

共溅射制备稀土 Yb 掺杂 Zr 基非晶合金薄膜

崔红兵^{1,2}, 张茂彩^{1,2}, 王 誉^{1,2}, 王新东³, 辛 博^{1,2}

(1. 包头稀土研究院 白云鄂博稀土资源研究与综合利用国家重点实验室, 内蒙古 包头 014030)

(2. 瑞科稀土冶金及功能材料国家工程研究中心有限公司, 内蒙古 包头 014030)

(3. 北京科技大学 物理化学系, 北京 100083)

摘 要: 通过磁控共溅射成功制备了稀土镱 (Yb) 掺杂 Zr 基非晶合金薄膜, 采用 SEM、EDS、XRD 和接触角测试仪等手段研究了 $(Zr_{48}Cu_{44}Al_8)_{1-x}Yb_x$ (原子分数, %) 合金的非晶形成能力及薄膜性能与稀土掺杂浓度的关系。结果表明: 掺杂 Yb 原子分数为 9.37% 时合金体系具有最强的非晶形成能力。随着稀土 Yb 溅射功率的增加, XRD 低角度出现的预峰逐渐消失, 膜层由单相 Zr 基非晶演变成双相非晶, 特别是当功率大于 50 W 时 XRD 中出现新的非晶衍射峰, 该衍射峰强度随功率增加而增强, 因此获得单相 Zr 基非晶薄膜层的最佳掺杂功率为 10 W, 此时膜层中稀土元素均匀分布。同时, 非晶薄膜表面粗糙度随 Yb 靶溅射功率增加出现极值点, 30 W 时薄膜对应的接触角为 104.9°, 呈现疏水性能。因此, 稀土 Yb 掺杂对 Zr 基非晶形成能力和薄膜性能产生了显著影响。

关键词: 非晶合金; 稀土合金化; 镱; 磁控溅射; 成分设计

中图分类号: TB43

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)09-3295-09

非晶合金兼有金属、玻璃和过冷流体的特性, 是完全不同于传统金属的新兴材料^[1-3]。特别地, Zr 基非晶合金因为具备高强度、高硬度、耐高温氧化和耐腐蚀等优异性能而被广泛关注, 已被应用在精密器件、航空航天和医疗器械等高科技领域^[4,5]。然而非热力学平衡的 Zr 基非晶合金缺乏类似金属或合金的位错运动和晶面滑移等常见的形变机制, 塑性形变只能在数量有限且高度局域化的剪切带中进行, 外力作用下单一剪切带迅速扩展延伸使得材料塑性变形能力十分有限, 其在室温下发生脆性断裂极大地限制了 Zr 基非晶合金的推广应用^[6]。

通过合理的成分设计及工艺优化获得新型 Zr 基非晶合金, 并对微观组织及综合性能进行分析表征是科学研究该类材料的基础。尽管 Zr-Cu-Al 合金系具有较好的非晶形成能力, 然而苛刻的制备条件增加了大尺寸样品制备的难度和成本^[7,8], 为解决以上面临的问题, 人们进行了长期研究, 结果发现稀土合金化是提高非晶形成能力和材料性能的有效策略^[9-12]。根据 Inoue 三原则可知, 当掺杂适当、适量的合金元素时, 随着合金系组元增多熔体中出现“高焐效应”, 强的原子间相互作用抑制了晶体形核和长大过程; 另一方面, 掺杂大原子半径的稀土元素增大了合金系原子半径差和体系混乱度, 熔体更易形成随机堆垛的紧密结构, 有利于形成非晶态组织结构。

研究发现通过增加 Zr 基合金系混乱度以及体系微观不均匀性是改善其塑性变形问题的关键。Zr 基非晶合金中引入大原子半径的 La、Sm、Ce 和 Y 等稀土元素后材料的微观结构和力学性能显著改善^[13-15], 这是因为稀土元素独特的 4f 原子排布结构使其与别的元素发生强相互作用, 提高了原始非晶基体合金系混乱度并促进化学短程序的形成, 同时稀土原子半径远大于非晶基体的原子半径, 掺杂改变了原始团簇结构并提高了自由体积等局域不均匀结构的含量, 在塑性变形过程中不均匀结构可以抑制和分流主剪切带迅速扩展导致的脆性断裂, 从而提高了非晶态合金的变形能力^[16,17]。

Yb(194 pm) 作为重稀土元素其原子半径明显大于 La(187.7 pm)、Ce(182.5 pm) 和 Y(181 pm), 与 Zr 基合金组元间适中的混合焐有利于增强其非晶形成能力, 同时 Zr 和 Yb 的正混合焐增强了体系的非晶形成能力。但是 Yb 在真空环境下蒸气压很高^[18], 采用真空感应熔炼时一方面 Yb 挥发导致合金成分无法控制, 另一方面 Yb 挥发冷凝到炉腔内部, 再次接触大气后容易自燃乃至爆炸, 以上困难限制了块体 Zr 基非晶中掺杂 Yb 的研究。纵观整个 Zr 基非晶研究领域, 发现当前研究工作主要集中在如何制备大规格块体非晶材料以及克服其室温脆性问题, 对于非晶薄膜、非晶丝等的研究较少。

收稿日期: 2020-09-17

基金项目: 白云鄂博稀土资源研究与综合利用国家重点实验室自主课题 (2020Z2135)

作者简介: 崔红兵, 男, 1992 年生, 硕士, 包头稀土研究院, 内蒙古 包头 014030, E-mail: 18810962502@163.com

因此,可以将具有优异性能的非晶合金制成薄膜用于特殊要求的场合,以进一步扩大非晶合金的应用范围。

磁控溅射具有操作简单、易于自动化控制、镀膜速率快和膜层结合力强等优点,是一种先进的制备涂层的技术^[19-21],目前已经成为制备 Zr 基非晶合金薄膜的重要手段^[22]。相对于目前主流的非晶合金制备方式,利用磁控溅射制备 Yb 掺杂 Zr 基非晶合金涂层具有以下显著的优势:(1)操作工况为真空环境(本底真空度达 10^{-3} Pa),避免杂质元素污染对非晶形成的抑制;(2)溅射时高能粒子轰击使得原子充分离化,混合均匀后共沉积于基底表面成膜,避免元素挥发以及元素偏析;(3)溅射时通过调控参数实现非晶膜层中稀土掺杂含量的精确控制,避免常规制备合金元素烧损、氧化等造成的浓度偏差及杂质污染;(4)磁控溅射时操作温度和基体温度都较低(基底温度小于 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$),避免了非晶膜层晶化行为。因此,本研究利用磁控溅射法成功制备出掺杂不同 Yb 含量的 Zr 基非晶膜层,从而对添加 Yb 后 Zr 基非晶形成能力及材料的性能等进行研究,以便推动性能优异的 Zr 基非晶膜层的产业化应用,特别是在表面等领域的应用。

1 实验

溅射镀膜采用自制的 Zr-Cu-Al 合金靶材,名义成分为 $\text{Zr}_{48}\text{Cu}_{44}\text{Al}_8$ (原子分数,%)。Yb 靶的相对纯度 99.99%,绝对纯度为 99.95%,靶材尺寸均为 $60\text{ mm}\times 60\text{ mm}$ 。溅射基片为玻璃载玻片,实验前乙醇超声清洗 30 min。纯度为 99.99%的氩气为溅射工作气体,腔体本底真空度小于 6×10^{-4} Pa,溅射前先关闭屏蔽罩溅射清洗靶 10 min;Zr 基合金靶采用直流溅射模式,溅射功率、气压和偏压分别为 100 W、0.4 Pa、30 V,基片未加热;掺杂 Yb 靶材采用射频溅射模式,通过调节溅射功率改变 Yb 在非晶薄膜中的含量。靶基距为 9.5 cm,样品盘转速为 10 r/min。

采用掠入 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)分析所制备金属薄膜,设备型号为 Bruker D8 Advance,测试角度范围 $15^{\circ}\sim 80^{\circ}$,扫速 $5^{\circ}/\text{min}$ 。蔡司热场发射电镜(Merlin compact)观察 Zr 基非晶薄膜掺杂稀土 Yb 后的形貌变化,并用 EDS 面扫表征薄膜元素分布。采用多功能材料表面性能测试仪测试膜厚度,仪器型号为兰州华汇 MFT-4000。光学接触角仪测试 Zr 基非晶薄膜亲疏水性能,仪器型号为深圳致佳 ZJ-7000。德国 Bruker 公司原子力扫描电镜 AFM (Dimension Edge)进行薄膜形貌表征,测试模式为峰值力(Peak force tapping)模式。

预峰面积比 λ 计算过程为:通过平滑 XRD 衍射曲线,扣除衍射背景后依次进行分峰、拟合、积分等数据处理过程,获得预峰和非晶衍射峰面积后用公式 $\lambda = \text{预峰面积}/(\text{预峰面积} + \text{非晶衍射峰面积})$ 获得 λ ,且 $0 < \lambda < 1$ 。预峰半峰宽是通过确定出预峰峰强的最高点,接着以最高峰强的一半做平行于横轴角度的直线,读出横线与衍射线左右两侧的交点即可计算出预峰的半峰宽。

2 结果与分析

2.1 稀土 Yb 掺杂 Zr 基非晶薄膜成分设计

稀土 Yb 与 Zr 基合金系各组元间原子半径和二元混合焓 ΔH_{Mix} 如图 1 所示,数据选自文献[23]。Zr-Yb 元素混合焓为 36 kJ mol^{-1} ,掺杂正混合焓的稀土 Yb 引起 Zr 基非晶中具有密排堆垛特征的中、短程序团簇结构的改变,提高了合金系团簇结构的稳定性和非晶形成能力^[24]。Zr-Yb 元素间正的混合焓说明两者有强烈的排斥作用,过量掺杂 Yb 对合金非晶形成能力将产生不利影响,类似结论在 Zr 基非晶合金中已经得到证明^[25]。为了从热力学角度确定稀土 Yb 掺杂对 Zr 基合金系热力学参数的影响,分别计算了新合金系的焓变和熵值。稀土 Yb 掺杂 Zr 基非晶合金的形成焓 (ΔH^{form}) 由拓扑混合焓和化学混合焓构成,其中拓扑混合焓由原子错配度决定,计算式^[26]:

$$\Delta H^{\text{form}} = \sum C_i C_j \Delta H^{\text{chem}} + 3.5 \times 10^{-3} \sum C_i T_{m,i} \quad (1)$$

多元体系混合熵采用以下公式计算^[27]:

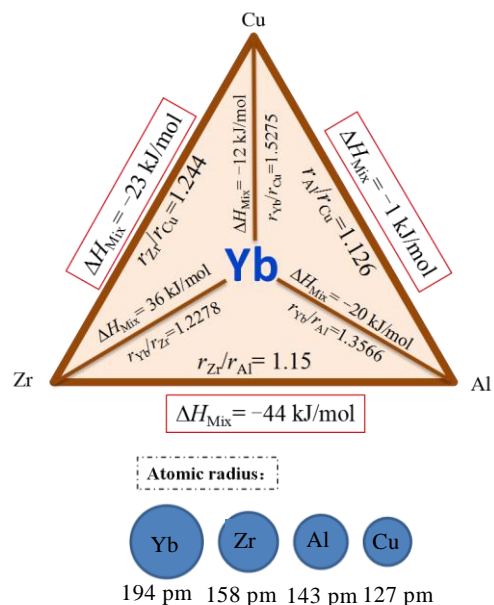


图 1 稀土 Yb 掺杂 Zr 基非晶合金中组元原子半径、混合焓和原子半径比

Fig.1 Atomic radius, mixing enthalpy and atomic radius ratio of Yb-doped Zr-based amorphous alloy

$$\Delta S = -R \sum C_i \ln \Phi_i \quad (2)$$

$$\Phi_i = \frac{C_i r_i^3}{\sum_{i=1}^n C_i r_i^3} \quad (3)$$

式中, R 为气体常数, C_i 、 Φ_i 和 r_i 分别为组元 i 的原子分数, 原子体积分数和原子半径。对于由 $Zr_{48}Cu_{44}Al_8$ 合金靶和 Yb 靶共溅射获得的薄膜, 化学组成表示为 $(Zr_{48}Cu_{44}Al_8)_{1-x}Yb_x$ (原子分数, %)。依据金属熔体相关理论, 体系焓变和熵变表达式分别为:

$$\Delta H^{form} = -6.38512 \times 10^{-3} x^2 + 0.11964x - 19.7828 \quad (4)$$

$$\Delta S_{mix} = 10.7 + \ln x, \quad (5)$$

式中, x 为 Yb 的原子分数, 合金系混合焓图形如图 2a 所示。由图可知当 Yb 浓度小于 9.37% 时, 随着掺杂比例的增加, ΔH^{form} 绝对值逐渐减小, 意味着合金系非晶形成能力增强。基于热力学吉布斯自由能: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, ΔH^{form} 减小导致合金系凝固过程中晶体形核和长大的驱动力减小。此外, 随着组元增多和原子半径差增大, 体系混乱度即熵值 ΔS_{mix} 增大, 计算结果如图 2b 所示。较大的混合熵使得原子进行远距离迁移及有序排列晶化过程变得困难, 促使了高度无序的原子团簇被成功保留到成型后的块

体材料中, 最终获得大尺寸的非晶合金。由此可见, 随稀土 Yb 掺杂比例的增加, 热力学参数 ΔH^{form} 和 ΔS_{mix} 均导致合金系吉布斯自由能 ΔG 降低, 从而更容易形成非晶态组织。

2.2 掺 Yb 非晶薄膜溅射沉积速率

图 3 为 Yb 掺杂 Zr 基非晶薄膜的实物图及沉积速率。由图可知, 未掺杂 Yb 时薄膜沉积速率为 $13.01 \text{ nm min}^{-1}$ 。随着掺杂 Yb 靶的溅射功率的增加, 镀膜速率逐渐增加, 特别是当溅射功率在 50~90 W 时对应的速率分别为 16.58、27.3 和 41.3 nm min^{-1} , 而当功率超过 90 W 时膜层沉积速率增加缓慢, 120 W 时对应沉积速率为 $42.36 \text{ nm min}^{-1}$ 。以上结果说明, 稀土 Yb 掺杂 Zr 基非晶薄膜时, 沉积速率在一定区间内与功率呈正相关, 通过改变溅射功率就能对膜中稀土含量进行精确调控。

2.3 掺 Yb 非晶薄膜的物相分析

图 4a 给出了掺杂不同浓度稀土 Yb 后 Zr 基非晶合金薄膜的 XRD 图谱。由图可知, 薄膜衍射图均为典型的馒头状宽峰, 没有出现任何尖锐的晶体相衍射峰, 说明掺杂 Yb 后薄膜仍然为非晶态。未掺杂 Yb (Yb#0 W) 的薄膜仅在 $2\theta=37^\circ$ 出现馒头状宽峰, 而掺杂稀土后薄

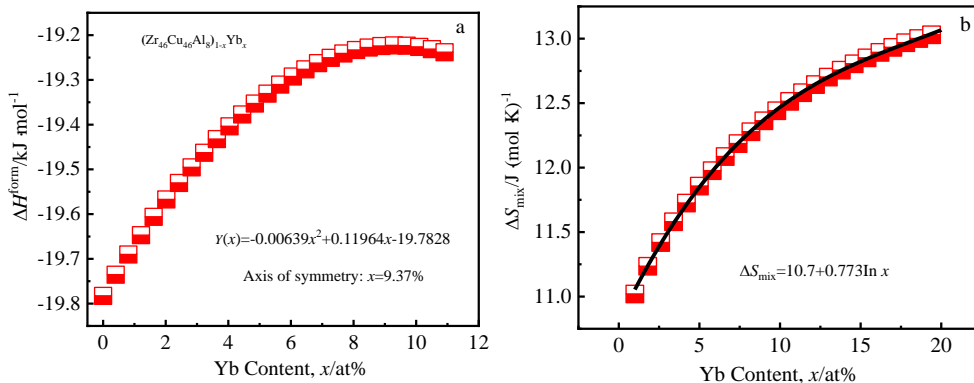


图 2 Zr 基非晶合金混合焓和混合熵随稀土 Yb 掺杂浓度的变化关系

Fig.2 Variation of mixing enthalpy ΔH^{form} (a) and mixing entropy ΔS_{mix} (b) of Zr based amorphous alloys with Yb doping concentration

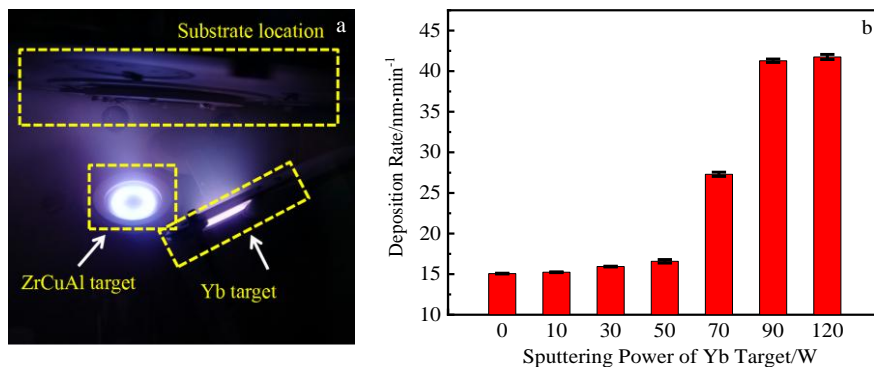


图 3 稀土 Yb 掺杂 Zr 基非晶合金薄膜的装置实物图及沉积速率

Fig.3 Experimental arrangement (a) and deposition rate (b) of Yb doped Zr-based amorphous alloy film

膜 XRD 衍射主峰位随着 Yb 溅射功率增大持续向小角度偏移, 这可能与稀土 Yb 的大原子半径有关。当 Yb 靶功率大于 50 W 时单一馒头状宽峰分裂成 2 个宽峰, 新衍射峰角度位置为 $2\theta=30.9^\circ$; 峰位随着 Yb 靶功率增加没有产生明显的偏移, 而衍射峰强度却随 Yb 功率的增加逐渐增强, 当功率大于 90 W 时新衍射峰强度已大于初始非晶衍射峰强度。由图 4c 可知, 当 Yb 靶功率为 120 W 时 XRD 谱图中出现 Yb 的晶体衍射峰, 说明此时薄膜中 Yb 溶解度已经过饱和, 直接以晶态形式析出, 因此薄膜为非晶和晶体的复合结构。

一般 XRD 低角度范围内出现的衍射峰称为预峰, Yb 掺杂 Zr 基非晶合金薄膜的预峰变化规律如图 4b 所示, 其中红线为测试结果的拟合。通常预峰由非晶物质中的局域有序结构引起, 通过分析预峰能够获得材料微观有序结构的演变规律^[28]。由图可知, 预峰峰位在 23.5° 左右, Yb 功率大于 70 W 后预峰消失。另外, 衍射峰半峰宽与非晶合金基体中表征团簇相关长度的参数 D 存在关系, 该参数是衡量非晶材料微观结构有序程度的重要参数, 计算式为^[29]:

$$D=2\pi/W_{\text{FWHM}}(\text{ }^\circ)^{-1} \quad (6)$$

式中, W_{FWHM} 为预峰半峰宽, 同时也计算了预峰峰面积占整个衍射峰面积的比值 λ , 结果如图 4d, 其中图 4e 为 Yb 溅射功率为 10 W 时衍射峰分峰拟合结果。

预峰面积占比 λ 和团簇相关长度 D 在实验功率范围内出现了极值, 其中 λ 与非晶形成能力呈现正关联^[30], 这说明一定比例的稀土 Yb 掺杂能够显著提升 Zr 基合金的非晶形成能力。Yb 靶功率为 10 W 时团簇尺度参数 D 最小, 非晶形成能力最强, 说明 Yb 掺杂导致合金系原子间作用力减弱, 这可能是由 Zr-Yb 元素间正的混合焓和稀土 Yb 大的原子半径共同造成的结果。

众所周知, 非晶合金在微观尺度范围内结构存在明显的不均匀性, 一般具有较强玻璃形成能力的非晶合金中存在 2 种以上的团簇局域结构^[31,32]。一方面, Yb 掺杂 Zr 基非晶合金改变了原有团簇结构, 同时形成以 Yb 为中心原子的新团簇, 多团簇共存提升了新合金系非晶形成能力^[33]。稀土掺杂过量后可能形成以 Yb 为主元、外加过渡元素 Cu 和合金元素 Al 的新非晶体系, 其与 Zr 基非晶共存, 这在 XRD 图中得到了证实。但是由于 Zr 基合金系对 Yb 溶解度是有限的, 当浓度超过某一阈值, 原有构成非晶的团簇结构逐渐失稳乃至崩塌, 开始有部分 Yb 晶体相形核析出, 此时合金系无法形成完全的非晶结构。另一方面, 引入过量 Yb 后合金成分大幅偏离低温共晶点, 约化玻璃转变温度 T_g 大幅降低, 同时 Zr 和 Yb 两元素间排斥作用显著增强, 使合金系具有强烈的发生相分离的条件。

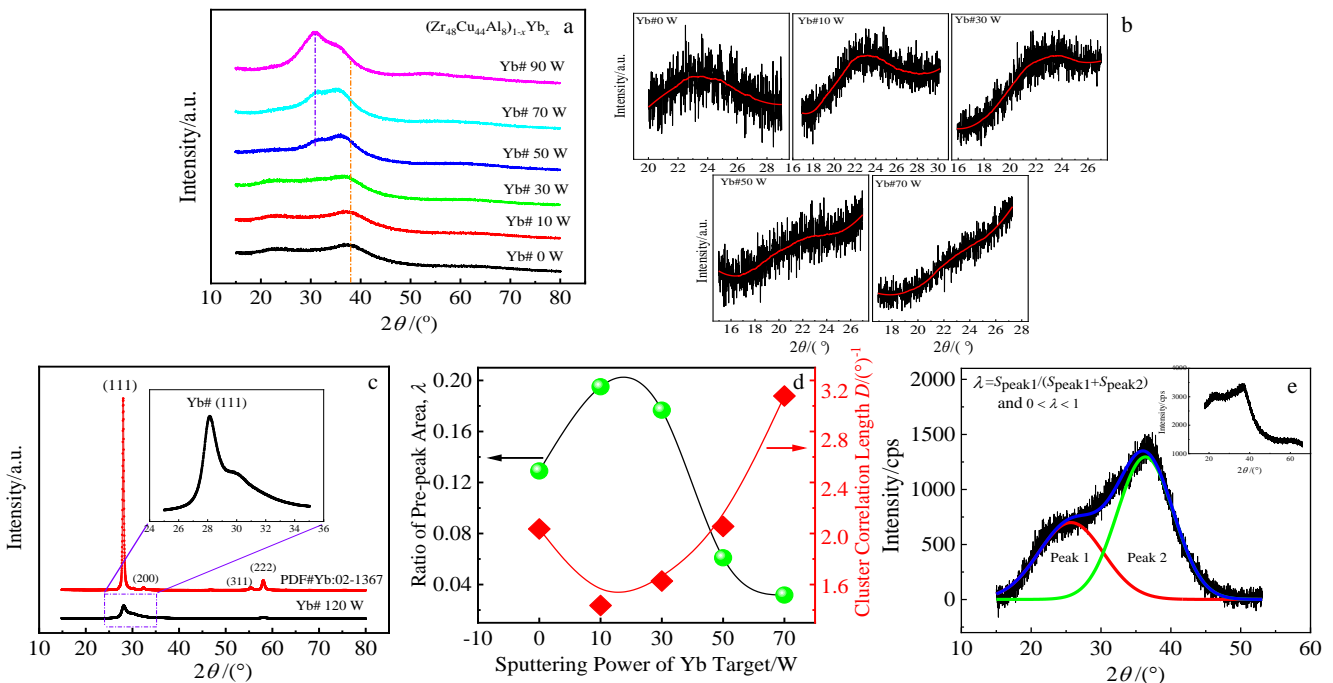


图 4 $(\text{Zr}_{48}\text{Cu}_{44}\text{Al}_8)_{1-x}\text{Yb}_x$ 合金薄膜 XRD 图谱

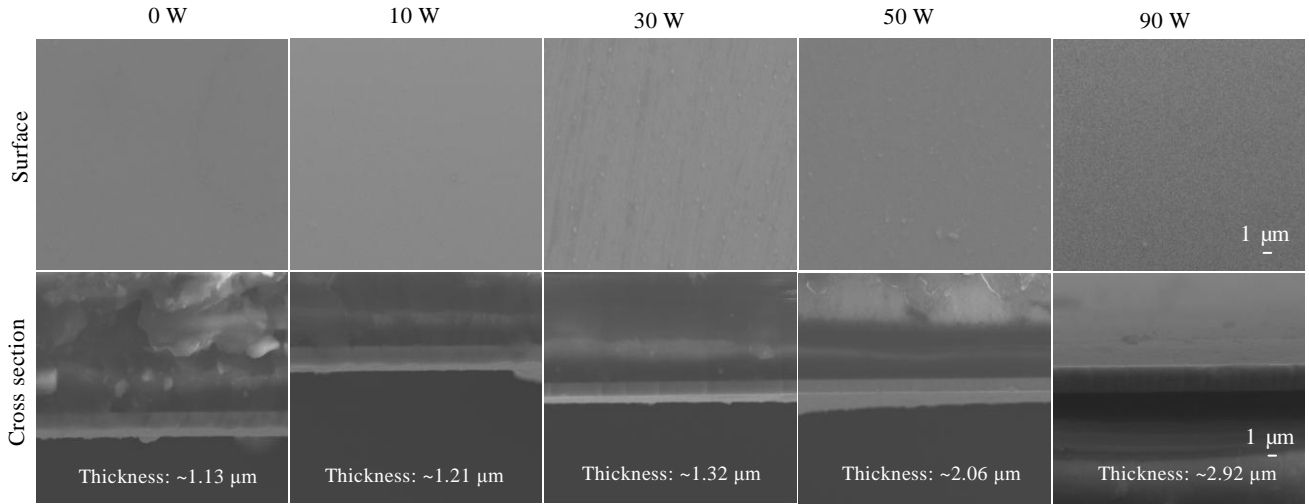
Fig.4 XRD patterns of $(\text{Zr}_{48}\text{Cu}_{44}\text{Al}_8)_{1-x}\text{Yb}_x$ alloy thin film: (a) Yb sputtering power of 0~90 W; (b) pre-peak; (c) Yb# sputtering power of 120 W and pure Yb; (d) ratio area of pre-peak and cluster correlation length D vs sputtering power of Yb target; (e) the peak separation result of the diffraction peak under the sputtering power of 10 W, and the illustration in the upper right corner is the original XRD diffraction data

2.4 掺 Yb 非晶膜层形貌及元素分布

图 5 为掺杂不同浓度的 Yb 后获得的 Zr 基非晶合金薄膜的表面及截面形貌。可以发现薄膜表面连续致密，很少有脱落、孔洞和柱状晶等缺陷存在。与未掺杂薄膜相比，当掺杂溅射功率为 10 W 时薄膜形貌没有显著变化，仍为连续的致密结构；功率增加到 30 W 时膜层表面出现直径小于 1 μm 的颗粒；当溅射功率

达到 90 W 时膜厚明显增加，表面未出现微纳米颗粒等特殊形貌，但与较小掺杂浓度的样品相比，此时薄膜表面较为粗糙。

不同功率下掺杂 Yb 后制备的非晶薄膜化学组成如表 1 所示。图 6 为非晶薄膜各元素面分布图，内部插图为 Yb 靶功率为 10W 时膜层 EDS 能谱分析结果。由图可知稀土 Yb 在薄膜中没有出现偏析现象。



Note: the scale is 1.0 μm

图 5 稀土 Yb 掺杂 Zr 基非晶膜层表面和截面形貌

Fig. 5 Surface and cross-sectional morphologies of Yb doped Zr-based amorphous film

表 1 不同 Yb 掺杂功率下 Zr 基非晶膜层的元素组成

Table 1 Element composition of Zr-based amorphous films with different Yb doping powers

Ytterbium target power/W	Element content, ω/%				Chemical composition
	Zr	Cu	Al	Yb	
0					Zr ₄₈ Cu ₄₄ Al ₈
10	50.74	25.21	2.71	21.34	Zr _{47.3} Cu _{33.7} Al _{8.53} Yb _{10.48}
30	43.85	21.73	2.43	31.98	Zr _{40.85} Cu _{29.07} Al _{7.65} Yb _{15.7}
50	44.05	21.06	2.18	32.72	Zr _{41.03} Cu _{28.18} Al _{6.85} Yb _{16.06}
90	30.01	13.32	2.02	54.67	Zr _{27.96} Cu _{17.8} Al _{6.36} Yb _{26.85}

2.5 掺 Yb 非晶膜层 AFM 形貌

图 7 为原始和掺杂 Yb 后 Zr 基非晶膜层的 AFM 形貌，图中标注了对应的粗糙度 R_a 。未掺杂稀土的非晶膜层 R_a 为 1.867 nm，掺杂 Yb 功率为 10 W 时膜层 R_a 较小 (1.967 nm)，对应的三维图中形貌特征也没有显著的变化，薄膜表面完全由分布均匀细小的颗粒组成。当功率增加到 90 W 时 R_a 为 2.207 nm，此时三维图形中形貌起伏特征也更加明显，且颗粒分布不均匀，这可能是随着掺杂功率的不断增大，膜层中 Yb 浓度增大，过饱和后直接析出。此外，稀土合金化可能改变了膜层与基底之间的润湿情况，出现类似晶体膜层的“岛状”生长，最终

反应到膜层中为颗粒状形貌和粗糙度增加。值得注意的是，尽管 Yb 掺杂功率增加后非晶薄膜粗糙度有小幅度增大，但数值仍然较小，这也进一步说明较小浓度 Yb 掺杂不会改变非晶膜层的本质属性，也就不会剧烈影响制备膜层的物理化学特性。

通过分析掺杂不同比例 Yb 获得的 Zr 基非晶薄膜，发现掺杂稀土未改变薄膜的生长特性，膜层表面仍然呈现无特殊形貌的特征。这是因为当掺杂 Yb 比例较小时，磁控溅射原子高度离化后均匀沉积到低温的基片表面，相当于一个快冷过程，此时原子能量较低，迁移能力不足，避免了传统熔炼等非晶制备方法产生的元素偏析，同时半径较小的 Cu 和 Al 原子填充在半径较大的 Yb 周围，避免了稀土原子间的直接键合，最终形成元素分布均匀的近理想型非晶薄膜，该过程如示意图 8a 所示。当 Yb 靶功率增加时，沉积到基片上的稀土 Yb 原子数量大幅增加，同时扩散能力较高，此时 Zr 基合金中的原子已经无法完全避免 Yb 原子间的键合，过量的 Yb 原子直接团聚形成原子团或者原子链，如示意图 8b 所示。随着溅射持续进行，虽然薄膜仍然为非晶态，但开始形成以 Yb 为核芯的原子团簇，因与原始 Zr 基非晶相的相容性

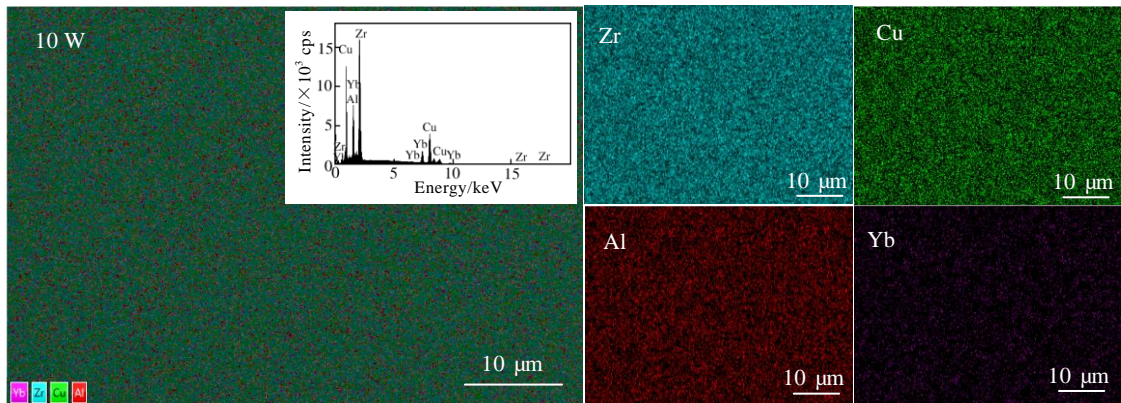


图 6 稀土 Yb 掺杂 Zr 基非晶薄膜的 SEM 照片及 EDS 元素面分布

Fig.6 SEM image, EDS spectrum and EDS element mappings of Yb-doped Zr-based amorphous film

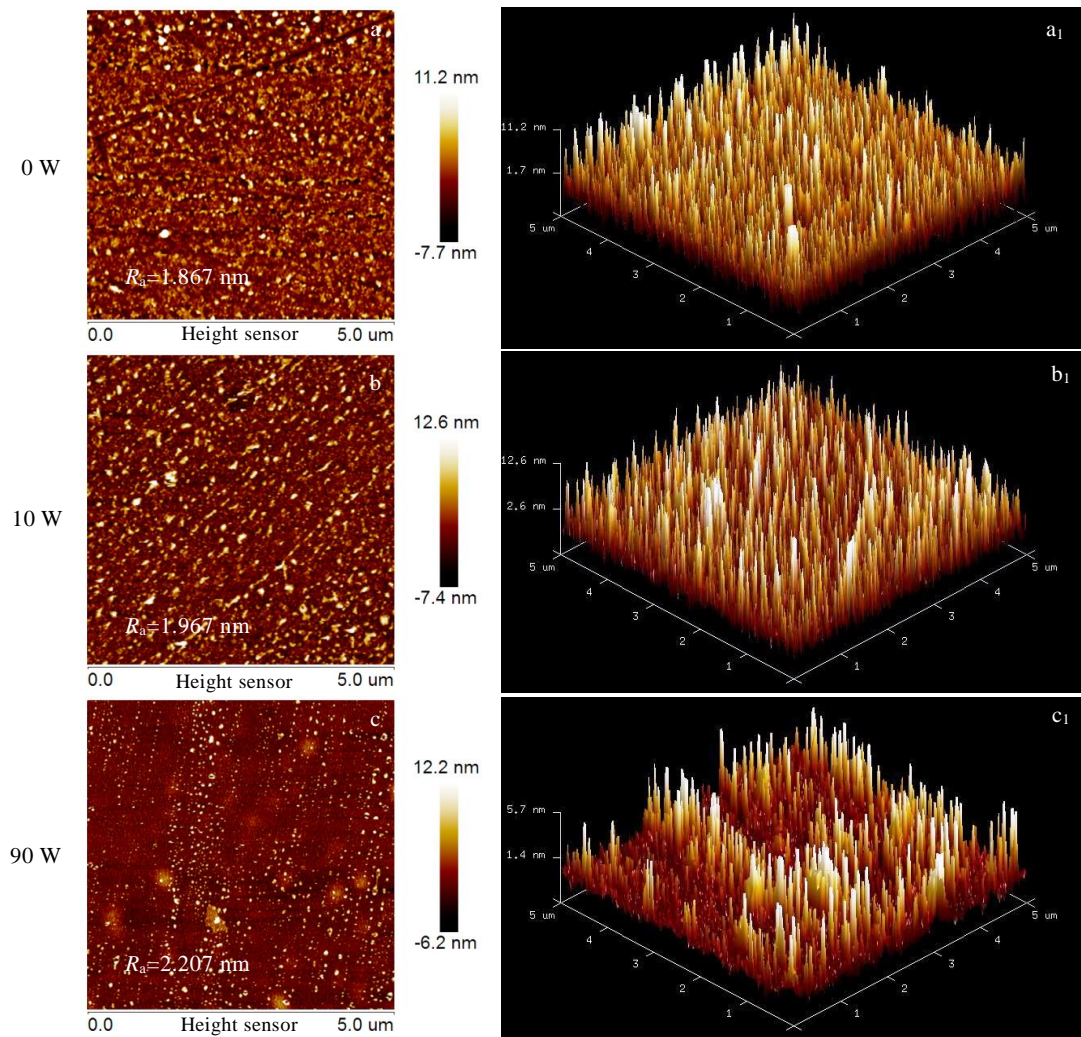


图 7 不同溅射功率下稀土 Yb 掺杂 Zr 基非晶膜层 AFM 照片

Fig.7 AFM images of Yb doped Zr-based amorphous film under different sputtering powers: (a, a₁) 0 W, (b, b₁) 10 W, and (c, c₁) 90 W

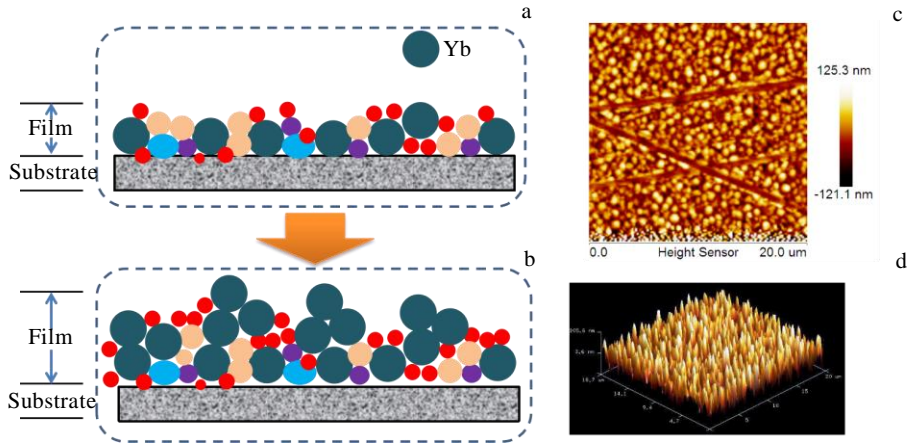


图 8 功率对稀土 Yb 掺杂 Zr 基非晶膜层生长的影响示意图及纯稀土 Yb 膜层 AFM 形貌

Fig.8 Schematic diagrams of the effect of power on the growth of Yb doped Zr-based amorphous film (a, b); AFM morphologies of pure rare earth Yb film (c, d)

较差，其在局部区域快速聚集生长，最后形成微纳米颗粒，这可能是 Yb 靶在 30、50 W 较大功率时非晶薄膜表面微纳米颗粒形成的主要原因。图 8c 和 8d 分别为 70 W 溅射的纯金属 Yb 膜的 AFM 形貌，明显发现薄膜表面为颗粒状，也进一步说明 Zr 基非晶薄膜表面颗粒的形成与稀土 Yb 含量密切相关。随着溅射功率继续增加会形成以 Yb 为主体的非晶相，其与原始 Zr 基非晶共存，此时 Yb 基非晶在薄膜中占比逐渐增加，表面再次平坦化，但与未掺杂样品相比粗糙度明显较大。

2.6 掺 Yb 非晶膜层疏水性能

图 9 给出了不同比例的 Yb 掺杂 Zr 基非晶薄膜的接触角。为避免测量误差每个样品测试不少于 5 个数据点。测试发现未掺杂 Zr 非晶薄膜接触角为 90.8°，掺杂后薄膜接触角增大，最大接触角在 Yb 溅射功率为 30 W 时获得，对应接触角为 104.9°，呈现疏水性。当掺杂 Yb 靶功率为 10、30 W 时接触角变成 102.8°和 104.9°，相比于原始样品，增幅分别为 13.2%和 15.5%，然而当 Yb 靶功率大于 30 W 后接触角开始减小。

接触角呈现以上变化趋势是膜层化学组成和表面微观结构共同作用的结果。首先，实验中 Zr 基合金靶溅射功率保持恒定，随着 Yb 靶溅射功率的增加，单位时间内沉积到薄膜表面的 Yb 原子增加，这些高化学活性的 Yb 在检测及样品保存期间有较大概率会与周围环境发生反应，使薄膜表面由金属转变成氧化物或者其他化合物状态，薄膜表面能降低，由于固体表面自由能（表面张力）与化学键密切相关，所以掺杂 Yb 后 Zr 基非晶薄膜表层化学组成的改变导致了接触角的变化；其次，掺杂 Yb 后非晶薄膜中出现了第 2 种非晶态物质，且其含量随着 Yb 靶溅射功率的增加而增加，这种非晶态物质与原非晶物

质在物理化学性质方面存在差异，其在薄膜表面含量的变化必然影响疏水性；第三，Yb 靶材溅射功率的增加，单位时间内溅射离子并沉积到基片上的 Yb 原子数量增加，过量的稀土 Yb 原子容易聚集形成原子团簇，在局部区域由于沉积速率较快而快速生长，最后形成纳米颗粒。在接触角测试过程中，由于水的表面张力较大而不能完全湿润颗粒之间的区域，形成更多的气-固-液的三相界面，增加了膜层疏水性。因此，溅射功率的改变不仅影响了薄膜化学成分，同时也造成形貌的改变。

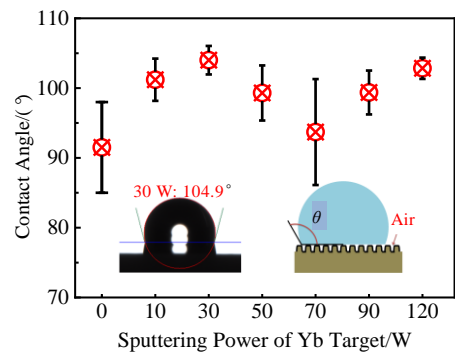


图 9 稀土 Yb 掺杂浓度对 Zr 基非晶膜层接触角的影响
Fig.9 Effect of Yb doping concentration on contact angle of Zr based amorphous films

3 结 论

1) 采用规则溶液理论计算出稀土 Yb 掺杂 $Zr_{48}Cu_{44}Al_8$ 合金形成的非晶薄膜混合焓表达式为： $\Delta H^{form} = -6.38512 \times 10^{-3}x^2 + 0.11964x - 19.7828$ (x 为 Yb 原

子分数), 表明在低浓度范围内随着 Yb 掺杂浓度的增加有利于提升非晶合金的形成能力, 当稀土掺杂浓度为 9.37%(原子分数)时合金系混合焓变最小, 此时合金系具有最强的非晶形成能力。

2) 较小浓度的 Yb 掺杂就能显著提升 $Zr_{48}Cu_{44}Al_8$ 非晶合金的玻璃形成能力, 此 Zr 基合金成分对应的最强玻璃形成能力的 Yb 靶溅射功率为 10 W, 此时获得的薄膜表面致密, 厚度均一, 元素分布均匀。

3) 稀土 Yb 掺杂功率小于 30 W 时薄膜为单一的 Zr 基非晶合金组织, 大于 30 W 时薄膜为“双相”非晶合金组织结构。

4) 稀土 Yb 掺杂后 Zr 基薄膜接触角增大, 最大接触角在 Yb 溅射功率为 30 W 时为 104.9°, 呈现明显的疏水性, 这对于在腐蚀防护领域的利用是十分有利的。

参考文献 References

- [1] Wang Weihua(汪卫华). *Progress in Physics*(物理学进展)[J], 2013, 33 (5): 177
- [2] Du J, Wen B, Melnik R *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 588: 96
- [3] Yang Y J, Cheng B Y, Jin Z S *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 816: 152 589
- [4] Diyatmika W, Chu J P, Kacha B T *et al. Current Opinion in Solid State & Materials Science*[J], 2015, 19(2): 95
- [5] Perumal G, Grewal H S, Ayyagari A *et al. Applied Surface Science*[J], 2019, 487: 1096
- [6] Raut D, Narayan R L, Yokoyama Y *et al. Acta Materialia*[J], 2019, 168: 309
- [7] Blyskun P, Maj P, Koziel T *et al. Journal of Non-crystalline Solids*[J], 2019, 509: 80
- [8] Aliaga L C R, Lima L V P C, Domingues G M B *et al. Materials Research Express*[J], 2019, 6(4): 045 202
- [9] Zhang J, Tan H, Feng Y P *et al. Scripta Materialia*[J], 2005, 53(2): 183
- [10] Li Bing(李炳), Li Jinshan(李金山), Fan Xinhui(范新会) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(7): 1558
- [11] Li B, Xu X, Zhang H *et al. Journal of Rare Earths*[J], 2019, 37(1): 95
- [12] Li B, Li J, Fan X *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2014, 43(7): 1558
- [13] Senkov O N, Miracle D B. *Materials Research Bulletin*[J], 2001, 36(12): 2183
- [14] Niu X, Yao G, Qiao J *et al. Computational Materials Science*[J], 2020, 171: 109 285
- [15] Zhang J, Tan H, Feng Y P *et al. Scripta Materialia*[J], 2005, 53(2): 183
- [16] Miracle D B, Senkov O N. *Materials Science and Engineering A*[J], 2003, 347(1-2): 50
- [17] Miracle D B. *Nature Materials*[J], 2004, 3(10): 697
- [18] Wang Changzhen(王常珍). *Theory and Application of Rare Earth Materials*(稀土材料理论及应用)[M]. Beijing: Science Press, 2016
- [19] Lee J, Duh J G. *Vacuum*[J], 2017, 142: 81
- [20] Kuo P H, Lee J, Duh J G *et al. Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2018, 29: 19 554
- [21] Chuang C Y, Lee J W, Li C L *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2013, 215: 312
- [22] Etienne A, Der L C, Apreutesei M *et al. Journal of Alloys & Compounds*[J], 2016, 707: 155
- [23] Takeuchi A, Inoue A. *Materials Transactions Jim*[J], 2000, 41(11): 1372
- [24] Han Kaiming(韩凯明). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2018
- [25] Li B, Sun W C, Qi H N *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 827: 154 385
- [25] Xue S X, Fang S S, Wang G M *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2004, 376(1): 145
- [27] Zheng Shumin(郑淑敏). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2019
- [28] Wu Nianchu(吴念初). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Shenyang: Northeastern University, 2015
- [29] Das S K, Horbach J, Koza M M *et al. Applied Physics Letters*[J], 2005, 86(1): 15
- [30] Wu N C, Yan M, Zuo L *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2014, 115(4): 40
- [31] Wang Q, Liu C T, Yang Y *et al. Scientific Reports*[J], 2015, 4(1): 4648
- [32] Chen J, Wang Q, Wang Y *et al. Philosophical Magazine Letters*[J], 2010, 90(9): 683
- [33] Rashidi R, Malekan M, Gholamipour R. *Materials Science & Engineering A*[J], 2018, 729(27): 433

Preparation of Rare-earth Ytterbium-doped Zr-based Amorphous Alloy Thin Film by Co-sputtering

Cui Hongbing^{1,2}, Zhang Maocai^{1,2}, Wang Yu^{1,2}, Wang Xindong³, Xin Bo^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Baiyunobo Rare Earth Resource Researches and Comprehensive Utilization, Baotou Research Institute of Rare Earths, Baotou 014030, China)

(2. Ruike Rare Earth Metallurgy and Functional Materials National Engineering Research Center Co., Ltd, Baotou 014030, China)

(3. Department of Physical Chemistry, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The rare earth ytterbium (Yb) doped Zr-based amorphous alloy thin film was successfully prepared by magnetron co-sputtering, scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS), X-ray diffraction (XRD) and contact angle tester were used to study the relationship between the amorphous forming ability, film properties of $(\text{Zr}_{48}\text{Cu}_{44}\text{Al}_8)_{1-x}\text{Yb}_x$ (at%) alloy and the rare earth doping concentration. The results show that the alloy system has the strongest amorphous forming ability when the doped Yb atom concentration is 9.37 at%. With the increase of Yb sputtering power, the pre peak at low angle gradually disappears, and the film layer evolves from single-phase Zr based amorphous to dual-phase amorphous, especially when the power is greater than 50 W, a new amorphous diffraction peak appears in XRD, and the diffraction peak intensity increases with the increase of power. Therefore, the best doping power for obtaining a single-phase Zr-based amorphous film layer is 10 W, and the rare earth elements in the film layer are uniformly distributed. At the same time, the surface roughness of the amorphous film appears to be an extreme point with the increase of sputtering power of Yb target, and the corresponding contact angle of the film is 104.9° at 30 W, showing hydrophobic property. Therefore, the rare earth Yb doping has a significant effect on the Zr-based amorphous forming ability and film properties.

Key words: amorphous alloy; rare earth alloying; ytterbium; magnetron sputtering; composition design

Corresponding author: Xin Bo, Senior Engineer, State Key Laboratory of Baiyunobo Rare Earth Resource Researches and Comprehensive Utilization, Baotou Research Institute of Rare Earths, Baotou 014030, P. R. China, Tel: 0086-472-5179218, E-mail: xinbo@brire.com