



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111549301 B

(45) 授权公告日 2021. 10. 08

(21) 申请号 202010316745.4

C23C 14/35 (2006.01)

(22) 申请日 2020.04.21

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 110592411 A, 2019.12.20

申请公布号 CN 111549301 A

CN 110592411 A, 2019.12.20

(43) 申请公布日 2020.08.18

CN 108796444 A, 2018.11.13

(73) 专利权人 中国科学院力学研究所

JP 特开2018-144084 A, 2018.09.20

地址 100190 北京市海淀区北四环西路15号

审查员 陈帅

(72) 发明人 夏原 许亿 李光

(74) 专利代理机构 北京和信华成知识产权代理  
事务所(普通合伙) 11390

代理人 胡剑辉

(51) Int. Cl.

C22C 45/00 (2006.01)

C23C 14/14 (2006.01)

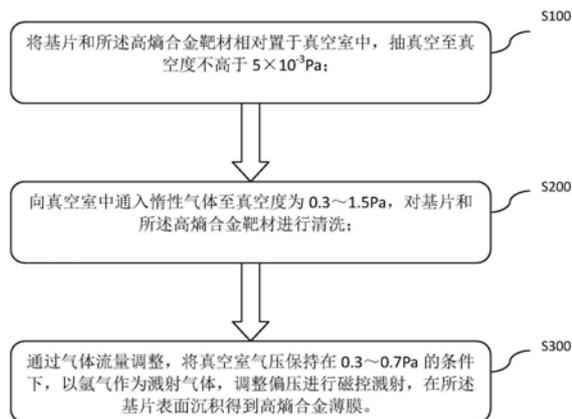
权利要求书2页 说明书5页 附图5页

(54) 发明名称

一种高熵合金组合物、高熵合金薄膜及高熵合金靶材和薄膜的制备方法

(57) 摘要

本发明实施例公开了一种高熵合金组合物、高熵合金薄膜及高熵合金靶材和薄膜的制备方法,组合物包括Al、Cr、Ti、Gd和Zr;薄膜为通过组合物经真空熔炼和磁控溅射制得。本发明的实施方式具有如下优点:1、特定的原料种类之间的协同配合使最终得到的高熵合金薄膜具有优异的耐高温、抗腐蚀和高强度等优异性能;2、利用磁控溅射的方法,将铸态时晶态的AlCrTiGdZr合金转变成非晶态的薄膜,极大的提高了薄膜的致密性,减少了薄膜的缺陷,进一步提高薄膜的性能,使其具有更为广阔的应用前景;3、整个操作过程可以在室温下进行,且无污染排放物生成,使整个制备具有高效清洁的优点。



1. 一种高熵合金薄膜,其特征在于,所述高熵合金薄膜为:通过将高熵合金靶材经磁控溅射而制得的非晶薄膜;

其中,所述磁控溅射为直流磁控溅射,且所述直流磁控溅射具体包括:

S100、将基片和所述高熵合金靶材相对置于真空室中,抽真空至真空度不高于 $5 \times 10^{-3}$ Pa;

S200、向真空室中通入惰性气体至真空度为0.3~1.5Pa,对基片和所述高熵合金靶材进行清洗;

S300、通过气体流量调整,将真空室气压保持在0.3~0.7Pa的条件下,以氩气作为溅射气体,调整偏压进行磁控溅射,在所述基片表面沉积得到高熵合金薄膜;

所述高熵合金靶材由Al、Cr、Ti、Gd和Zr组成,以所述高熵合金靶材的总原子数为基准,Al的原子数占比为10~35%,Cr的原子数占比为10~35%,Ti的原子数占比为10~25%,Gd的原子数占比为10~25%,Zr的原子数占比为10~25%。

2. 根据权利要求1所述的高熵合金薄膜,其特征在于,以所述高熵合金靶材的总原子数为基准,Al的原子数占比为20~25%,Cr的原子数占比为20~25%,Ti的原子数占比为15~25%,Gd的原子数占比为10~15%,Zr的原子数占比为10~15%。

3. 根据权利要求1或2所述的高熵合金薄膜,其特征在于,所述高熵合金薄膜的厚度为1~2 $\mu$ m。

4. 根据权利要求3所述的高熵合金薄膜,其特征在于,所述高熵合金薄膜与所述高熵合金靶材中相对应的元素的原子数之比各自为0.9~1.1。

5. 一种如权利要求1所述的高熵合金薄膜的制备方法,其特征在于,包括:将高熵合金靶材进行磁控溅射,制得高熵合金薄膜;

其中,所述高熵合金靶材由Al、Cr、Ti、Gd和Zr组成,以所述高熵合金靶材的总原子数为基准,Al的原子数占比为10~35%,Cr的原子数占比为10~35%,Ti的原子数占比为10~25%,Gd的原子数占比为10~25%,Zr的原子数占比为10~25%。

6. 根据权利要求5所述的高熵合金薄膜的制备方法,其特征在于,所述磁控溅射为直流磁控溅射,且所述直流磁控溅射具体包括:

S100、将基片和所述高熵合金靶材相对置于真空室中,抽真空至真空度不高于 $5 \times 10^{-3}$ Pa;

S200、向真空室中通入惰性气体至真空度为0.3~1.5Pa,对基片和所述高熵合金靶材进行清洗;

S300、通过气体流量调整,将真空室气压保持在0.3~0.7Pa的条件下,以氩气作为溅射气体,调整偏压进行磁控溅射,在所述基片表面沉积得到高熵合金薄膜。

7. 根据权利要求5所述的高熵合金薄膜的制备方法,其特征在于,步骤S100和步骤S200之间还包括对真空室进行加热,并使得真空室的温度保持在200~400 $^{\circ}$ C。

8. 根据权利要求5所述的高熵合金薄膜的制备方法,其特征在于,步骤S200中对基片的清洗和对高熵合金靶材的清洗顺次进行;且,

对基片的清洗为通入惰性气体,在基片上加载偏压至偏压值为-1000~-600V,调整真空室气压大小为0.8~1.5Pa,清洗5~20min;对高熵合金靶材的清洗为通入惰性气体,在高熵合金靶材上施加靶电压,电流大小为0.5A~1A,真空室气压大小为0.3~0.7Pa,清洗时间

为3~5min。

9. 根据权利要求5所述的高熵合金薄膜的制备方法,其特征在于,所述基片为单晶硅片,且所述基片和所述高熵合金靶材之间的距离为8~12cm。

10. 根据权利要求5所述的高熵合金薄膜的制备方法,其特征在于,步骤S100中还包括将基片进行预清理后再置于真空室中,所述预清理过程具体包括:将基片表面经打磨抛光,而后顺次经丙酮、去离子水和酒精超声洗涤后干燥。

11. 根据权利要求5所述的高熵合金薄膜的制备方法,其特征在于,步骤S200中,所述惰性气体为氩气,且通入氩气的速率为60~100sccm。

12. 根据权利要求5-11中任意一项所述的高熵合金薄膜的制备方法,其特征在于,步骤S300中,调整至偏压为-200~-50V,磁控溅射电流为0.5~1.5A,沉积时间为1~2h。

13. 根据权利要求12所述的高熵合金薄膜的制备方法,其特征在于,沉积速度为0.5~2  $\mu\text{m}/\text{h}$ 。

## 一种高熵合金组合物、高熵合金薄膜及高熵合金靶材和薄膜的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明实施例涉及合金材料领域,具体涉及一种高熵合金组合物、高熵合金薄膜及高熵合金靶材和薄膜的制备方法。

### 背景技术

[0002] 高熵合金材料在04年被提出后,由于其潜在的突破传统合金性能的可能性,而使其受到了广泛的关注。基于最初关于FeCoNiCrCuAl系高熵合金的研究为基础,高熵合金的许多机理都得到了多样化的研究,目前,具有高硬度、软磁性、高电阻的高熵合金都有被制造,且常见的高熵合金制备方法主要包括真空熔炼法、粉末冶金法、机械熔炼法等。

[0003] 但是,高熵合金一旦被投入实际生产应用,则对其力学性能也往往具有一定的要求,而一般的高熵合金(尤其是常规方式得到的块状高熵合金)在对于力学性能的要求方面也往往难以满足。同时,由于高熵合金制备理论体系的不完善,导致高熵合金的应用前景也不明确。尤其是在环境复杂的条件下使用,则无疑需要其满足高强度、耐高温、耐腐蚀等多种性能,而对于此类具有多种差异明显的性能集合于一体的高熵合金则更是鲜有报道。

### 发明内容

[0004] 为此,本发明实施例提供一种高熵合金组合物、高熵合金薄膜及高熵合金靶材和薄膜的制备方法,以通过对材料和制备方法的控制,来达到具有耐高温、耐腐蚀、高强度等优异性能集于一体的高熵合金材料。

[0005] 为了实现上述目的,本发明的实施方式提供如下技术方案:

[0006] 在本发明实施例的一个方面,提供了一种高熵合金组合物,包括Al、Cr、Ti、Gd和Zr。

[0007] 作为本发明的一种优选方案,以所述高熵合金靶材的总原子数为基准,Al的原子数占比为10~35%,Cr的原子数占比为10~35%,Ti的原子数占比为10~25%,Gd的原子数占比为10~25%,Zr的原子数占比为10~25%。

[0008] 作为本发明的一种优选方案,以所述高熵合金靶材的总原子数为基准,Al的原子数占比为20~25%,Cr的原子数占比为20~25%,Ti的原子数占比为15~25%,Gd的原子数占比为10~15%,Zr的原子数占比为10~15%。

[0009] 在本发明实施例的另一个方面,提供了一种高熵合金薄膜,所述高熵合金薄膜为通过上述所述的高熵合金组合物形成的致密的非晶薄膜。

[0010] 作为本发明的一种优选方案,所述高熵合金薄膜的厚度为1~2 $\mu\text{m}$ 。

[0011] 作为本发明的一种优选方案,所述高熵合金薄膜与所述高熵合金组合物中相对应的元素的原子数之比各自为0.9~1.1。

[0012] 在本发明实施例的另一个方面,提供了一种高熵合金靶材的制备方法,包括将上述所述的高熵合金组合物经真空熔炼,制得高熵合金靶材。

[0013] 在本发明实施例的另一个方面,提供了一种高熵合金薄膜的制备方法,包括将上述所述的高熵合金靶材经磁控溅射,制得高熵合金薄膜。

[0014] 作为本发明的一种优选方案,所述磁控溅射为直流磁控溅射,且所述直流磁控溅射具体包括:

[0015] S100、将基片和所述高熵合金靶材相对置于真空室中,抽真空至真空度不高于 $5 \times 10^{-3}$ Pa;

[0016] S200、向真空室中通入惰性气体至真空度为0.3~1.5Pa,对基片和所述高熵合金靶材进行清洗;

[0017] S300、通过气体流量调整,将真空室气压保持在0.3~0.7Pa的条件下,以氩气作为溅射气体,调整偏压进行磁控溅射,在所述基片表面沉积得到高熵合金薄膜。

[0018] 作为本发明的一种优选方案,步骤S100和步骤S200之间还包括对真空室进行加热,并使得真空室的温度保持在200~400℃。

[0019] 作为本发明的一种优选方案,步骤S200中对基片的清洗和对高熵合金靶材的清洗顺次进行;且,

[0020] 对基片的清洗为通入惰性气体,在基片上加载偏压至偏压值为-1000~-600V,调整真空室气压大小为0.8~1.5Pa,清洗5~20min;对高熵合金靶材的清洗为通入惰性气体,在高熵合金靶材上施加靶电压,电流大小为0.5A~1A,真空室气压大小为0.3~0.7Pa,清洗时间为3~5min。

[0021] 作为本发明的一种优选方案,所述基片为单晶硅片,且所述基片和所述高熵合金靶材之间的距离为8~12cm。

[0022] 作为本发明的一种优选方案,步骤S100中还包括将基片进行预清理后再置于真空室中,所述预清理过程具体包括:将基片表面经打磨抛光,而后顺次经丙酮、去离子水和酒精超声洗涤后干燥。

[0023] 作为本发明的一种优选方案,步骤S200中,所述惰性气体为氩气,且通入氩气的速率为60~100sccm。

[0024] 作为本发明的一种优选方案,步骤S300中,调整至偏压为-200~-50V,磁控溅射电流为0.5~1.5A,沉积时间为1~2h。

[0025] 作为本发明的一种优选方案,沉积速度为0.5~2 $\mu$ m/h。

[0026] 本发明的实施方式具有如下优点:

[0027] 1、特定的原料种类之间的协同配合使最终得到的高熵合金薄膜具有优异的耐高温、抗腐蚀和高强度等优异性能;

[0028] 2、利用磁控溅射的方法,将铸态时晶态的AlCrTiGdZr合金转变成非晶态的薄膜,极大的提高了薄膜的致密性,减少了薄膜的缺陷,进一步提高薄膜的性能,使其具有更为广阔的应用前景;

[0029] 3、整个操作过程可以在室温下进行,且无污染排放物生成,使整个制备具有高效清洁的优点。

## 附图说明

[0030] 为了更清楚地说明本发明的实施方式或现有技术中的技术方案,下面将对实施方

式或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍。显而易见地,下面描述中的附图仅仅是示例性的,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据提供的附图引伸获得其它的实施附图。

[0031] 本说明书所绘示的结构、比例、大小等,均仅用以配合说明书所揭示的内容,以供熟悉此技术的人士了解与阅读,并非用以限定本发明可实施的限定条件,故不具技术上的实质意义,任何结构的修饰、比例关系的改变或大小的调整,在不影响本发明所能产生的功效及所能达成的目的下,均应仍落在本发明所揭示的技术内容得能涵盖的范围内。

[0032] 图1为本发明制得的高熵合金薄膜A1在室温下(25℃左右)的XRD图谱;

[0033] 图2为本发明制得的高熵合金薄膜A1的650℃的条件下的原位XRD图谱;

[0034] 图3为本发明制得的高熵合金薄膜A1的SEM图;

[0035] 图4为本发明制得的高熵合金薄膜A1在650℃条件下保温后的SEM图;

[0036] 图5为本发明制得的高熵合金薄膜A1的纳米硬度;

[0037] 图6为本发明制得的高熵合金薄膜A1的极化曲线;

[0038] 图7为本发明制得的高熵合金薄膜A2在室温下(25℃左右)的XRD图谱;

[0039] 图8为本发明制得的高熵合金薄膜A2的SEM图;

[0040] 图9为本发明制得的高熵合金薄膜A2的纳米硬度;

[0041] 图10为本发明提供的高熵合金薄膜制备方法的流程图。

### 具体实施方式

[0042] 以下由特定的具体实施例说明本发明的实施方式,熟悉此技术的人士可由本说明书所揭露的内容轻易地了解本发明的其他优点及功效,显然,所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0043] 本发明提供了一种高熵合金组合物,包括Al、Cr、Ti、Gd和Zr。

[0044] 在本发明的优选实施例中,以所述高熵合金靶材的总原子数为基准,Al的原子数占比为10~35%,Cr的原子数占比为10~35%,Ti的原子数占比为10~25%,Gd的原子数占比为10~25%,Zr的原子数占比为10~25%。这里的原子数等同于物质的量,同时,这里是将总原子数以100%作为基准而言的。

[0045] 进一步优选的实施例中,以所述高熵合金靶材的总原子数为基准,Al的原子数占比为20~25%,Cr的原子数占比为20~25%,Ti的原子数占比为15~25%,Gd的原子数占比为10~15%,Zr的原子数占比为10~15%。

[0046] 一种更为优选的实施例中,Al和Cr的原子数相同,原子数记为a,Ti、Gd和Zr的原子数相同,原子数记为b,且 $a:b=1:0.3\sim 2$ 。例如,在一种具体的实施例中,可以选择 $a:b=1:0.5$ ,具体如实施例2中所述,当然,本发明并不局限于此,任意合适的具体操作在此均可以使用。

[0047] 本发明还提供了一种高熵合金薄膜,所述高熵合金薄膜为通过上述所述的高熵合金组合物形成的致密的非晶薄膜。

[0048] 当然,这里的高熵合金薄膜的制备方式可以采用本领域技术人员能够理解和使用的的方式,例如,可以采用磁控溅射法、激光熔覆法、外延生长等本领域常规能够理解的方式

进行。

[0049] 在本发明的一种更为优选的实施例中,为了进一步提高所述高熵合金薄膜的力学等性能,所述高熵合金薄膜的厚度为 $1\sim 2\mu\text{m}$ 。

[0050] 进一步优选的实施例中,所述高熵合金薄膜与所述高熵合金组合物中相对应的元素的原子数之比各自为 $0.9\sim 1.1$ 。

[0051] 本发明还提供了一种高熵合金靶材的制备方法,包括将上述所述的高熵合金组合物经真空熔炼,制得高熵合金靶材。当然,这里的真空熔炼方法可以采用本领域技术人员能够理解的方式进行操作,只要使得能够将各金属均匀熔炼形成为合金形式即可。

[0052] 本发明还提供了一种高熵合金薄膜的制备方法,进一步优选的实施例中,为了保证高熵合金薄膜的性能,进一步选择为将上述所述的高熵合金靶材经磁控溅射,制得高熵合金薄膜。

[0053] 更为优选的实施例中,所述磁控溅射可以进一步限定为直流磁控溅射,如图10所示,所述直流磁控溅射具体包括:

[0054] S100、将基片和所述高熵合金靶材相对置于真空室中,抽真空至真空度不高于 $5\times 10^{-3}\text{Pa}$ ;

[0055] S200、向真空室中通入惰性气体至真空度为 $0.3\sim 1.5\text{Pa}$ ,对基片和所述高熵合金靶材进行清洗;

[0056] S300、通过气体流量调整,将真空室气压保持在 $0.3\sim 0.7\text{Pa}$ 的条件下,以氩气作为溅射气体,调整偏压进行磁控溅射,在所述基片表面沉积得到高熵合金薄膜。

[0057] 当然,这里的惰性气体的类型可以选择为Ar、Ne、Kr、Xe等任意合适的气体类型。

[0058] 优选的实施例中,步骤S100和步骤S200之间还包括对真空室进行加热,并使得真空室的温度保持在 $200\sim 400^{\circ}\text{C}$ 。

[0059] 在本发明的另一优选的实施例中,步骤S200中对基片的清洗和对高熵合金靶材的清洗顺次进行;且,

[0060] 对基片的清洗为通入惰性气体,在基片上加载偏压至偏压值为 $-1000\sim -600\text{V}$ ,调整真空室气压大小为 $0.8\sim 1.5\text{Pa}$ ,清洗 $5\sim 20\text{min}$ ;对高熵合金靶材的清洗为通入惰性气体,在高熵合金靶材上施加靶电压,电流大小为 $0.5\text{A}\sim 1\text{A}$ ,真空室气压大小为 $0.3\sim 0.7\text{Pa}$ ,清洗时间为 $3\sim 5\text{min}$ ,在此条件下进行清洗。靶材清洗过程中需要关闭靶材前面的挡板,以避免污染基片。并且,在清洗结束进行磁控溅射操作时,需要将挡板打开进行操作。

[0061] 一种优选的实施例中,所述基片为单晶硅片,且所述基片和所述高熵合金靶材之间的距离为 $8\sim 12\text{cm}$ 。

[0062] 进一步优选的实施例中,为了更好地保证溅射后形成的薄膜的稳定性和使用性,步骤S100中还包括将基片进行预清理后再置于真空室中,所述预清理过程具体包括:将基片表面经打磨抛光,而后顺次经丙酮、去离子水和酒精超声洗涤后干燥。

[0063] 为了更好地控制反应条件,使整个反应平稳进行,通入氩气的速率进一步选择为 $60\sim 100\text{sccm}$ 。

[0064] 另一优选实施例中,为了保证从步骤S200过渡到S300中整个环境的稳定,提高沉积效率,步骤S300中,调整偏压这一过程为调整至 $-200\sim -50\text{V}$ ,并控制磁控溅射电流为 $0.5\sim 1.5\text{A}$ 的条件下沉积 $1\sim 2\text{h}$ 。

[0065] 进一步优选的实施例中,为了进一步提高沉积效果,保证薄膜的最终性能,沉积速度为 $0.5\sim 2\mu\text{m/h}$ 。

[0066] 以下通过实施例进行进一步的说明。这里的基片选择单晶硅片作为样片进行制备。

[0067] 实施例1

[0068] 1) 称取物质的量之比为 $1:1:1:1:1$ 的Al、Cr、Ti、Gd、Zr原料,使用真空熔铸方式制得高熵合金靶材;

[0069] 2) 将基片依次在丙酮、去离子水、无水乙醇中分别清洗10min,烘干后置于磁控溅射真空腔中正对靶材10cm处;

[0070] 3) 机械泵抽真空至真空度10Pa后,打开分子泵抽背底真空至真空度为 $5\times 10^{-3}\text{Pa}$ ,以80sccm的流量速率通入氩气,调整分压阀使真空度达到1.0Pa,打开偏压电源,增加至偏压为-900V,对基片进行辉光清洗10min;随后关闭偏压电源,调整分压阀使真空度在0.5Pa,溅射电流为0.7A,对高熵合金靶材进行溅射清洗5min;

[0071] 4) 打开挡板,调整分压阀使真空度在0.3Pa,打开偏压电源至偏压为-100V,开始在室温条件下进行磁控溅射;(溅射电流保持在0.5A,溅射时长1h)

[0072] 5) 当溅射过程结束后,关闭溅射电源、偏压电源、氩气,依次关闭分子泵、机械泵;待设备完全关闭后,打开真空室取出样品,得到高熵合金薄膜A1。(得到的A1在室温和 $650^{\circ}\text{C}$ 条件下的XRD图谱分别如图1和图2所示,在室温和 $650^{\circ}\text{C}$ 条件下的SEM图分别如图3和图4所示,通过上述图谱可以看出,不论是在室温条件下,还是在 $650^{\circ}\text{C}$ 的高温条件下,其非晶结构没有变化,没有新相生成,具有很好的耐高温性能;A1的纳米硬度如图5所示,可以看出,其硬度高达12Gpa以上,具有很好的硬度;A1的极化曲线如图6所示,反映出其在3.5重量%的氯化钠溶液中的腐蚀电流为 $-9.676\times 10^{-11}\text{A}$ ,进一步验证了其良好的耐腐蚀性能。)

[0073] 实施例2

[0074] 按照实施例1的方法进行制备,不同的是,Al、Cr、Ti、Gd、Zr原料的物质的量之比为 $2:2:1:1:1$ ,步骤4)中溅射电流为0.8A,溅射时长为1.5h,得到高熵合金薄膜A2。(得到的A2在室温的XRD图谱如图7,呈现非晶结构;在室温条件下的SEM如图8所示,呈现致密、光滑且无缺陷的断面形貌;A2的纳米硬度如图9所示,可以看出,其硬度高达13Gpa以上,具有很好的硬度。)

[0075] 本发明通过磁控溅射的方法,可便捷的将铸态的AlCrTiGdZr高熵合金转化为非晶的AlCrTiGdZr高熵合金薄膜。同时,通过上述实施例和表征图可以进一步看出,制得的高熵合金薄膜具有耐高温、抗腐蚀特性,可以应用在复杂环境的工件上,拓宽了高熵合金的应用性。

[0076] 虽然,上文中已经用一般性说明及具体实施例对本发明作了详尽的描述,但在本发明基础上,可以对之作一些修改或改进,这对本领域技术人员而言是显而易见的。因此,在不偏离本发明精神的基础上所做的这些修改或改进,均属于本发明要求保护的范围。

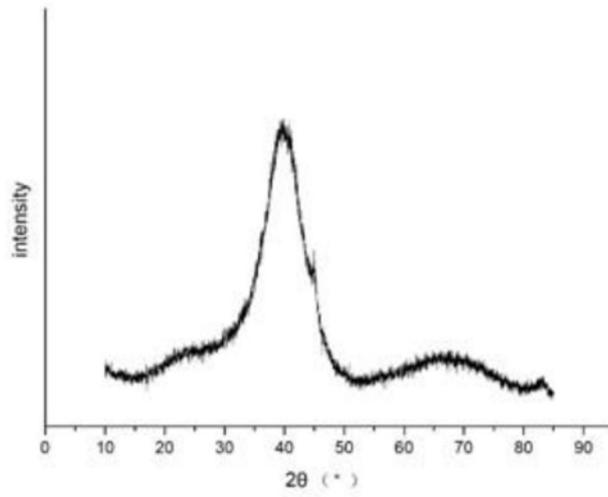


图1

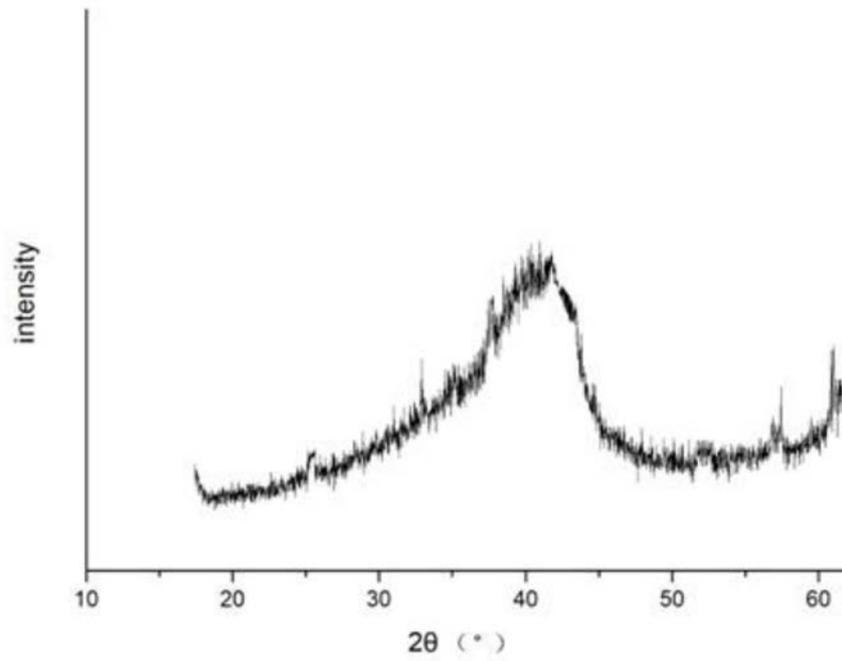


图2

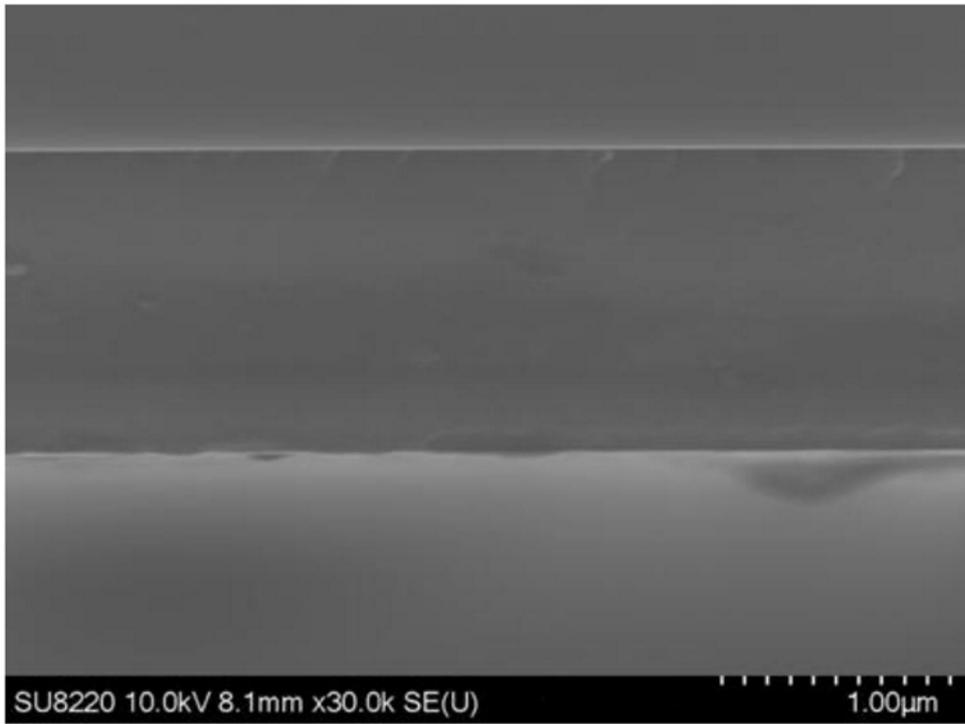


图3

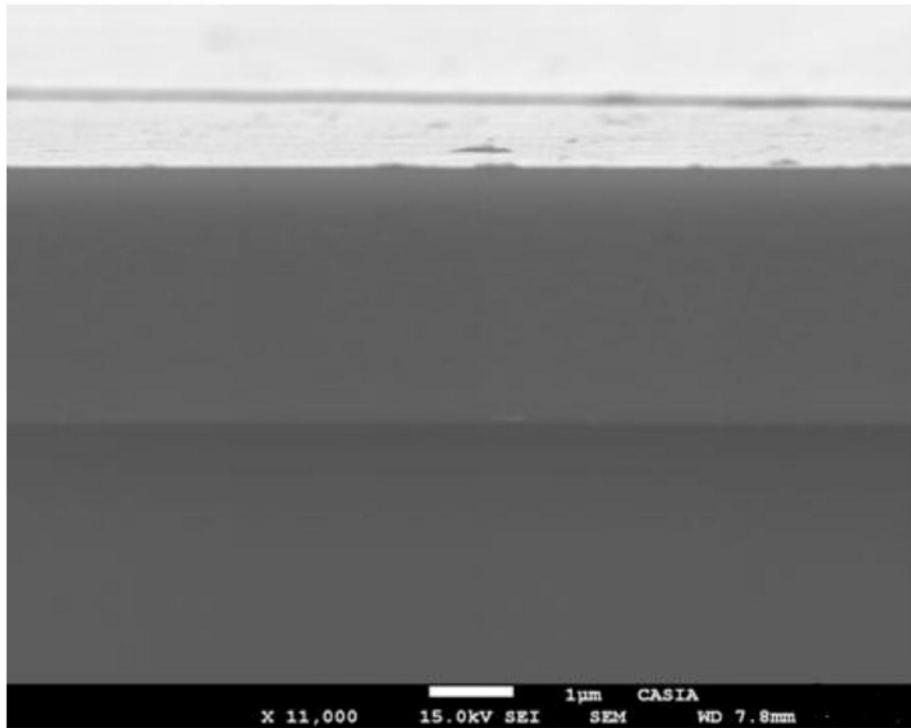


图4

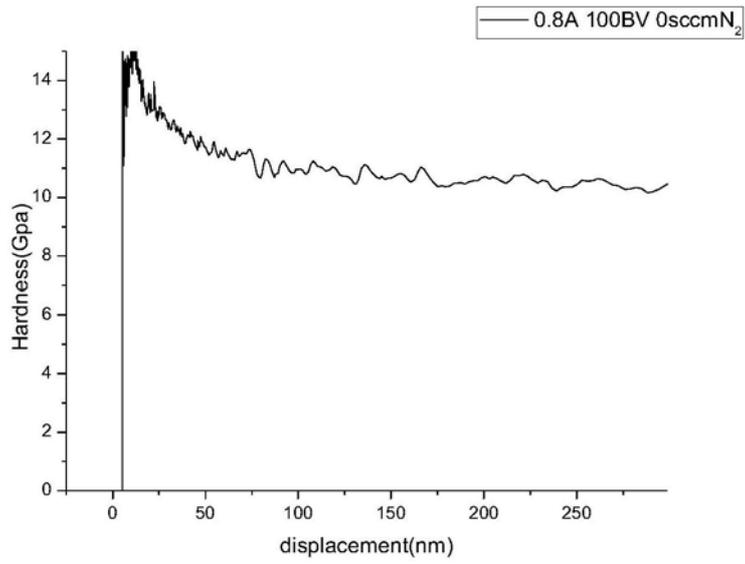


图5

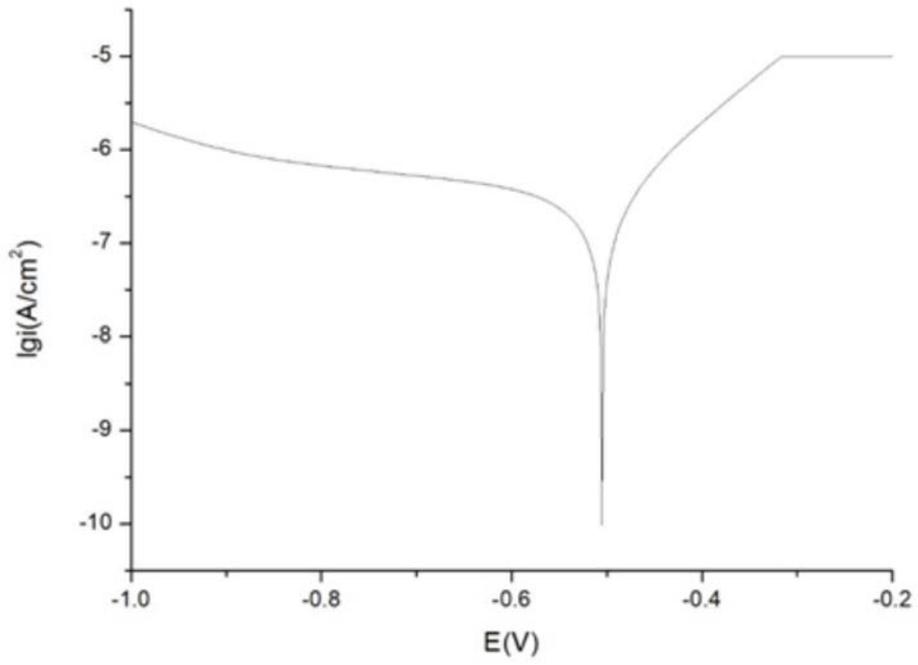


图6

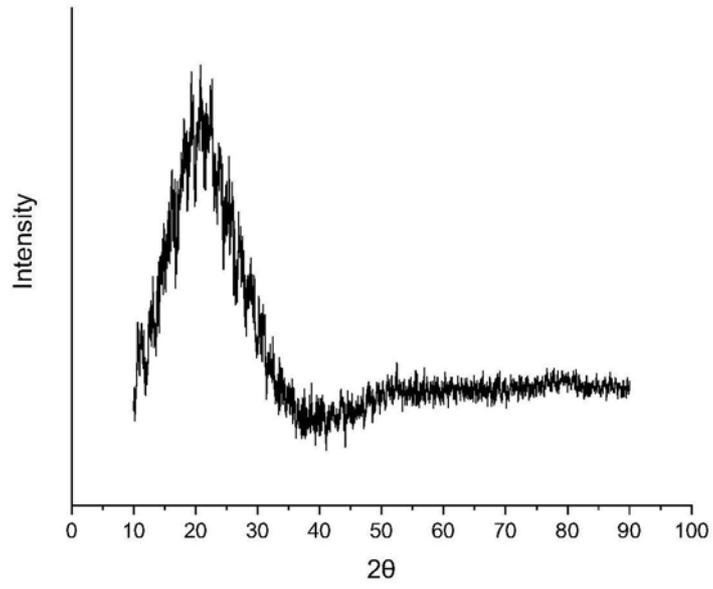


图7

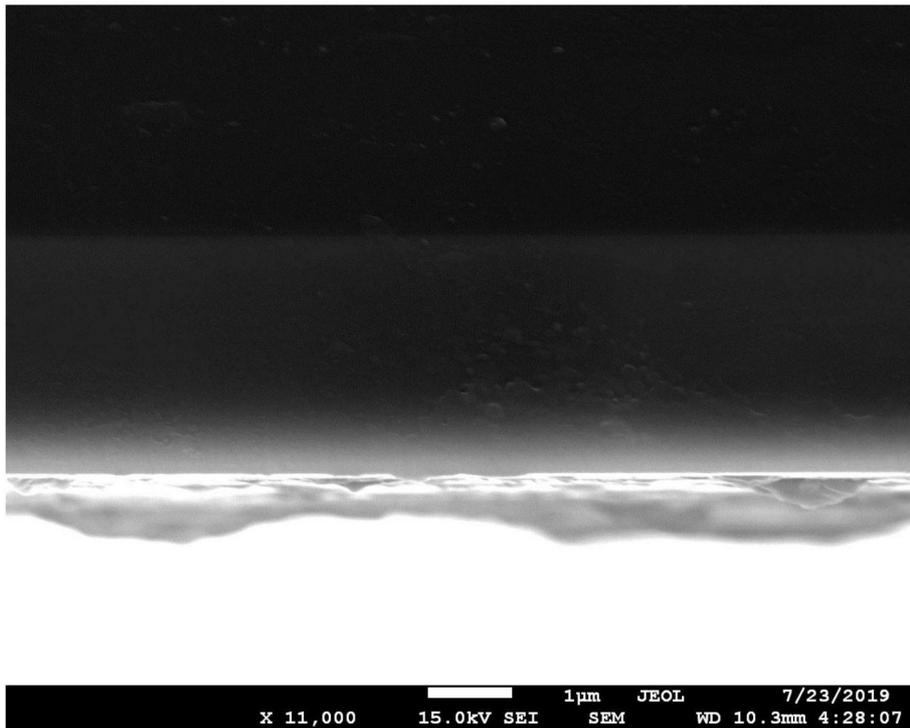


图8

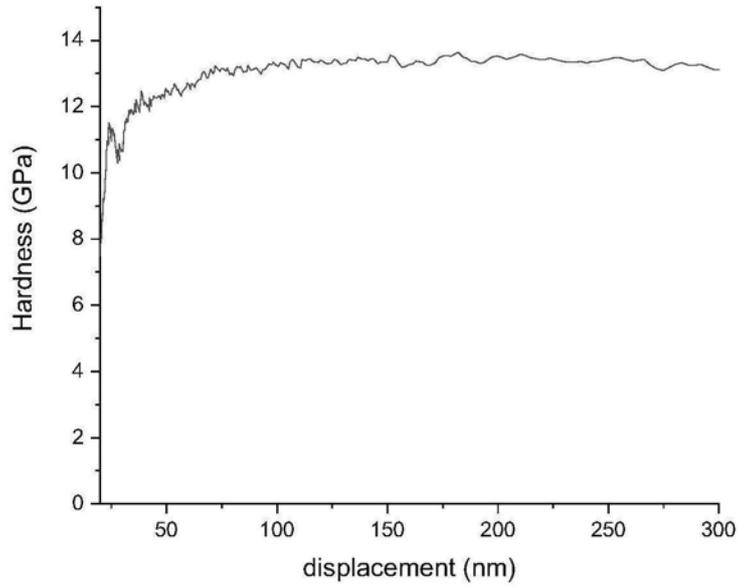


图9

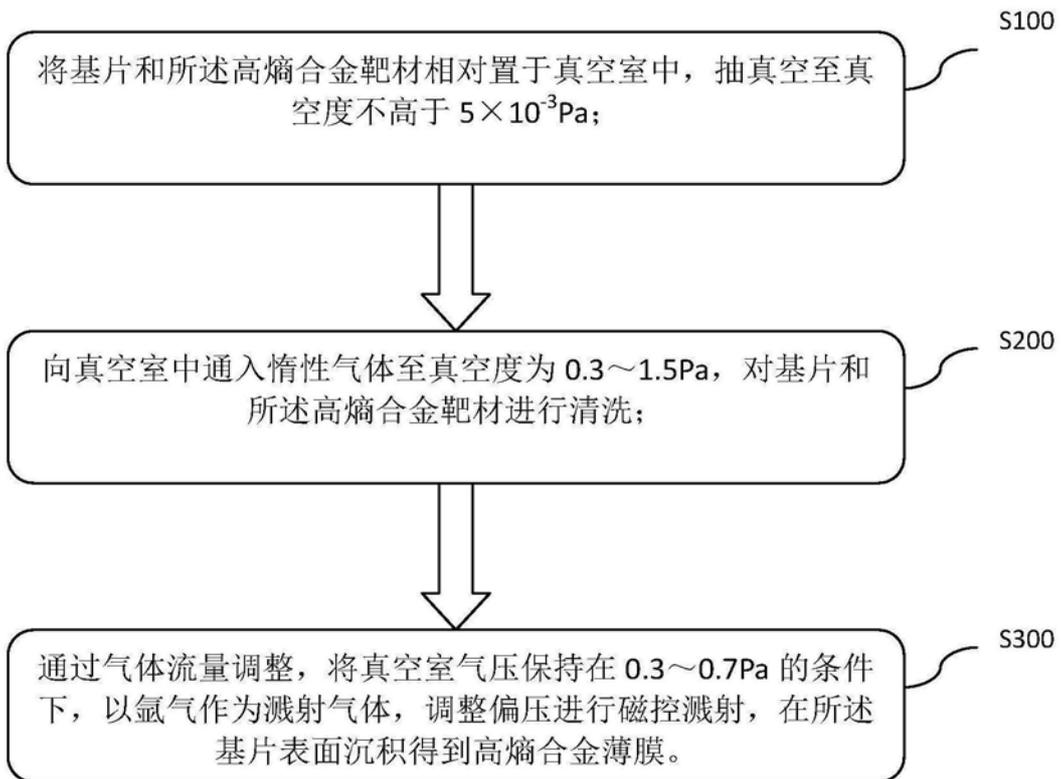


图10