

CoFe 合金薄膜的制备及原子力表征*

徐秋香, 魏取福, 汤倩, 王佳喜

(江南大学生态纺织教育部重点实验室, 无锡 214122)

摘要 室温下采用射频磁控溅射技术在涤纶纺粘非织造布表面沉积钴铁(CoFe)合金薄膜。通过原子力显微镜(AFM)观察了 CoFe 合金薄膜在无纺织布表面沉积的微观结构, 并较为系统地分析了溅射时间、溅射压强及溅射功率对 CoFe 合金薄膜微观结构的影响。结果表明, 磁控溅射的工艺参数配置对 CoFe 合金薄膜表面形貌的影响很大, 溅射时间的长短、溅射功率的大小对成膜的均匀性有很大影响, 在一定的溅射压强(0.5Pa)时合金颗粒将会因团聚而急速增大。

关键词 射频磁控溅射 CoFe 合金薄膜 原子力显微镜 表面形貌

中图分类号: TS109 **文献标识码**: A

Preparation of CoFe Alloy Thin Films and Surface Characterization by AFM

XU Qiuxiang, WEI Qufu, TANG Qian, WANG Jiayi

(Key Laboratory of Eco-Textiles of Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122)

Abstract PET spun-bonded nonwoven fabric deposited with CoFe alloy thin films is prepared by RF(radio frequency) magnetron sputtering using CoFe alloy as the target and Ar(argon) as the working gas at room temperature. The microstructures of CoFe alloy thin films deposited on the surface of PET fibers are analyzed by AFM(atomic force microscope). The effects of several RF sputtering parameters, such as sputtering time, sputtering pressure and sputtering power on microstructures of CoFe alloy thin films are investigated. It is shown that the configuration of sputtering parameters makes great influence on the morphology of CoFe alloy thin films. The sputtering time and sputtering power affect the uniformity of the thin films greatly. The size of CoFe alloy nanoparticles increases sharply when sputtering pressure is 0.5Pa because of agglomeration.

Key words RF magnetron sputtering, CoFe alloy thin films, AFM, morphology

0 引言

铁磁材料在现代科学技术中得到了广泛应用, 随着材料科学的发展, 已成为一种重要的智能材料。铁磁材料一经磁化, 即使是去除外磁场后, 仍有很大的剩余磁感应强度, 因此被广泛应用于仪表与微电机等设备中产生磁场。钴的性质与铁相似, 具有铁磁性和延展性, 机械性能优良, 其产量的 80% 用于生产各种合金。CoFe 合金在耐热性、耐磨损、抗腐蚀等方面具有比较好的性质^[1,2]。

磁控溅射镀膜技术具有高速、低温两大特点^[3], 在薄膜领域得到广泛应用, 主要用于塑料件表面金属化及非织造材料表面功能化, 制备工业上所需的各种薄膜^[4,5], 并具有环保、镀层与基材结合强度高等特点, 是比较理想的镀膜加工方法^[6]。原子力显微镜(AFM)是分析材料表面微观结构的重要手段之一, 具有纳米级别的分辨能力、样品表面不需要特殊处理等优点^[7], 横向分辨率为 0.1nm, 纵向分辨率高达 0.01nm, 可以用来分析纳米薄膜的形成机理^[8,9]。本实验通

过 AFM 来观察薄膜的表面形貌、颗粒大小、表面均匀性等, 研究了磁控溅射的溅射时间、溅射压强、溅射功率的变化与其表面形貌的关系, 并进一步分析了纳米薄膜的形成机理。

本实验采用低温磁控溅射技术完成 CoFe 合金薄膜的制备, 考察了溅射时间、溅射压强、溅射功率 3 个主要工艺参数对 CoFe 合金薄膜性能的影响。

1 实验

1.1 实验材料

本实验基材为 PET 纺粘非织造布(6.5cm×6.5cm), 规格 100g/cm²。实验前 PET 纺粘非织造布先经过丙酮浸泡、KQ-50B 型超声波清洗, 并用蒸馏水反复清洗以除去其表面灰尘和油渍等各种污染物, 然后放入烘箱进行烘干, 烘箱温度控制在 60℃左右, 烘干 5~10min 后放入干燥皿中待用。靶材为纯度 99.99% 的 CoFe 合金靶。

1.2 实验仪器

JZCK-420B 高真空多功能磁控溅射设备(沈阳聚智科技

* 新世纪人才支持计划(NCET-06-0485)

徐秋香:女, 1983 年生, 硕士研究生, 研究方向为纳米复合材料 E-mail: xuqiuxiang1983711@163.com 魏取福: 通讯作者, 教授, 博导, 主要从事功能纺织品的研究 E-mail: qfwei@jiangnan.edu.cn

有限公司),配置直流和射频电源,射频源频率 13.56MHz,最大功率 300W;CSPM4000 原子力显微镜 AFM(本原纳米仪器有限公司),扫描模式为接触模式,仪器水平分辨率 0.1nm、垂直分辨率 0.01nm。

1.3 实验方法

实验采用低温射频磁控溅射技术。为控制沉积时基材的温度,避免高温引起基材变形,实验采用水循环冷却装置冷却基材;为避免杂质颗粒落到基材表面,采用由下向上的溅射方式,即基材在上、靶材在下的结构;为保证 CoFe 合金薄膜的纯度,先将反应室抽至本底真空 5×10^{-4} Pa,然后充入高纯 Ar 气(99.99%)作为溅射气体,气体流量为 20mL/min;为使溅射出的 CoFe 合金粒子能均匀地分布在基材上,样品架以 120r/min 的转速旋转;靶与基材的间距为 60mm。实验前利用 Ar 离子对靶材进行 5min 预溅,以清洗靶材表面的杂质。

采用 CSPM4000 原子力显微镜在接触模式下对样品表面形貌进行扫描成像,扫描器最大扫描范围 10000nm,扫描频率 1.2Hz,在室温下对样品进行扫描。采用的探针型号为 CSC11,探针悬臂弹性系数为 1.0N/m,探针针尖的曲率半径小于 10nm。通过图像后处理软件对原子力显微镜扫描的表面形貌图进行分析。

2 结果与讨论

2.1 溅射时间对非织造布表面 CoFe 合金薄膜微观结构的影响

工艺条件为:保持溅射功率 120W、溅射压强 0.5Pa、氩气流量 20mL/min 和基底室温 4 个条件不变,溅射时间分别为 30min、75min 和 120min。图 1 为不同溅射时间时制备的 CoFe 合金薄膜 AFM 表面形貌图(扫描范围为 3000nm × 3000nm)。

图 1(a)为磁控溅射 30min 的 AFM 表面形貌图。从图 1(a)中可以看到,PET 纤维表面已经沉积了分布相对均匀的 CoFe 合金颗粒,但是颗粒未能完全覆盖 PET 纤维表面,薄膜表面大部分颗粒以孤岛状形式存在,从 CSPM4000 原子力显微镜自带的后处理软件中得知颗粒粒径大约为 47.2nm。

图 1(b)为磁控溅射 75min 的 AFM 表面形貌图。从图 1(b)可以清楚地看到,一层比较致密均匀的 CoFe 合金颗粒已经完全覆盖了 PET 纤维表面,从 CSPM4000 原子力显微镜自带的后处理软件中得知颗粒粒径大约为 70.6nm。由数据和形貌图分析可知,随着溅射时间的延长,靶中溅射出的原子数目明显增加,沉积到纤维表面的 CoFe 合金颗粒密度增加,从而使非织造布表面未被 CoFe 合金颗粒覆盖的空隙减少,薄膜整体的均匀性得到提高。

图 1(c)为磁控溅射 120min 的 AFM 表面形貌图。从图 1(c)可以看到,PET 纤维表面已经被 CoFe 合金颗粒完全覆盖,颗粒致密、均匀,从 CSPM4000 原子力显微镜自带的后处理软件中得知颗粒粒径为 80nm。

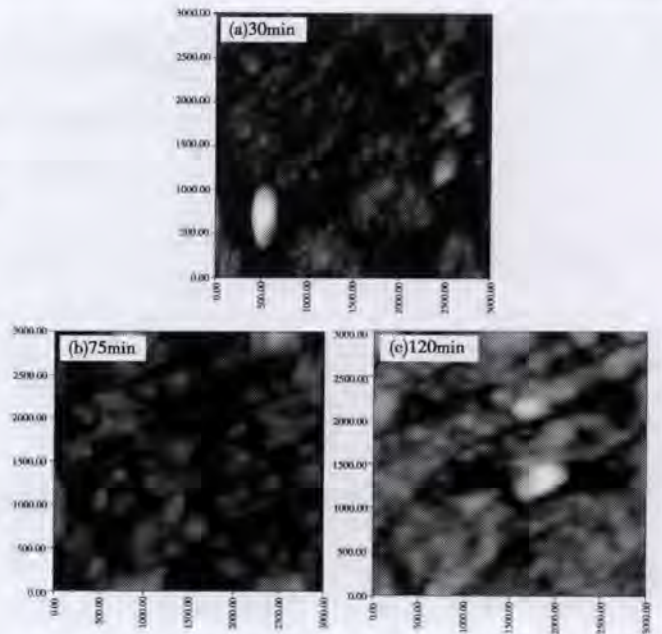


图 1 不同溅射时间下制备的 CoFe 合金薄膜的 AFM 图像
Fig. 1 AFM images of CoFe alloy thin films under different sputtering time

由数据和形貌图分析可知,溅射时间从 30min 延长到 75min 时,CoFe 合金颗粒粒径增加 23.4nm;溅射时间从 75min 延长到 120min 时,CoFe 合金颗粒粒径增加 9.4nm,表明随着溅射时间的延长,CoFe 合金颗粒粒径逐渐增大,但达到一定时间时,其粒径增大幅度减小,说明随着溅射时间的延长,CoFe 合金颗粒逐步形成。

2.2 溅射压强对非织造布表面 CoFe 合金薄膜微观结构的影响

工艺条件为:保持溅射时间 75min、溅射功率 120W、氩气流量 20mL/min 和基底室温 4 个条件不变,经过多次试验并根据以往的实验经验,最终发现溅射压强在 0.2Pa、0.5Pa 和 1Pa 时实验最具代表性,故此实验的溅射压强选择 0.2Pa、0.5Pa 和 1Pa。图 2 为不同溅射压强下制备的 CoFe 合金薄膜的 AFM 表面形貌图(扫描范围为 3000nm × 3000nm)。

由图 2 可以看出,在其它溅射参数保持不变的条件下,当溅射压强分别在 0.2Pa、0.5Pa 和 1Pa 时,非织造布纤维表面覆盖的 CoFe 合金薄膜结构均较均匀致密。但当溅射压强为 0.5Pa 时,颗粒尺寸明显增大。通过 CSPM4000 原子力显微镜自带的后处理软件分析得到,溅射压强分别为 0.2Pa、0.5Pa、1Pa 时,制备的 CoFe 合金颗粒的平均直径依次为 45.9nm、70.6nm、48.7nm。由数据和形貌图分析得出,溅射压强为 0.5Pa 时颗粒直径最大,原因是:要在溅射过程中获得稳定的溅射电流,必须在真空室内充入一定压力的工作气体。从上述实验分析可以得出 0.5Pa 左右应为溅射比较理想的工作压力(仅从本实验所选择的 3 个压强数值中来考虑)。这是由于工作压力过低,起不到辉光放电的作用,也达不到轰击靶材的能力,起不到镀膜的效果;工作压力过高,在碰撞中所损失的动能就多,从而就会影响沉积膜的致密性。

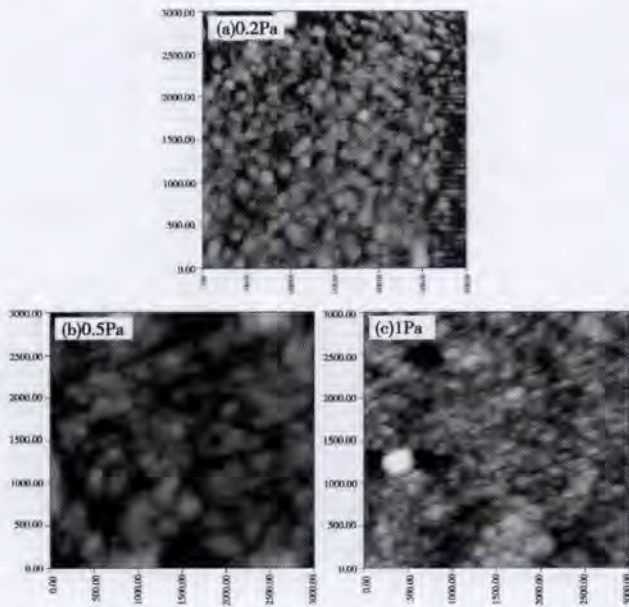


图2 不同溅射压强下制备的 CoFe 合金薄膜的 AFM 图像
Fig.2 AFM images of CoFe alloy thin films under different sputtering pressure

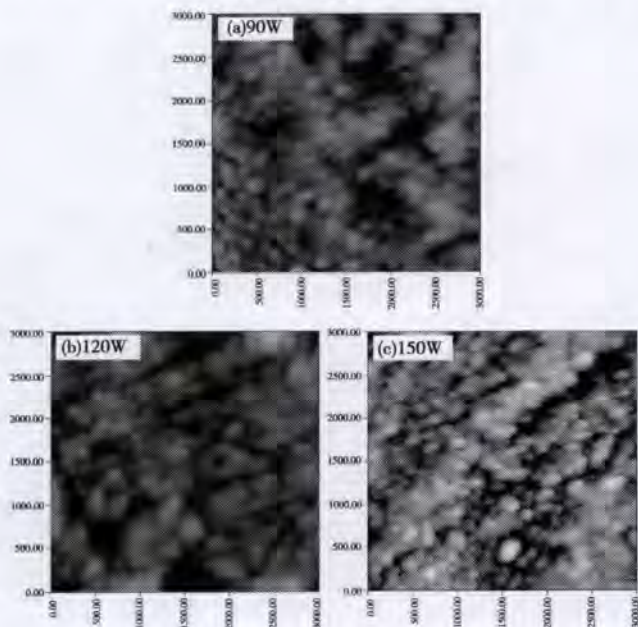


图3 不同溅射功率下制备的 CoFe 合金薄膜的 AFM 图像
Fig.3 AFM images of CoFe alloy thin films under different sputtering power

2.3 溅射功率对非织造布表面 CoFe 合金薄膜微观结构的影响

工艺条件为:保持溅射时间 75min、溅射压强 0.5Pa、氩气流量 20mL/min 和基底室温 4 个条件不变,经过多次试验

并根据以往的实验经验,最终选择溅射功率分别为 90W、120W 和 150W。图 3 为不同溅射功率下制备的 CoFe 合金薄膜的 AFM 表面形貌图(扫描范围为 3000nm×3000nm)。

从图 3 中可以看出,随着溅射功率的增大,CoFe 合金颗粒的分布越来越均匀,镀层表面粗糙度逐渐降低,致密性提高。通过 AFM 自带的后处理软件分析,溅射功率分别为 90W、120W、150W 时,制备的 CoFe 合金颗粒的平均直径依次为 70.4nm、70.6nm、70nm。从结果可以看出,溅射功率从 90W 增大到 150W 时,颗粒粒径大小在 70nm 左右微小波动,基本稳定,即在一定范围内溅射功率的变化对 CoFe 合金颗粒粒径的影响不大。此外还可以看到,当溅射压强在 90~150W 范围内时,所得到的 CoFe 合金颗粒粒径大小基本稳定,而且数值比较大,大约为 70nm。

3 结论

采用射频磁控溅射技术,以不同的溅射工艺参数(溅射时间、溅射压强、溅射功率)在涤纶纺粘非织造布表面生长了 CoFe 合金薄膜。不同的溅射工艺参数对合金薄膜的性能产生了一定的影响。通过原子力显微镜对制备的 CoFe 合金薄膜表面形貌进行表征的结果表明,通过此方法制备的 CoFe 合金颗粒为纳米级,其颗粒平均大小为 48~75nm,而且颗粒整体分散比较均匀,薄膜的致密性良好。

参考文献

- 1 张有纲,等. 磁性材料[M]. 成都:成都电讯工程学院出版社,1988
- 2 张三慧,等. 电磁学[M]. 北京:清华大学出版社,1991
- 3 唐伟忠. 薄膜材料制备原理、技术及应用[M]. 北京:冶金工业出版社,2003:74
- 4 田民波. 薄膜科学与技术手册[M]. 北京:机械工业出版社,1991:3
- 5 Munz W D. Properties of niobium-based wear and corrosion resistant hard PVD coating deposition on various steels[J]. Metall Ital, 2002, 94(11-12): 25
- 6 Banerjee A N, Ghosh C K, Chattopadhyay K K, et al. Low-temperature deposition of ZnO thin films on PET and glass substrates by DC-sputtering technique [J]. Thin Solid Films, 2006, 496: 112
- 7 Binnig G, Quate C F, Gerber Ch. Atomic force microscope [J]. Phys Rev, 1986, 56(9): 930
- 8 林志东,刘黎明. AFM 分析磁控溅射法制备的 TiO₂ 纳米薄膜[J]. 武汉化工学院学报, 2005, 27(1): 52
- 9 王小平,刘援,王需文. 磁控溅射制备 YBCO 超导薄膜的 AFM 研究[J]. 稀有金属, 2001, 25(6): 416