

脉冲高能量密度等离子体表面改性 AlN 膜的形成和结构*

吴杏芳 韦 鲲 单小鹏 杨思泽
(北京科技大学材料物理系, 北京 100083) (中国科学院物理研究所, 北京 100080)

摘 要 利用脉冲高能量密度等离子体 (PHEDP) 表面改性技术, 在 45 号钢、 γ 不锈钢等试样上获得 AlN 膜。采用 XRD, XPS 和 TEM 等方法研究了改性膜的组织结构。研究表明, 改性膜是由 10 nm 尺寸的 AlN 相组成, AlN 相结构随基体的结构而异。在具有面心立方结构的基体上, 形成具有面心立方结构的 c-AlN 相, 而在体心立方的基体上形成六方 h-AlN 相。从热力学角度, 讨论了 PHEDP 表面改性中 AlN 形成的特性。

关键词 脉冲高能量密度等离子体, 立方 AlN, 六方 AlN, 显微组织

中图分类号 TG17

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2002)06-0652-05

FORMATION AND MICROSTRUCTURE OF AlN FILM PRODUCED IN PULSED HIGH ENERGY DENSITY PLASMA SURFACE MODIFICATION

WU Xingfang, WEI Kun, SHAN Xiaoon

Department of Materials Physics, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

YANG Siz

Institute of Physics, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080

Correspondent: WU Xingfang, professor. Tel: (010)62332516, Fax: (010)62327283,

E-mail: xfwu@mater.ustb.edu.cn

Supporte by National Natural Science Foundation of China (No.59871060)

Manuscript received 2002-04-09

ABSTRACT Pulsed-high-energy-density-plasma (PHEDP) has been used for the surface modification. Aluminum nitride (AlN) film was formed on 45 steel, γ -stainless steel et al. Structural characteristics of the formed AlN were studied by XRD, XPS and TEM. The formed films are composed of nanocrystalline-structured aluminum nitride phase, whose crystal size is about 10 nm. Two types of AlN phase structure were found in the film on different substrates. AlN formed on austenitic stainless steel and copper has rocksolt structure (c-AlN). AlN formed on 45 carbon steel has wurtzite structure (h-AlN). The characteristics of AlN formation in PHEDP surface modification were analyzed.

KEY WORDS pulsed high energy density plasma, c-AlN, h-AlN, microstructure

脉冲高能量密度等离子体 (PHEDP) 表面改性技术是近十几年来发展的新的等离子体表面技术, 它集高速淬火 (自淬火速率可达 10^7 — 10 K/s)、溅射镀膜和粒子注入于同一过程。利用该方法已在各种不同基体上获得 BN^[1], TiN^[2,3], TiCN^[4], AlN^[5] 以及类金刚石^[6] 等膜, 其表面硬度或抗腐蚀性可提高数倍甚至数十倍, 膜与基体的结合强度由于其过渡区的存在而明显优于其它镀膜技术所

获得的性能。然而对 PHEDP 改性膜的形成以及改性膜结构独特性的研究尚未深入开展。本文利用 PHEDP 技术, 分别在 45 号钢、 γ 不锈钢以及纯铜等试样上制备 AlN 膜, 研究其组织结构、取向关系, 并从热力学角度讨论 PHEDP 表面改性中 AlN 形成的特性。

1 实验方法

45 号钢、1Cr18Ni9Ti 以及纯铜等材料切割成直径为 30 mm, 厚为 10 mm 圆盘, 经研磨、抛光以及超声清洗后, 置入如图 1 所示的以 Al 为内、外极的同轴等离子体枪中。枪中通以氮气, 由电容器对内外电极充放电, 使气体电离, 同时电极表面的部分离子被蒸发或溅射, 形成

* 国家自然科学基金 59871060 资助项目

收到初稿日期: 2002-04-09

联系人: 吴杏芳, 女, 1940 年生, 教授

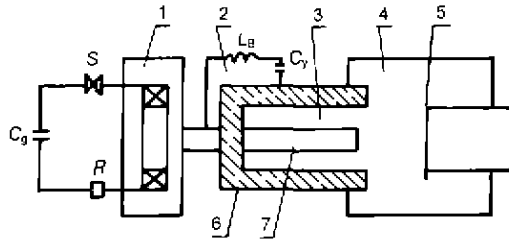


图 1 PHEDP 枪的示意图

Fig.1 Schematic diagram of the PHEDP gun

1. Electromagnetic valve
2. Charging and discharging circuit
3. Coaxial plasma gun
4. Vacuum chamber
5. Sample holder
6. Outer electrode
7. Inner electrode

由 Al、N 离子、中性粒子和电子组成的高能量密度等离子体。其工作参数如下:枪室真空度 10^{-4} Pa, 脉冲气压 10 Pa, 放电电压 1.5 kV, 脉冲次数为 50。

经 PHEDP 表面改性试样在 DMAX-RB 衍射仪上进行结构分析。CuK α 为衍射源, 管压 40 kV。改性膜中元素价态的分析是由 PHI595 谱仪完成。改性膜的微结构及其形貌的更深入的了解是通过透射电镜 (JEOL 100CX 及 JEOL 2000FX) 对横截面电镜试样的观察而获得。

2 实验结果

图 2 为 45 号钢表面改性后的 X 射线衍射谱 (XRD), 其衍射峰的标定如表 1 所示。分析表明, 除了基底材料的组成相以外, 还存在 AlN 相及 Al-Fe 金属间化合物, 并确定在 45 号钢上形成的 AlN 是六角结构 ($a=0.311$ nm, $c=0.4979$ nm), 图 3 及表 2 是 Cu 经表面改性后的 XRD 谱与衍射峰的标定, 说明具有立方 AlN 相、Al-Cu 化合物以及 Cu₃N 等。两谱中 AlN 峰形均有宽化现象, 其可能的原因是晶粒细化。

立方 AlN 是一种在高温、高压下才能形成的相, 在

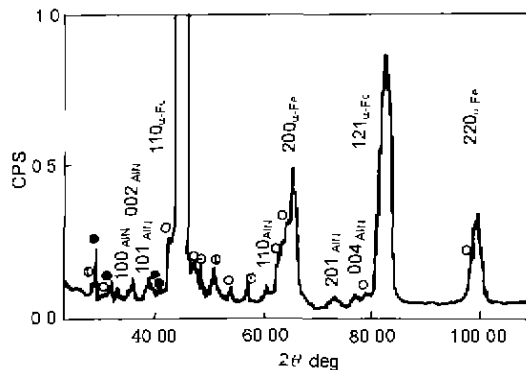


图 2 PHEDP 改性后 45 号钢的 XRD

Fig.2 X-ray diffraction pattern from PHEDP-modified surface of 45 carbon steel

表 1 图 2 衍射谱的标定

Table 1 Indexing of the XRD in Fig2.

Phase	2θ , deg	d , nm	d_{JCPDS} , nm	hkl	
α -Fe	44.80	0.2021	0.2027	110	
	65.20	0.1430	0.1433	200	
	82.40	0.1169	0.1170	121	
AlN	33.13	0.2702	0.2695	100	
	35.92	0.2498	0.2490	002	
	38.00	0.2366	0.2371	101	
	60.64	0.1526	0.1556	110	
	72.48	0.1303	0.1300	201	
	Al ₁₃ Fe ₄	28.52	0.3127	0.3118	203
	42.20	0.2140	0.2130	515	
Al ₂ Fe	47.36	0.1920	0.1910	333	
	50.80	0.1796	0.1792	441	
	77.16	0.1235	0.1235	446	
	29.24	0.3052	0.3074	231	
	32.52	0.2751	0.2760	151	
	35.92	0.2498	0.2497	251	
	39.20	0.2296	0.2319	222	
AlFe	41.16	0.2191	0.2189	302	
	31.20	0.2864	0.2899	100	
	53.76	0.1704	0.1672	111	
	63.80	0.1451	0.1447	200	
	79.36	0.1186	0.1182	211	
Al ₂ O ₃	98.12	0.1020	0.1024	220	
	48.40	0.1880	0.1876	203	
	57.28	0.1607	0.1642	204	
	61.08	0.1516	0.1507	302	

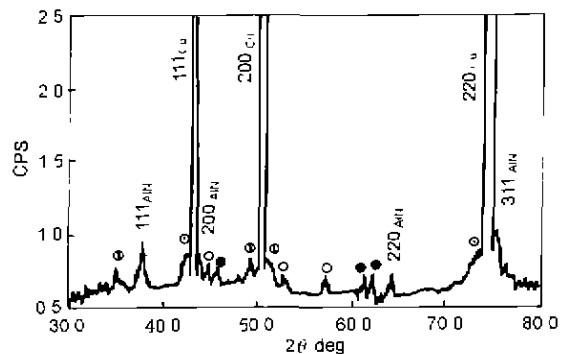


图 3 PHEDP 改性后 Cu 的 XRD 谱

Fig.3 XRD from PHEDP modified Cu

一般情况下, 只能形成六方氮化铝。为证实脉冲高能量密度等离子体表面改性中的特殊性, 用此法在 Si 上获得 AlN 膜其 XRD 谱示于图 4, 证实了其改性膜确为立方 AlN。

对改性试样的表面进行逐层溅射的 XPS 分析, 在膜中 Al, N 的峰位如图 5 所示, 它们分别与标准的 AlN^[7] 中的 Al(76.9 eV) 和 N(396.2 eV) 结合能相符, 说明 Al, N 是以化合物状态存在。由 XRD, XPS 及早期的 TEM^[2,5] 研究证实了在改性膜的表面是 AlN, 亚表面由 AlN、金

表 2 图 3 衍射谱的标定
Table 2 Indexing of the XRD in Fig.3

Phase	2θ , deg	d , nm	d_{JCPDS} , nm	hkl ($h^2+k^2+l^2$)
Cu	43.44	0.2081	0.2087	111
	50.60	0.1802	0.1808	200
	74.28	0.1276	0.1278	220
	90.12	0.1088	0.1090	311
c-AlN	38.04	0.2363	0.2379	111
	44.22	0.2047	0.2060	200
	64.28	0.1448	0.1458	220
	79.80	0.1240	0.1242	311
Cu_9Al_4	35.24	0.2545	0.2512	222
	48.12	0.1889	0.1899	421
	49.32	0.1846	0.1855	332
	51.16	0.1784	0.1776	442
$\delta\text{-Cu}_9\text{Al}_4$	76.28	0.1247	0.1256	444
	45.72	0.1983	0.1990	{19}
	46.52	0.1951	0.1950	{20}
	49.32	0.1846	0.1850	{22}
Cu ₃ N	61.36	0.1510	0.1510	{33}
	62.20	0.1491	0.1490	{34}
	44.84	0.2020	0.2200	111
	58.08	0.1587	0.1560	211
Cu ₂ O	74.28	0.1276	0.1270	300
	79.40	0.1206	0.1210	310
	36.56	0.2456	0.2465	111
	42.40	0.2130	0.2135	200
	73.53	0.1290	0.1287	311

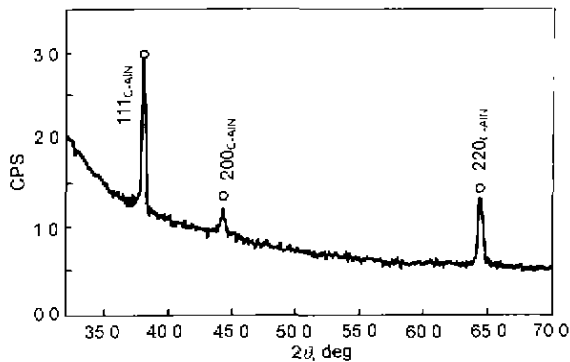


图 4 PHEDP 改性后 Si 的 XRD 谱
Fig.4 XRD from PHEDP modified Si

属间化合物及基体相所构成, 该层作为 AlN 膜与基体的过渡区域, 因而膜与基体具有较强的结合力

图 6—8 为横截面试样的 TEM 照片, 图 6 为在 45 号钢上膜与过渡区的选区衍射及其暗场像, 指数标定为六方 AlN, 衍射环直径为 18.0、19.0 以及 30.0 nm 的三组晶面分别为 100、002 及 110, h-AlN 相的尺寸约 10 nm, 形状为球形, 在 AlN 与 α -Fe 之间无任何取向关系, 图 7 为 γ 不锈钢上改性膜过渡区的

选区衍射, 其晶带轴分别为 [100] 以及 [111], 并证实其为 c-AlN, 在 c-AlN 与基体 (γ -Fe) 间存在如下取向关系: $[111]_{c\text{-AlN}}//[111]_{\gamma\text{-Fe}}$, $(220)_{c\text{-AlN}}//[(220)_{\gamma\text{-Fe}}$ 以及 $[100]_{c\text{-AlN}}//[100]_{\gamma\text{-Fe}}$, $(002)_{c\text{-AlN}}//[(002)_{\gamma\text{-Fe}}$. 图 7c 为 020 的中心暗场像, AlN 的尺寸也在 10 nm 左右, 图 8 为铜基体上 AlN 膜的选区衍射及其暗场像, 其取向关系及其晶粒尺寸与 γ -Fe 不锈钢情况完全相同, 进一步证实由 PHEDP 方法获得的 AlN 的结构随基体相而异, 在面心立方基体上可产生 c-AlN, 而在体心立方基体上形成的 AlN 则属于六方结构.

3 讨论

在本实验中所产生的等离子体能量密度约为 $4 \times 10^9 \text{ W/m}^2$, 这与先进的脉冲激光流的能量相当, 如此高能量密度可使表面温度高达 1773 K, 如果基体材料具有良好的导热性, 其淬火速率将为 10^5 K/s , 然而在此过程中基体仍保持非高温状态, 而脉冲能量束在此过程中将使自由表面受压, 按照运动学理论^[8], 压力与表面温度有如下关系

$$P_e = P_0 \exp[\Delta H(T - T_b)/(RTT_b)]$$

其中 P_0 为大气压 ($1.103 \times 10^5 \text{ Pa}$), ΔH 为基体材料的蒸发焓, T_b 为基体材料的平衡汽化温度, 对于钢, $\Delta H = 340.4 \text{ KJ/mol}$, $T_b = 2860 \text{ K}$, 当 $T = 1733 \text{ K}$ 时, 由 PHEDP 在表面上产生 0.2 MPa 的压力.

已经测出^[1], PHEDP 中粒子密度约为 $10^{20}/\text{m}^3$, 如此高的粒子流增加了 AlN 的晶体核胚数, 在淬火中大的过冷度有利于增加 AlN 的成核率, 其结果, 在改性基体表面形成纳米晶体, 而高的淬火速率不利于晶体长大, 因此室温时, 在试样表面仍为纳米晶.

纳米晶使 XRD 的衍射峰宽, 同时也利于改善材料表面改性后的性能^{2,5,6}, 纳米晶具有较多的晶界, 5 nm 尺寸的纳米晶将使晶界比例高达 50%^[9], 因此, 对于纳米晶, 其新相形成自由能中, 界面能将变得更为重要, 在本文中, 根据 TEM 结果由 PHEDP 获得的 AlN 纳米晶尺度为 10 nm, 为此, 用热力学方法分别计算了在 α -Fe 及 γ -Fe 基体上, 形成 AlN 的 Gibbs 自由能 (ΔG), 其结果列于表 3 中, 其中 ΔG_{chem} 、 ΔG_{inter} 以及 ΔG_{strain} 分别代表形成新相时引起化学自由能、界面能以及应变能的变化.

由表 3 可知, 在 45 号钢上, h-AlN 和 c-AlN 的形成能有明显的区别, 形成 h-AlN 的形成能是负值, 而形成 c-AlN 的能却是正值 (在 a 种计算中), 因而在 45 号钢上形成 h-AlN, 而在不锈钢上, 根据透射电镜研究结果 c-AlN 与 γ -Fe 具有相同的晶体结构, 并存在严格的取向关系, 按照相界面重位点阵 (CSL) 模型, 对于密排面 c-AlN(111) 和 γ -Fe(111), 其 Σ 值为 $4(1/\Sigma)$ 表示相界面的重合度), 由次密排面 c-AlN(110) 和 γ -Fe(110),

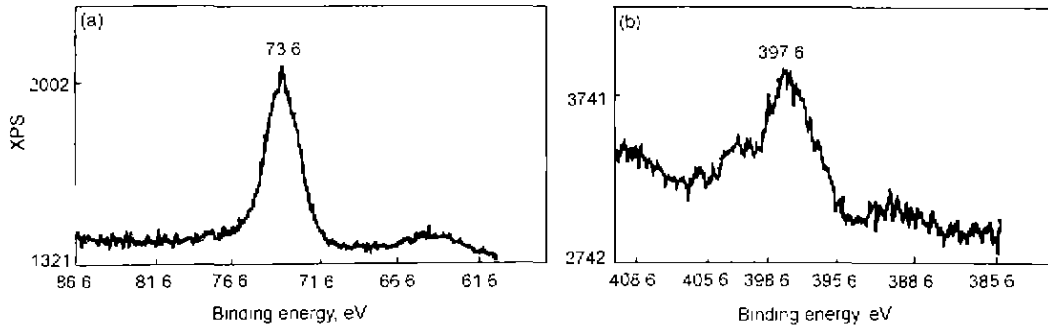


图 5 改性膜的 XPS
 Fig.5 XPS from modified surface
 (a) Al (b) N

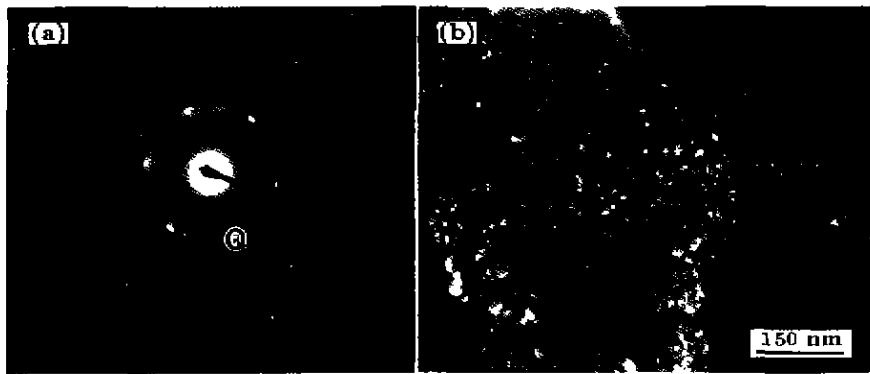


图 6 45 号钢改性膜的 TEM 照片
 Fig.6 TEM from modified surface of 45 carbon steel
 (a) selected area diffracton (SAD) (b) dark-field image (DF)

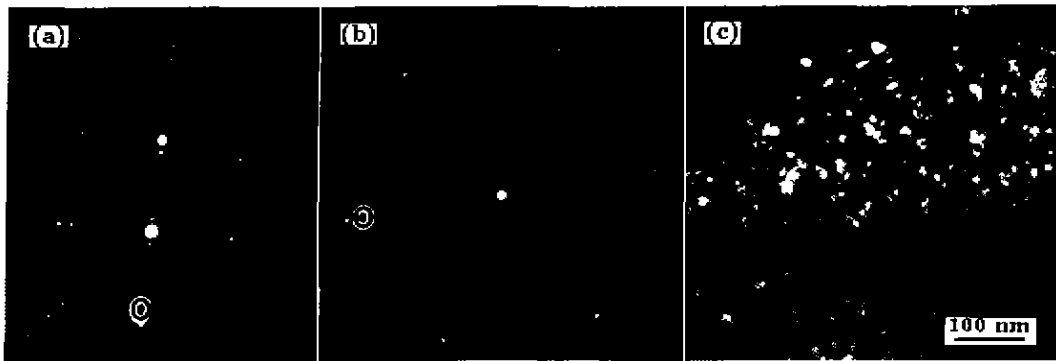


图 7 γ 不锈钢改性膜的 TEM 照片
 Fig.7 TEM from modified surface of γ -stainless steel
 (a, b) SAD (c) DF

其 Σ 值仍为 4, 但若以 h-AlN 密排面 (0001) 与 γ -Fe 密排面构造的重位点阵, 其 Σ 值为 15, 说明 h-AlN 与 γ -Fe 界面的重合度差, 相界面的作用不能忽略, 相界面能仍是相形成的阻力之一. 当 c-AlN 相在基体上以低 Σ 值 CSL 面为相界面形成时, 相界面能很低, 对相形成的阻力很小. 因此, 从界面能角度, 奥氏体结构对生成 c-AlN 有利. 在 γ -Fe 中, h-AlN 所引起的畸变能也高于

c-AlN 的作用. 因此尽管从化学自由能角度考虑, c-AlN 比 h-AlN 较难形成, 但界面能与畸变能的优势使 c-AlN 比 h-AlN 更易在 γ -Fe 上形成.

已有研究证明^[10,11], 在 1971 K 温度, 0.1 MPa 压力下, 通过化学反应即可形成 c-AlN. 而本研究所采用的 PHEDP 方法将使试样表面既有 0.2 MPa 的压力, 又处在高温状态. 因此实际上, PHEDP 表面改性过程所具

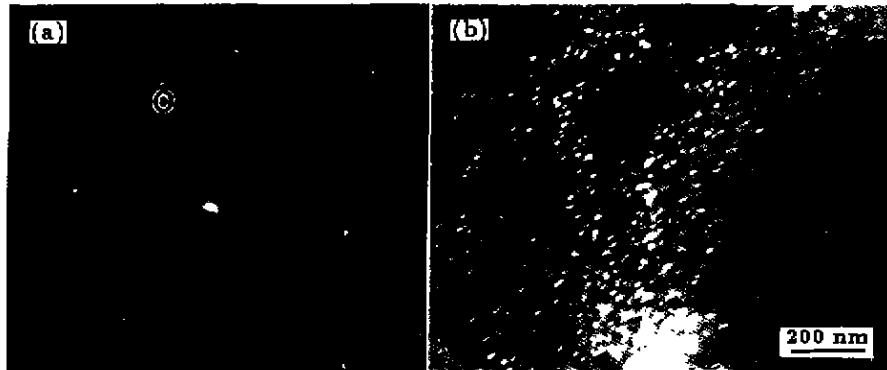


图8 Cu改性膜的TEM像
Fig.8 TEM from modified surface of Cu
(a) [111]SAD (b) DF

表3 AlN形成能的计算结果

Table 3 Result of calculation on formation energy of AlN

Gibbs free energy 10^{-8} kJ	Formed on α -Fe		Formed on γ -Fe	
	h-AlN	c-AlN	h-AlN	c-AlN
ΔG_{chem}	-14.34 ^a	-3.71 ^a	-7.77 ^a	-2.01 ^a
	-33.72 ^b	-22.71 ^b	-18.27 ^b	-12.31 ^b
ΔG_{inter}	2.04	1.82	1.36	0.05
ΔG_{strain}	9.50	3.95	4.83	0.12
ΔG	-2.80 ^a	2.06 ^a	-1.58 ^a	-1.83 ^a
	-22.18 ^b	-16.94 ^b	-12.08 ^b	-12.14 ^b

备的状态已使 h-AlN 与 c-AlN 的化学自由能差明显减少,这就导致了这样的结果, c-AlN 的形成能将比上述理论计算值更负,也即,在 γ -Fe 上更容易形成 c-AlN。

由上可见,脉冲高能量密度等离子体表面改性过程的非平衡条件、纳米晶体以及界面的重合度是利于奥氏体上形成立方 AlN 的因素。

4 结论

脉冲高能量密度等离子体 (Al, N) 对不同基体进行表面改性均可获得由纳米晶组成的 AlN 膜,晶粒尺寸约 10 nm。AlN 的结构随基体组织而异,在具有面心立方基体上可获得具有立方结构的 AlN 相,而非平衡相六方

AlN。这是由于脉冲高能量密度等离子体的特殊性造成的非平衡条件、晶体的纳米尺度以及界面的重合度等因素所致的。

参考文献

- [1] Yan P X, Yang S Z, Li B, Chen X S. *Phys Stat Sol(A)*, 1994; 145: k29
- [2] Wei K, Wu X F, Yang S Z, Li B. *Mater Sci Eng*, 1998, A254: 129
- [3] Fu Y, Wu X F, Wang Y, Li B, Yang S Z. *Appl Surf Sci*, 2000; 157: 167
- [4] Yan P X, Yang S Z, Chen X S. *Acta Metall Sin (English Lett)*, 1994; 11: 24
- [5] Wei k, Wu X F, Fu Y. *J Mater Sci*, 1999, 34: 4633
- [6] Yan P X, Yang S Z. *Chin Phys Lett*, 1994; 11: 558
- [7] Briggs D, Seah M P. *Practical Surface Analysis-Auger and X-ray Photoelectronscopy*. Wiley: Chichester, 1990: 1
- [8] Wills D A, Xu X F, Poon G C, Tam A C. *Opt Eng*, 1998; 37: 1033
- [9] Pauling G, Thorpe S J, Aust K T. *Scr Metall Mater*, 1990; 24: 1347
- [10] Chritensen N E, Goreczya L. *Phys Rev B*, 1993, 47: 4307
- [11] Wang J, Wang W L, Ding P D, Yang Y X, Fang L, Esteve J, Polo M C, Sanchez G. *Diamond Relat Mater*, 1999; 8: 1342