

[文章编号] 1004- 0609(2002)01- 0025- 06

铝合金表面氮和钛等离子体基离子注入改性层 XPS 研究^①

廖家轩, 夏立芳, 孙 跃, 颜朝晖

(哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

[摘 要] 用 XPS(X 射线光电子能谱)和 GXR(D 小掠射角 X 射线衍射)研究了铝合金等离子体基离子注入氮再注入钛最后复合注入氮和钛改性层的成分分布及相结构,并用 Gaussian-Lorentzian 峰位拟合方法分析了改性层中不同深度处各元素的化学态及其在相结构中的分布。结果表明,复合改性层的表层有较高浓度的氮和钛,次表层有较高浓度的钛及一定浓度的氮,铝/Ti 界面有较宽的过渡区,基体中氮呈高斯分布。改性层主要由 TiN, TiO₂, α -Ti, TiAl₃, Al₂O₃ 和 AlN 等组成,氮和氧还以固溶态的形式存在。最表层含有大量 TiN 及部分 TiO₂;次表层含有大量 α -Ti 及许多 TiN;过渡层由 TiO₂, TiN, TiAl₃, Al₂O₃ 和 AlN 等组成;注氮层包括 AlN, Al₂O₃ 及 α (Al)。各元素在相应相结构中的浓度分布与其成分深度分布基本相似。

[关键词] 铝合金;离子注入;等离子体;XPS

[中图分类号] TG 142.2

[文献标识码] A

近年来通过离子束离子注入氮^[1, 2]使铝合金的表面性能,如表面硬度及耐磨性等,得到一定程度的提高,从而使铝合金在航空航天领域的应用范围有所拓宽。但离子束离子注入是一种“视线过程”,对几何形状复杂的零件很难发挥作用,且单一注氮的改性效果非常有限。等离子体基离子注入(PBII)^[3]作为一种新兴的表面改性技术,具有高效、低温、无视线等特点,每一脉冲包含注入和沉积等多元过程,可根据需要在常温下同时全方位注入多种元素。但目前应用该技术改性铝合金多限于注氮的研究^[4~6]。作者应用该技术在铝合金注氮的基础上进行了一系列多元注入的尝试研究^[7~10],使铝合金的表面硬度和耐磨性得到了显著提高。鉴于以前的工作侧重于性能测试,本文中作者就铝合金等离子体基离子注入氮再注入钛最后复合注入钛和氮形成改性层的成分及元素分布进行 XPS 研究。

1 实验

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 LY12,试样尺寸为 $d 10 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$,经机械抛光、超声波清洗及氩离子溅射等预处理^[7, 8]后,按表 1 的工艺参数先离子注入 N,再反冲注入

Ti(Ar 为工作气体),最后复合注入 N 和 Ti。反冲注入 Ti 是为了实现 Al/Ti 界面和成分过渡,增加改性层的厚度,为最后 N 和 Ti 复合注入作衬底^[8]。Ti 靶电流为 400 mA。

表 1 等离子体基离子注入工艺参数

Table 1 Process parameters of PBII

Preparation process	Voltage /kV	Current /mA	Pulse width / μ s	Frequency /Hz	Implanting time/h
Implantation with N	70	65	40	80	3
Implantation with Ti	70	85	30	80	3
Implantation with Ti, N	70	75	30	80	3

XPS 分析在 PHI5700ESCA 型分析系统上进行,AlK α 辐射源,电压 12.5 kV,功率 250 W,分析室背底真空度维持在 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 Ag3d_{1/2} 谱峰位于 468.25 eV。成分深度分布采用电压 3 kV,电流密度 0.1 A/m^2 的氩离子剥蚀,剥蚀面积为 $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$,每次剥蚀时间 1 min,平均刻蚀速率约为 1.5 nm/min 。小掠射角 X 射线衍射(GXR(D)分析在 D/max- γ B 型衍射仪上进行,CuK α 源,管压 30 kV,管流 80 mA,阶梯扫描模式,步长 0.02° ,掠射角 1° 。

各元素在改性层相应相结构中的摩尔分数的表

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59771059)

[收稿日期] 2001- 03- 14; [修订日期] 2001- 05- 21

[作者简介] 廖家轩(1966-),男,博士研究生。

征方法为：首先用 Gaussian-Lorentzian 拟合方法对某元素进行正确的峰位拟合得出该元素几种化学态（每种化学态对应一种相结构）的相对比例，再以某种化学态的相对比例乘以该元素的总摩尔分数即得某元素在某相结构中的摩尔分数。

2 实验结果

2.1 改性层成分分布及相结构

图 1 所示是改性试样 XPS 成分深度分布。可见，经 3 次处理后，改性层分为明显的 3 个区域，表层为较厚的 Ti, N 和 O 共存区，Ti 和 N 的浓度较高，沿注入方向 Ti 浓度逐渐升高，N 浓度逐渐降低；N 在基体中呈高斯分布，这是第一次单独注 N 的结果；在 Al/Ti 界面处有较宽的 Ti, N, O 和 Al 过渡区，Ti 的浓度逐渐减小，铝浓度逐渐增加，这是反冲注入沉积钛的结果。O 在界面处有较高的浓度，归因于注氮试样表面存在氧化物；最表层的氧是试样出炉后氧化及吸附而来。经小掠射角 X 射线衍射分析，改性层主要由 TiN, TiO₂, Ti, TiAl₃, Al₂O₃ 和 AlN 等组成，其结果如图 2 所示。成分深度分布及相结构与文献[7~9]中的报道类似。

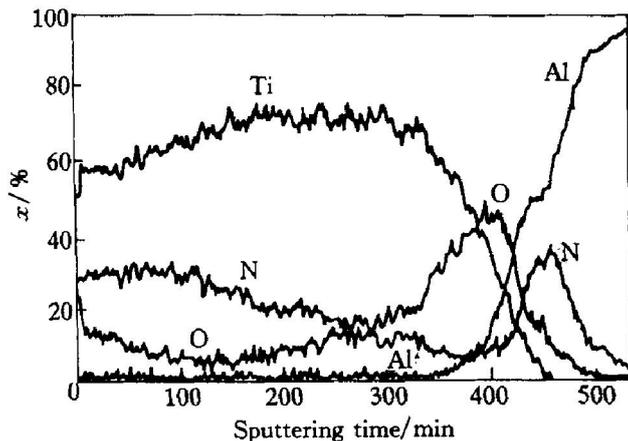


图 1 改性层中各元素浓度的 XPS 深度分布
Fig. 1 XPS depth profiles of elements in modified layer

2.2 改性层成分的化学态

图 3 是试样改性层中各元素的 XPS 化学峰位和积分强度随改性层深度的变化，图中竖线是各元素化学态的标准峰位^[11]。由图 3(a) 可知，随溅射时间的增加，Ti 2p 的峰位有不同程度的变化，有 3 种明显的化学态，其键能分别为 454.4 eV, 455.5 eV 和 458.5 eV，对应 α -Ti, TiN 和 TiO₂。图 3(b) 是 N 1s 峰位，也有 3 种化学态，在溅射 400 min 以

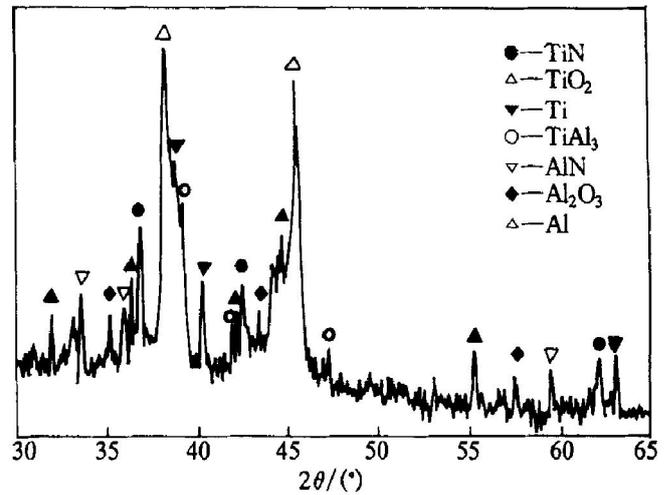


图 2 改性试样的 GXR D 谱

Fig. 2 GXR D spectrum of modified sample

前，键能稳定在 397.2 eV，对应 TiN；在溅射 400 min 以后，因钛的含量逐渐减少，而铝的含量逐渐增多，峰位逐渐稳定在 396.6 eV，即以 AlN 的形式存在；另外，N 1s 在整个改性层中还以弱键的形式存在，其键能为 398.8 eV，为固溶氮^[1]。溅射 390 min 左右时有铝出现，即溅射到了 Al/Ti 界面，此时氧浓度很高，而氮浓度很低，铝主要以 Al₂O₃（其键能为 75.54 eV）的形式存在，随着氮浓度增加，AlN（键能为 74.45 eV）的峰位逐渐明显，随后有铝峰（72.6 eV）出现，如图 3(c) 所示。O 1s 的化学态与 N 1s 的类似，有明显的 TiO₂, Al₂O₃ 和固溶氧峰，峰位分别为 530.1 eV, 531.7 eV 和 532.8 eV，如图 3(d) 所示。

2.3 改性层成分化学态峰位拟合

图 4 是用 Gaussian-Lorentzian 拟合方法对不同深度处各元素的峰位进行拟合的结果。图 4(a) ~ (e) 是在改性层不同深度处 Ti 2p 的峰位拟合图。由图 4(a) 可知，溅射 1 min，Ti 2p 可拟合为 4 对峰，因 Ti 2p 分为 Ti 2p_{3/2} 和 Ti 2p_{1/2} 双峰，两峰的差值为 (6 ± 0.4) eV，一般以 Ti 2p_{3/2} 的峰位表示^[11]，则 4 个峰位分别为 454.4 eV, 455.5 eV, 456.95 eV 和 458.5 eV。图 4(a) 和图 3(a) 相比，有 456.95 eV 新峰位出现，但对该峰目前尚有争论，Louis 等^[12]认为是 TiO₂ 的伴峰，Wolff 等^[13]认为是 Ti₂O₃。本文作者认为是 Ti₂O₃，是在 XPS 实验中 Ar 离子轰击刻蚀 TiO₂ 产生的，但其不稳定，平时极易氧化成 TiO₂，因此在 GXR D 实验中未发现 Ti₂O₃ 峰。从图 4(a) 可见 TiN 峰强最高，即 TiN 所占的相对比例最大；TiO₂ 的峰强仅次于 TiN，这与最表面有较高浓

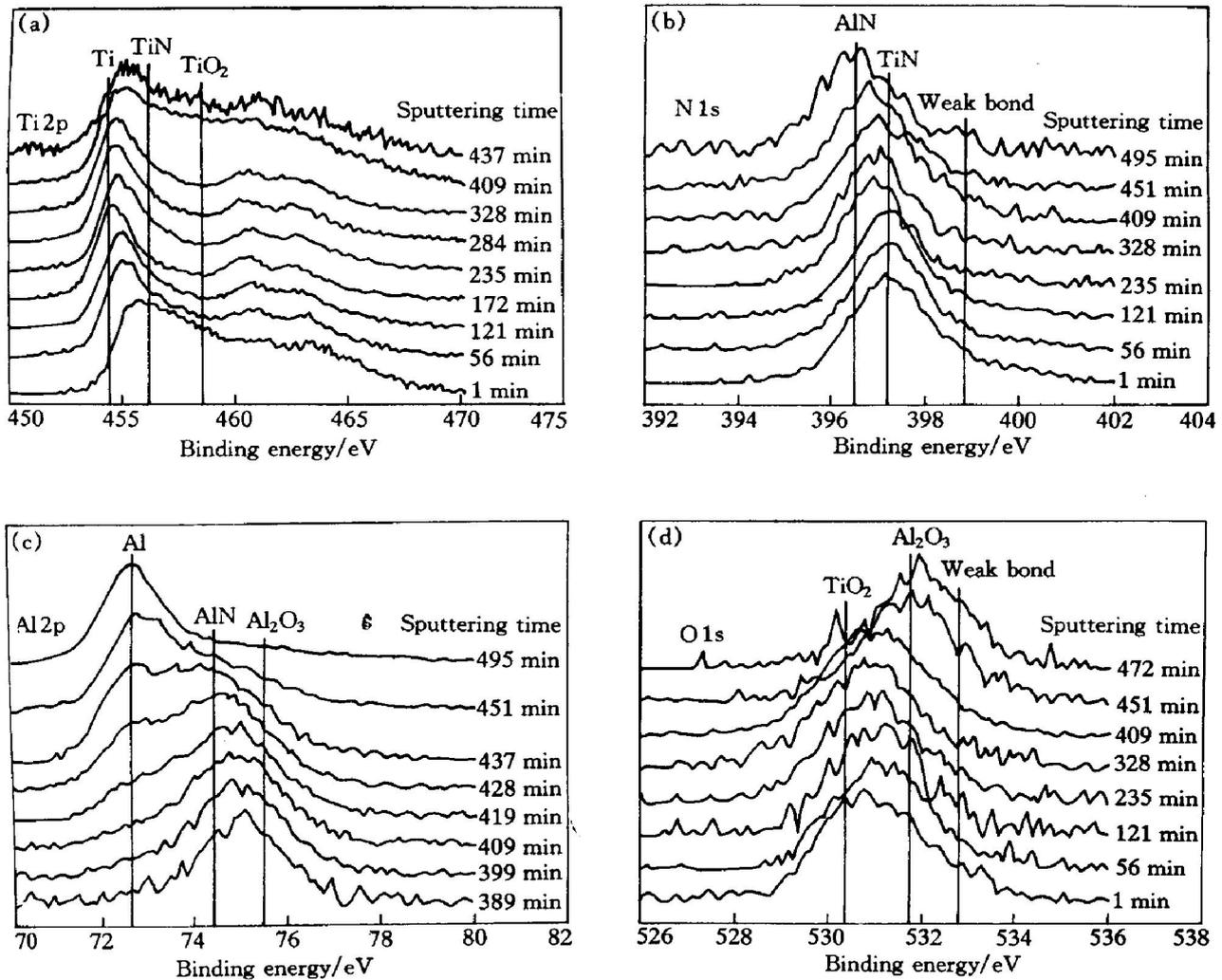


图 3 改性层中不同深度处 Ti 2p, N 1s, Al 2p 和 O 1s 的 XPS 谱

Fig. 3 XPS spectra of depth profiles of Ti 2p, N 1s, Al 2p and O 1s as function of sputtering time
(a) -Ti 2p; (b) -N 1s; (c) -Al 2p; (d) -O 1s

度的氧有关; Ti 的峰强最弱, 即表层含 α Ti 最少; Ti_2O_3 的量比 TiO_2 少。图 4(b) 和图 4(a) 类似, 仍然 TiN 所占的比例最大, 但总量有所减小; TiO_2 的含量显著减小, 与 Ti_2O_3 的接近; Ti 的含量显著增加, 仅次于 TiN。由此说明在表层某深度范围内有最高的 TiN 含量。图 4(c) 和图 4(d) 都有类似的情况, 都存在 TiN, TiO_2 , Ti_2O_3 和 Ti, 只是各相的含量有所变化, 在溅射 235 min 之前, TiN 的相对含量较高; 随着溅射时间的增加, TiN, TiO_2 和 Ti_2O_3 的相对含量逐渐减少, 而 Ti 的相对含量逐渐增加。图 4(e) 是溅射 409 min 时 Ti, N, O 和 Al 四元素共存的情况, 增加了对应于 454.8 eV 的 $TiAl_3$ 峰。 TiO_2 和 Ti_2O_3 的相对含量接近, 且最高; 而 TiN 和 Ti 的相对含量接近, 且最低。图 4(f) ~ (h) 分别是溅射 409 min 时 N 1s, Al 2p 和 O 1s 的峰位。可见, 各峰位与图 3 中的基本吻合, 只是 Al 2p 增加了

73.4 eV 处的 $TiAl_3$ 峰, 而 O 1s 增加了 531.1 eV 处的 Ti_2O_3 峰^[11]。其它深度处的情况类似。

2.4 各元素在改性层相结构中的分布

由图 5 可知各元素在各化学结构中的含量分布曲线基本与各元素在改性层中的成分深度分布曲线相似。由图 5(a) 可知, Ti 在 TiN 中的含量较高且稳定, 在溅射 130 min 以前, Ti 在 TiN 中的含量高于在 α Ti 中的含量, 说明氮和钛复合注入时钛大部分与氮反应生成了 TiN; 溅射 130~360 min, Ti 在 TiN 中的含量略低于在 α Ti 中的含量, 说明单独注入沉积的钛大部分形成了 α Ti, 但仍有很多 TiN 分布于其中; Ti 在 TiO_2 中的含量在表层较高, 说明表层有较多的 TiO_2 。图 5(b) 表明, 在铝出现以前, N 以 TiN 和固溶氮两种形式存在, 在 TiN 中占绝大部分; 铝出现后, N 以 TiN, AlN 和固溶氮形式存在。溅射 390~450 min, 钛的浓度逐渐减小,

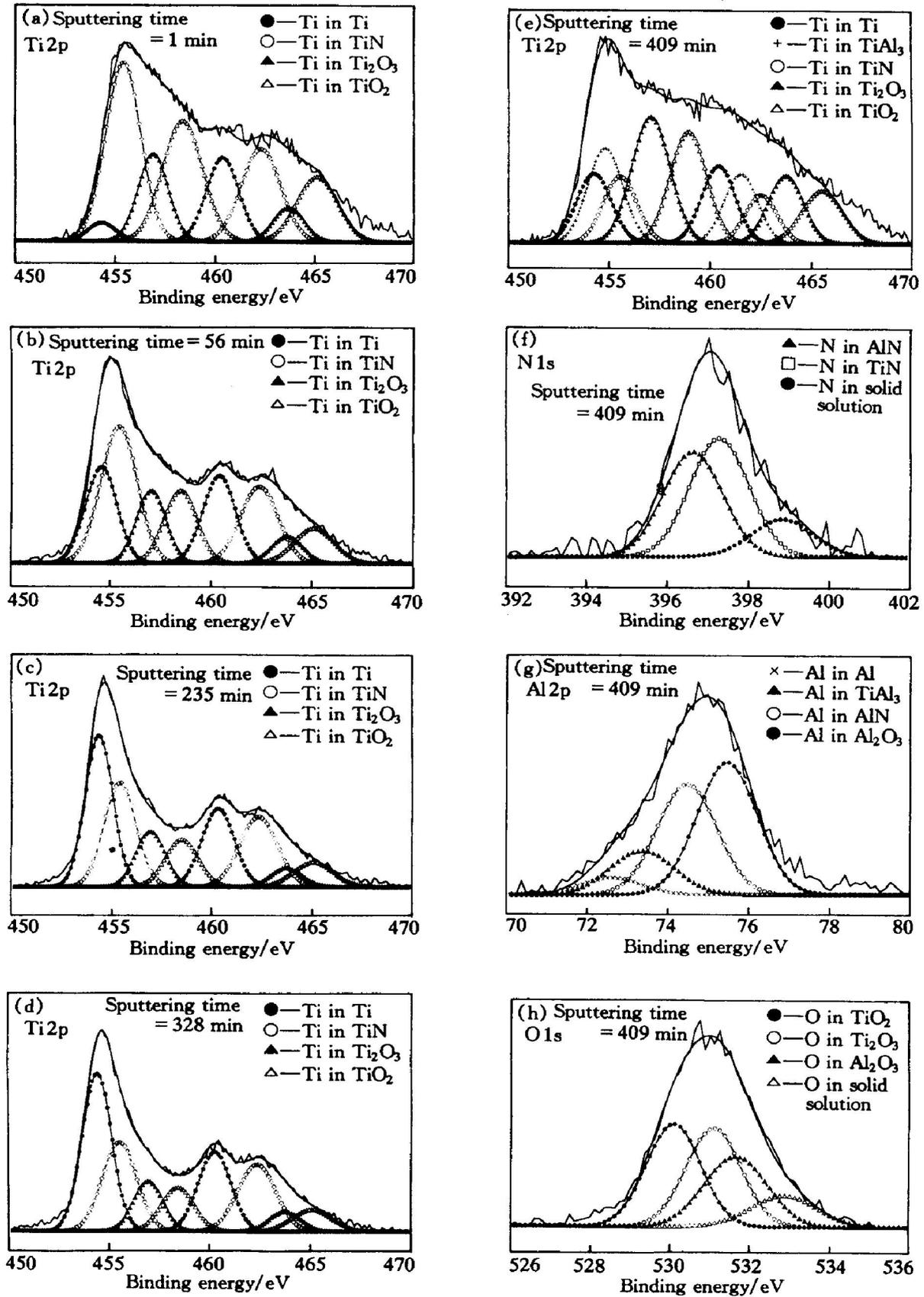


图4 Ti 2p, N 1s, Al 2p 和 O 1s 键能的 XPS 谱峰拟合图

Fig. 4 XPS fit spectra of Ti 2p, N 1s, Al 2p and O 1s

(a) ~ (e) —For Ti 2p at various depth; (e) ~ (h) —For Ti 2p, N 1s, Al 2p and O 1s at same depth

而氮的浓度逐渐增大, 在二者浓度接近时出现了 N 在 TiN 中的次强峰值, 在氮浓度最大处出现了 N

在 AlN 和固溶氮中的峰值。铝在 $\alpha(\text{Al})$ 中的含量逐渐增加, 在氮浓度最大处有铝在 AlN 中的峰值, 在

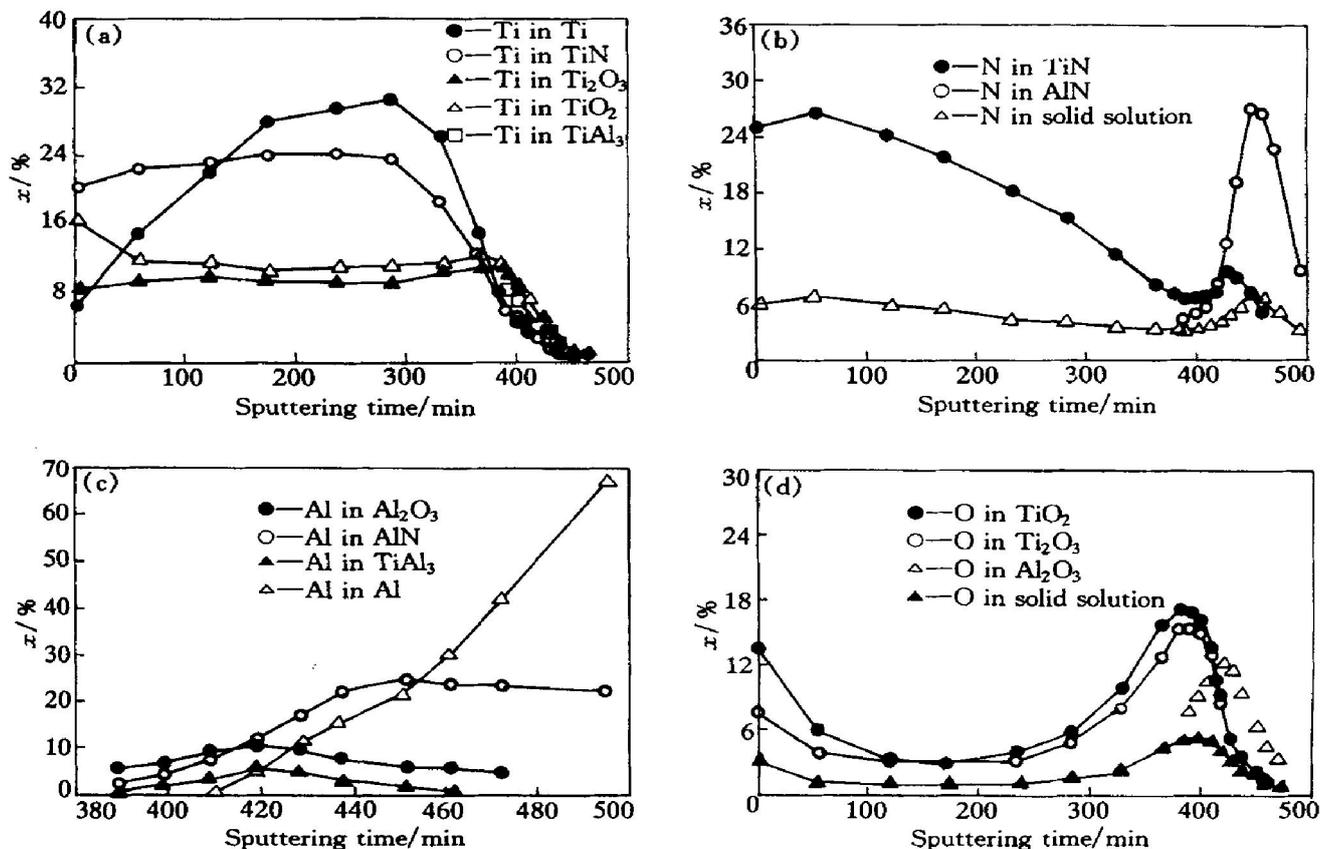


图 5 各元素在相应化学结构中的摩尔分数随改性层深度的变化关系

Fig. 5 Mole fraction of elements in corresponding chemical state as function of sputtering time

(a) -Ti; (b) -N; (c) -Al; (d) -O

铝氧浓度接近处出现铝在 Al_2O_3 中的峰值, 在铝钛浓度接近处出现铝在 $TiAl_3$ 中的峰值(如图 5(c) 所示)。同理, 从图 5(d) 可看出, 在氧钛浓度接近处出现氧在 TiO_2 和 Ti_2O_3 中的峰值, 在氧铝浓度接近处出现氧在 Al_2O_3 中的峰值, 在氧浓度最大处出现氧在固溶氧中的峰值。

3 结论

1) 复合改性层表层含有较高浓度的氮和钛, 此表层含有较高浓度的钛和一定浓度的氮, 基体里氮呈高斯分布, 铝钛界面有较宽的过渡区。

2) 钛元素主要以 TiN , TiO_2 , $\alpha-Ti$ 和 $TiAl_3$ 形式存在, 氮元素主要以 TiN , AlN 和固溶氮形式存在, 氧元素主要以 TiO_2 , Al_2O_3 和固溶氧形式存在, 铝元素主要以 AlN , Al_2O_3 , $TiAl_3$ 和 $\alpha(Al)$ 形式存在。

3) 最表层以 TiN 为主, 兼有部分 TiO_2 ; 次外层以 $\alpha-Ti$ 为主, 兼有许多 TiN ; 过渡层以 TiO_2 为主, 兼有 TiN , $TiAl_3$, Al_2O_3 , AlN 等; 注氮层以 AlN 为主, 兼有 Al_2O_3 及 $\alpha(Al)$ 。

4) 改性层各元素在相应相结构中的含量分布曲线与其成分深度分布曲线基本相似。

[REFERENCES]

[1] 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.

[2] Guzman L, Bonini G, Adami M, et al. Mechanical behaviour of nitrogen-implanted aluminum alloys [J]. Surf Coat Technol, 1996, 83: 284- 289.

[3] 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.

[4] Walter K C. Nitrogen plasma source ion implantation of aluminum [J]. J Vac Sci Technol, 1994, B12(2): 945 - 950.

[5] 战再吉, 马欣新, 冯莉丽, 等. 铝合金等离子体淹没氮离子注入层的摩擦学性能研究 [J]. 摩擦学学报, 1998, 18(4): 300-304.

ZHAN Zaiji, MA Xinxin, FENG Lili, et al. Tribology

- ical behavior of the surface layers of aluminum alloys implanted with nitrogen ions by plasma immersion ion implantation [J]. Tribology, 1998, 18(4): 300–304.
- [6] ZHAN Zaiji, MA Xirxin, SUN Yue, et al. The mechanical properties of an aluminum alloy by plasma based ion implantation and solution aging treatment [J]. Surf Coat Technol, 2000, 128–129: 256–259.
- [7] 廖家轩, 夏立芳. 铝合金等离子体基离子注入氮/钛层的结构 [J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(3): 449–453.
- LIAO Jiāxuan, XIA Lǐfang. Structure of aluminum alloy LY12 implanted with N/Ti by PBII [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(3): 449–453.
- [8] 廖家轩, 夏立芳. 氮及钛等离子体基离子注入铝合金表面改性层的摩擦磨损性能研究 [J]. 摩擦学学报, 2001, 21(1): 10–14.
- LIAO Jiāxuan, XIA Lǐfang. Friction and wear behavior of the modified layer of aluminum alloy implanted with nitrogen and titanium by plasma source ion implantation [J]. Tribology, 2001, 21(1): 10–14.
- [9] 廖家轩, 夏立芳, 孙跃. 铝合金等离子体基离子注入形成 AlN/TiN 层及其耐磨性能 [J]. 材料科学与工程, 2001, 9(1): 75–80.
- LIAO Jiāxuan, XIA Lǐfang, SUN Yue. An AlN/TiN layer of aluminum alloy implanted by PBII and its wear-resistant properties [J]. Materials Science and Technology, 2001, 9(1): 75–80.
- [10] 廖家轩, 夏立芳, 孙跃. 铝合金等离子体基离子注入形成 DLC/AlN 层结构研究 [J]. 金属学报, 2001, 37(9): 922–926.
- LIAO Jiāxuan, XIA Lǐfang, SUN Yue. Study of the structure of AlN/DLC layer of aluminum alloy implanted by PBII [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2001, 37(9): 922–926.
- [11] Moulder J F, Stickle W F, Sobol P E, et al. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy [M]. Minnesota: Physical Electronics, In Press, 1995.
- [12] Wolff M, Schultze J W, Strehblow H H. Low-energy implantation and sputtering of TiO₂ by Nitrogen and Argon and the electrochemical reoxidation [J]. Surface and Interface Analysis, 1991, 17: 726–736.
- [13] Louis Porte, Laurent Roux, Jean Hanus. Vacancy effects in the X-ray Photoelectron Spectra of TiN [J]. The American Physical Society, 1982, 25(12): 7183–7191.

XPS study of modified layer of aluminum alloy implanted with nitrogen and titanium by plasma based ion implantation

LIAO Jiāxuan, XIA Lǐfang, SUN Yue, YAN Zhao-hui

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

[Abstract] The composition and structure of LY12 alloy implanted with N, then with Ti, finally with N and Ti by plasma based ion implantation (PBII) was characterized using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and glancing X-ray diffractometry (GXR). The chemical state of elements at various depth in the modified layer was analyzed using Gaussian-Lorentzian fitting criterion. The depth profiles show that the modified layer can be divided into four parts: the surface layer with higher content of N and Ti, the subsurface one with higher content of Ti and lower content of N, the transition one containing Ti, Al, O and N, and the N-implanted one. GXR shows that the modified layer consists of TiN, TiO₂, α-Ti, TiAl₃, Al₂O₃ and AlN. The fitting results indicate that the surface layer contains most TiN and some TiO₂, the subsurface one holds most α-Ti and much TiN, the transition one covers TiO₂, TiN, TiAl₃, Al₂O₃ and AlN, and the N-implanted one includes AlN, Al₂O₃ and α(Al). There are also some N-solid solution and O-solid solution in the modified layer. The fitting results still show that the distribution of each element in the corresponding phase is similar to that of XPS depth profiles.

[Key words] aluminum alloy; ion implantation; plasma; XPS

(编辑 杨兵)