

# AlCoCrCu<sub>0.5</sub>NiFe 高熵合金氧化物薄膜光学特性的研究

黄元盛<sup>1</sup>, 蔡铭洪<sup>2</sup>, 叶均蔚<sup>2</sup>

(1. 江门职业技术学院 材料技术系, 广东 江门 529090;

2. 新竹清华大学 材料科学与工程系, 台湾 新竹 300)

**摘要:** 目的 制备 AlCoCrCu<sub>0.5</sub>NiFe 高熵合金氧化物薄膜, 并对其光学性能进行表征。方法 使用磁控溅射设备在单晶硅片和玻璃上制备 AlCoCrCu<sub>0.5</sub>NiFe 高熵合金氧化物薄膜, 并对膜进行退火处理。使用椭圆偏振光谱仪对薄膜的光学特性进行分析。结果 随着氧含量的增加, 折射系数减小。当光波长为 633 nm 时, 折射系数为 1.69~2.40。当氧分压为 10%, 折射率色散曲线在 475 nm 和 600 nm 处出现拐点, 在 600 nm 之后折射率随着波长的增大而逐渐减小。当氧分压为 30% 时, 折射率曲线在 500 nm 和 600 nm 处出现拐点, 在 600 nm 后折射率趋于稳定。当氧分压为 50% 时, 折射率曲线在 525 nm 处出现拐点, 之后折射率随波长的增大而逐渐增大。在 450~550 nm 波段内, AlCoCrCu<sub>0.5</sub>FeNi 氧化物薄膜的吸收系数随氧分压的增加而增加。在 550~850 nm 波段内, 薄膜的吸收系数随工作气压的变化趋势不明显。随着氧分压的增加膜的颜色逐渐变深。经过退火处理后, 膜的颜色进一步加深。在相同工艺参数的情况下, 氧的分压增加, 膜厚减小。结论 适当减小氧分压, 能获得具有高折射率的 AlCoCrCu<sub>0.5</sub>FeNi 氧化物薄膜。不同的分压下, AlCoCrCu<sub>0.5</sub>FeNi 氧化物薄膜的吸收系数随波长的增加均存在一个拐点, 并且随氧分压的增加, 拐点的波长减小。氧含量增加导致氧化物薄膜厚度减小, 颜色加深。

**关键词:** 高熵合金; 氧化物; 薄膜; 折射率; 吸收系数; 膜厚

**中图分类号:** TG174.444; O484.4

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1001-3660(2016)02-0129-05

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.02.020

## Optical Properties of Sputtered Oxide Films of AlCoCrCu<sub>0.5</sub>NiFe High-entropy Alloy

HUANG Yuan-sheng<sup>1</sup>, CAI Ming-hong<sup>2</sup>, YE Jun-wei<sup>2</sup>

(1. Department of Materials Technology, Jiangmen Polytechnic, Jiangmen 529090, China;

2. Department of Materials Science and Engineering, National Tsing Hua University, Hsinchu 300, China)

**ABSTRACT:** **Objective** To synthesize the oxide films of AlCoCrCu<sub>0.5</sub>NiFe high-entropy alloy and characterize their optical properties. **Methods** The sputtered oxide films of AlCoCrCu<sub>0.5</sub>NiFe high-entropy alloy were deposited on the silicon wafer and glass using radio frequency sputter system, and were subsequently annealed. Ellipsometer was employed to analyze thickness, refractive index ( $n$ ) and absorption index ( $k$ ). **Results** The refractive index  $n$  decreased with the oxygen concentration. When the wavelength was

收稿日期: 2015-11-29; 修订日期: 2015-12-23

Received: 2015-11-29; Revised: 2015-12-23

基金项目: 广东省科技计划项目(2012B010200047); 广东省自然科学基金项目(2014A030313784); 江门市科技计划项目(2014-2016)

Fund: Supported by the Guangdong Provincial Scientific and Technological Projects(2012B010200047), the Guangdong Provincial Natural Science Foundation (2014A030313784) and Jiangmen Scientific and Technological Projects(2014-2016)

作者简介: 黄元盛(1969—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为表面工程。

Biography: HUANG Yuan-sheng(1969—), Male, Doctor, Professor, Research focus: surface engineering.

633 nm,  $n$  varied between 1.69 and 2.40. At the oxygen concentration of 10%, the curve of refractive index had inflection points at the wavelengths of both 475 nm and 600 nm. After 600 nm,  $n$  value decreased with the increase of wavelength. At 30% oxygen, the curve of refractive index had inflection points at 500 nm and 600 nm. After that, the change of  $n$  value was minor. At 50% oxygen, there was an inflection point on the refractive-index curve at the wavelength of 525 nm. After that,  $n$  value increased with the increase of wavelength. The absorption index of  $\text{AlCoCrCu}_{0.5}\text{FeNi}$  oxide film increased with the increase of oxygen concentration in the wavelength of between 450 nm and 550 nm.  $k$  value changed less obviously between 550 nm and 850 nm wavelengths. The film color became deeper with the increase of oxygen concentration. After the film was annealed at different temperatures, the film color became even deeper. The film thickness decreased with the increase of the oxygen concentration. **Conclusion** Decreasing oxygen concentration resulted in oxide films of  $\text{AlCoCrCu}_{0.5}\text{NiFe}$  high-entropy alloy with high refractive index. There was an inflection point in the absorption index curves of different oxygen concentrations. With oxygen concentration increasing, the wavelength value of the inflection point decreased, the film thickness increased, and the film color became deeper.

**KEY WORDS:** high-entropy alloy; oxide; film; refractive index; absorption index; film thickness

高熵合金是指主要元素等于或多于5种,每种元素含量都不超过35%(原子数分数)的合金。高熵合金突破了传统合金的设计理念,极大拓宽了合金的范围。近年的研究表明,很多高熵合金表现出极佳的性能,如硬度高、耐温性和耐磨性好、酸碱耐蚀性强;含Cr或Al的高熵合金耐盐酸、硫酸和硝酸的腐蚀,具有高达1100℃的优异抗氧化性能<sup>[1-4]</sup>。由于多主元素的高熵效应,其相的种类反而趋向简单的固溶体如FCC、BCC相,而很少形成金属间化合物;多元素的扩散迟缓效应,使得固相析出物趋向纳米结构<sup>[5-6]</sup>。纳米相既可能是固溶体,也可能是金属间化合物。北京科技大学的研究团队<sup>[7-8]</sup>研究了伪二元高熵合金 $\text{Al}_x(\text{TiVCrMnFeCoNiCu})_{100-x}$  ( $x=0, 11.1, 20, 40$ ) ( $x=40$ 不属于高熵合金范围),  $x=11.1$ 和20时,没有金属间化合物存在,  $x=40$ 时混合熵值较低出现了金属间化合物,从而证明熵值的降低确实促使金属间化合物形成。但是 $x=0$ ,也有拓扑密堆相 $\sigma$ 相的形成,所以熵值并不能唯一阻止金属间化合物的形成。该团队探讨了高熵合金可能的相形成规律,并总结了是否形成固溶体或金属间化合物的条件,得出高熵合金形成固溶体结构三原则:1)至少具有5个组元以获得高混合熵;2)最大原子半径差小于12%,3)合金混合焓为 $-40 \sim 10$  kJ/mol。高熵合金可以固溶非金属元素如氮、氧等。这些非金属元素可与高熵合金元素形成固溶体也可以形成化合物,高熵合金氮化物<sup>[9-10]</sup>和高熵合金氧化物<sup>[11]</sup>常常是一种相形态,不是单金属元素氧化物或氮化物的混合物。本文主要在玻璃和硅片表面沉积高熵合金氧化物薄膜,并对其光学性质进行表征。椭圆偏仪是一种用于探测薄膜厚度、光学常数以及材料微结构的光学测量设备。由于并不与样品接触,对样品没有破坏且不需要真空,使得椭圆偏仪成

为测量材料光学常数的常用设备。

## 1 试验

把Al、Co、Cr、Cu、Fe和Ni等各种金属粉末按比例称量混合均匀后,放入真空熔炼炉内的水冷铜锅内进行熔炼。熔化和铸造在氩气保护气氛下进行。为了获得均匀的高熵合金,重复5次熔炼形成块状合金。将块状合金制成溅射靶的形状,再把表面的氧化膜打磨掉,露出合金。

用 $\text{AlCoCrCu}_{0.5}\text{FeNi}$ 高熵合金作为溅射靶,使用磁控溅射系统沉积 $\text{AlCoCrCu}_{0.5}\text{FeNi}$ 高熵合金氧化物薄膜。沉积基底为单晶硅片和玻璃片。用水和丙酮清洗硅片和玻璃片,吹干后放到真空室样品台上。溅射靶功率为150 W。真空室抽真空后,使用氩气清洗两次;在沉积过程中,通入氩气和氧气,使真空室压力保持在0.13 Pa。通入气氛的氧分压为0~50%。沉积基底温度为300℃。沉积制得的高熵合金氧化物膜在真空炉中进行退火处理,温度为300~900℃。

使用JEOL JSM-5410扫描电子显微镜分析高熵合金氧化物膜的表面形貌。使用PhE-104椭圆偏振光谱仪分析膜的折射率、吸收率和膜厚度,光源波长为300~1000 nm,入射角为30°~90°,氙灯光源为单色仪产生的精度小于0.6 nm的准单色光。将测得的椭圆偏参数用膜系计算软件进行拟合分析,得到薄膜的光学常数和厚度。

## 2 结果及分析

### 2.1 光学特性分析

使用椭圆偏振光谱仪对制得的高熵合金氧化物

薄膜进行分析,通过检测从检偏器出来的光强与偏振方位角的关系,计算椭圆参数。椭圆参数与总反射系数  $R_y$  ( $y$  分量,在入射面内) 和  $R_x$  ( $x$  分量,在垂直于入射面内) 之间存在一定的数量关系。椭圆参数的定义关系式为<sup>[12]</sup>:

$$d = \tan ae^{ip} = R_y / R_x$$

式中:  $d$  为椭圆函数;  $a$  为相对振幅比,  $0 \leq a < \pi/2$ ;  $p$  为位相差,  $0 \leq p < 2\pi$ ;  $i$  为虚数单位。

对光强信号随偏振器方位角的变化作傅立叶变换,求得椭圆参数  $a$  和  $p$ ; 利用模型计算样品的介电常数,再求出折射率和吸收率等参数<sup>[13]</sup>。为了获得高熵合金氧化物薄膜的折射系数、吸收系数,首先使用椭圆仪对检测偏振光的  $a$  和  $p$  进行检测分析。振幅比  $a$  和位相差  $p$  的拟合结果与实验测试结果的比较如图1所示,拟合结果与实验测试结果基本一致。

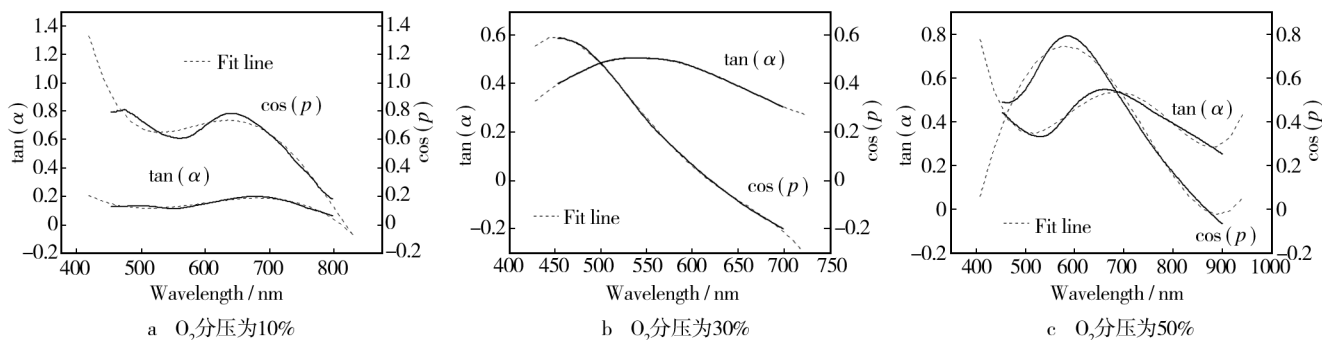


图1 不同氧气分压沉积的氧化膜的椭圆参数

Fig. 1 Ellipsometric parameters of oxide films deposited in different oxygen concentrations

使用椭圆仪分析得到的高熵合金氧化物薄膜折射率  $n$  和吸收系数  $k$  的结果如图2所示。由图2a可知,随着氧分压的增加,AlCoCrCu<sub>0.5</sub>FeNi 氧化物薄膜的折射率越来越小;氧化物薄膜的氧含量增加,气孔率增多,膜层变得疏松。薄膜折射率  $n$  与孔隙率  $h$  的关系式为<sup>[13]</sup>:

$$n^2 = (n_0^2 - 1)(1 - h) + 1$$

式中:  $n_0$  为与薄膜相同材质的块体材料的折射率。

由上式中可见,随着孔隙率的增大,薄膜的折射率减小。

由图2a可知,当氧分压为10%时,折射率色散曲线在475 nm和600 nm处出现拐点,在600 nm之后折射率  $n$  随着波长的增大逐渐减小。当氧分压为30%时,折射率色散曲线在500 nm和600 nm处出现拐点,在600 nm之后折射率  $n$  趋于稳定。当氧分压为50%时,折射率色散曲线在525 nm处出现拐点,之后折射率  $n$  随波长的增大而逐渐增大。当氧分压大于10%后,氧含量未影响光学常数折射率的变化趋势。在这种制备工艺下,适当减小氧分压,制备的AlCoCrCu<sub>0.5</sub>FeNi氧化物薄膜具有高折射率。色散一般为正常色散和异常色散,正常色散指材料的吸收系数为0时,折射率随波长增大而减小,并且吸收峰越强对应的折射率越大;异常色散指材料会吸收光,折

射率出现拐点,并随波长的增加而增加,当吸收减弱时,折射率的变化又回到正常色彩的情况<sup>[14]</sup>。很明显,AlCoCrCu<sub>0.5</sub>FeNi 氧化物薄膜的折射率曲线属于异常色散。

从图2b可知,在450~550 nm内,AlCoCrCu<sub>0.5</sub>FeNi 氧化物薄膜的吸收系数随氧分压的增加而增加。由于随着氧含量的增加,氧化物薄膜的孔隙率增加,薄膜对此波长的光多次反射重复吸收,导致吸收系数增大。在550~850 nm,3种薄膜的吸收系数相差越来越小,即该波段范围的光受薄膜微缺陷的影响较小。不同氧分压沉积得到的AlCoCrCu<sub>0.5</sub>FeNi 氧化物薄膜的吸收系数  $k$  随波长的增加,均存在一个拐点,并且随氧分压的增加拐点的波长减小。由图可知,3个拐点后,吸收系数  $k$  随着波长的增大而逐渐减小,并趋于平缓。可见,气氛中氧分压未影响光学常数吸收率随波长的变化趋势。吸收系数随波长的变化趋势,说明了AlCoCrCu<sub>0.5</sub>FeNi 氧化物薄膜对短波长的光吸收大,而对长波长的光吸收小。

氧气分压分别为10%、30%、50%时,高熵合金氧化物薄膜的厚度分别为224.3、138.8、94.8 nm。在其他沉积条件不变的情况下,通入气氛中的氧含量的增加,膜厚逐渐减小。氧含量升高,氩气含量降低,导致氩离子数目减少,氩离子轰击高熵合金靶材机率相对减少,单位时间飞溅出来的金属原子的数量减

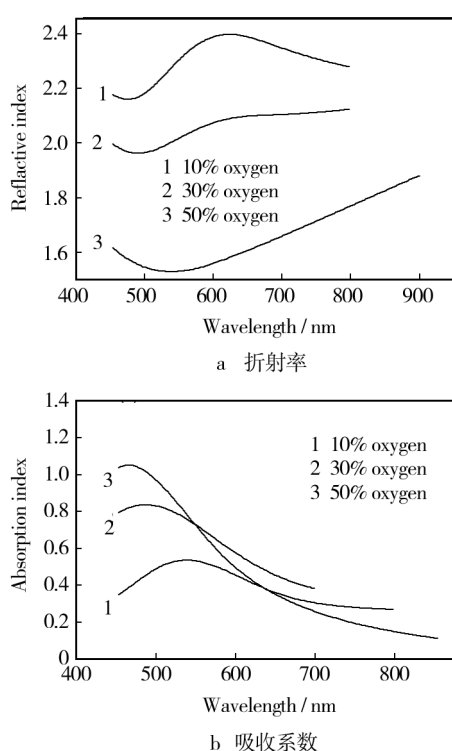


图2 不同氧浓度沉积的氧化膜的折射系数和吸收系数  
Fig. 2 Refractive index and absorption index of oxide films deposited in different oxygen concentrations

少<sup>[15-16]</sup>。同时,气氛中的氧含量的增加,将导致高熵合金表面的氧化速率加快,表面的氧化物由于绝缘不导电,将使溅射速率下降<sup>[17]</sup>。

## 2.2 膜颜色

在硅片表面沉积的高熵合金氧化物薄膜能够显示出不同的颜色,结果见表1。随着氧分压的增加,薄膜的颜色变深。氧分压为10%~30%时,薄膜的颜色为黄色;氧分压为50%时,薄膜的颜色为深黄色。

表1 氧化膜的颜色  
Tab. 1 Color of oxide films

氧的分压/%	10	30	50
退火前	黄色	黄色	深黄色
500 °C 退火后	深黄色	深黄色	黄色
700 °C 退火后	深黄色	黄褐色	黄色
900 °C 退火后	深黄色	黄褐色	黄绿色

经过退火处理后,薄膜的颜色均发生了变化,氧分压为10%~30%的薄膜的颜色变深,而氧分压为50%时的薄膜反而变浅了。物质是否显色,决定物质

能否吸收可见光。只有当物质选择吸收可见光线中某一波段的光线,反射其余各波段的光线时,物质才会显色。物质吸收光时,化合物的电子在可见光谱中相应能量的光量子的作用下被激发,它的电子能态和基态间的能量差就是所吸收的相应光量子的能量<sup>[17]</sup>。物质不仅能吸收可见光中具有一定波长的光而本身被激发,只要化合物的电子的基态和激发态之间的能量差在可见光的能量范围内,物质就能显色;两个能态的能量差愈小,吸收频率愈低(波长愈长)的光,呈现的颜色就愈深,反之愈浅<sup>[18]</sup>。所以,AlCoCrCu<sub>0.5</sub>FeNi氧化物薄膜反射黄光或激发出黄色光。

物质的颜色与温度、晶体形貌、离子极化、电子跃迁、相结构、相组成及表面状态等有关。本文所制备的高熵合金薄膜均为相同的HCP结构(密堆六方结构相)<sup>[11]</sup>。在研究薄膜颜色时,均在室温下进行观察,薄膜的表面都非常光滑平整,所以温度、晶体形貌、离子极化、电子跃迁、相结构对颜色的影响可以忽略。由于HCP的XRD衍射峰强度随着氧分压和退火温度的变化而不同,因此,薄膜颜色主要受膜密度影响。由于退火后,薄膜内出现微孔,导致吸光效果的提高,而使颜色变深。

## 3 结论

1) 随着通入气氛中氧分压的提高,AlCoCrCu<sub>0.5</sub>NiFe高熵合金氧化物薄膜的折射系数逐渐减小。当光波长为633 nm时,折射系数介于1.69至2.40之间。

2) 不同的分压沉积得到的AlCoCrCu<sub>0.5</sub>FeNi氧化物薄膜的吸收系数 $k$ 随波长的增加,均存在一个拐点,并且这个拐点的波长随氧气分压的增加而减小。

3) AlCoCrCu<sub>0.5</sub>FeNi氧化物薄膜对短波长的光吸收大,而对长波长的光吸收小;AlCoCrCu<sub>0.5</sub>FeNi氧化物薄膜的折射率曲线属于异常色散。气氛中的氧气分压增加导致氧化物薄膜厚度减小,颜色加深。

## 参考文献

- [1] 张勇. 非晶和高熵合金[M]. 北京: 科学出版社, 2010. ZHANG Yong. Amorphous and High-entropy Alloy [M]. Beijing: Science Press, 2010.
- [2] 梁秀兵, 魏敏, 程江波, 等. 高熵合金新材料的研究进展[J]. 材料工程, 2009(12): 75-79. LIANG Xiu-bing, WEI Min, CHENG Jiang-bo, et al. Research Progress in Advanced Materials of High-entropy Al-



- loys[J]. Journal of Materials Engineering, 2009(12): 75—79.
- [3] YE H J W, CHEN S K, LIN S J, et al. Nanostructured High-entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes[J]. Adv Eng Mater, 2004(6): 299—303.
- [4] HUANG P K, YE H J W, SHUN T T, et al. Multi-principal-element Alloys with Improved Oxidation and Wear Resistance for Thermal Spray Coating[J]. Adv Eng Mater, 2004(6): 74—78.
- [5] HSU C Y, YE H J W, CHEN S K, et al. Wear Resistance and High-temperature Compression Strength of FCC Cu-CoNiCrAl<sub>0.5</sub>Fe Alloy with Boron Addition[J]. Metall Mater Trans A, 2004(35): 1465—1469.
- [6] TONG C J, CHEN S K, YE H J W, et al. Microstructure Characterization of Al<sub>x</sub>CoCrCuFeNi High-entropy Alloy System with Multi-principal Elements[J]. Metall Mater Trans A, 2005(36): 881—893.
- [7] 周云军, 张勇, 王艳丽, 等. 多组元 Al<sub>x</sub>(TiVCrMnFe-CoNiCu)<sub>100-x</sub> 高熵合金系微观组织研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(12): 2136—2139.
- ZHOU Yun-jun, ZHANG Yong, WANG Yan-li, et al. Microstructure Characterization of Al<sub>x</sub>(TiVCrMnFe-CoNiCu)<sub>100-x</sub> High-entropy Alloy System with Multi-Principal Elements[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(12): 2136—2139.
- [8] 阳隽飏, 周云军, 张勇, 等. 无基元高混合熵合金形成固溶体结构三原则[J]. 中国材料科技与设备, 2007(5): 61—63.
- YANG Juan-yu, ZHOU Yun-jun, ZHANG Yong, et al. Solid Solution Formation Criteria in the Multi-component Alloys with High-entropy of Mixing[J]. Chinese Materials Science Technology & Equipment, 2007(5): 61—63.
- [9] CHEN T K, SHUN T T, YE H J W, et al. Nanostructured Nitride Films of Multi-element High-entropy Alloys by Reactive DC Sputtering[J]. Surface & Coatings Technology, 2004, 188/189: 193—200.
- [10] TSAI C W, LAI S W, CHENG K H, et al. Strong Amorphization of High-entropy AlBCrSiTi Nitride Film[J]. Thin Solid Films, 2012, 520: 2613—2618.
- [11] HUANG Y S, CHEN L, LUI H W, et al. Microstructure, Hardness, Resistivity and Thermal Stability of Sputtered Oxide Films of AlCoCrCu<sub>0.5</sub>NiFe High-entropy Alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 457(1/2): 77—83.
- [12] 江任荣, 陈树光, 叶贤京, 等. TPP-1 型椭圆偏振光谱仪[J]. 仪器仪表学报, 1983, 1(4): 440—443.
- JIANG Ren-rong, CHEN Shu-guang, YE Xian-jing, et al. TPP-1 Ellipsometry[J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 1983, 1(4): 440—443.
- [13] 方容川. 固体光谱学[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2001.
- FANG Rong-chuan. Solid Spectroscopy[M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 2001.
- [14] 李雯. 椭圆仪对纳米薄膜光学和介电性能的研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2009.
- LI Wen. Investigation on the Optical and Dielectric Properties of Nano-films by Ellipsometer[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2009.
- [15] 朱绍平, 马勇, 房燕, 等. 氧浓度对 MS 法制备的 ZnO:Sb 薄膜的光学性能影响[J]. 重庆师范大学学报, 2010, 27(3): 77—80.
- ZHU Shao-ping, MA Yong, FANG Yan, et al. Influence of O<sub>2</sub> Concentration on Optical Properties of ZnO:Sb Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering[J]. Journal of Chongqing Normal University, 2010, 27(3): 77—80.
- [16] 王洪森, 赵玉辉. ZnO:Si 透明导电薄膜厚度对其光电性能的影响[J]. 表面技术, 2014, 43(1): 21—24, 34.
- WANG Hong-sen, ZHAO Yu-hui. Impact of Film Thickness on Photoelectric Properties of Transparent Conductive Silicon Doped ZnO Thin Films[J]. Surface Technology, 2014, 43(1): 21—24.
- [17] 戚云娟, 朱昌, 梁海峰. 氧流量对磁控溅射 ZrO<sub>2</sub> 薄膜光学性能的影响[J]. 表面技术, 2011, 40(5): 18—21.
- QI Yun-juan, ZHU Chang, LIANG Hai-feng. Influence of Oxygen Flow on Optical Properties of ZrO<sub>2</sub> Films by Magnetron Sputtering[J]. Surface Technology, 2011, 40(5): 18—21.
- [18] 张自祥. 物质颜色的规律性[J]. 成都大学学报, 1997, 16(4): 36—39.
- ZHANG Zi-xiang. The Law of Matter's Color[J]. Journal of Chengdu University, 1997, 16(4): 36—39.