

[文章编号] 1004- 0609(2001) 03- 0449- 05

铝合金等离子体基离子注入氮/钛层的结构^①

廖家轩, 夏立芳

(哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

[摘 要] 用 X 射线光电子能谱(XPS)和小掠射角 X 射线衍射(GXRD)研究了铝合金 LY12 等离子体基离子注入氮/钛改性层的结构。结果表明, 氮在注入层呈高斯分布, 而钛沿注入方向逐渐减少。钛的注入对已注入的氮的分布有重要影响。钛的等离子体密度直接影响钛在改性层中的成分、相结构。改性层主要由 TiO₂, Al₂O₃, AlN, TiAl₃, TiN 或 Ti 组成。

[关键词] 铝合金; 离子注入; 等离子体

[中图分类号] TG 142. 2

[文献标识码] A

铝合金有高的比强度, 在航空航天领域有广泛的应用前景, 但其表面硬度较低和耐磨性较差使其进一步应用受到很大限制。人们通过常规的气相沉积^[1, 2]、等离子体氮化^[3]及离子束离子注入^[4~ 7]等方法在其表面形成单一的硬质改性层, 这在一定程度上使铝合金的表面硬度及耐磨性等性能得到了提高, 但因这些方法受到铝合金低熔点和时效温度或膜基结合力很差或零部件几何形状等因素的限制, 其改性效果非常有限。等离子体基离子注入作为一种新兴的表面改性方法^[8], 具有高效、低温、无视过程、可批量生产等优点, 有广阔的应用前景^[9], 特别是采用金属等离子体基离子注入还可以使表面合金化, 因而更受人们青睐。以前的工作多局限于纯铝或铝合金注入氮的研究^[10~ 13], 但要大幅度地提高铝合金的表面硬度和耐磨性, 必须在注入氮的同时注入 Ti, Ta, Zr 等强氮化合物形成元素, 金属等离子体基离子注入对此提供了有效的方法。本文在铝合金等离子体基离子注入氮的基础上进行了等离子体基离子注入钛的尝试, 并对其注入层的成分、相结构进行了研究, 探讨该方法所得注入层的特点, 以期探求提高铝合金表面硬度及耐磨性更有效的方法。

1 实验材料及方法

实验在自制的 DLZ-01 型等离子体源离子注入装置上进行, 真空室背底真空度为 1×10^{-4} Pa。实

验用材为硬铝 LY12, 试样尺寸为 $d 10 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 。试样经常规固溶时效处理, 机械抛光至表面粗糙度约为 $0.025 \mu\text{m}$, 用无水丙酮和乙醇先后进行超声波清洗 5~ 10 min, 干燥后装入真空室内。离子注入前在 2kV 偏压下用 Ar⁺ 溅射清洗试样表面 30 min, 然后按表 1 所示的工艺参数先离子注入氮, 再反冲注入钛(工作气体为 Ar)。离子注入氮时先用射频源激发真空室内低压氮气产生等离子体, 再对试样施加负高脉冲电压进行氮等离子体基离子注入; 离子注入钛时, 先用射频源激发真空室内低压 Ar 产生等离子体, 然后点燃不平衡磁控溅射钛靶溅射出钛粒子产生钛等离子体, 同时对试样施加负高脉冲电压进行钛等离子体基离子注入。因金属等离子体基离子注入时, 随着金属等离子体密度的不同, 对注入过程中沉积、溅射和注入过程有不同的影响^[14], 从而影响注入层的成分分布和结构, 本文作者采用了两种磁控靶溅射电流(40 mA 和 400 mA)考察这种影响。

XPS 分析在 PHI5700ESCA 型分析系统上进

表 1 等离子体基离子注入工艺参数

Table 1 Process parameters of PSII

Preparation process(in order)	Voltage /kV	Current /mA	Pulse width/ μs	Frequency /Hz	Time /h
Implantation with N	70	65	40	80	3
Implantation with Ti, target current 40 mA	70	80	30	80	1
Implantation with Ti, target current 400 mA	70	80	30	80	1

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59771059)

[收稿日期] 2000- 09- 19; [修订日期] 2000- 11- 20

[作者简介] 廖家轩(1966-), 男, 博士研究生。

行, AlK_α 辐射源, 12.5 kV, 250 W, 分析室背底真空度为 1×10^{-9} Pa。采用固定通过能模式, 先用纯银试样校准分析器功函, 在分析条件下 $\text{Ag } 3d_{1/2}$ 谱峰位于 368.25 eV, 表面污染 C 1s 峰位于 284.6 eV。成分沿深度的浓度分布 (Profile) 及化学态分布 (Montage) 采用电压 3 kV、电流密度 $15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的氦离子剥蚀, 剥蚀面积为 $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 。分析与剥蚀交替进行, 每次剥蚀 1 min, 在此条件下用厚度为 49 nm 的 SiO_2 标准样品校准的平均刻蚀速率约为 3 nm/min。小掠射角 X 射线衍射 (GXR) 分析在 D/max- $\gamma\beta$ 型衍射仪上进行, CuK_α X 射线源, 管压 30 kV, 管流 80 mA, 阶梯扫描模式, 步长 0.02° , 掠射角 1° 。

2 实验结果

2.1 XPS 成分分布

图 1 所示是改性试样各元素沿深度的 XPS 成分分布。由图 1(a) 可知, 经等离子体基离子注入氮后, 氮在基体中呈高斯分布, 在距表面约 110 nm 深处的最大浓度 (摩尔分数) 可达 39%, 其注入深度可达 300 nm。图 1(b) 所示是注氮后再注钛 (靶溅射电流 40 mA) 的情形, 可见氮仍呈高斯分布, 在 100~135 nm 范围内其浓度可达 35%, 深度分布可达 360 nm; 钛在表面的浓度可达 16%, 但随着注入深度的增加其浓度逐渐减小, 在 90 nm 处几乎消失, 而铝在表面的浓度为 20%, 且随着深度的增加其浓度逐渐增加, 说明在小靶溅射电流下, 即在低金属等离子体密度下, 钛以注入效应为主。图 1(c) 所示是注入氮后在 400 mA 靶溅射电流下注钛的情形, 与图 1(b) 具有类似现象, 但钛在铝合金表面还有一个明显的沉积层。由此说明在大靶溅射电流下, 即在高金属等离子体密度下, 钛开始以注入为主, 后来逐渐以沉积为主。由图 2 所示则能更清楚更直观地看到各元素在注入层中化学态变化及钛注入铝的具体情况。

2.2 XPS Montage 图

图 2 所示是试样改性层中各元素的 XPS 化学峰位和积分强度随注入层深度变化的蒙特奇图。从图 2(a) 可明显看出, 随注入层深度的增加, N 1s 的积分强度与其注入浓度一样呈高斯分布变化, 其积分强度沿注入深度的变化和图 1(a) 的结果对应一致。同时, 各元素的峰位有不同程度的偏移, 表明在改性层中铝、氮和氧的化学结合能有变化, 在注

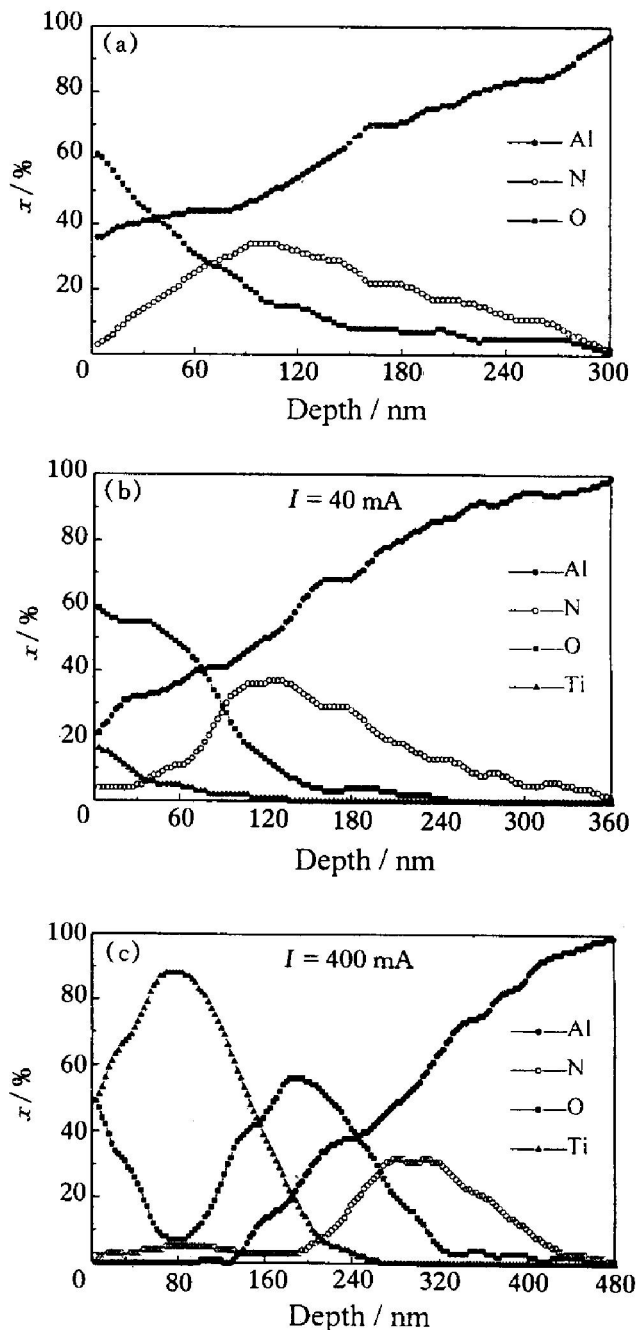


图 1 改性层中各元素浓度的 XPS 深度分布

Fig. 1 XPS depth profile of contents of elements in modified layer

- (a) —Implanted with N;
 (b) —Implanted with N/Ti, target current 40 mA;
 (c) —Implanted with N/Ti, target current 400 mA

入层不同深处分布着不同的化合物^[15]。图 2(b) 是注氮后注钛 (40 mA 靶电流) 的情形, 可见一开始就是四元素共存区, 没有钛沉积层, 在表面约 75 nm 范围内, Ti 2p 和 O 1s 的积分强度随注入深度的增加逐渐减少, Al 2p 和 N 1s 的却逐渐增加, 且钛的峰位较宽。说明注入的钛发生了化学反应, 有多种钛的新物质生成^[15]。图 2(c) 是注 N 后在高靶电流下注钛的情形, 其现象与图 2(b) 类似, 只是在约 156 nm 处才是四元素共存区, 且其范围有所扩大, Ti 2p 的积分强度较强, 表明有 156 nm 的钛沉积层,

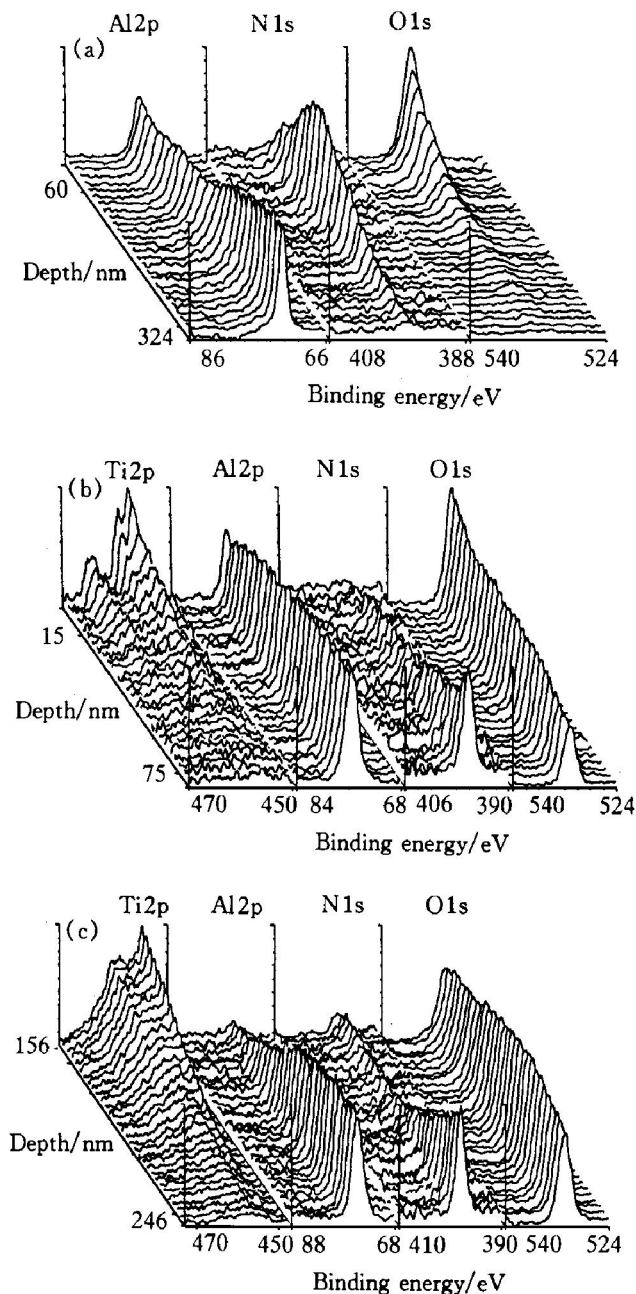


图 2 各元素化学峰位和
积分强度注入层深度变化的蒙特奇图

Fig. 2 XPS montage spectrum of elements

- (a) —Implanted with N;
(b) —Implanted with N/Ti, target current 40 mA;
(c) —Implanted with N/Ti, target current 400 mA

钛的注入深度和含量都有所增加。

2.3 XRD 结果

图 3 所示的 XRD 分析进一步确定和证实了图 1 和图 2 所示的改性层的相结构。由图可见, 几种改性试样除了最强的基体峰 Al 和 Al_2CuMg 峰外, 还有 AlN 和 Al_2O_3 峰。但从图 3(b) 可看出, 试样注氮后注钛 (40 mA 靶电流) 有新峰出现, 经确定为 TiO_2 , TiAl_3 和 TiN, 但未发现钛的衍射峰, 说明钛是以化合态存在, 在试样表面没有沉积层。由图 3

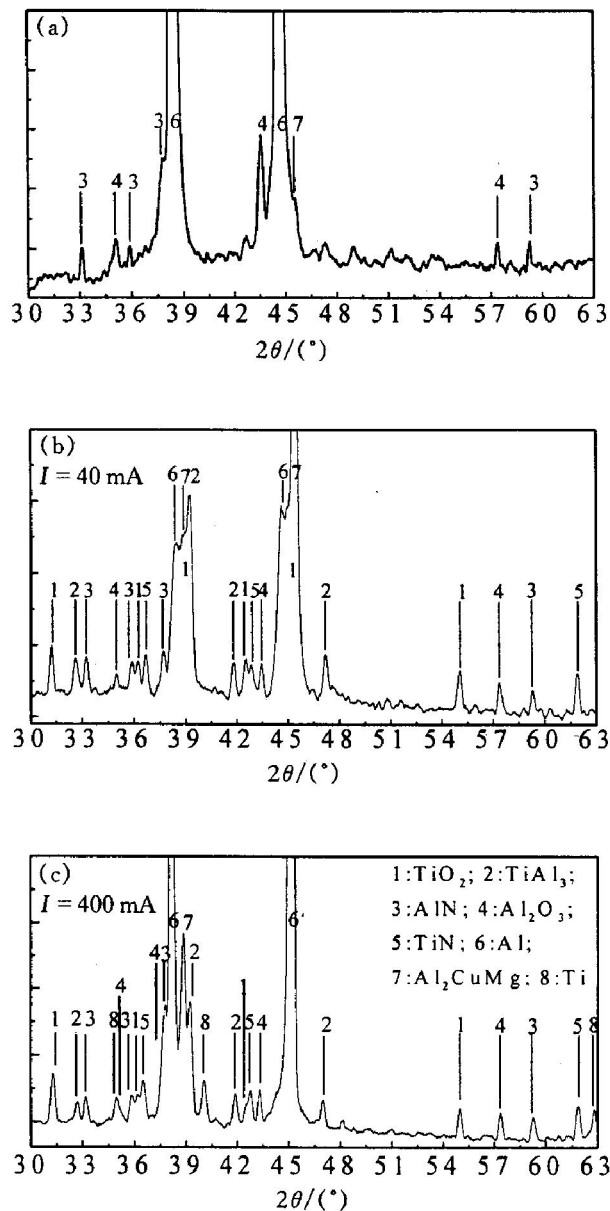


图 3 试样的 XRD 谱

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of samples

- (a) —Implanted with N;
(b) —Implanted with N/Ti, target current 40 mA;
(c) —Implanted with N/Ti, target current 400 mA

(c) 可见, 几种试样除了有图 3(b) 所示的衍射峰外, 还有明显的钛衍射峰, 说明在高金属等离子体密度下注入钛时, 试样表面有钛沉积层。

对形成的金属化合物可作如下解释: 通过对铝合金注 N 的研究发现, 注入层里除了 AlN 外, 还有 Al_2O_3 , Al 等, 而且距表面越近 Al_2O_3 的含量越多^[13], 注钛后钛与之反应生成的 TiO_2 也越多 (研究表明, 由于钛的电负性 (1.32) 小于铝的电负性 (1.47), 当钛与 Al_2O_3 相互作用时, 铝易被钛取代, 即 $3\text{Ti} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 \longrightarrow 3\text{TiO}_2 + 4\text{Al}$ ^[16, 17]), 本试验结果中的 TiO_2 还有部分是在空气中氧化而来。有人在研究 Ti/AlN 的界面反应时发现, 钛与 AlN 在室温下作用就能生成 TiN 和 TiAl_3 , 即 $4\text{Ti} + 3\text{AlN}$

—— $3\text{TiN} + \text{TiAl}_3 - 202 \text{ kJ/mol} (T = 298.15 \text{ K})^{[18]}$, 而且随着温度的升高, 反应更易进行。在本试验条件下, Ti 注入时积累的能量以热的形式消耗, 使试样的温度升高, Ti 更易与 AlN 作用生成 TiN 和 TiAl_3 。部分 TiN 也来源于钛与氮的直接化合。而钛是否与铝或氮直接反应生成 TiAl_3 或 TiN 有待进一步研究。

3 分析与讨论

通过对图 1 和图 2 所示的结果进行分析可知, 等离子体基离子注入不同于离子束离子注入, 每一高压脉冲过程包括注入、溅射和沉积, 其中注入和溅射所占时间是沉积的千分之一左右, 即在脉冲峰值电压平台 ($20 \sim 30 \mu\text{s}$) 时发生离子注入作用 (包括溅射), 而在电压为零 ($2 \times 10^4 \mu\text{s}$) 时试样浸泡在等离子体中, 发生对中性粒子的吸附、沉积作用^[9]。对于单质气体元素来说主要发生注入作用, 而对于化合物气体或金属元素通常发生注入、沉积混合效应。就注入效应而言, 包括高压对离子的直接注入作用、对已注入粒子 (包含原子) 的反冲注入作用、高能粒子 (包括大原子团或分子团) 从四面八方对已注入粒子的碰撞级联作用及辐照增强扩散作用^[19]。图 1(a) 所示的注氮就是这些共同作用的结果, 比常规离子注入或用 Trim 程序^[20]模拟的注入深度要深些, 最高浓度要高些。而图 1(b) 中的氮, 更因 Ar 和 Ti 对已注入氮的强烈反冲注入作用及钛粒子注入或沉积过程中产生的热量和应力作用使注入的氮离子或注入后形成的间隙原子^[13]更易于沿位错向基体深处扩散^[21], 故其最终分布有所扩大。注入钛时, 注入和沉积交替进行, 峰值电压来临时钛离子直接注入到基体里, 峰值电压过去时钛原子沉积在基体表面; 下次峰值来临时, 除了本次的注入作用, 还有对已注入或沉积粒子的反冲注入作用, 峰值电压过去时钛原子又沉积到基体表面, 就这样循环往复。当钛的等离子体密度较小时, 每次沉积的钛层几乎被下次的高能粒子轰击溅射干净或全部反冲注入到基体里, 从而表现为注入效应占优势, 如图 1 和 2(b) 所示。当钛的等离子体密度较大时, 在开始一段时间内, 因沉积层较薄, 钛离子容易穿过而注入基体里, 同时将沉积的钛原子部分反冲注入到基体里, 结果注入效应占优势, 如图 1 和 2(c) 所示; 但随着沉积层的增厚, 钛离子不能穿过而只能注入其中, 则表现为沉积效应占优势, 如图 1(c) 所示。由此推知钛等离子体基离子注入存在一个等离子体

密度阈值。在低于该值下注入钛, 表现为注入效应; 在高于该值下注入, 开始表现为注入效应, 随后逐渐表现为沉积效应。另外, 因钛的原子半径较大, 其直接注入效应较微弱, 而反冲注入效应较明显, 则钛在注入层里表现为逐渐减小的分布。图 2(c) 所示的钛的注入深度有所增加, 可能与高靶电流下积累的热量增多而使辐照增强扩散作用有所增强有关。

4 结论

1) 单独注氮时, 氮在注入层里呈高斯分布, 最高浓度可达 39%, 注入深度可达 300 nm, 注入层主要由 Al_2O_3 和 AlN 相组成。

2) 铝合金注氮后注钛, 氮仍呈高斯分布, 最高浓度有所降低, 但其分布范围有所扩大; 钛沿注入方向逐渐减小, 注入深度可达 90 nm。

3) 存在一个钛等离子体密度阈值, 在低于该值下注入, 钛表现为注入效应, 改性层主要由 TiO_2 , Al_2O_3 , AlN, TiAl_3 和 TiN 相组成; 在高于该值下注入, 钛开始时表现为注入效应, 随后逐渐表现为沉积效应, 改性层主要由 TiO_2 , Ti, Al_2O_3 , AlN, TiAl_3 和 TiN 相组成。

[REFERENCES]

- [1] Wei R, Wilbur P J, Erdemir A, et al. The effects of beam energy and substrate temperature on the tribological properties of hard carbon films on aluminum [J]. Surf Coat Technol, 1992, 51: 139–145.
- [2] Uglov V V, Cherenda N N, Koeniger A, et al. Structure and composition of low friction carbon coatings deposited on aluminum surface [J]. Surf Coat Technol, 1997, 97: 322–325.
- [3] Stock H R, Jarms C, Seidel F, et al. Fundamental and applied aspects of the plasma-assisted nitriding process for aluminum and its alloys [J]. Surf Coat Technol, 1997, 94–95: 247–254.
- [4] Madakson P B. Effect of implantation dose on the hardness, friction and wear of Sb-implanted Al [J]. J Appl Phys, 1984, 55(9): 3308–3314.
- [5] XIA Lirfang, WANG Rirzhi, MA Xinxin, et al. Structure and wear behavior of nitrogen-implanted aluminum alloys [J]. J Vac Sci Technol, 1994, B12(2): 931–934.
- [6] Guzman L, Bonini G, Adami M, et al. Mechanical behaviour of nitrogen-implanted aluminum alloys [J]. Surf

- Coat Technol, 1996, 83: 284– 28.
- [7] Lucas S, Chevallier J. Nanohardness and transmission electron microscopy study of nitrogen implanted aluminum [J]. Surf Coat Technol, 1994, 65: 128– 132.
- [8] Conrad J R, Radtke J L, Dodd R A, et al. Plasma source ion implantation technique for surface modification of materials [J]. J Appl Phys, 1987, 62(11): 4591– 4596.
- [9] XIA Lirfang(夏立芳). 金属等离子体源离子注入方法和装置[P]. CN921137176, 1992.
- [10] Walter K C. Nitrogen plasma source ion implantation of aluminum [J]. J Vac Sci Technol, 1994, B12(2): 945 – 950.
- [11] Günzel R, Wieser E, Richter E, et al. Plasma source ion implantation of oxygen and nitrogen in aluminum [J]. J Vac Sci Technol, 1994, B12(2): 927– 930.
- [12] ZHAN Zaiji(战再吉), MA Xinxin(马欣新), FENG Lili(冯莉丽), et al. 铝合金等离子体淹没氮离子注入层的摩擦学性能研究[J]. Tribology (摩擦学学报), 1998, 18(4): 300– 304.
- [13] ZHAN Zaiji(战再吉). 铝合金等离子体离子注入氮层的组织结构及摩擦学特性[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 1999.
- [14] YU Weidong, XIA Lirfang, SUN Yue, et al. Metal plasma source ion implantation using a UBM cathode [J]. Surf Coat Technol, 2000, 128– 129: 240– 244.
- [15] Moulder J F, Stickle W F, Sobol P E, et al. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy [M]. Minnesota: Physical Electronics, Inc Press, 1995.
- [16] Kestwood A D, Notis M R. Ceramic substrates and packages for electronic applications [J]. Advance in Ceramics, 1993, 26: 171– 188.
- [17] SHEN Dianhong(沈电洪), BAO Changlin(包昌林), LU Hua(陆 华), et al. Ti/AlN 陶瓷界面反应的光电子能谱研究[J]. Acta Physica Sinica (物理学报), 1995, 44(2): 259– 265.
- [18] HE Xiangjun, YANG Sirze, TAO Kun, et al. Investigation of the interface reactions of Ti thin films with AlN Substrate [J]. J Mater Res, 1997, 12(3): 846– 851.
- [19] ZHANG Tonghe(张通和), WU Yuranguang (吴瑜光). Surface Optimal Technique on Implantation (离子注入表面优化技术) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1993. 253– 267.
- [20] Ziegler J F, Biersack J P. The Stopping and Range of Ions in Solids [M]. New York: Pergamer Press, 1985. 302– 307.
- [21] Lucas S, Terwagne G, Piette M, et al. Study of nitrogen distributions implanted at high temperature into aluminum [J]. Nucl Instrum Meth, 1991, B59– 60: 925 – 929.

Structure of aluminum alloy LY12 implanted with N/ Ti by PBII

LIAO Jiaxuan, XIA Lirfang

(School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology,
Harbin 150001, P. R. China)

[Abstract] The structure of the aluminum alloy LY12 implanted with N/Ti by plasma based ion implantation (PBII) was characterized using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and glancing X-ray diffraction (GXR). XPS measurements show that N and Ti can be implanted into LY12 effectively, and the depth profile of N in the layer is near the Gaussian distribution, and that of Ti decreases gradually along the implanting direction. The process of implanting Ti has an important influence on the depth profile of the pre-implanted N. The plasma density of Ti can affect the composition and phases in the modified layer consisting of TiO_2 , Al_2O_3 , AlN, TiAl_3 TiN or Ti.

[Key words] aluminum alloy; implantation; plasma

(编辑 何学锋)