

文章编号: 1000-324X(2000)05-0909-08

高性能陶瓷材料的俄歇能谱分析

虞 玲, 金德玲

(中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

摘 要: 降低陶瓷材料表面电荷的积累一直是俄歇分析技术能否成功应用于该类材料必须解决的首要问题。通过实验认为: 陶瓷材料试样减薄法可以用来降低表面电荷。采用这种方法, 样品可分析区域大小仅依赖于电子束斑尺寸。因而, 用 Microlab 310-F 热场发射扫描俄歇微探针分析仪能在几十纳米的微区内, 获取结构信息和除氢氮外的化学成分信息, 突破了陶瓷材料在低电压、低电流下约几十微米的分析范围。在此基础上, 挑选了掺 Dy 的 α -Sialon, 掺 Y、La 的 α - Si_3N_4 与以 Al_2O_3 为基体加入 SiC 晶须, 并通氮气氛处理的三种高性能陶瓷作为实验对象, 分析和研究它们的晶粒、界面的成份、化学态和结构。发现 α - Si_3N_4 和 α -Sialon 陶瓷中的 Si(LVV, KLL) 峰位都会向低能端漂移, 峰位分别为: 84eV 和 1613eV。Si-N-O 的结合态又使 Si(LVV) 峰继续漂移到 80eV 左右。掺 Y、La 的 α - Si_3N_4 的玻璃相区, Si 至少以两种或者两种以上的化学态存在。掺 Dy 的 α -Sialon 陶瓷的局部区域内有四种组分不同的固溶相及三种组分不同的晶间相。另外, 在 SiC 与 SiC-BN-C 纤维补强复合陶瓷材料的断裂面, 观察到从 SiC 基体拔出的纤维表面的大部分是残留的 C 层与 C-BN 交界层。

关 键 词: 俄歇分析, 高性能陶瓷

中图分类号: O657 **文献标识码:** A

1 引言

高性能陶瓷材料以其优良的高温力学性能和耐腐蚀性能而被用于尖端工程。它的显微、微观、表面与界面的结构研究和成分分析直接或间接地关系着材料的工艺和性能的改进, 关系着与其相关的新的基础理论的建立及其新型陶瓷材料的诞生。目前, 在研究材料表面与界面的成分和结构时, 尤其是对微区或几十个纳米的纵向深度变化感兴趣时, 受青睐和被推崇的是俄歇表面分析技术。可是, 该技术要求试样表面不能覆盖任何导电层, 否则表面逸出的俄歇电子将被导电层淹没。显然, 如果没有导电层, 那么陶瓷表面将会产生严重的电荷积累。因此, 与金属和半导体材料不同的是, 对绝缘材料的俄歇分析, 必须首先考虑电荷积累的问题。通常, 这类分析可以在某些条件下完成。(1) 粉体: 把它们嵌入导电的钢箔^[1]; (2) 薄膜: 沉积在导电的基体上, 且膜厚 $< 1\mu\text{m}$; (3) 块状: ①表面复盖金属网格, ②用低束能、低电流入射^[2]。实验中可见, 如果粉体的粒径与薄膜厚度 $> 1\mu\text{m}$, 那么它们的可分析条件就和块状基本相同。当然, 绝缘材料也可用 XPS 等其它表面分析技术。问题是, X 光束或离子束都不具备电子束束斑细及优良的聚焦性能。加之, 金属网格的尺寸很难达

收稿日期: 1999-09-24, 收到修改稿日期: 1999-12-17

作者简介: 虞 玲 (1955-), 女, 高级工程师

到几个微米,而低的电子束能又将损失电子束高的分辨率,因而难以完成表面和界面的微区分析.

高性能陶瓷材料,如:掺杂的 Si_3N_4 、 α -Sialon; Al_2O_3 加 SiC 晶须或者 SiC 加 SiC-BN-C 纤维复合陶瓷等等,关于它们的微区俄歇分析还未曾见到过任何报道,这显然是它们优良的绝缘性能所致.与其它分析技术相比,俄歇分析技术确有其独到之处,再加上设备昂贵,这些都促使使用者去拓展新的应用.本文试图找到一种方法来降低这类陶瓷材料的表面电荷积累,使它们的表面和界面微区分析变为可行.经实验认为:如果把陶瓷试样减薄到 $<1\mu\text{m}$,那么就可以成功地完成试样的俄歇微区分析.本文正是以此为前提,研究了几种高性能陶瓷材料的晶粒、界面的化学成分、化学态和结构.

2 实验方法

选择掺 Y、La 的 α - Si_3N_4 陶瓷,掺 Dy 的 α -Sialon 陶瓷, Al_2O_3 加 SiC 晶须并且通氮处理复合陶瓷及用 SiC+BN+C 纤维补强的 SiC 复合陶瓷作为分析研究试样.除最后一种陶瓷外(因 C 层的存在使表面电荷降低),其余三种块状试样均用薄片加工技术制成 $20\sim 30\mu\text{m}$ 的薄片,然后,通过离子束溅射减薄至所需厚度.如果只是对块状内部分析感兴趣,可采用双面离子溅射减薄.如果对原始表面分析感兴趣,则在试样加工期间,表面需加保护,而且采用单面磨薄和单面溅射.把加工好的薄片嵌入铝箔或者在不被观察的那一面复盖导电胶或者复盖厚导电膜.这样,当一束 5kV 或 10kV 的电子束射入样品时,一部分电子就会透过样品由导电层导出.此时,样品表面电荷被有效地降低.现在,微区分析的范围主要取决于电子束的束斑大小.另外,也可以做微区深度分析.提出这种减薄方法的技术思想是源于作者从事导电层上绝缘薄膜俄歇分析的成功经验.

实验所用的分析仪器设备是 Microlab-310F 热场发射扫描俄歇微探针.选择加速电压 (electron beam energy) 10kV,束流 $1\text{nA}\sim 4.3\text{nA}$,束斑尺寸 $\sim 35\text{nm}$,对晶粒、晶界、纤维与基体的界面等进行了点、线、面分析和俄歇电子成象 (SAM) 分析.选择离子加速电压 (ion beam energy) 3kV,束流 $0.5\mu\text{A}$,溅射面积 0.1mm^2 做微区深度分析.

3 结果和讨论

3.1 掺 Y、La 的 α - Si_3N_4 陶瓷

在此类烧结陶瓷中,以氧化物形式加入的 Y、La 与 Si_3N_4 原料颗粒表面的 SiO_2 在高温下生成硅酸盐液相促进了陶瓷的烧结.尽管陶瓷的相结构比较简单,主要由 α - Si_3N_4 相和少量含 Y、La 的玻璃相组成,但是玻璃相内的情况则是相当复杂的,而它又与材料的性能密切相关.图 1 是该陶瓷的二次电子形貌象,图中灰黑晶粒是 Si_3N_4 ,大小约在 $1\sim 2\mu\text{m}$.晶粒间的亮区是玻璃相,相区大小一般为纳米级,偶尔,也有近似 $1\mu\text{m}$ 的区域.相区的形态以平行、三角形、不规则多边形为常见.针对这些不同形状的晶间相及晶粒做了俄歇分析.从晶间相的点分析中选出三个典型的俄歇谱图(见图 2),由图所见,玻璃相的化学成分基本上由 Y、La、Si、N、O 组成.在某些区域内,各元素的含量有些差别.图 2 内, O、N 含量的变化甚为明显.关于第一个峰,按照单质的元素峰位数据库的数值,它应该涉及 Si(LVV, 93eV), Y(MN5, 80eV) 和 La(NO1, 78eV) 三个峰位,然而,当它们现在以化合态形

式出现时, 是否依然如此, 这已通过它们其它特征峰的存在而被证实. 不过, 它们的峰形有所变化. 图 3 是晶粒和晶间相的俄歇谱. 晶粒的俄歇谱除有微量的氧外, 未见 Y、La. 引

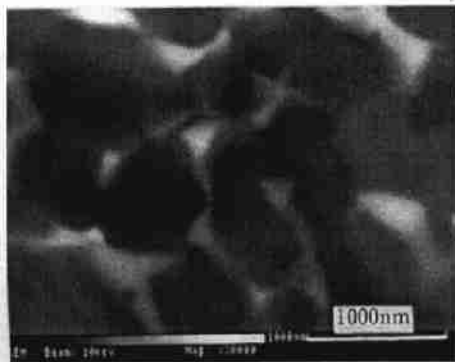


图 1 晶粒和晶间相的二次电子形貌象

Fig. 1 SEM image of grains and intergranular phases

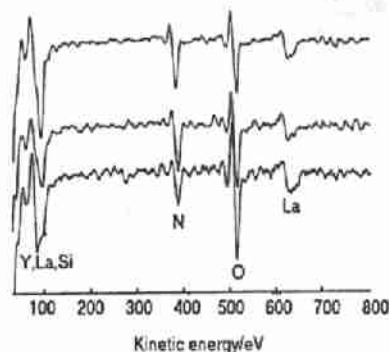


图 2 晶间相的俄歇谱

Fig. 2 AES spectra of intergranular phases

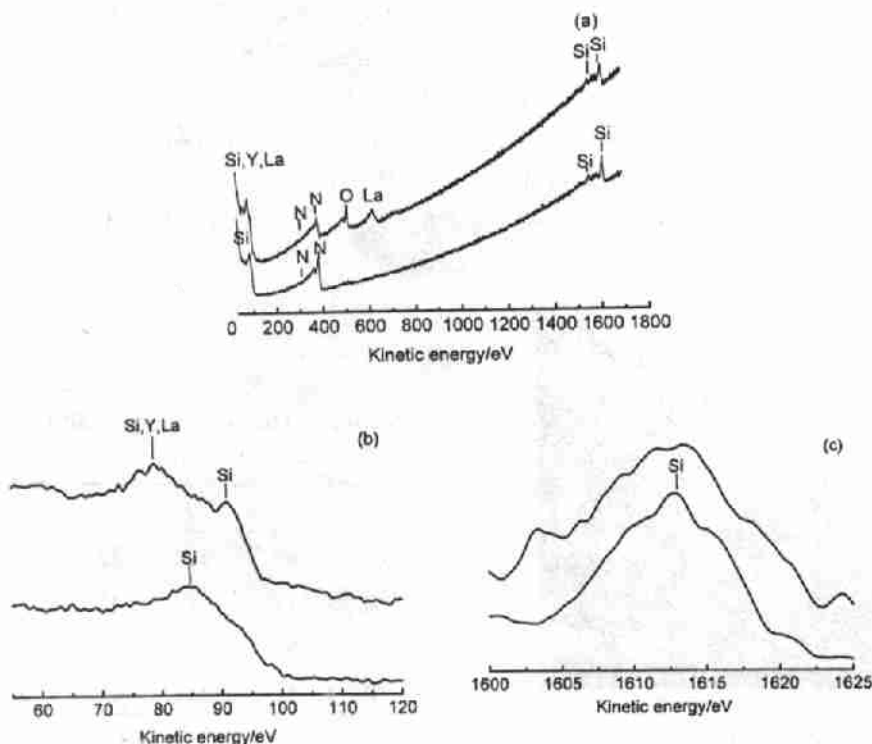


图 3 晶间相和晶粒的俄歇谱

Fig. 3 AES spectra of grains and intergranular phases

(a) Survey spectra; (b) At low kinetic energy; (c) At high kinetic energy

人关注的是, 它的 Si(LVV 低能峰) 峰位移至约 84eV 的动能处 (见图 3(a)). 过去曾有报道, Si_3N_4 中的 Si(KLL 高能峰) 峰位会向动能降低方向漂移几个 eV^[3], 事实上, 依据这里的结果, 这两个峰都会因 Si 的化学结构的变化使动能减小和漂移. 如果比较晶粒和玻璃相的俄

歇谱, 不仅成分有别, 而且 Si 的峰形也有易见的不同之处. 图 3(b)、(c) 分别取自图 3(a) 的低动能端和高动能端且被放大. 对于晶粒, Si(LVV) 峰和 Si(KLL) 峰的峰位分别为 84、1613eV; 峰宽稍窄; 未见其它小峰. 对于玻璃相, 低动能端处有三个可见的峰, 峰位分别是 78、80、92eV, 与 La、Y、Si 三种元素的峰位相当吻合. 然而疑点是: 与 Y 的 80eV 峰具有相同峰高灵敏因子的 131eV 峰却未被发现. 由此推测, 80eV 峰的出现很可能是另一元素为该峰做了主要贡献. 借助于玻璃相的 Si(KLL) 峰, 虽未观察到任何明显小峰, 但峰的顶端部分较宽, 谱线有清晰的起伏; 若与晶粒的 Si(KLL) 峰对比, 还可以定性地估计出 Si 的含量不会太少. 另外, 由于玻璃相区存在 O、N, 它们与 Si 的结合 (Si-N-O) 也会使 Si 峰漂移到 80eV 左右, 这种变化曾经在表面受 O 污染的非晶 Si_3N_4 薄膜的俄歇分析中多次发现. 因此, 80eV 峰的增高很可能是 Si-N-O 化学结构的贡献. 考虑到玻璃相区不可能有游离硅, 92eV 峰的存在只能归结为 Si 与其它元素的结合. 无论是 Si(LVV) 峰还是 Si(KLL) 峰, 都难以准确地给出它们的峰位. 也许这正说明 Si 是以两种或者两种以上的化学态存在.

3.2 掺 Dy 的 α -Sialon 陶瓷

Sialon 陶瓷是在氮化硅陶瓷的基础上发展起来的又一类高性能陶瓷. 它的化学式为: $\text{Dy}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$. 晶粒主要以固溶体的结构存在. 图 4 是某种掺 Dy 的 α -Sialon 陶瓷的形貌象, 由晶间相 (亮相) 和晶粒相 (灰暗相) 组成. 某些晶粒和晶间相的结合边成弧形, 这显然是晶粒被高温液相溶解的痕迹. 图 5 是晶粒和晶间相的俄歇谱. 对晶粒的俄歇分析表明: 它们至少有四种不同的固溶相 (见图 5(a)、(b)). ① Si(\uparrow)-Al(\downarrow)-N-O; ② Si(\downarrow)-Al(\uparrow)-N-O; ③ Si-Al-N-O(\uparrow)-Dy(\uparrow); ④ Si-Al-N(\uparrow)-O(\downarrow)-Dy(\downarrow). 括弧中箭头指向, 表示第①相与第②相, 第③相与第④相的各元素峰高对比时, 一些元素的峰高变化. 采用面积积分法做了半定量计算.

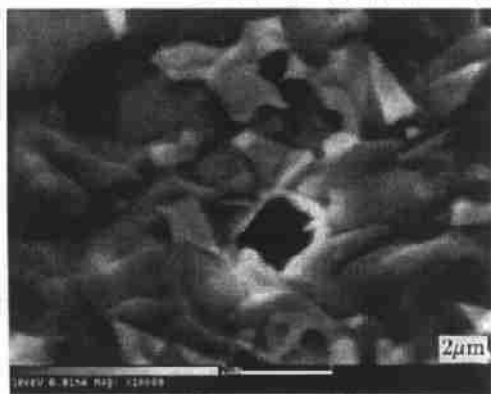


图 4 掺 Dy 的 α -Sialon 陶瓷形貌象

Fig. 4 SEM image of doped Dy α -Sialon

表 1 晶粒的化学成分
Table 1 Chemical composition of grains
(at%)

	Si	Al	N	O	Dy
①	40	17	39	4	—
②	11	41	42	6	—
③	36	14	36	5	9
④	37	14	45	3	1

从结构和配料考虑, Si、Al、Dy 的灵敏因子分别用 Si_3N_4 、AlN、 Al_2O_3 、 Dy_2O_3 来测定. 计算结果 (见表 1). 与理论组分相比, 第④相应该是含 Dy 的 α -Sialon. 第①相和第②相分别是残留的 Si_3N_4 和 AlN, 其中分别固溶了 Al、O 与 Si、O. 除 α -Sialon 相外, 另三种相的存在, 也许是因为局部成分不均匀或者局部的溶解-扩散-淀析并未充分完成. Si(LVV,KLL) 峰位分别在 82~84eV, 1612~1614eV; Al(LOO KLL) 峰位也向低能端漂移, 分别在 56~58eV, 1387~1389eV. 晶间相的俄歇分析指出: 它至少有三种化学成分 (见图 5(c)).

它们的差别在于：第一种成分内，Dy 峰较高，O/N 峰高比 >1 ；第二种成分内，Dy 峰比前者低，O/N 峰高比 <1 ；第三种成分内，Dy 峰更低，O/N 峰高比也 <1 。Al 峰在三种谱线中几乎都看不见。看来，晶间相内缺 Al。Si 的峰位与晶相谱线中 Si 的峰位相当接近。动能在 92eV 处的小峰是 Dy 的次峰，这可从纯的 Dy_2O_3 的俄歇谱中得到证实。它是随 Dy 含量的增高而出现。因此，在其它两条谱线上未发现这个次峰。

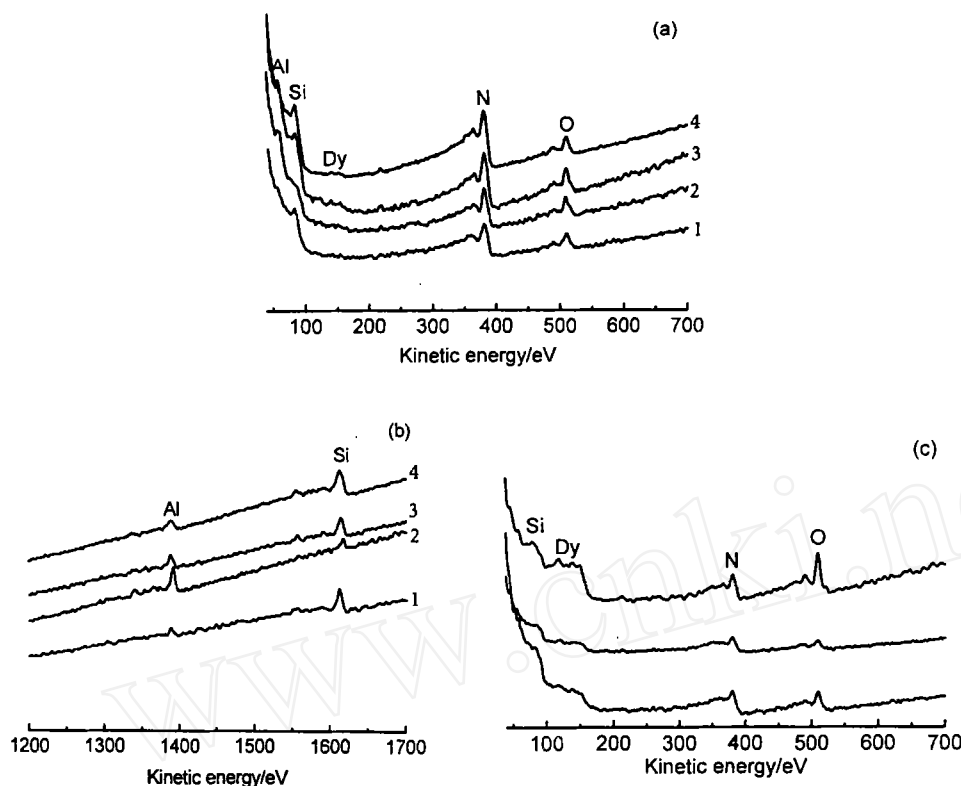


图 5 晶粒和晶间相的俄歇谱

Fig. 5 AES spectra of grains and intergranular phases

(a) Grains (at low kinetic energy); (b) Grains (at high kinetic energy); (c) Intergranular phases

3.3 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiC}$ 晶须 + N 的复合陶瓷

以 Al_2O_3 粉体为主，加入一定量的 SiC 晶须烧成的复合陶瓷，它的断裂性能有明显的改进。为了进一步提高它的强度，工艺上，尝试在烧结过程中通入氮气来改善晶须与晶粒界面的某些性质。烧制好的陶瓷经性能测试，强度确有提高。对它进行的俄歇分析，目的是想要寻找出氮的踪迹。图 6(a) 展示了它的二次电子形貌，灰暗色和长条状相是 SiC 晶须，那些非长条形的相是晶须的各种截面，反映出它们在材料内的异向排列。亮相无疑是 Al_2O_3 晶粒。在晶须相交并且和晶粒构成的三角形微区的确检测到氮的俄歇峰（见图 7），从谱峰所包含的全部元素来看，氮是落在 Al_2O_3 和 SiC 的界面。然而，在 Al_2O_3 和 Al_2O_3 界面则很难找到它。对此，也许可以被理解是由于电子束的分辨本领还不够高以致无法探测那些宽度很窄的界面。进一步的分析，将继续采用深度剖析技术，剥去晶粒使晶界面露出，来确定氮的存在和分布。

既然陶瓷减薄法能使俄歇分析成功的完成,那么用俄歇电子成象(成分象)也应该不会再遭遇任何障碍.成分象的成功也将再次证明:所在微区的表面电荷被有效地降低.该复合陶瓷的氧成分象如图 6(b) 所示,它与图 6(a) 取自同一视域.在成分象中,晶须因无氧而呈现灰黑色;晶粒是 Al_2O_3 , 因富氧而呈现灰白色.图内还可以观察到某些晶须的边缘也因含氧而变成灰色,这在形貌象中是无法看到的.

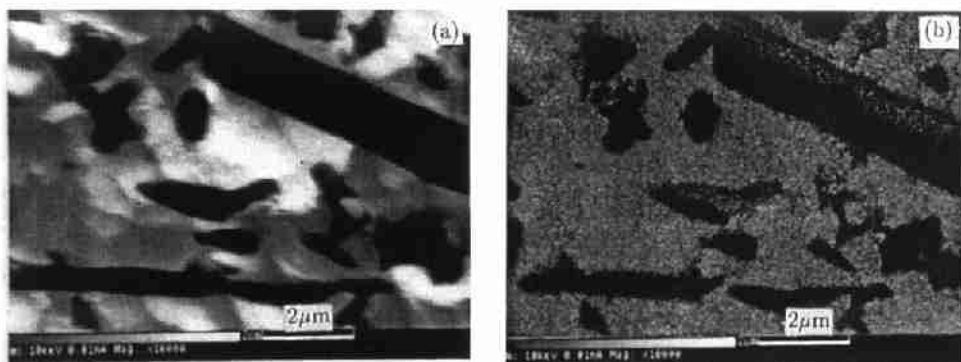


图 6 Al_2O_3 和 SiC 晶须的形貌象和成分象

Fig. 6 SEM and SAM images of Al_2O_3 and SiC whiskers

(a) SEM image; (b) SAM image

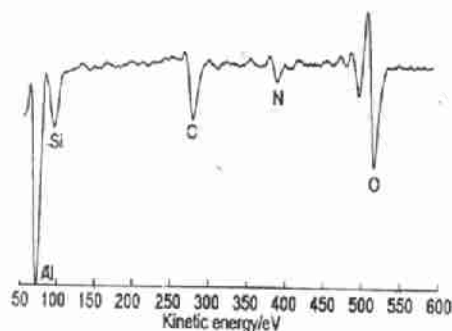


图 7 Al_2O_3 和 SiC 界面的俄歇谱

Fig. 7 AES spectrum of the interface of Al_2O_3 and SiC

层与基体脱离必须通过对现存表面的成分及其成分沿纵向变化的分析.在分界线两端,分别设置 A1 和 A2 区,对两区同时做俄歇深度分析(见图 8(b)、(c)).结果说明: A1 区的 C 层已很薄,随溅射时间的增加而消失, C 与 BN 的交界面和 BN 层相继出现; A2 区的 C 层则较厚.在两区的 C 层内都含有 Si, 它可能来自 SiC 基体.另外,在其它某些区域内也可以看到 C 与 BN 的交界层.很清楚,如果纤维外的涂层厚度比较均匀,那么纤维与基体的分裂面一般出现在 C 层或者 C-BN 交界层.

3.4 Si 与 SiC-BN-C 纤维补强的复合陶瓷

纤维补强复合陶瓷就内在的宏观结构形式而言犹如混凝土中加入钢筋,强度显著增高.研究和制备改进型或者新型纤维补强陶瓷的关键之一,就是要考虑基体与纤维结合面有适当的强度.观察和分析此类陶瓷断裂面的结构与成分变化无疑会为它提供有价值的信息和证据.图 8(a) 是所讨论的复合陶瓷在断裂过程中从基体内拔出的 SiC 纤维,它的表面明显凹凸不平,纤维中间的分界线正是由其左右两边的高低差造成.使用前,它的表面已被覆盖 BN 层,在 BN 层之上还涂有 C 层.纤维在某一

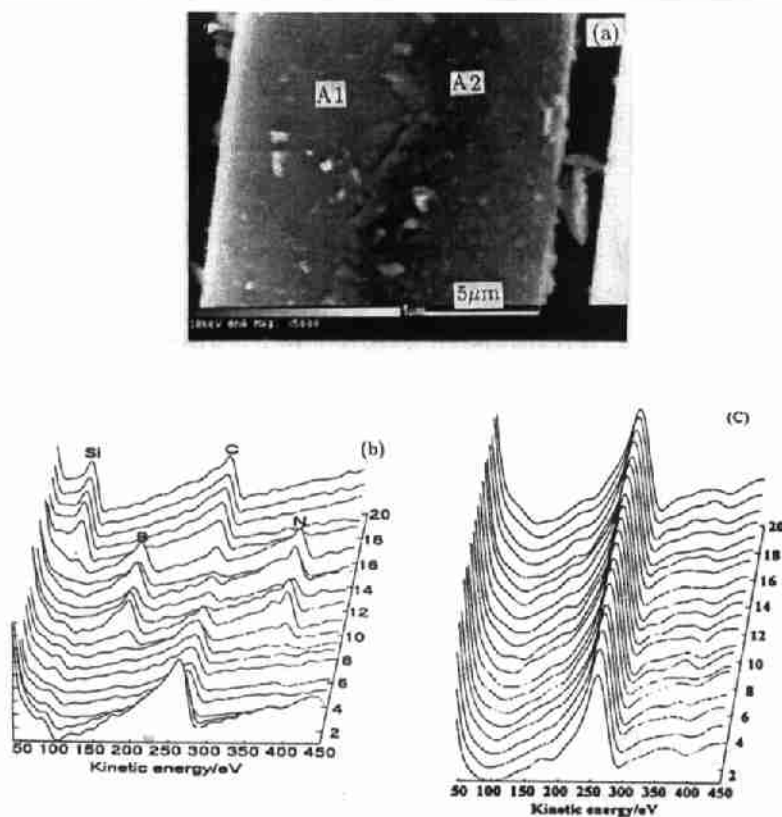


图 8 纤维的形貌象和深度分析俄歇谱

Fig. 8 SEM image and depth profile of fibers

(a) SEM image; (b) A1 depth profile; (c) A2 depth profile

4 结论

1. 陶瓷减薄法制备的试样能够成功地用于俄歇能谱和俄歇电子成像分析。
2. 与纯硅相比，因化学态的不同， α - Si_3N_4 和 α -Sialon 陶瓷中的 Si(LVV, KLL) 峰位都会向低能端漂移，峰位分别为：84eV 和 1613eV。Si-N-O 的结合态又使 Si(LVV) 峰继续漂移到约 80eV 左右。
3. 在掺钇、镧的 α - Si_3N_4 的玻璃相区，Si 至少以两种或者两种以上的化学态存在。
4. 在掺锆的 α -Sialon 陶瓷的局部区域内有四种组分不同的固溶相及三种组分不同的晶间相。
5. 经过通氮气氛处理后，在 SiC 晶须与 Al_2O_3 的界面处确实有氮。
6. 纤维与陶瓷基体的分离面出现在 C 层或者 C-BN 交界层。

致谢 作者感谢与黄莉萍教授、刘茜教授、施鹰博士、彭晓峰博士的有益讨论和他们提供的试样。

参考文献:

- [1] Briggs D, Seah. M P. *"Practical Surface Analysis"*, JOHN WILEY & SONS LTD. 1990.
- [2] Hamming R. *Surface and Interface Analysis*, 1988, 12: 519-526.
- [3] "User Manual" .VG SCIENTIFIC LTD, 1995.

AES and SAM Analysis of High Performance Ceramics

YU-Ling, JIN De-Ling

(State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China)

Abstract: Effective reducing the charging on surface of ceramics is the key point of AES and SAM analysis in ceramic materials. After the preparation of them by thinning, the charging sharply drops down on the surface of ceramic samples, thus opening up a new application of AES and SAM technology in the analysis of a few tens of nm size microarea since the electron beam with a high beam energy and a small spot can be focused on the samples without obvious charging. Therefore, with a Microlab 310-F Thermal Field Emission Scanning Auger Microprobe, the chemical composition (except for H and He elements), chemical state and structure can be identified at about 30nm areas. In this paper, four kinds of high performance ceramic samples were discussed, ① doped Dy α -Sialon, ② doped Y, La α - Si_3N_4 , ③ Al_2O_3 +SiC whisker composite through nitrogen and ④ SiC matrix + C-on-BN-on-SiC multilayer fiber composite. It was observed that Si(LVV) and Si(KLL) shift to 84eV and 1613eV respectively in kinetic energy and the former keeps on shifting to about 80eV due to the binding of Si-N-O. Four different solid solution phases and three different intergranular phases exist in some microareas of ① sample and Si shows two or more than two kinds of binding states in the intergranular phases of ② sample. In addition, C layer and the C-BN interlayer can be detected on the surface of C-on-BN-on-SiC multilayer fibers pulled out from the fractured SiC matrix.

Key words AES; SAM; analysis; high performance ceramics