结果可以看出，在大负前角 (-15°) 时，材料处于塑性域切削，切屑呈片状，且切削表面只有局部凹坑，无明显脆裂。随着负前角的减小，切削表面质量逐渐下降，而切削呈脆裂状。

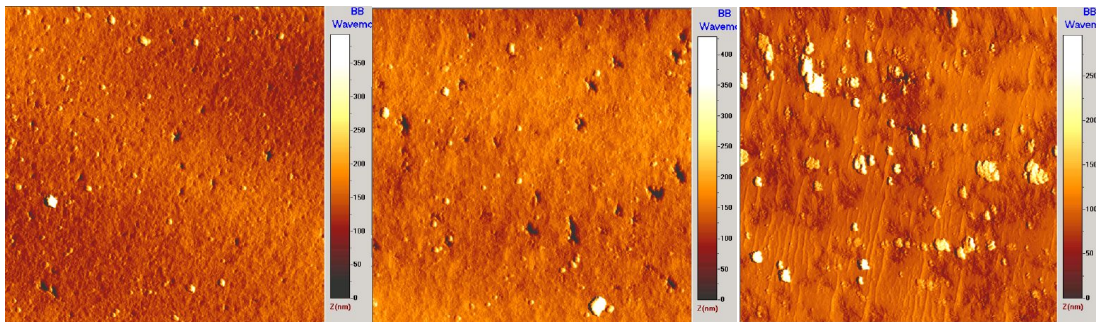
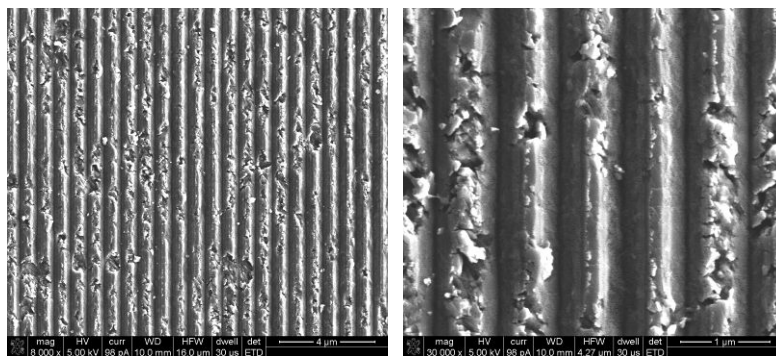


图 4.30 不同切削参数下的表面形貌 AFM 测试结果：负前角(a)-15(b)-12(c)-8



图 4.31 不同切削参数下对应的切屑：负前角(a)-15(b)-12(c)-8

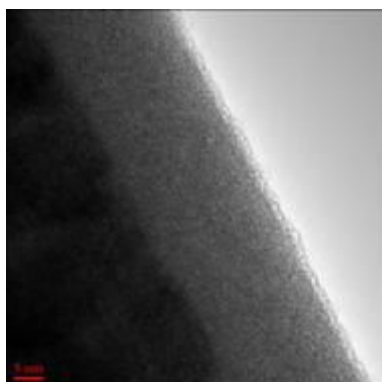
使用获得的最有切削参数，进行光栅的加工，加工参数为 S400, F4, 切削深度 50nm, 结果如 4.32 所示。使用尖刀进行光栅的直接超精密刻划加工，方式与上节 GaP 加工方法相同，可以看出，由于刻划深度很浅，没有发生因刻划造成的脆裂，基本上是可以满足加工要求的。

图 4.32 单晶 LiNbO_3 切削结果

从加工结果得出结论：

- 平面切削参数要进行严格控制，并不能存在大切深的粗切过程；
- 在获得良好平面的基础上，再进行光栅的刻划，并从刻划初期开始严格控制参数；
- 根据以上结果，可以考虑使用离子注入加大脆塑转变深度。

4.2.3.3 LiNbO_3 的离子注入表面改性

图 4.33 离子注入后 LiNbO_3 的 TEM 结果

对 LiNbO_3 晶体使用双次高能 O 离子注入，注入材料制备 TEM 样品后进行观测，如图 4.33 所示。由透射电镜照片可以看出，材料表面层已完全非晶化，深度大约 8-9nm。对比单晶与注入后的 LiNbO_3 晶体的硬度与杨氏模量变化，从图 4.34 可以看出，材料硬度和杨氏模量均有明显下降，而随着纳米压痕深度的增加，注入表面与单晶材料的差值逐渐减小。考虑是基底的单晶对测试结果的影响。

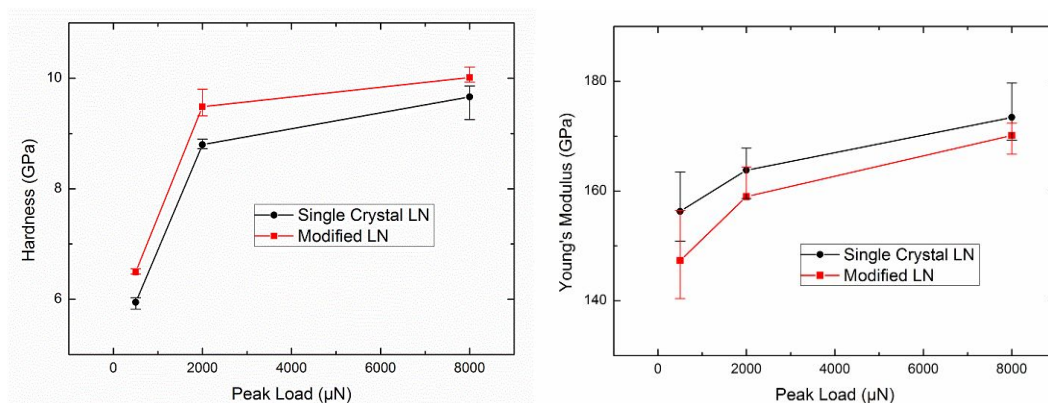


图 4.34 纳米压痕测试硬度及杨氏模量结果

同时,采用纳米划痕恒定载荷方式进行对比测试,分别使用 150mN 和 175mN 进行分析。从图 4.35 可以看出,单晶 LiNbO_3 晶体在同深度划痕是需要更大的加载力,压头受力波动较大。斜斜坡加载方式的 AFM 结果也明显得说明了这一问题。从划痕的原位扫描图可以看出,在同样划痕条件下,右边离子注入硅片呈现平滑表面,只存在推挤和耕犁变形,而左边普通硅片已发生脆塑转变,并在划痕后期出现脆裂

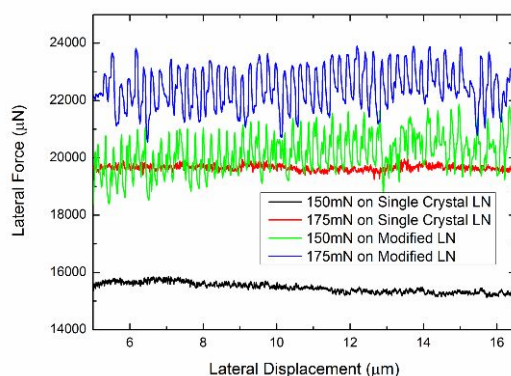
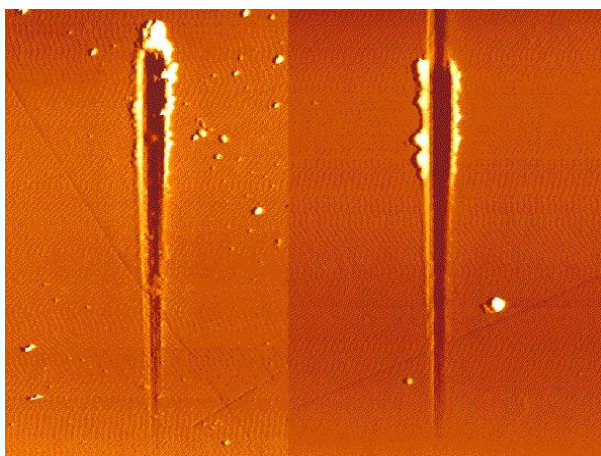


图 4.35 纳米划痕测试结果

图 4.36 纳米划痕斜坡加载对比结果(a)单晶(b)注入 LiNbO_3

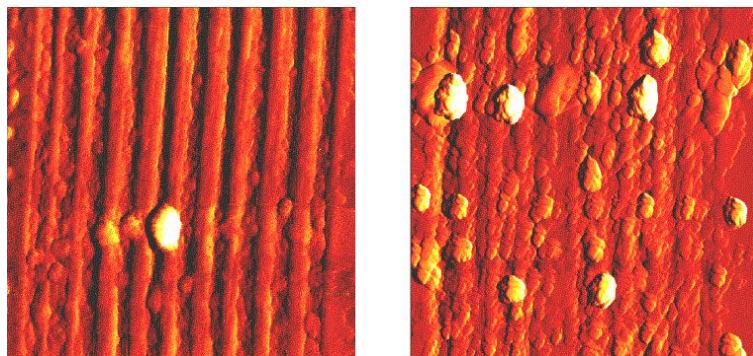


图 4.33 多次划痕测试对比(a)注入 LiNbO_3 (b)单晶

4.3 本章小结

离子注入表面改性是一种新的超精密加工方法，具有广阔的应用前景。本章通过对其应用的探索研究，为后续该方法的实际应用提供了参考依据。主要完成了以下工作：

- (1) 对离子注入表面改性方法的不同离子种类进行了探索及比较，并提出了多次离子注入的新思路；
- (2) 对离子注入表面改性方法适用的材料进行了探索，将材料范围有效扩大，为后续应用提供实验基础；
- (3) 将离子注入表面改性方法实际应用于太赫兹产生器件的加工中，并通过实验证明，该方法可有效加工出精密器件，获得良好的测试效果。

综上所述，离子注入表面改性方法具有良好的灵活性和实际应用，是未来脆性材料超精密加工的重要方法。

第五章 总结及展望

本文针对硬脆材料超精密加工存在的关键问题,在深入探讨超精密加工机理的前提下,提出了离子注入表面改性超精密加工方法,使用模拟和实际实验相结合研究了该方法的机理,并对实际应用开展了系统的研究,解决了硬脆材料加工易脆裂、刀具磨损的技术瓶颈,扩大了超精密切削加工的应用范围。本文的研究结果主要包括:

(1) 深入研究了纳米切削过程中工件形态演变、切削力变化、及晶格形变和加工表面形貌,对实际加工具有指导作用;研究了润滑剂对纳米切削加工的影响,结果表明施加润滑剂对纳米切削加工相对于干切在刀具寿命及被加工表面质量方面均具有明显的改善。

(2) 研究了单晶硅加工时刀具磨损机理,结果表明被加工材料表面脆裂是导致刀具磨损的主要原因,从而为降低材料表面脆性以提高刀具寿命的研究思路提用了理论依据。

(2) 通过对离子注入表面改性材料的超精密加工机理的分析和实验研究,验证了离子注入表面改性超精密加工方法的有效性;提出通过退火方法减少和消除离子注入表面改性对基体材料的损伤,并进行了机理和实验的深入研究研究。

(3) 对离子注入表面改性方法的不同离子种类进行了探索,提出多次离子注入的新思路;对离子注入表面改性方法适用的材料进行了探索,将材料范围有效扩大,为后续应用提供实验基础;将离子注入表面改性方法实际应用于太赫兹器件的加工中,并通过实验证明其输出功率可提高达 16%。

在本文研究的基础上,今后还可以在以下几个方面进行更进一步的深入研究:

(1) 深入研究退火机制,并通过加工工件的退火形变研究获得指导实践的退火方法,辅助离子注入超精密加工方法的实际应用;

(2) 进一步开展离子注入表面改性的应用研究,实际掌握多次离子注入的规律,并将应用扩展到更多的光学硬脆材料领域

参考文献

- [1] 吴敏镜, 超精密加工的概况与展望(上)。机械工艺师, No. 7, 1992, 37(3)
- [2] 吴敏镜, 超精密加工的概况与展望(下)。机械工艺师, No. 8, 1992, 33(3)
- [3] 韩雪松, 超精密加工机理及其仿真的研究, 天津大学硕士论文, 2002
- [4] 郑雪梅, 面向超精密切削加工的并行分子动力学仿真研究, 天津大学硕士论文, 2005
- [5] 刘家豪, 傅建中, 陈子辰, 超精密加工的关键技术及发展趋势, 机电工程, 2001,18(5).
- [6] 袁巨龙, 王志伟, 文东辉, 吕冰海, 戴 勇, 超精密加工现状综述, 机械工程学报, 2007, 43(1) 35~48.
- [7] 吴敏镜, 超精密加工的动向和思考, 航空精密制造技术, 1999, 35 (1) .
- [8] 卢泽生, 王明海, 硬脆光学晶体材料超精密切削理论研究综述, 机械工程学报, 2009, 39(8): 15~21
- [9] 赵奕, 董申, 周明, 李兆光, 脆性材料超精密车削中脆塑性转变的研究, 工具技术, 1998, 32(11): 6~10
- [10] 杜鹃, 李占杰, 宫虎, 房丰洲, 硬脆材料加工诱导崩边断裂的机理分析及控制方法研究, 机械科学与技术, 2013, 32(10): 1451~1455
- [11] Bridgeman P. W. Effects of very high-Pressure on glass. J. App. Phys., 1953, (24): 405~413
- [12] Nakasuji T, Kodera S, Hara S, Matasumga H. Diamond turning of brittle materials for optical components, CIRP Annals. 1990, 39(1):89~92.
- [13] Yan J, Yoshino M, Kuriagwa et al. On the ductile machining of silicon for MEMS, Opto-electronic and optical application. Mater. Sci. Eng., 2001, 297(1-2): 230~234
- [14] Gerk A P, Tabor D. Indentation hardness and semi-conductor-metal transition of germanium and silicon. Nat. Ure. 1978, 271:732~734
- [15] Nakasuji T, Kodera S, Hara S.etal. Diamond turning of Brittle materials for

- optical component. *Annals of the CIRP*, 1990, 39(1):89~92
- [16] 史国权, 金刚石超精密车削光学晶体材料的研究, 博士学位论文, 吉林工业大学, 1999
- [17] 赵奕, 脆性材料超精密车削脆塑转变及影响表面质量因素的研究, 博士学位论文, 哈尔滨工业大学, 1999
- [18] Yoshino M. Finite Element simulation of Plane strain Plastic-elastic indentation on single-crystal silicon. *Int. J. Mech. Sci.*, 2001, 43(2):313~333
- [19] Shimada S, Ikawa N, Inamura T. Brittle-ductile transition-Phenomena in micro-indentation and micro-machining. *Annals of the CIRP*, 1995, 44(1):523~525
- [20] 周志斌, 肖沙里, 周宴, 汪科, 现代超精密加工技术的概况及应用, 现代制造工程, 2005, 1:121~123
- [21] 袁哲俊, 王先逵, 精密和超精密加工技术, 北京: 机械工业出版社: 2007
- [22] 朴成镐, 蔡立, 国内外非球面光学零件加工技术的现状及新进展, 光学技术, 1993, 5:7~13
- [23] 张文生, 张文虎, 董申, 光学脆性材料的金刚石切削加工, 光学精密工程, 2003, 11(2): 36~40
- [24] 王明海, 王维, 高蕾, 超精密加工中单晶脆性材料脆塑转变过程, 北京航空航天大学学报, 2013, 39(3): 366~370
- [25] Fang F.Z., Venkatesh V.C. Diamond Cutting of Silicon with Nanometric Finish *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, 1998, 47(1): 45~49
- [26] Fang F.Z., Wu H., Liu Y.C. Modelling and experimental investigation on nanometric cutting of monocrystalline silicon. *International Journal of Machine tools & Manufacture Design Research and Application*, 2005, 45(1): 1681~1686
- [27] Fang F.Z., Wu H., Zhou W., Hu X.T., A study on mechanism of nano-cutting single crystal silicon *Journal of Materials Processing Technology*, 2007, 184(1) :407~410
- [28] Fang, F.Z., Chen, Y.H., Zhang, X.D., Hu, X.T., Zhang, G.X., Nanometric cutting of single crystal silicon surfaces modified by ion implantation. *CIRP Annals -*

- Manufacturing Technology. 2011. 60(1): 527~530.
- [29] 张通和 吴瑜光, 离子束表面工程技术与应用, 北京: 机械工业出版社
2005.7
- [30] Sudarshan T.S. 范玉殿, 表面改性技术工程师指南, 北京: 清华大学出版社
1992
- [31] Fermi E., Pasta J. Ulam S.M.. Studies of non-Linear problem. Collected Papers.
University of Chicago Press, 1955:978
- [32] Alder B.J., Wainwright T.E.. Molecular Dynamics Simulation of Hard Sphere
System. J.Chem.Phys. 1967, 27: 1208~1218
- [33] Verlet L.. A New Algorithm of MDS. Phys.Rev. 1967, 159: 98~110
- [34] 唐玉兰, 梁迎春, 程凯, 纳米切削分子动力学仿真的研究进展, 系统仿真
学报, 2004, 16 (4): 745-748
- [35] Lin Z. C., Huang J.C. A nano-orthogonal cutting model based on a modified
molecular dynamics technique, Nanotechnology, 2004, 15:510-519
- [36] Ye Y.Y., et al. Molecular dynamics simulation of nanoscale machining of copper,
Nanotechnology, 2003, 14:390-396
- [37] Lennard-Jones, Cohesion J. E. Proceedings of the Physical Society 1931, 43,
461~482.
- [38] Morse P. M., Diatomic molecules according to the wave mechanics. II.
Vibrational levels. Phys. Rev. 1929, 34:57.
- [39] Tersoff J. Modeling solid-state chemistry: Interatomic potential for
multicomponent systems. Phys. Rev. B 1989, 39(8):5566~5568
- [40] Stillinger F. H., Weber T. A., Phys. Rev. B 1985, 31 :5262
- [41] Lenosky T J, Sadigh B, Alonso E, Bulatov V V, de la Rubia T D, Kim J, Voter
A F, Kress J D Modell. Simul. Mater. Sci. Eng. 2000, 8: 825
- [42] Tadatoshi Nozaki, Masao Doyama, Yoshiaki Kogure, Tatsuo Yokotsuka.
Micromachining of pure silicon by molecular dynamics. Thin Solid Films. 1998,
(334): 221 ~ 224
- [43] 林滨, 吴辉, 于思远, 徐燕申. 纳米磨削过程中加工表面形成与材料去除机

- 理的分子动力学仿真. 纳米技术与精密工程, 2004, 2 (2): 136~140
- [44] 罗熙淳, 梁迎春, 董申, 李广慧. 单晶硅纳米加工机理的分子动力学研究. 航空精密制造技术, 2000, 36 (3): 21~24
- [45] 唐玉兰, 梁迎春, 霍德鸿, 程凯. 基于分子动力学单晶硅纳米切削机理研究. 微细加工技术, 2003 (2): 76~80
- [46] 段芳莉, 雒建斌, 温诗铸. 纳米粒子与单晶硅表面碰撞的反弹机理研究. 物理学报, 2005, 54 (6): 832~836
- [47] Kelchner, Plimpton, Hamilton, Phys. Rev. B, 58, 11085 (1998).
- [48] Barker, J, Henderson, D. "What is "liquid"? Understanding the states of matter". Reviews of Modern Physics 1976, 48 (4): 587.
- [49] Komanduri R, Raff L M. A review on the molecular dynamics simulation of machining at the atomic scale. Proceedings of the IMechE, Part B, 2001, 215:1639~1643.
- [50] Zarudi I, Zhang L C, Swain M V. Effect of water on the mechanical response of monocrystalline silicon to repeated micro-indentation. Key Eng. Mater, 2003, 233:609~614.
- [51] Tang C. Y., Zhang L. C., A molecular dynamics analysis of the mechanical effect of water on the deformation of silicon monocrystals subjected to nano-indentation, Nanotechnology, 2005, 16: 15~20.
- [52] Chen R. L., Liang M., Luo J. B.. Comparison of surface damage under dry and wet impact: Molecular dynamics simulation. Appl. Surf. Sci., 2011, 258: 1756~1761.
- [53] Rentsch R, Inasaki I, Effects of fluids on the surface generation in material removal processes-molecular dynamics simulation. CIRP Ann. Manuf. Technol. , 2006, 55(1):601~604.
- [54] Nose S., A unified formulation of the constant temperature molecular-dynamics methods, J. Chem. Phys., 1984, 81 (1): 511~519.
- [55] Li J., Modelling Simul. Mater. Sci. Eng., 2003, 11:173~179.
- [56] Morse P. M., Diatomic molecules according to the wave mechanics. II.

- Vibrational levels, *Phys. Rev.*, 1929, 34: 57~64.
- [57] Jorgensen W. L., Chandrasekhar J., Madura J. D., Impey R W, Klein M L, Comparison of simple potential functions for simulating liquid water, *J. Chem. Phys.*, 1983, 79: 926~935.
- [58] Rapaport D. C. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge: Cambridge University Press, 1995. 617~618.
- [59] Capan I., et al., Defects in silicon introduced by helium implantation and subsequent annealing. *Radiation Physics and Chemistry*, 2011. 80(10): 1099~1103.
- [60] Ortiz C.J., et al., Modeling of extrinsic extended defect evolution in ion-implanted silicon upon thermal annealing. *Materials Science and Engineering: B*, 2004. 114-115(0): 184~192.
- [61] Oliviero, E., et al., Characterization of neon implantation damage in silicon. *Materials Science and Engineering: B*, 2004. 112(2-3): 111~115.
- [62] Hobler, G. and G. Otto, Status and open problems in modeling of as-implanted damage in silicon. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2003. 6(1-3): 1~14.
- [63] Dragoman D., Dragoman M., Terahertz fields and applications, *IEEE, Progress in Quantum Electronics*, 2004, 28: 1~66
- [64] Davies A.G., Linfield E.H., Johnston M. B., The development of terahertz sources and their applications, *Phys. Med. Biol.* 2002, 47:3679~3689
- [65] Yang K. H., Richards P. L., Shen Y. R., Generation of far-infrared radiation by picosecond light pulses in LiNbO₃, *Appl. Phys. Lett.* 1971, 19 (9) :320~322
- [66] Gerald M., Charles V. Stancampino and Daniel Blumentha, Picosecond microwave pulses generation, *Appl. Phys. Lett.* 1981, 38 (6):470~472
- [67] Martin E., Fattinger C., Grischkowsky D., High-brightness terahertz beams characterized with an ultrafast detector, *Appl. Phys. Lett.* 1989, 55 (4): 337~339
- [68] Auston D. H., Nuss M. C., Electro-optic generation and detection of femtosecond electrical transients, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1988, 24: 184~196

- [69] Cote D., Fraser J. M., DeCamp M., Bucksbaum P. H., Driel H. M. van, THz emission from coherently controlled photocurrents in GaAs Appl. Phys. Lett. 1999, 75 (25): 3959~3961
- [70] Cook D. J., Hochstrasser R. M., Intense terahertz pulses by four-wave rectification in air, Opt. Lett., 2000, 25:1210~1212
- [71] Shunsuke Kono, Masahiko Tani & Kiyomi Sakai, Ultrabroadband photoconductive detection: Comparison with free-space electro-optic sampling, Appl. Phys. Lett., 2001, 79 (13) :898~900
- [72] Geltner I., Hashimshony D., Zigler A., Detection and electrical characterization of hidden layers using time-domain analysis of terahertz reflections, J. Appl. Phys. 2002, 92 (1): 203~206
- [73] Han P. Y., Tan I. M., et al, A direct comparison between terahertz time-domain spectroscopy and far-infrared Fourier transform spectroscopy, Journal of Applied Physics, 2001, 89(4):2357~2359
- [74] Dekorsky T., Auer H., Waschke C., Bakker H. J., Roskos H. G., Kurz H. and Grosse P., Emission of submillimeter electro-magnetic waves by coherent phonons Phys. Rev. Lett. 1995, 74:738 ~741
- [75] Markelz A. G., Roitberg A., Heilweil E. J., Pulsed terahertz spectroscopy of DNA, bovine serum albumin and collagen between 0.1 and 2.0 THz, Chem. Phys Lett. 2000, 320: 42~48
- [76] Shen Y. R., The principle of nonlinear optics, Wiley, 1984
- [77] 石顺祥, 陈国夫, 赵卫, 刘继芳, 非线性光学, 西安电子科技大学出版社, 2003
- [78] Fang F. Z., Liu Y. C. On minimum exit-burr in micro cutting. J. Micromech. Microeng. 2004,14:984~988.
- [79] Pharra G. M., Olivera W. C., Harding D S. New evidence for a pressure-induced phase transformation during the indentation of silicon. Journal of Materials Research, 1991, 6(6):1129-1130.
- [80] 董如何, 肖碧华, 方永水, 正交实验设计的理论分析方法及应用, 安徽建

- 筑工业学院学报, 2004, 12(6):103~106.
- [81] Pelaz L., Luis A., Marques J., etc. Ion-beam-induced amorphization and recrystallization in silicon. *J. App. Phys.* 2004, 96(11): 5947~5976.
- [82] Clausnitzer, T., T. Kämpfe, et al. An intelligible explanation of highly-efficient diffraction in deep dielectric rectangular transmission gratings. *Opt. Express* 2004, 13(26): 10448~10456.
- [83] Pengyu H., Chen Y. W., et al. Application of Silicon Micropyramid Structures for Antireflection of Terahertz Waves. *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of* 2010, 16(1): 338~343.
- [84] Saleh B. E. A., Teich M. C., *Fundamentals of Photonics*, 2nd ed. New York: Wiley, 2007.
- [85] Jin G. B., Yang Y. B., Wu M. X., *Binary Optics*, 1st ed. Beijing: China Defense Industry, 1998.

发表论文和参加科研情况说明

发表的论文:

Scholarly Book Chapters

1. **Chen, Y.H.**, Fang, F.Z., Handbook of Manufacturing Engineering and Technology | Introduction to Nanomanufacturing Using Ion Beam Technology, Chapter 4, Nanometric Cutting of Single Crystal Materials Implanted by Ion Beam Technology In press, acceptance date: August, 2013

Journal Articles

2. **Chen, Y.H.**, Lu, M. Y., Huang, H., Fang, F.Z., Molecular Dynamic Simulation on the Deformation of Monocrystalline Gallium Arsenide induced by nano-indentation. Journal of Material Research. Ready to submit

3. **Chen, Y.H.**, Huang, H., Fang, F.Z., Hu, X.T., MD Simulation of Nanometric Cutting of Copper with and without Water Lubrication. SCIENCE CHINA Technological Sciences. Accepted in November, 2013 (IF: 1.187)

4. Kun, H.X., Li, Y.F., Fang, F.Z., Li, X.J., **Chen, Y.H.**, Zhang, X.D., Chai, L., Wang, C.Y., Fedotove., A.B., Zheltikov, A.M. Enhancement of terahertz radiation from GaP emitters by subwavelength antireflective microp pyramid structures. Optics Letters, 2013. 35(12): p. 2053-2055. (IF: 3.385)

5. Kun, H.X., Li, J., Li, X., **Chen, Y.H.**, Li, Y.F., Chai, L., Wang, Q.Y., Theoretical design and experiment study of sub-wavelength antireflective microp pyramid structures on THz emitters. Acta Physics Sinica, 2013. 62(6): p. 060701 1-6. (IF: 0.85)

6. **Chen, Y.H.**, Fang, F.Z., Xu, Z.W., Zhang, X.D., Hu, X.T., Surface modification for brittle monocrystalline materials by MeV ions. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2012, 272 (1): p.433-436. (IF: 1.266)

7. Fang, F.Z., **Chen, Y.H.**, Zhang, X.D., Hu, X.T., Zhang, G.X., Nanometric cutting of single crystal silicon surfaces modified by ion implantation. CIRP Annals - Manufacturing Technology. 2011. 60(1): p. 527–530. (IF: 2.251)
8. Xu, Z.W., Fang, F.Z., Zhang, S.J., **Chen, Y.H.**, Fabrication of micro/nano structures using focused ion beam implantation technology. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 2009. 18(1): p. 62-67.
9. Xu, Z.W., Zhang, S.J., Fang, F.Z., Dong, S., **Chen, Y.H.**, Effects of carbon nanotube probe mechanical properties on its performance. Journal of Chinese Electron Microscopy Society. 2009. 30(1): p. 157-161.

Refereed conference papers

10. **Chen, Y.H.**, Huang, H., Lu, M.Y., Wu, Y.Q., Fang, F.Z., Hu, X.T., Molecular Dynamics Simulation of the Deformation of Single Crystal Gallium Arsenide. Applied Mechanics and Materials, Accepted in October, 2013
11. **Chen, Y.H.**, Fang, F.Z., Zhang, X.D., Hu, X.T., Molecular Dynamics Investigation of Cutting Force in Nanometric Cutting of Monocrystalline Silicon. American Journal of Nanotechnology. 2010, 1 (2): p.62-67.

参与的科研项目:

- [1] 国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目“光学自由曲面制造的基础研究”
课题三 “光学自由曲面成形过程中的被加工材料纳观物化行为” (项目编号: 2011CB706703)

致 谢

在我的论文即将完成之际，写到这里，回想起博士期间的点点滴滴，对许多人的感激之情涌上心头。

感谢导师胡小唐教授，他的德高望重、博学多才、高瞻远瞩让我十分敬佩，感谢他给予我的关心和指导。

感谢导师房丰洲教授，我的博士论文是在他的悉心指导下完成的，在博士期间，无论在学习、工作还是生活中他都给予了我很多的关心、帮助和包容。他治学严谨、为人谦和、学识渊博、工作勤恳、注重细节，使我在许多方面都受益匪浅，我会永远记住他对我的教导。在此向房老师表示衷心的感谢！

感谢昆士兰大学的 Prof. Han Huang 在我为期一年的联合培养中给予我的指导和帮助。他对学术的严谨的态度给了我很大的影响，并让我对今后的科研道路有了更加深刻的认识。

感谢天津大学理学院的刘长龙老师提供离子注入方面的思路和帮助。

感谢实验室徐宗伟老师、仇中军老师、张效栋老师、宫虎老师、朱鹏哲老师和宋乐老师在科研工作和生活中给予的指导和帮助。

感谢各位师弟、师妹们博士期间给予我的关心和帮助！

感谢我的父母给予我无私的爱和关怀！

感谢所有给予我关心和帮助的人们！