

磁控溅射工艺中靶材溅射功率对 BCMg 薄膜性能影响

周徐洋^{1,2}, 吴爱民^{*1,2}, 马艳萍^{1,2,3}, 董 闯^{1,2}

- (1. 大连理工大学 三束材料改性教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024;
2. 大连理工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116024;
3. 海南大学 特种玻璃省重点实验室, 海南 海口 570228)

摘要: 采用多靶磁控共溅射技术, 利用高纯 B、C 及 Mg 单质靶材为溅射源, 573 K 下在单晶 Si(001) 表面成功制备硬质非晶态 BCMg 薄膜. 背散射扫描电镜 (SEM) 图显示薄膜成分均匀, 与基体 Si 片结合良好. X 射线光电子能谱 (XPS) 分析表明薄膜中存在 B—B、B—C、C—Mg 等键态. X 射线衍射仪 (XRD) 及高分辨透射电镜 (HRTEM) 测试结果表明薄膜为非晶态结构. 某单质靶材溅射功率提高时, 沉积速率及相应元素在薄膜中的含量随之上升. 随着薄膜中 B 含量增加, 薄膜中 B—B 共价键数量增多, BCMg 薄膜硬度与断裂韧性均上升. B 含量为 85% 时, BCMg 薄膜硬度及断裂韧性分别达到 33.9 GPa 及 3 MPa · m^{1/2}.

关键词: BCMg; 磁控溅射; 非晶; 力学性能

中图分类号: TB43; O484.5 **文献标识码:** A **doi:** 10.7511/dllgxb201403006

0 引言

保护涂层材料一般具有高硬度及优异的抗摩擦性能, 它可以有效地改善工件性能, 延长工件使用寿命, 拓宽工件应用范围. 该种材料具有广阔的发展前景, 受到了研究人员的广泛关注. 常规高硬度材料具有简单的晶体结构, 如金刚石、立方 BN. 但近年来 AlMgB₁₄ 晶体相的发现打破了一个只有高对称性材料才具有高硬度的基本定律. 美国 Ames 实验室 Cook 等使用机械合金化方法及真空热压技术成功制备了硬度为 32~35 GPa 的低对称性的 AlMgB₁₄ 块体材料^[1]. Tian 等利用该块体材料为靶材, 使用高能脉冲激光沉积技术制备了硬度高达 45 GPa 且晶体结构与块体相似的 AlMgB₁₄ 薄膜^[2]. Qu 等使用磁控溅射的方法, 以高纯的单质 Al、Mg 和 B 为靶材制备出非晶态 AlMgB₁₄ 薄膜, 其硬度也可达到 39 GPa^[3]. 除了高硬度, AlMgB₁₄ 体系还具有低密度及良好的摩擦学性能. 它在工具、模具、微机械制造及航空航天关键零部件等领域具有重要的应用前景.

AlMgB₁₄ 体系具有这样优异的力学性能主要源于材料中 B₁₂ 二十面体团簇稳定的结构. 同系列富硼化合物中存在多种类似晶体结构相, 如 MgB₁₂C₂、MgB₁₂Si₂ 及 LiAlB₁₄ 等^[4-6]. 对它们的研究逐渐受到了人们的广泛关注.

Jiang 等从第一性原理计算角度研究了系列富硼化合物, 其中 B₁₂C₂Mg 晶体相的理论硬度最高, 达到 31.4 GPa, 比 AlMgB₁₄ 晶体相的理论硬度 (27.6 GPa) 高近 4 GPa^[7]. Adasch 等在 1 873 K 钽坩埚中成功制备出晶体相 B₁₂C₂Mg [空间群 Imma, $a = 0.561\ 33(10)$, $b = 0.982\ 8(2)$, $c = 0.793\ 29(15)$ nm], 硬度达到 33.8 GPa^[4]. 其晶体结构与 AlMgB₁₄ 相似, 由 B₁₂ 二十面体以简单六角形排列形成, 一半三棱柱空隙被 Mg 原子填满, 其余的被 C₂ 单元填满, 随 b 轴线的方向交替占有三棱柱空隙. 由于 BCMg 薄膜材料中存在大量共价原子 B、C, 它很有可能成为一种新型的保护涂层材料. 然而至今为止, 富硼 BCMg 材料的研究依然很少, 特别是在保护涂层领域.

收稿日期: 2013-11-17; 修回日期: 2014-01-09.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51131002); 教育部高等学校科技创新工程重大项目培育资金资助项目 (707015); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目 (DUT13JN08).

作者简介: 周徐洋 (1988-), 男, 硕士生, E-mail: xuyangzhou@mail.dlut.edu.cn; 吴爱民* (1973-), 男, 副教授, 博士生导师, E-mail: aimin@dlut.edu.cn.

本文采用三靶磁控共溅射技术探索 BCMg 薄膜制备工艺,分别研究 B 靶材功率、C 靶材功率及 Mg 靶材功率对薄膜成分及性能的影响,通过优化工艺来获得具有良好综合性能的 BCMg 薄膜。

1 实 验

薄膜沉积设备采用 JGP-450 型多靶磁控溅射系统,实验中使用一个直流电源及两个射频电源,直流电源上放置 Mg(99.9%)靶材,射频电源上分别放置 B(99%)靶材及 C(99.9%)靶材。选用单晶 Si(001)片作为衬底,使用前将 Si 片依次在丙酮、无水乙醇、去离子水中超声清洗各 5 min。沉积薄膜前,靶材经 500 W 负偏压下 Ar 离子清洗 10 min。溅射本底真空优于 1.0×10^{-3} Pa,溅射气压为 0.5 Pa,溅射时间为 120 min,溅射气体为 Ar(8 mL/min)。实验中 B、C、Mg 靶材溅射功率范围分别为 250~600 W、100~250 W 和 10~50 W。

采用 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱(XPS)定量分析薄膜内各元素成键环境及含量。为了消除薄膜表面污染对 XPS 测试结果的影响,样品测试前进行了 250 s 的 Ar 离子预刻蚀清洗。用 Bruker D8 Focus 型 X 射线衍射仪(XRD)及 JEM-100CX II 透射电镜(TEM)分析薄膜结构;用 ZeissSupra55 型扫描电子显微镜(SEM)表征薄膜截面形貌。用 Zygo 表面轮廓仪测量薄膜厚度。薄膜硬度用 MTS XP 纳米压痕测试仪测试。为了减少基体对薄膜硬度测试结果的影响,将压入深度控制在薄膜厚度的 10%~15%。

2 结果与讨论

图 1 为 BCMg 薄膜中元素含量及薄膜沉积速

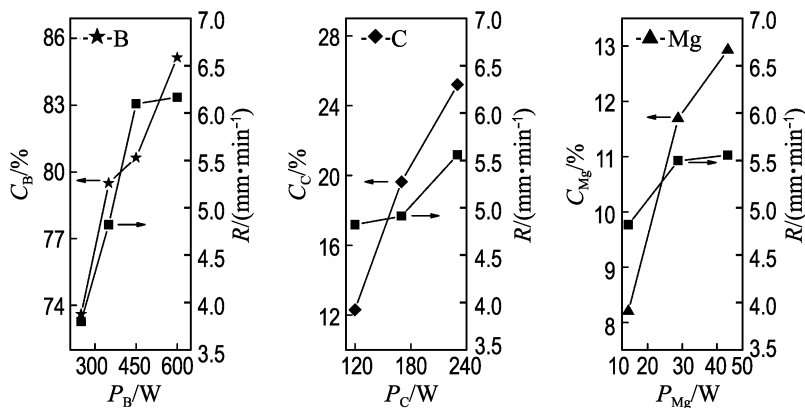


图 1 薄膜沉积速率及元素含量随 B、C 及 Mg 靶材溅射功率变化图

Fig. 1 Deposition rate and corresponding elemental content variation with the sputtering power of B, C and Mg targets

率随靶材溅射功率变化图。结果表明保持 C、Mg 靶材溅射功率一定,单独增加 B 靶材溅射功率时,薄膜沉积速率及薄膜中 B 含量随之增加。同样,单独改变 C、Mg 靶材溅射功率时,薄膜沉积速率及薄膜中相应元素含量也随靶材溅射功率增加而变大。另外,薄膜中含有 3%~4% 的少量氧杂质,可能来自于溅射靶材或镀膜过程中的真空室污染。

图 2 为 $B_{79}C_{12}Mg_9$ 薄膜样品 B1s、C1s 及 Mg1s 的高分辨 X 射线光电子能谱,该薄膜 B、C、Mg 三个靶材的溅射功率分别为 350、110、15 W。如图 2(a) 所示, B1s 拟合成 186.8 eV 及 187.8 eV 两个峰。186.8 eV 能量对应于 B_{12} 二十面体中的 B—B 键部分结合能。B—C 键的键长短于 B—B 键的键长,较大的 187.8 eV 结合能对应 B—C 键的结合能。由于 C—B 键及 C—C 键结合能相近^[8], C1s 中 (281.3 ± 0.2) eV 原子结合能是这两种键的混合(见图 2(b))。C、Mg 元素间具有较负的混合焓^[9],因此在非晶结构中 Mg 倾向于与 C 结合。C1s 中 282.8 eV 的能量对应于 C—Mg 键。Mg1s 的高分辨 X 射线光电子图谱仅包含 1 303.1 eV 一个峰(见图 2(c))。这个结合能与金属 Mg 的结合能(1 303.2 eV)相近。

图 3 为薄膜成分为 $B_{79}C_{12}Mg_9$ 样品截面背散射扫描电镜图,元素分布分析测试结果表明所制备的薄膜成分均匀。另外,从图 3 薄膜截面形貌图上未发现裂纹,薄膜整体致密,与基体 Si 片结合良好。截面样品膜区厚度为 700 nm,与表面轮廓仪测试结果相符。

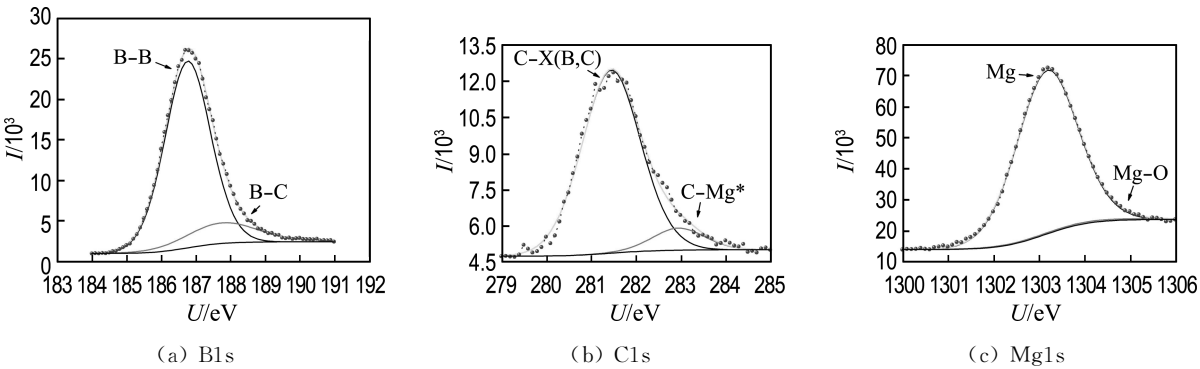


图 2 $B_{79}C_{12}Mg_9$ 薄膜样品 B1s、C1s 及 Mg1s 的 XPS 能谱

Fig. 2 XPS spectra of the B1s, C1s and Mg1s peaks from sample $B_{79}C_{12}Mg_9$

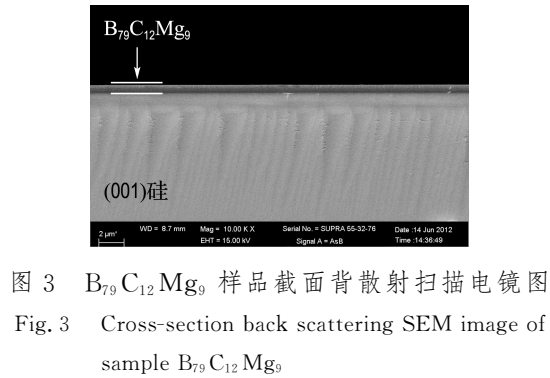


图 4 为薄膜成分为 $B_{79}C_{12}Mg_9$ 样品的 XRD 图谱. 33° 峰为畸变结构 Si(200) 基片的峰^[10]. 除此之外, 图中未出现任何其他晶体相的衍射峰, 表明薄膜可能为非晶态结构. 其他样品的 XRD 图谱与此类似, 均未出现晶体相的衍射峰. 为了进一步确认薄膜的晶体结构, 采用高分辨截面透射电镜研究 BCMg 薄膜微观结构. 图 5 为 $B_{79}C_{12}Mg_9$ 样品的高分辨截面透射电镜图及对应选区电子衍射图. 选区电子衍射图为典型的弥散的非晶衍射环, 这表明 BCMg 薄膜样品为非晶态结构. 这与曲文超等在 573 K 下采用磁控溅射技术制备的 AlMgB₁₄ 薄膜样品的结果相似^[11].

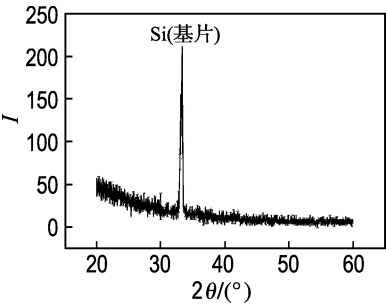


图 5 $B_{79}C_{12}Mg_9$ 样品的高分辨截面透射电镜图及对应选区电子衍射图

Fig. 5 High resolution cross-section TEM image and selected area diffraction pattern of sample $B_{79}C_{12}Mg_9$

如图 6(a) 所示, 保持 C、Mg 靶材溅射功率恒定, B 靶材溅射功率从 200 W 增加到 600 W 过程中, 薄膜硬度随着薄膜中 B 含量增加而变大, 并在 B 含量为 85% 时达到最高值 33.9 GPa. Jiang 等报道 B₁₂ 二十面体是富硼化合物具有较高硬度的主要原因^[7]. 随着薄膜内 B 含量的增加, 薄膜中 B₁₂ 二十面体数量会随之增多, 薄膜硬度也相应变大. 如图 6(b) 所示, C 靶材溅射功率增加时, 薄膜中 C 含量逐渐上升, 但硬度先上升后下降. C、B 同为共价原子, C—C 键、B—C 键、B—B 键键强均较强, 少量引入 C 原子可以作为 B₁₂ 二十面体团簇间的连接原子, 提高非晶 BCMg 薄膜的整体硬度; 但 C 含量过多时会影响 B₁₂ 二十面体团簇的形成, 反而降低了薄膜的硬度. 如图 6(c) 所示, 单独提高 Mg 靶材溅射功率时, 薄膜硬度随 Mg 含量增加而降低. 主要原因为 Mg 原子为金属原子, Mg 含量增加会引入大量 Mg 相关弱键, 降低薄膜硬度.

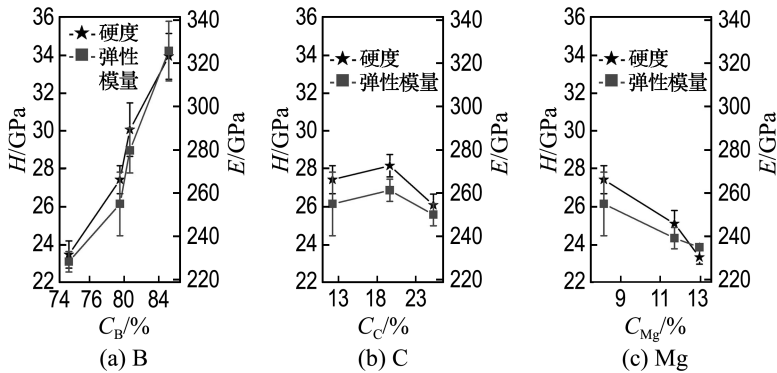


图6 BCMg 薄膜硬度及弹性模量随 B、C 及 Mg 元素含量变化

Fig. 6 Hardness and elastic modulus variation of BCMg thin films with the contents of B, C and Mg

目前为止,没有标准的测试手段或评价方法来表征薄膜的韧性.但在长期的实践过程中研究者发展出多种方法,如弯曲法、刮痕法、压痕法,来定性或半定量地表征薄膜韧性.本文使用其中的压痕法来半定量表征薄膜的韧性.薄膜的断裂韧性(K_{Ic})与径向裂纹长度(c)相关:

$$K_{Ic} = \delta \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \left(\frac{P}{c^{3/2}} \right)$$

式中: P 为压痕荷载, E 、 H 分别为薄膜的弹性模量与硬度, δ 为与压痕相关的经验常数(标准金刚石维氏压头的 δ 为0.016)^[12].弹性模量与硬度为纳米压痕测试的结果,在本体系中,不同 B 含量 H/E 的值近似等于 0.1.图 7 显示了 BCMg 薄膜断裂韧性随 B 含量的变化,薄膜断裂韧性为 1.2~3.0 MPa·m^{1/2}.断裂韧性随薄膜中 B 含量变化趋势与硬度相似,随着 B 含量的增加,薄膜韧性增加,最大可以达到 3 MPa·m^{1/2}.薄膜韧性的增加很有可能与内部 B₁₂二十面体数量增多及形成稳定的非晶结构相关.BCMg 非晶薄膜韧性较好,与等离子体喷涂制备 Al₂O₃ 薄膜(200~300 μm,

含 13% TiO₂, 4.5 MPa·m^{1/2})^[13] 及等离子体辅助沉积制备 nc-TiN/Si_xN 薄膜(1.5 μm, 1.3~2.4 MPa·m^{1/2})^[14] 韧性相似.

3 结 论

- (1)采用多靶磁控共溅射技术,通过调控溅射靶材 B、C 及 Mg 的功率,制备了厚度为 500~800 nm 的硬质非晶 BCMg 薄膜.BCMg 薄膜成分均匀且与基体结合良好.薄膜中存在 B—B、B—C、C—C、C—Mg 等多种化学键态.
- (2)薄膜的硬度与韧性随薄膜中 B 含量的增加而增加,B 含量为 85% 的高硼薄膜硬度可以达到 33.9 GPa,韧性达到 3 MPa·m^{1/2}.
- (3)适量增加薄膜中 C 含量,可以增加薄膜硬度,但是过量引入 C 元素会破坏 B₁₂二十面体团簇的形成,反而降低薄膜硬度.单独增加 Mg 靶材溅射功率时,可以提高 Mg 含量,但由于引入大量 Mg 相关弱键,薄膜硬度下降.

参考文献:

[1] Cook B A, Harringa J L, Lewis T L, *et al.* A new class of ultra-hard materials based on AlMgB₁₄ [J]. *Scripta Materialia*, 2000, **42**(6):597-602.

[2] Tian Y, Bastawros A F, Lo C C H, *et al.* Superhard self-lubricating AlMgB₁₄ films for microelectromechanical devices [J]. *Applied Physics Letters*, 2003, **83**(14):2781-2783.

[3] QU Wen-chao, WU Ai-min, WU Zhan-ling, *et al.* Influence of boron contents on properties of AlMgB films prepared by RF magnetron sputtering [J]. *Rare Metals*, 2012, **31**(2):164-167.

[4] Adasch V, Hess K-U, Ludwig T, *et al.* Synthesis, crystal structure, and properties of two

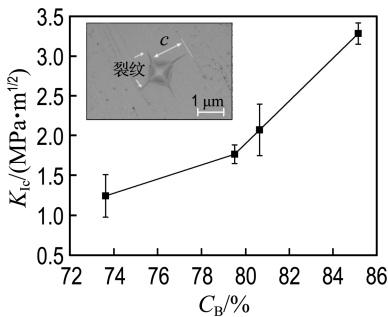


图7 BCMg 薄膜断裂韧性随 B 含量变化图

Fig. 7 Fracture toughness variation of BCMg thin films with B content

- modifications of $\text{MgB}_{12}\text{C}_2$ [J]. **Chemistry-A European Journal**, 2007, **13**(12):3450-3458.
- [5] Higashi I. The crystal structure of LiAlB_4 [J]. **Journal of the Less Common Metals**, 1981, **82**:317-323.
- [6] Ludwig T, Hillebrecht H. Synthesis and crystal structure of $\text{MgB}_{12}\text{Si}_2$ —The first ternary compound in the system B/Mg/Si [J]. **Journal of Solid State Chemistry**, 2006, **179**(6):1623-1629.
- [7] JIANG Xue, ZHAO Ji-jun, WU Ai-min, *et al.* Mechanical and electronic properties of B_{12} -based ternary crystals of orthorhombic phase [J]. **Journal of Physics:Condensed Matter**, 2010, **22**(31):315503.
- [8] SHI Liang, GU Yun-le, CHEN Lu-yang, *et al.* A low temperature synthesis of crystalline B_4C ultrafine powders [J]. **Solid State Communications**, 2003, **128**(1):5-7.
- [9] Takeuchi A, Inoue A. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element [J]. **Materials Transactions**, 2005, **46**(12):2817-2829.
- [10] Tian Y, Constant A, Lo C C H, *et al.* Microstructure evolution of Al-Mg-B thin films by thermal annealing [J]. **Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films**, 2003, **21**(4):1055-1063.
- [11] 曲文超, 吴爱民, 吴占玲, 等. 磁控溅射 Al-Mg-B 薄膜成分优化[J]. 金属学报, 2011, **47**(5):628-633. QU Wen-chao, WU Ai-min, WU Zhan-ling, *et al.* Composition optimization of Al-Mg-B thin film properties prepared by magnetron sputtering [J]. **Acta Metallurgica Sinica**, 2011, **47**(5):628-633. (in Chinese)
- [12] ZHANG S, SUN De-en, FU Yong-qing, *et al.* Toughness measurement of thin films: A critical review [J]. **Surface and Coatings Technology**, 2005, **198**(1-3):74-84.
- [13] Xie Y, Hawthorne H M. The damage mechanisms of several plasma-sprayed ceramic coatings in controlled scratching [J]. **Wear**, 1999, **233-235**:293-305.
- [14] Jedrzejowski P, Klemberg-Sapieha J E, Martinu L. Relationship between the mechanical properties and the microstructure of nanocomposite $\text{TiN}/\text{SiN}_{1.3}$ coatings prepared by low temperature plasma enhanced chemical vapor deposition [J]. **Thin Solid Films**, 2003, **426**(1-2):150-159.

Influence of sputtering power on properties of BCMg thin films prepared by magnetron sputtering

ZHOU Xu-yang^{1,2}, WU Ai-min^{*1,2}, MA Yan-ping^{1,2,3}, DONG Chuang^{1,2}

(1. Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Ministry of Education,

Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

3. Special Glass Key Laboratory of Hainan Province, Hainan University, Haikou 570228, China)

Abstract: Hard amorphous BCMg thin films were successfully deposited on the surface of Si(001) via multi-target magnetron co-sputtering technique at 573 K. High-purity B, C and Mg elemental disks were used as sputtering targets. Back scattering SEM image illustrates that deposited BCMg coating has a uniform component distribution and a well-adherence with Si substrate. XPS results reveal the existence of B—B, B—C and C—Mg bonds. XRD and HRTEM results show that the deposited films are in amorphous structure. With the augment of target power, the corresponding elemental content and the overall deposition rate are enlarged. As B content is raised, leading to the increase of covalent B—B bonds, both the hardness and fracture toughness of BCMg thin films increase. Especially, when the B content reaches 85%, the hardness and fracture toughness of BCMg thin film are respectively 33.9 GPa and $3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$.

Key words: BCMg; magnetron sputtering; amorphous; mechanical property