

钛的 ns 脉冲激光氮化

吴嘉达 吴凌晖 宋宙模* 吕建中 伍长征 李富铭

(三束材料改性国家重点联合实验室复旦大学分部复旦大学光学和激光物理研究室, 上海 200433

* 西北工业大学应用物理系, 西安 710072)

提要 报道用 5 ns 脉冲激光通过激光气体合金化形成氮化钛的研究。通过探测发射光谱观察了氮化过程, 用光学显微镜和扫描电子显微镜观察了氮化层的表面形貌, 激光烧蚀飞行时间质谱和 X 射线衍射标征了氮化层。激光脉冲起着熔化钛表面和激活氮的作用, 导致钛的液相氮化。同时, 也发现生成的氮化层是富 Ti 的, 由 δ -TiN 和 α -Ti 组成。

关键词 激光气体合金化, 氮化, 激光烧蚀

1 引 言

氮化钛是一种具有高硬度、耐磨损、耐腐蚀、高熔点和低电阻率等优良综合性能的难熔金属氮化物。氮化钛薄膜用作其它材料的保护层, 能大大提高表面硬度, 改善耐磨抗蚀性能, 有效延长使用寿命。氮化钛薄膜作为微电子器件中的扩散阻挡层和欧姆接触等及用作光学涂层的研究也受到极大的重视。通常经过长时间热氮化处理在钛、钛合金或钛膜表面形成氮化层, 也有通过离子注入氮化和等离子渗氮处理形成氮化层的报道, 许多薄膜沉积方法也可以用来制备氮化钛膜层。各种方法制备的氮化钛能适应某些特定的应用, 这些方法也都存在问题, 并且都使基体经历高温受热的过程。

激光表面合金化也是制备氮化钛膜层可供选择的方法, 并且在许多场合有其一定的优越之处, 主要是能准确控制激光辐照条件(如激光强度、作用时间等), 从而减少基体受热变形; 能够有选择地对局部区域进行氮化; 能进行快速氮化处理。所谓激光气体合金化方法生成氮化钛表层, 就是用激光束辐照处于含氮气氛中的钛或钛合金(包括钛膜)表面, 使其表面氮化。一般使用高功率连续的或大能量长脉宽的激光辐射^[1,2]。本文报道以短脉冲(脉宽为 5 ns)激光使金属钛表面氮化的研究。钛试样置于纯氮气氛中, 经过近百个激光脉冲的作用, 钛表面形成金黄色的氮化层。通过对氮化过程的观察, 对辐照表面的标征和分析, 认定所生成的氮化层由 TiN 和 Ti 混合组成, 同时讨论了这一激光氮化的机制。

2 实 验

进行氮化的实验装置已在前文叙述^[3], 在此只作简述。所用的激光束为调 Q Nd: YAG 激

光器(Continuum 661-10 型)输出的倍频激光脉冲,波长为 532 nm,脉宽为 5 ns,重复频率为 2, 5, 10 Hz 可选,激光脉冲能量在 40~300 mJ 范围内可调。试样为纯度高于 99.9% 的钛片,厚 0.4 mm。试样表面经机械磨光、超声清洗后置于直径 160 mm、高 200 mm 反应腔内可旋转的样品台上。先在真空情况下对试样表面进行激光清洁,然后腔内充以一定气压的高纯(99.999%)氮气,施以激光辐照进行氮化。氮化实验在不同的气压下进行,也改变激光的脉冲能量和聚焦透镜与试样表面的距离,以考察不同的 N_2 气压、作用于钛表面的激光强度以及激光脉冲的作用次数对氮化结果的影响。

反应腔有多个观察窗口,可以从几个角度观察氮化过程。我们通过窗口测量和记录氮化过程中的发射光谱进行光谱分析。发射光由一组双透镜成像于光栅单色仪(分辨率为 0.1 nm)的入射缝,由 EMI6256B 型光电倍增管接收,输入示波器(LeCroy9400A 型)显示,或者经 Boxcar 平均器(EG & G 162,165 型)处理后输入 $x-y$ 记录仪记录,以供分析和标识。

经过激光氮化的样品用光学显微镜和扫描电子显微镜(SEM)(Hitachi S-570 型)进行表面形貌观察和分析,并用 α -台阶仪测量表面平整度,高能(5.1 MeV) ^4He 离子背散射作深度分析。用 X 射线衍射(XRD)分析标征氮化层的结构,测定其生长取向和晶格常数。主机为 D/max- γ A 型 X 射线衍射仪,以 Cu 的 $K\alpha$ 辐射为 X 射线源。用激光脉冲烧蚀固体表面并对烧蚀产物进行分析测定,是分析固体的表面成分、研究表面性质的有效方法之一,灵敏度高。在高真空(5×10^{-4} Pa)条件下,我们以 XeCl 准分子激光器(Lambda Physik LPX105i 型)输出的激光脉冲(波长为 308 nm、脉宽 20 ns)烧蚀氮化层表面,用飞行时间质谱(TOFMS)方法直接研究烧蚀产生的正离子,分析氮化层的成分。

3 结 果

3.1 发射光谱分析

当强度为 $\sim 10^7$ W/cm² 的激光脉冲作用的瞬间,靠近钛表面的上方有火花闪现。对此火花进行光谱分析,在连续背景上迭加有 N 原子谱和 N^+ 、 N_2^+ 离子谱,还有微弱的 Ti 原子光谱。随着激光强度的提高,Ti 的原子谱随之增强,还会出现 Ti^+ 的光谱。图 1 为得到的部分发射光谱。

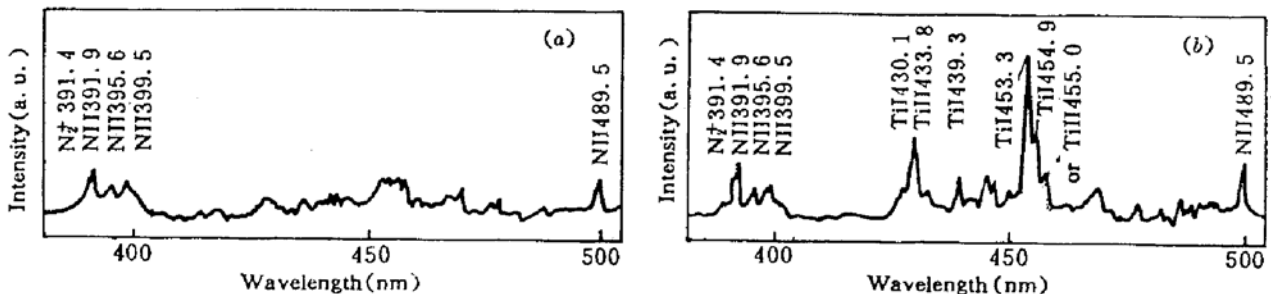


Fig. 1 Parts of optical emission spectra. N_2 pressure is 0.1×10^4 Pa and laser intensities

(a) $\sim 3 \times 10^7$ W/cm²; (b) $\sim 2 \times 10^8$ W/cm²

3.2 表面形貌和特性

实验发现,氮气压强在 $0.1 \times 10^4 \sim 2.0 \times 10^5$ Pa 范围变化时,看不出对钛的氮化有大的影响,而激光的辐照条件对氮化的影响很明显。作用于钛表面的激光强度在 10^7 W/cm² 量级时,

可以得到表面比较平整均匀的氮化层。辐照表面的颜色与激光脉冲的作用次数有关。随着脉冲次数的增加,表面的颜色由灰白色转黄,经过近百个强度 $\sim 10^7 \text{ W/cm}^2$ 激光脉冲的作用,表面已呈明显的金黄色。如果激光强度太低,不易使钛表面氮化。然而过高的激光强度虽然也能形成氮化层,但是表面的平整度降低。如果试样位于聚焦透镜的焦点之后,在较强的激光脉冲作用瞬间,焦点处的氮气被击穿,钛表面却难以形成明显的氮化层。

肉眼可以看出金黄色的氮化层表面有经历

熔融的痕迹。在光学显微镜下可以看到氮化表面呈现微观起伏,如图 2 所示。经 α -台阶仪测量,局部表面起伏 $< 0.2 \mu\text{m}$ 。由高能离子背散射分析,氮化层厚度约 $1 \mu\text{m}$ 。表面的 SEM 观察显示,氮化层表面呈致密、比较规则堆积的多晶结构,同时存在明显的微裂缝和少量微孔。图 3 为在 $0.2 \times 10^5 \text{ Pa}$ 氮气中经强度为 $3 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$ 、重复频率为 10 Hz 的激光脉冲作用后氮化层表面的典型的 SEM 照片,辐照表面平均经受近 200 个激光脉冲的作用。我们认为这些微裂缝是由于表面受激光脉冲作用快速熔化和随后急冷凝固时应力释放引起的。

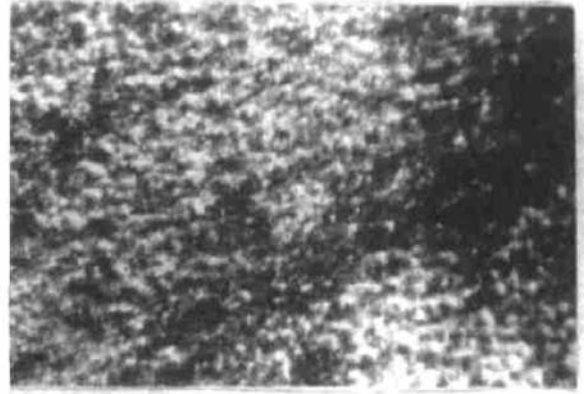


Fig. 2 Optical microscopic photograph of the nitride layer

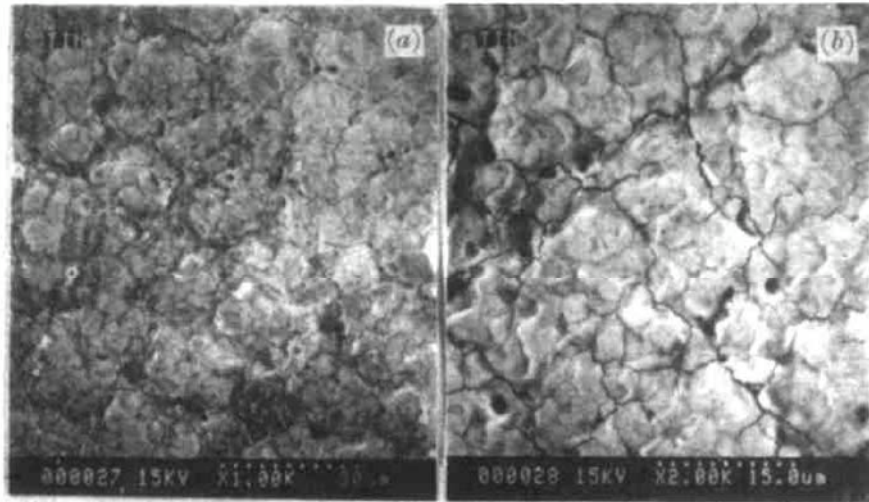


Fig. 3 Typical SEM micrographs of the surface nitrided by 200 laser pulses ($3 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$) in N_2 ambience ($0.2 \times 10^5 \text{ Pa}$)

3.3 X 射线衍射分析

上述样品的 X 射线衍射谱如图 4 所示。除了 α -Ti 相的衍射峰外, δ -TiN 相(200)和(111)晶面的 X 射线衍射峰非常尖锐,(220)峰也明显可见。最显著的特点是没有探测到 ϵ - Ti_2N 相,其次是 TiN 的生长似乎不存在明显的择优取向。由 X 射线衍射分析,可得氮化层 TiN 的晶格常数为 0.4226 nm ,略小于体材料 TiN 的标准值 0.4240 nm 。

3.4 飞行时间质谱分析

我们用聚焦准分子激光脉冲垂直入射到氮化层烧蚀其表面,并作适当的实验配置使得烧蚀产生的正离子立即进入质谱装置进行飞行时间质谱分析。图 5 为得到的质谱图,所用样品

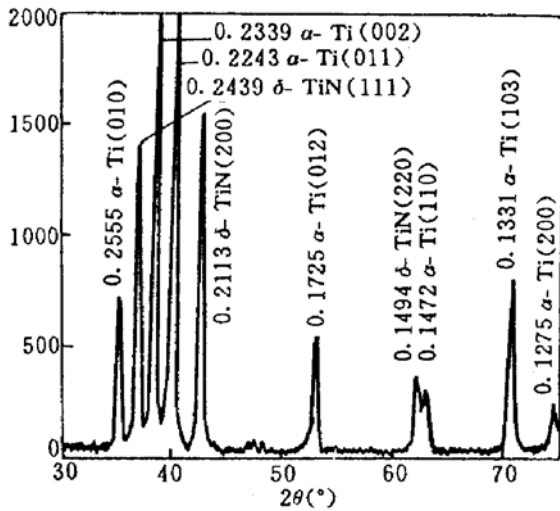


Fig. 4 X-ray diffraction pattern of the nitride layer
(unit of spacings is nm)

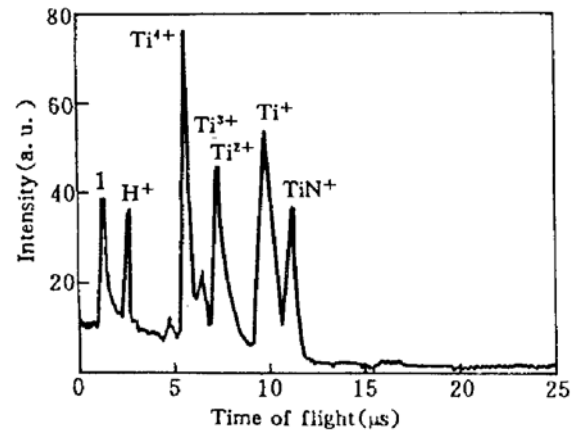


Fig. 5 Time of flight mass spectrum of laser ablation products from the nitride layer

的氮化条件与前述相同。图中峰 1 是杂射光引起的光电流信号, H^+ 质谱峰来源于系统的污染, 其余各峰标识如图。由图 5 可见, TiN^+ 的质谱峰非常明显, 还有 Ti^+ 、 Ti^{2+} 、 Ti^{3+} 和 Ti^{4+} 等 Ti 的多重离子峰, 但是我们没有探测到 N 的离子质谱。可以认定, 在上述氮化条件下生成的氮化层相对于化学配比的 TiN 是富钛的, 是由 TiN 和 Ti 混合组成。这也和 X 射线衍射分析结果一致。

4 讨论和结论

在激光脉冲作用瞬间钛表面上方有火花闪现, 意味着在表面上方产生局部的等离子体。这一等离子体是在激光脉冲作用下通过那些最先被激光从表面蒸发出来的物质所形成的一些电离中心的雪崩电离引发继而在氮气中急剧发展而成的^[4]。发射光谱中的 Ti 和 N 的原子、离子谱线正是这种等离子体形成机制的佐证之一。我们也注意到, 产生此等离子体所需要的激光强度远低于导致氮气直接光学击穿的激光阈值强度^[5]。

氮化层是通过钛的液态氮化反应形成的。高熔点金属钛的固态氮化效率很低, 通常的常压高温氮化往往需要数小时甚至更长的时间。表面的熔融痕迹以及 SEM 和 XRD 分析都显示, 样品表面经历过瞬时熔化和快速冷凝的过程。发射光谱中氮的原子和离子光谱的出现, 说明氮被离解和电离而激活。激光脉冲同时起着熔化钛表面和激活氮的作用, 促使熔融的钛和激活的氮反应生成 TiN。激光强度较低时, 不足以使钛表面熔化, 固态氮化效率远低于液态氮化效率, 故不易形成氮化层。如果作用于钛表面的激光强度过高, 尽管氮化效率较高, 但是较强的钛光谱的存在甚至离子光谱的出现, 说明表面被激光烧蚀严重, 对形成氮化层不利, 并使表面粗糙。如果试样放在聚焦透镜的焦点之后, 则焦点附近的氮气首先被击穿, 强烈地吸收激光能量而形成热等离子体^[6], 只有小部分的激光能量作用于钛的表面, 不能使它熔化。因此, 虽然热等离子体中的氮有较大的活性, 但是仍然难以使固态的钛氮化。

众所周知, Ti-N 构成化合物时, 形成间隙相。从平衡相图^[6]看, 室温时存在 δ -TiN, ϵ -Ti₂N 和 α -Ti 三种可能的相。随着 N/Ti 比的减小, 可能形成 δ -TiN 单相层、 δ -TiN + ϵ -Ti₂N 和 ϵ -Ti₂N + α -Ti 双相层和 α -Ti 单相层。然而从 X 射线衍射分析, 生成的氮化层由 δ -TiN 和 α -Ti

构成, 却不含 ϵ -Ti₂N 相。其原因可作如下解释: 表面受激光脉冲作用熔化后, 以极高的速率冷却, 导致熔融层强烈的非平衡凝固, 有可能形成亚稳结构。

如上所述, 使用短脉宽(5 ns)的脉冲激光通过激光气体合金化可以使金属钛的表面氮化; 钛的液相氮化反应是这一激光氮化的机制; 生成的氮化层一般是富 Ti 的, 它由 δ -TiN 和 α -Ti 组成。

致射 应质峰和罗龙根两位老师在实验装置方面给予了很大支持, 特此致谢。

参 考 文 献

- 1 E. W. Kreutz, M. Krosche, H. Sung *et al.*. Reactive TiN Deposition on Alloys Using Laser Radiation. *Surf. Coat. Technol.*, 1992, **53**: 57
- 2 S. Z. Lee. Laser Surface Alloying of Titanium, in Sixth World Conference on Titanium Proceedings IV. Cannes, June 6~9, 1988. 1811
- 3 吴嘉达, 吴凌晖, 吕建中等. 钛表面激光氮化和飞行时间质谱分析. *应用激光*, 1994, **14**: 5
- 4 I. Ursu, I. Apostol, D. Cracium *et al.*. On the Influence of Surface Condition on Air Plasma Formation near Metals Irradiated by Microsecond TEA CO₂ Laser Pulses. *J. Phys.*, 1984, **D17**: 709
- 5 吴嘉达, 吴凌晖, 伍长征 等. 激光诱导激波在氮气中的传播. *中国激光*, 1994, **A21**(1): 49
- 6 J. M. Molarius, A. S. Korhonen, E. O. Ristolainen. Ti-N Phase Formed by Reactive Ion Plating. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1985, **A3**: 2419

Nitridation of Titanium by ns Laser Pulses

Wu Jiada Wu Linghui Song Zhoumo* Lü Jianzhong

Wu Changzheng Li Fuming

(State Key Joint Laboratory for Materials Modification by Photon, Ion and Electron Beams, Fudan University Branch; Laboratory of Optics & Laser Physics, Fudan University, Shanghai 200433

* Department of Applied Physics, Northwestern Polytechnical University, Xian 710072)

Abstract Studies of formation of titanium nitride layer with laser gas alloying by multipulse laser irradiation of 5-ns duration are described. The nitridation process was observed by detecting the light emitted above the surface while it is irradiated. The nitrided surface was morphology-examined by an optical microscope and a scanning electron microscopy (SEM) and characterized by time of light mass spectrum (TOFMS) during laser ablation of the surface as well as by X-ray diffraction (XRD). The laser pulses melt the titanium surface and activate N₂, which leads to nitridation of titanium in liquid phase. It is also found that the nitride layer grown is rich in Ti and consists of δ -TiN and α -Ti.

Key words laser gas alloying, nitridation, laser ablation