

钛基合金离子注入表面的俄歇能谱分析^①

陈伟荣

(大连大学机械系, 大连 116622)

摘要 选用4种不同的 N^+ 注入剂量, 即 3×10^{17} 、 6×10^{17} 、 9×10^{17} 和 $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$, 对Ti-6Al-4V合金进行离子注氮, 使其表面形成一层改性层。通过俄歇电子能谱, 分析了在钛基合金上注入不同剂量的氮离子后, 其表面原子的分布情况。结果表明: 最大浓度时的深度 R_p 和最大相对浓度 C_{\max} 并不随注入剂量的增加而无限增大, 注入剂量超过 $9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 后, 最大浓度时的深度 R_p 将向试样表面移动; 注入剂量超过 $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 后, 最大相对浓度 C_{\max} 将保持平稳状态。

关键词 离子注入 钛基合金 俄歇电子能谱

在真空中, 将需要注入的粒子离子化, 再以数十~数百keV的能量加速后, 注入固体材料表面的方法称为离子注入法。离子注入在材料改性方面的应用, 目前已取得了较好的成果。钛基合金具有很多优良的性能, 被广泛应用于航空、化工等行业, 近年来又被应用于制作人造骨骼等, 但钛合金也有其不足之处, 那就是强度和硬度较低, 从而限制了它的应用范围。近年来强化钛合金表面的方法在不断革新, 离子注入法便是其中较广泛使用的一种。本文通过俄歇能谱分析, 探讨了在钛合金表面注入不同剂量的 N^+ 后的 N^+ 分布情况, 从而为进一步研究钛合金的表面改性提供了必要的理论依据。

1 实验方法

1.1 实验材料

选用在工业、航空等领域被广泛应用的Ti-6Al-4V合金作为研究的基础材料, 其主要化学成分为: Al 5.5~6.8%、V 3.5~4.5%、Fe < 0.3%、Si < 0.15%、C < 0.1%、N < 0.05%、H < 0.015%、O < 0.15%、余量Ti。

1.2 离子注入工艺

本实验是在强流离子注入机上完成的, 该注入机的最大能量为100 keV、靶室极限真空为 $4 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 、靶室尺寸为 $d300 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$ 。本实验采用固定氮离子注入能量和束流强度、改变注入剂量的方法, 具体工艺参数为: 氮离子能量80 keV、束流强度 $18.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 氮离子(N^+)注入剂量为 3×10^{17} 、 6×10^{17} 、 9×10^{17} 、 $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$, 注入时试样温度不超过 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.3 俄歇电子能谱

采用PHI-550型ESCA/SAM多功能电子能谱仪, 测定了注入离子沿基体深度的分布曲线、刻蚀前及刻蚀一定时间后全元素的俄歇能谱。刻蚀离子选用 Ar^+ , 刻蚀标样为 Ta_2O_5 , 刻蚀速度为 $200 \text{ \AA}/\text{min}$ 。

2 实验结果及分析

图1和图2表示 N^+ 注入量分别为 3×10^{17} 和 $9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 时, 刻蚀前的外表面全元素俄歇能谱。由图可见, 在注入层的外表面, 碳元素占据了相当大的比例。由AES图谱半定量地计算出注入层外表面各元素的相对原子百分比为^[1]: N^+ 注入剂量为 $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 时, C: O

① 收稿日期: 1996-11-22; 修回日期: 1997-01-12 陈伟荣, 女, 34岁, 讲师, 硕士

:Ti= 87: 4. 8: 1; N⁺ 注入剂量为 $9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 时, C: O: Ti= 44: 5. 5: 1。

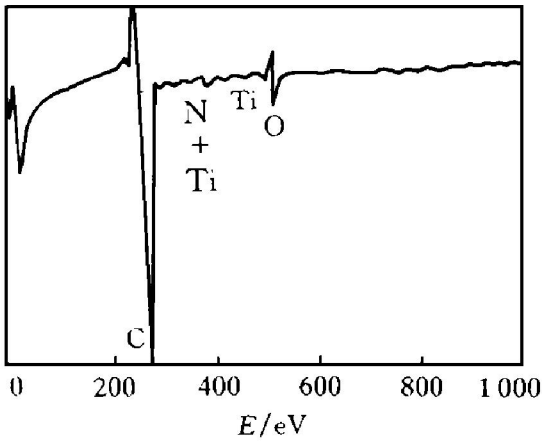


图1 N⁺注入剂量为 $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 时的表面 AES 图谱

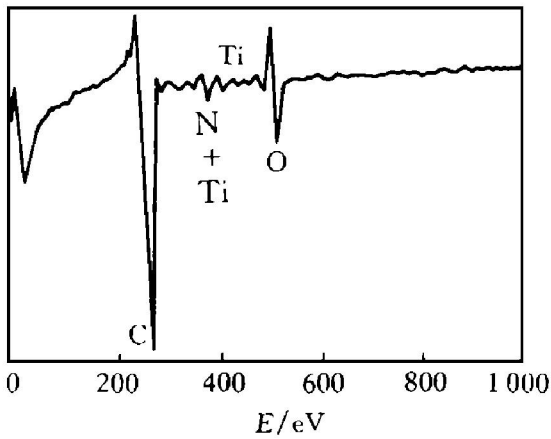


图2 N⁺注入剂量为 $9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 时的表面 AES 图谱

造成如上结果的原因,可能是在注入过程中由于扩散泵油不断裂解并往试样表面不断沉积,从而使试样的外表面吸附了大量的碳。此外,还有一部分氧存在。看来,经离子注入后的试样,其外表面基本上被碳层和氧层所覆盖。

图3~图6是N⁺注入剂量分别为 3×10^{17} 、 6×10^{17} 、 9×10^{17} 和 $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ 时,各元素沿深度的分布曲线,因Al、V的分布在4种注入剂量下很相近,为了更清楚地观察氮离子的分布,故图中只在剂量为 $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 时给出了Al、V的分布。

本实验的刻蚀速度以 Ti_2O_5 标定,约为

$190 \text{ \AA}/\text{min}$,因此,可由横坐标所示的刻蚀时间大致估算出注入的氮离子的平均投影射程 R_p (即最大浓度时的深度)。

由图3~图6计算出N⁺注入剂量为 3×10^{17} 、 6×10^{17} 、 9×10^{17} 和 2×10^{18} 下的 R_p 分别为: 2090 \AA 、 2850 \AA 、 2660 \AA 和 1900 \AA 。由计算结果可见,注入离子的深度与剂量之间有着密切的关系:随着注入剂量的增大,氮离子的平均投影射程 R_p 也增大;但当注入剂量超过 9×10^{17} 后, R_p 变小,即向试样表面移动。因此,在本实验所选择的剂量范围内, R_p 与注入剂量之间存在一个峰值。

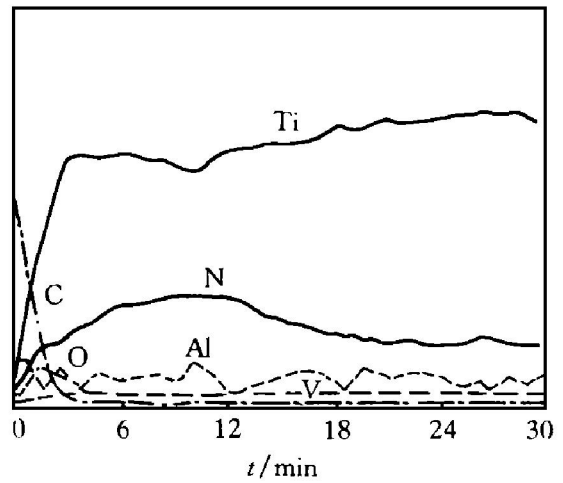


图3 N⁺注入剂量为 $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 时的 ARE-PRO 图谱

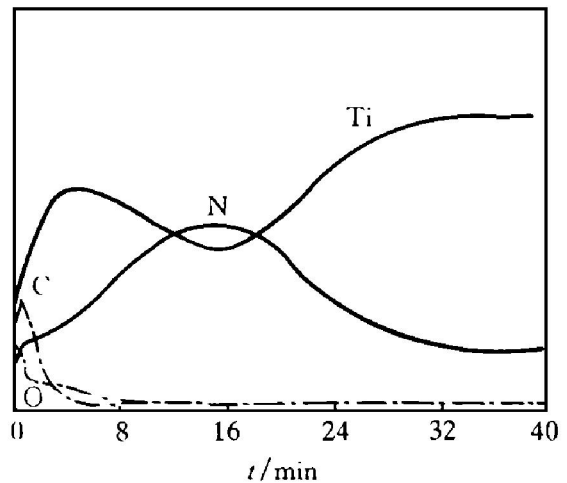


图4 N⁺注入剂量为 $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 时的 ARE-PRO 图谱

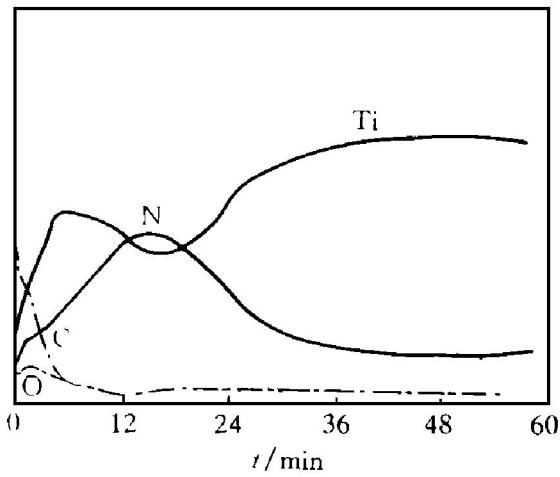


图5 N^+ 注入剂量为 $9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 的 ARE-PRO 图谱

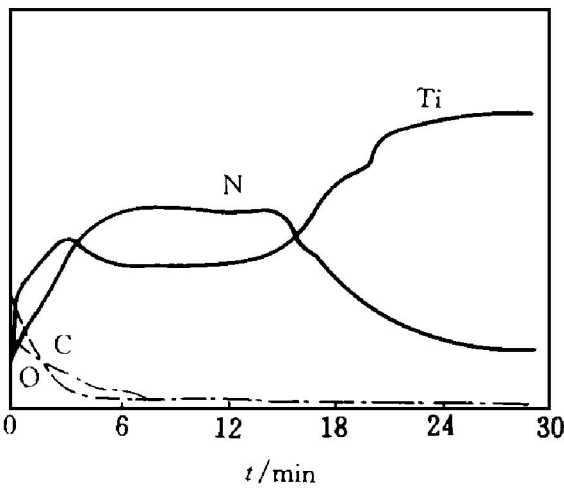


图6 N^+ 注入剂量为 $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ 的 ARE-PRO 图谱

另外, 考察一下4种注入剂量下的最大相对浓度 C_{\max} , 在 AES-PRO 曲线中, C_{\max} 与纵坐标相一致, 图中注入元素深度分布曲线的峰值所对应的原子分数即 C_{\max} , 由此可得不同 N^+ 注入剂量 3×10^{17} 、 6×10^{17} 、 9×10^{17} 和 2×10^{18} 下的 C_{\max} 分别为 27%、46%、42% 和 44% (原子分数)。由实验结果可见, 当注入剂量超过 $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 后, 最大相对浓度的值并不随剂量的增大而无限增大下去, 而是处于一种比较平稳的状态。

从以上实验结果可以看出: 无论是对 R_p , 还是对 C_{\max} , 注入剂量都有一个饱和值, 超过其饱和值, R_p 将向试样表面方向移动, 而

C_{\max} 将不再增大, 所以, 用离子注入方法进行表面改性, 注入剂量的选择十分重要。过大的注入剂量不但不经济, 且对表面改性无益。

造成如上结果的原因可探讨如下: 在注入剂量不大时, 随注入剂量的增大, 最大浓度所对应的深度 R_p 向试样内部移动, 是因为随着注入剂量的增大, 注入到材料中的氮离子数增多, 由此引起的碰撞增多, 造成的缺陷(如空位、间隙原子、位错等)也增多, 因而, 通过空位和间隙机理的扩散速率以正比关系变得更大^[2]; 但当注入剂量大到一定程度时, 就不能不考虑溅射效应。由于溅射, 试样的表面不断地降低, 溅射系数决定了离子注入浓度的上限^[3]。另外, 注入剂量大时, 表面形成的 TiN 数量比较多(可由相应的 X 射线衍射证实), 氮化物增厚, 扩散速率将减小, 这些都成为其影响因素。

图7是经 Ar^+ 刻蚀后的试样表面的全元素俄歇能谱。 N^+ 注入剂量为 $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, 刻蚀时间为 40 min 时, 图中已没有碳峰的痕迹。因 $N_{-KLL} 379 \text{ eV}$ 和 $Ti_{-LMM} 387 \text{ eV}$ 峰相干扰, 仅从此图上还难以判定此时是否还有氮离子存在, 但从理论上讲, 在这样的深度下(约为 7600 \AA), 氮离子存在的可能性已很小了。

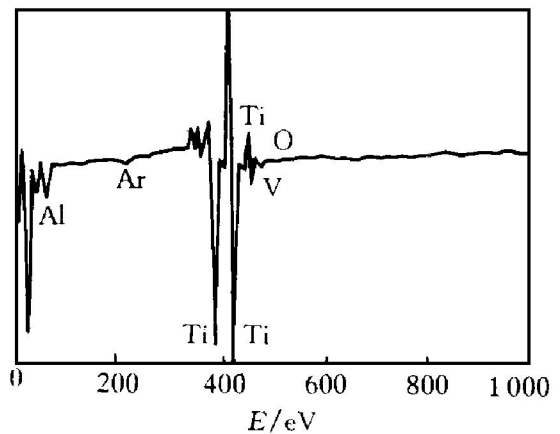


图7 经 Ar^+ 刻蚀后的 AES 图谱

3 结论

注入剂量不同, 氮离子沿深度的分布也有

差异, 表现为随注入剂量的增大, 最大浓度对应的深度 R_p 向试样内部移动; 但当剂量超过 $9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 后, R_p 将向试样表面移动。同时, 最大相对浓度 C_{\max} 并不随剂量的增大而无限增大, 当剂量超过 $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 后, C_{\max} 将保持平稳状态, 这主要是由溅射效应引起的。

参考文献

- 1 Lawrence E Davis. Handbook of Auger Electron Spectroscopy Inc. USA: Physical Electronics Industries, 1976: 9.
- 2 波特 J M 等(著), 张永康(译). 薄膜的相互扩散和反应. 北京: 国防工业出版社, 1983.
- 3 安运铮(主编). 热处理工艺学. 北京: 机械工业出版社, 1982: 303~ 307.

AES ANALYSES OF Ti-BASED ALLOY SURFACE BY ION IMPLANTATION

Chen Weirong

Department of Mechanical Engineering

Dalian University, Dalian 116622

ABSTRACT Ti-6Al-4V alloy was implanted in four kinds of nitrogen ion flux, 3×10^{17} , 6×10^{17} , 9×10^{17} and $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$, to obtain a modification layer on its surface. The distribution of nitrogen atoms in the layer has been analyzed by means of Auger Electron Spectrum. The results show that the depth R_p corresponding to the maximum nitrogen concentration and the maximum relative nitrogen concentration C_{\max} do not rise limitlessly with the increase of nitrogen ion flux, and the R_p moves to the surface of the layer when nitrogen ion flux exceeds $9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, C_{\max} remains stable when nitrogen ion flux exceeds $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

Key words ion implantation Ti-based alloy Auger Electron Spectrum

(编辑 黄劲松)