

离子轰击对致密 T 区结构 Cr 薄膜残余应力的影响

李玉阁, 赵宜妮, 屈亚哲, 冷云杉, 雷明凯

(大连理工大学 材料科学与工程学院 表面工程实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 对于能量沉积技术, 离子轰击是独立于晶粒尺寸之外影响残余应力的重要因素, 沉积束流能量和通量是决定残余应力演化的关键参数。本研究分别采用高功率调制脉冲磁控溅射 (modulated pulsed power magnetron sputtering, MPPMS) 和高功率深振荡磁控溅射 (deep oscillation magnetron sputtering, DOMS) 控制沉积 Cr 薄膜的束流能量和通量, 在相近的平均功率下调节微脉冲参数对峰值电流和峰值电压进行控制, 进而实现离子轰击对本征残余应力控制。MPPMS 和 DOMS 沉积的 Cr 薄膜厚度分别控制在 0.1、0.2、0.5、1.0、1.5 和 3.0 μm , 并对残余应力进行对比研究。所有沉积的 Cr 薄膜均呈现 Cr(110) 择优取向, 且形成了晶粒尺寸相当的致密 T 区结构。较之 MPPMS, DOMS 沉积 Cr 薄膜更呈现残余压应力特征。当 Cr 薄膜厚度小于 0.5 μm 时, DOMS 沉积 Cr 薄膜的残余应力表现出较高的压应力; 进一步增加膜厚, 残余应力逐渐受残余拉应力控制。在薄膜生长过程中, 离子轰击在薄膜生长初期对残余应力贡献不大, 当薄膜生长较厚时, 离子能量对薄膜残余应力影响明显。离子能量是影响残余压应力形成的重要因素, 高能量离子轰击有利于残余压应力的形成和控制。

关键词: 高功率调制脉冲磁控溅射; 高功率深振荡磁控溅射; Cr 薄膜; 残余应力; 离子轰击

中图分类号: TG174.444

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)02-0737-08

Cr 薄膜具有良好的硬度、耐磨性、耐腐蚀性和高温抗氧化性等, 作为防护覆层被广泛地应用于核电、航空航天等领域关键零部件上^[1-4]。几乎所有报道的 Cr 薄膜均呈现拉伸或压缩状态的残余应力, 残余应力的状态是影响 Cr 薄膜服役寿命的重要因素。但由于残余应力形成机制复杂, 其产生难以避免, 演化过程难以控制。

薄膜残余应力主要由本征应力、非本征应力和热应力 3 部分组成^[5]。对于一个给定的膜基体系, 晶格错配等带来的非本征应力变化是确定因素, 而生长过程带来的本征应力和热应力是薄膜残余应力形成的重要控制因素。当薄膜以 Volmer-Weber 机制生长时, 本征应力主要由晶粒生长体积收缩产生的拉应力^[6]、吸附原子扩散到晶界而产生的压应力^[7]、离化粒子轰击薄膜所产生的压应力^[8] 3 部分组成。因此, 薄膜生长工艺变化强烈影响残余应力形成和演化。

对于能量沉积技术, 离子轰击是独立于晶粒尺寸之外影响残余应力的重要因素, 沉积束流能量和通量是决定残余应力演化的关键参数^[9]。D'Heurle 和 Harper^[10]对比分析了溅射和蒸发沉积薄膜本征应力的

形成, 利用 Sigmund^[11]提出的原子喷丸效应对溅射沉积薄膜应力作用进行分析, 认为轰击的离子能量在残余应力的拉压转变起主导作用, 高能量密度的离子轰击使得沉积薄膜倾向形成压应力。Dahmen 等^[12]研究了 He、Ne 及 Ar 3 种惰性气体对 Cu(110)薄膜稳态应力的影响, 发现低能离子轰击作用对稳态应力有显著影响, 离子类型与能量是影响残余应力的主要因素, 且随离子注入剂量增加稳态应力会逐渐趋稳, 离子注入剂量对残余应力的影响存在明显的饱和剂量。Davis^[13]提出一个针对离子轰击对薄膜压应力形成的简易预测模型, 模型考虑了离子能量、沉积净通量、离子通量及杨氏模量等影响, 解释了低能和高能离子轰击沉积薄膜实验与预测偏差, 认为离子注入过程中发生的离位和热峰现象是影响实验与模拟偏差的主要因素。Magnfält 等^[14-15]采用磁控溅射沉积 Mo 薄膜, 发现薄膜密度与初始压应力大小相关, 离子轰击可以促进薄膜吸附原子迁移和晶界致密化。进一步模拟发现, Ar 离子能量由 10 eV 增加到 100 eV, 仅能影响 Mo(110)薄膜 1~3 个原子层左右。Gilmore 和 Sprague^[16]通过分子动力学模拟了能量为 5~80 eV Cu 原子在

收稿日期: 2022-03-22

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (2018YFA0704603); 国家自然科学基金 (51601029, U21B2078); 中央高校基本科研业务费专项资金 (DUT19JC52)

作者简介: 李玉阁, 男, 1983 年生, 博士, 副教授, 大连理工大学材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116024, 电话: 0411-84706190, E-mail: ygli@dlut.edu.cn

Cu(001)上的沉积行为, Cu 轰击能量达到 20 eV 以上薄膜才能出现间隙原子。能量低于 20 eV, 原子处于薄膜表面或亚表面的平衡位置上, 当入射原子能量从 20 eV 增加到 80 eV, 影响深度由 2 个原子层达到 12 个原子层。Zhang 等^[17]利用分子动力学模拟了能量为 25~400 eV 的 Ar 离子轰击对 Mo 薄膜残余应力的影响, 发现所有类型缺陷的数量和形成缺陷的深度随着能量的增加而增加。但对于高功率脉冲磁控溅射 (high power impulse magnetron sputtering, HiPIMS) 沉积的薄膜, 由于靶材粒子高度离化, 金属离子和惰性气体离子均对生长薄膜表面有轰击作用, 且 HiPIMS 薄膜残余应力一般更高, 有报道指出 HiPIMS 沉积 TiN 薄膜残余应力超过 10 GPa^[18-19]。且离子轰击对薄膜生长结构形成也是关键影响因素^[20], 依据 Anders^[21]修正的适用能量沉积技术的 Thornton 结构带图, 薄膜结构分为 4 个部分且主要受广义温度和归一化能量控制, 其中处于结构带图中间的 T 区结构是薄膜竞相生长后形成的致密柱状晶区域, 晶粒之间相互倾轧使其残余应力更复杂^[22]。因此, 离子轰击对 HiPIMS 沉积薄膜残余应力的贡献和协调作用值得进一步探讨。

虽然离子轰击常被定义为与晶粒尺寸无关的重要因素, 但对于 HiPIMS 等能量沉积技术, 等离子体离化率也会显著影响沉积薄膜的晶粒尺寸^[23]。HiPIMS 沉积薄膜离子轰击作用会耦合晶粒尺寸因素, 其对残余应力影响更难以分析。因此, 本实验采用高功率调制脉冲磁控溅射 (modulated pulsed power magnetron sputtering, MPPMS) 和高功率脉冲深振荡磁控溅射 (deep oscillation magnetron sputtering, DOMS) 2 种新型的 HiPIMS 技术, 分别沉积了一系列晶粒尺寸相当的 Cr 薄膜, 对比研究 2 种技术沉积的 T 区 Cr 薄膜离子轰击对残余应力形成的可能作用, 为薄膜残余应力控制提供参考。

1 实验

所有 Cr 薄膜均在四靶闭合场非平衡磁控溅射系统中沉积, 沉积装置的详细描述见文献^[24]。实验采用尺寸为 440 mm×140 mm×8 mm 的 Cr (纯度 99.95%) 靶材, 手动模式供电, 宏脉冲频率为 50 Hz, MPPMS 和 DOMS 放电分别通过 Zpulsar AXISTM 和 CryprriumTM 电源产生, 充电电压分别为 500 和 340 V。当腔室本底真空优于 4.5×10^{-4} Pa, 将纯度为 99.999% 的氩气引入真空腔室, 溅射气压和气体流量分别保持在 0.3 Pa 和 80 mL/min。基片架平行于靶材表面, 靶基距保持在 100 mm, 基片施加 -50 V 偏压, 但未对其进行加热。基片材料为 Si(100) 和 AISI 304 不锈钢, 基片在安装到腔

室之前, 于丙酮和乙醇中超声清洗 15 min。在实验前, 使用脉冲偏压电源在 2.5 Pa、-350 V 下溅射刻蚀基片表面 20 min, 频率 100 kHz, 占空比 10%。在 MPPMS 和 DOMS 沉积薄膜之前, 需溅射清洗靶材 2 min。

放电波形由 Tektronix TDS2014C 示波器记录, 图 1 给出 MPPMS 和 DOMS 的典型放电波形图。每个放电参数, 如峰值电压 V_p 、峰值电流 I_p 、峰值功率 P_p 和平均功率 P_a 等, 均为 10 个记录数据的平均值, 具体数据见表 1 和表 2 所示。薄膜的相结构和形貌使用日本岛津 LabX XRD-6000 X 射线衍射仪(XRD)和 ZEISS SUPRA 55-32-76 扫描电子显微镜(SEM)表征。Cr 薄膜的硬度(H)由配备有 Berkovich 金刚石压头的 MTS Nanoindenter XPTM 纳米压痕仪测量, 压痕深度选择在薄膜厚度的 10% 内以降低基体对薄膜硬度的影响。薄膜硬度通过 Oliver-Pharr 法计算, 每个硬度结果均为至少 9 个有效测量点的平均值。薄膜残余应力通过 Stoney 方程^[25]计算, 采用 Surfcoorder ET4000AK 表面轮廓仪测量 Si 基片前后曲率变化, 为薄膜残余应力提供计算初值, 每个残余应力数值为 2 个有效数据点的平均值。

2 结果与讨论

2.1 Cr 薄膜的残余应力

图 2 给出了 MPPMS 和 DOMS 沉积 Cr 薄膜残余

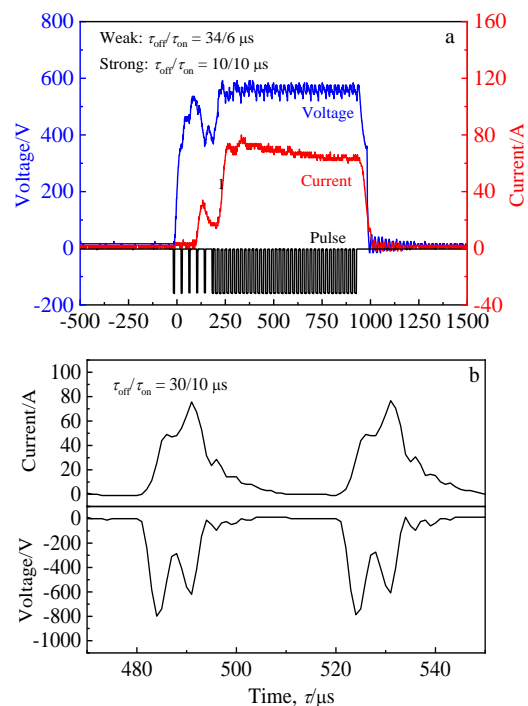


图 1 MPPMS 和 DOMS 典型的放电波形图

Fig.1 Typical waveform of the discharge: (a) MPPMS discharge and (b) DOMS discharge

应力随膜厚的变化曲线。DOMS 沉积 Cr 薄膜的残余压应力始终小于 MPPMS 沉积的 Cr 薄膜，这可能是由于离子轰击差异造成的。当 Cr 薄膜厚度小于 0.5 μm 时，DOMS 沉积 Cr 薄膜表现出较高的残余压应力，根据原子喷丸效应轰击机理，溅射原子进行的高能离子轰击将引起薄膜残余压应力，但薄膜生长初期晶粒尺寸差异可能是造成残余应力变化梯度较大的原因。随着薄膜厚度进一步增加，残余应力逐渐向拉应力转

变。对于 DOMS 沉积 Cr 薄膜，当薄膜厚度达到 1.5 μm，薄膜残余应力仍为较小的压应力。MPPMS 和 DOMS 靶材离化率、沉积速率以及晶粒尺寸均可能影响该变化，DOMS 离化率更高带来的离子轰击是一个重要影响因素。另一方面，DOMS 沉积速率仅为 MPPMS 的一半左右，沉积速率也应是一个影响因素。Chason 等^[26]建立的生长动力学模型也进一步表明，在低的沉积速率下薄膜残余应力更倾向于形成压应力。

表 1 MPPMS 沉积 Cr 薄膜实验参数

Table 1 Experimental parameters of MPPMS deposited Cr thin films

Charging voltage/ V	Deposition time/ s	V_p / V	I_p / A	P_p / kW	P_a / kW	Macropulse frequency/ Hz	Weak ionization region, $(\tau_{off}/\tau_{on})/\mu s$	Strong ionization region, $(\tau_{off}/\tau_{on})/\mu s$	Film thickness/ μm	Bias voltage/ V
500	150	572.5	74.2	42.5	1.3	50	34/6	10/10	0.1	-50
500	300	574.8	76.4	44.0	1.3	50	34/6	10/10	0.2	-50
500	600	570.2	75.7	43.2	1.3	50	34/6	10/10	0.5	-50
500	1200	568.9	73.0	41.4	1.3	50	34/6	10/10	1.0	-50
500	1600	575.0	74.0	44.6	1.3	50	34/6	10/10	1.5	-50
500	3300	575.4	74.7	43.0	1.3	50	34/6	10/10	3.0	-50

表 2 DOMS 沉积 Cr 薄膜实验参数

Table 2 Experimental parameters of DOMS deposited Cr thin films

Charging voltage/ V	Deposition time/ s	V_p / V	I_p / A	P_p / kW	P_a / kW	Frequency/ Hz	Micropulse Setting, $(\tau_{off}/\tau_{on})/\mu s$	Film thickness/ μm	Bias voltage/ V
340	300	985.0	117.8	116.0	1.1	50	30/10	0.1	-50
340	500	993.0	119.0	118.2	1.1	50	30/10	0.2	-50
340	1400	999.5	119.9	119.8	1.1	50	30/10	0.5	-50
340	2400	988.3	117.4	116.0	1.1	50	30/10	1.0	-50
340	3600	984.0	117.6	116.9	1.1	50	30/10	1.5	-50
340	7200	1011.5	122.6	124.0	1.1	50	30/10	3.0	-50

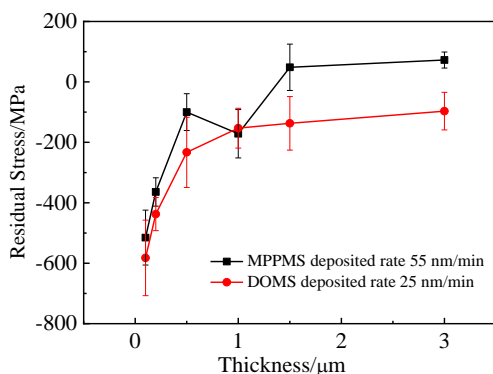


图 2 MPPMS 和 DOMS 沉积 Cr 薄膜残余应力随膜厚的变化曲线

Fig.2 Residual stress of Cr films deposited by MPPMS and DOMS under varied film thickness

2.2 Cr 薄膜的结构、形貌与力学性能

图 3 给出了不同厚度 Cr 薄膜的 XRD 图谱。图 3a、3b 分别为 MPPMS、DOMS 制备不同厚度 Cr 薄膜的 XRD 图谱，Cr 薄膜为体心立方结构，均呈明显的(110)择优取向。由于 2 种沉积技术放电方式的差异，Cr 薄膜也出现了其它特征衍射峰。MPPMS 沉积 Cr 薄膜还呈现 Cr(200)、Cr(211)及 Cr(220)衍射峰，而 DOMS 沉积 Cr 薄膜则呈现 Cr(211)和 Cr(220)衍射峰。图 3c 给出了 2 种技术沉积 Cr 薄膜的 XRD 图谱对比，相较于 MPPMS 沉积的 Cr 薄膜，DOMS 沉积 Cr 薄膜的 Cr(110)衍射峰向低角度偏移，并位于 MPPMS 沉积 Cr 薄膜 Cr(110)特征衍射峰左侧。峰位的移动应为 DOMS 和 MPPMS 沉积 Cr 薄膜残余应力变化造成的。而 Cr 薄膜择优取向，应是因为金属 Cr 薄膜常以典型的 Volmer-Weber 生长，而且 Cr 具有较低的原子迁移速

率，沉积初期薄膜生长前沿吸附原子更易向能量较低的 Cr(110)运动，最后形成具有 Cr(110)取向的薄膜。

图 4 为 MPPMS 和 DOMS 沉积相同厚度 Cr 薄膜表面和截面形貌。通过 MPPMS 和 DOMS 沉积得到的 Cr 薄膜均形成了致密的 T 区结构，从表面形貌观察到颗粒尺寸相差不大。Movchan 和 Demechishin^[27]以薄膜沉积温度与薄膜材料熔点温度的比值 T/T_m 作为评价指标，将薄膜生长结构划分为 3 个区域。Thornton^[28]增加了溅射气压来描述薄膜的生长结构，在 I 区和 II 区之间存在一个特殊结构带即结构致密的 T 区结构。对比 Thornton 的结构带图，所有沉积的 Cr 薄膜均形成致密的 T 区结构。而薄膜生长初期为致密的细晶区，这应主要与晶粒竞争性生长过程、生长初期凝聚的晶粒尺寸及氧杂质等的影响有关^[29]。由于沉积 Cr 薄膜

生长过程中未加热，仅施加 50 V 负偏压，依据 Anders^[21]进一步发展的 Thornton 结构带图，沉积 Cr 薄膜形成的 T 区结构应为离子轰击及其产生的热效应控制。在薄膜生长的初期，晶粒细小且致密，随着薄膜厚度增加晶粒开始变大，这种晶粒生长方式在整个薄膜厚度上会产生一个应变梯度^[30]。因此，Cr 薄膜残余应力随厚度变化发生明显改变。

另一方面，DOMS 沉积的 Cr 薄膜形成的是较为整齐、贯穿的柱状晶，与 MPPMS 相比，其柱状晶更加致密。尽管两者的平均功率相差不大，但是 DOMS 的峰值功率远远高于 MPPMS 的峰值功率，离化率更高，溅射的离子能量高，沉积在基体上的粒子会在表面移动，原子间结合力变大，薄膜变得更加致密。

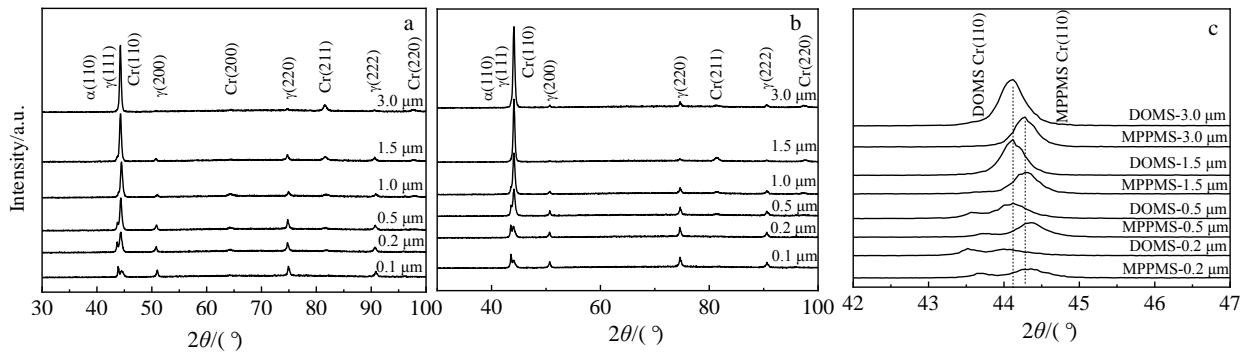


图 3 MPPMS 和 DOMS 沉积不同厚度 Cr 薄膜的 XRD 图谱及对比

Fig.3 XRD patterns of Cr films deposited by MPPMS (a) and DOMS (b) with different thicknesses, and comparison of XRD patterns of Cr films with the same thickness deposited by MPPMS and DOMS (c)

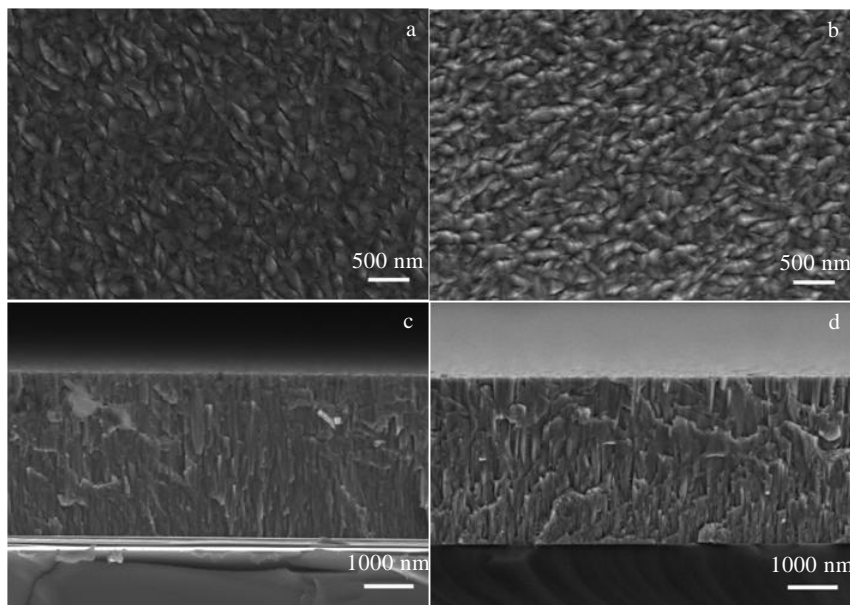


图 4 MPPMS 和 DOMS 沉积 3.0 μm 厚度 Cr 薄膜表面、截面形貌

Fig.4 Surface (a, b) and cross-sectional (c, d) morphologies of Cr films with the same thickness of 3.0 μm deposited by MPPMS (a, c) and DOMS (b, d)

图 5 给出了 MPPMS 和 DOMS 沉积 Cr 薄膜的硬度曲线。2 种技术沉积的 Cr 薄膜均表现出良好的力学性能，DOMS 沉积 Cr 薄膜与 MPPMS 沉积 Cr 薄膜未表现出显著性能差异，尽管 DOMS 峰值功率更高，但 2 种沉积方式获得的 Cr 薄膜晶粒尺寸相当，晶粒尺寸因素应不是导致 MPPMS 沉积 Cr 薄膜硬度稍高的原因。离子轰击生长薄膜表面时，MPPMS 沉积薄膜中一部分惰性气体离子注入薄膜内部造成塞积，并对位错运动产生阻碍，可能是导致 Cr 薄膜硬度小幅变化的原因。

2.3 离子轰击对残余应力形成的影响

薄膜在沉积过程中微观结构演变对本征应力的形成和演化产生重要影响，但 DOMS 和 MPPMS 2 种技术沉积的 Cr 薄膜残余应力差异应主要受轰击离子成分、离子能量及晶界的影响，随着薄膜厚度的增加，晶粒尺寸也明显发生了变化。图 6 给出了 Cr 薄膜残余应力随晶粒尺寸变化曲线。2 种技术沉积 Cr 薄膜晶粒尺寸与残余应力变化的对比发现，相同薄膜厚度下 DOMS 沉积 Cr 薄膜晶粒尺寸小于 MPPMS 沉积 Cr 薄膜。在薄膜厚度较薄时，晶粒尺寸较大，薄膜残余应力越明显。而薄膜厚度增加，晶粒尺寸较小，薄膜残余应力更明显。在薄膜较薄时，晶界是残余应力形成的重要因素，而晶界的合并是拉应力主要来源，故 DOMS 薄膜生长初期虽晶粒较小，但较之 MPPMS 更呈现拉应力倾向。随着膜厚增加，离子轰击作用带来的压应力效应逐渐起到主导作用，故 DOMS 虽晶粒尺寸较小，但薄膜残余应力仍表现出残余压应力倾向。

图 7 给出了惰性气体和金属原子轰击对溅射粒子产额和能量的影响，进一步研究金属和气体离子轰击的作用。图 7a 比较了 Ar 离子轰击和金属 Cr 原子自溅射下 Cr 的溅射产额。随着入射离子能量的升高，溅射

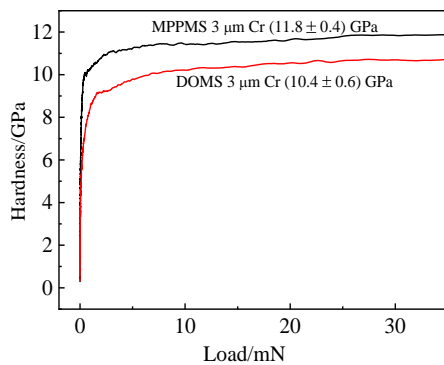


图 5 MPPMS 和 DOMS 沉积 Cr 薄膜的硬度曲线

Fig.5 Hardness curves of Cr thin films deposited by MPPMS and DOMS

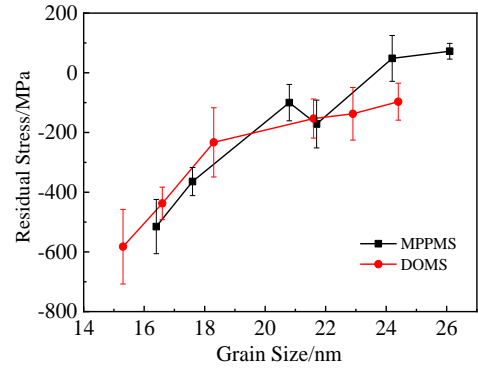


图 6 MPPMS 和 DOMS 沉积 Cr 薄膜的残余应力随晶粒尺寸变化

Fig.6 Residual stress of Cr thin films deposited by MPPMS and DOMS as a function of grain size

产额逐渐增加。Ar 离子轰击得到的溅射产额明显大于金属离子自溅射，35、200、280 eV 的 Ar 离子轰击 Cr 靶的溅射产额依次为 0.10、0.76、0.95 atoms/ion，50、200、300 eV 的金属 Cr 离子轰击 Cr 靶的溅射产额依次为 0.09、0.56、0.82 atoms/ion。图 7b 给出了初始入射离子与溅射原子的射出能量关系。随着入射离子能量的提高，溅射原子的射出能量逐渐增加。经 200 eV 入射 Ar 离子和金属 Cr 离子轰击的作用下，产生 Cr 离子的能量分别为 13.68 和 20 eV。说明 DOMS 沉积薄膜过程中，峰值电流上升，等离子体离化率升高，等离子体中 Cr 离子含量增加，等离子体中的金属 Cr 离子能量和产额均低于 Ar 离子轰击溅射出的 Cr 离子能量和产额。

为了明确离子轰击对 Cr 薄膜残余应力的影响规律，对 Ar 离子轰击作用进行了模拟计算。采用薄膜厚度为 3 μm 的数据作为模拟输入参数。此时，MPPMS 沉积 Cr 薄膜的晶粒尺寸约为 26 nm，沉积速率为 0.92 nm/s，DOMS 沉积 Cr 薄膜的晶粒尺寸约为 24 nm，沉积速率为 0.42 nm/s。利用 SRIM 软件^[31]模拟 Ar 离子注入的 Cr 薄膜的效果，入射粒子 Ar 在能量上选择为 30、50、80、100、150、200 eV，模拟 Ar 离子注入深度以及空位缺陷数量。Cr 的溅射阈值能量为 22 eV^[32]，设定 Cr 粒子的平均能量为 16 eV^[33]。采用 Chason 等^[8]提出的适用于高能粒子轰击薄膜应力演变的动力学模型对 Ar 离子轰击作用进行模拟，模型不考虑薄膜生长表面和晶界热激活扩散对应力的影响，仅计算获得高能粒子轰击产生缺陷对应力影响的部分。假设离子轰击引起缺陷的深度为 l ， l 具体数值可由 SRIM 计算求得。高能粒子轰击对应力的作用可由公式(1)表达，

$$\sigma_{\text{energetic}} = A_0 \frac{l}{L} + \left(1 - \frac{l}{L}\right) \frac{B_0}{1 + \frac{l}{R\tau_s}} \quad (1)$$

式中, L 为晶粒尺寸。公式(1)等号右边第 1 项描述晶界附近致密化对应力的影响, 由通过碰撞诱导的原子离位并迁移至晶界附近低能位置产生的非扩散机制主导。 A_0 是一个可调的参数, 取决于能量或压力、沉积速率及高能粒子沉积通量。第 2 项是薄膜内部缺陷对应力的影响, 与沉积过程中保留在薄膜内部的缺陷数量成正比。 B_0 取决于每个入射粒子产生的缺陷数量和相应应力。 τ_s 是缺陷扩散到表面湮灭所需的特征时间。当薄膜表面以恒定速率 R 生长时, 设缺陷扩散到表面的距离与表面生长的距离相等。

$$\sqrt{D_i \tau_s} = l + R \tau_s \quad (2)$$

通过解上式得:

$$\tau_s = \frac{l}{R} \left[\alpha - 1 - \alpha \sqrt{1 - \left(\frac{2}{\alpha} \right)} \right] \quad (3)$$

其中 $\alpha = D_i / 2Rl$, 假设 $\alpha > 2$ 。 D_i 是缺陷的扩散速率。缺陷的扩散速率利用 Arrhenius 公式计算,

$$D_i = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \quad (4)$$

其中, 指前因子 $D_0 = 2.12 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$, 缺陷激活能 $Q = 0.65 \text{ eV}$ ^[34], k 和 T 分别为玻尔兹曼常数和沉积温度, 考虑到实验具体情况, 沉积温度设定为 400 K。

粒子通量计算采用式(5)

$$f = \frac{RN_A}{V_{Cr}} \quad (5)$$

其中, R 为沉积速率 (本文实验数据), N_A 为阿伏加德罗常数, V_{Cr} 为 Cr 的摩尔体积 $7.16 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ ^[35]。

图 8 给出了离子能量对薄膜残余应力分布的影响。图 8a 为晶界附近致密化应力分布曲线, DOMS 比 MPPMS 更趋向于压应力, 这与 DOMS 沉积 Cr 薄膜的晶粒略小于 MPPMS 沉积 Cr 薄膜的晶粒有关。晶粒越小, 晶界越多, 对晶界附近致密化影响越大。图 8b 给出了薄膜内部缺陷应力分布曲线, 明显看到 MPPMS 沉积 Cr 薄膜内部的缺陷对应力作用更大, 这是由于 DOMS 放电具有高离化率、低沉积速率的特

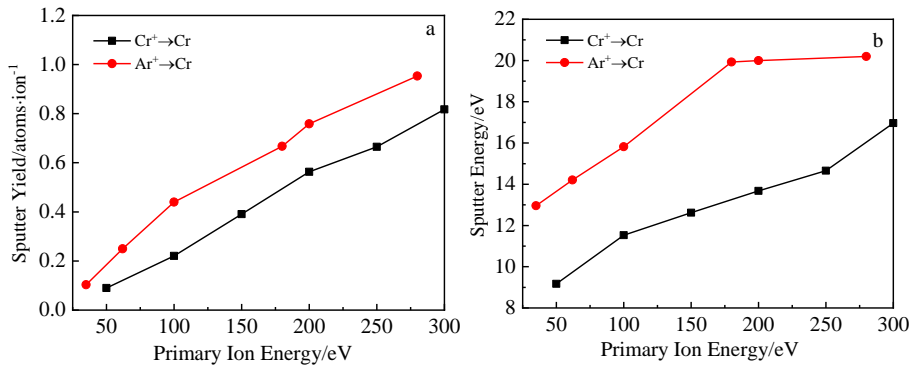


图 7 惰性气体和金属原子轰击对溅射粒子产额和能量的影响

Fig.7 Impact of insert gas and metal atom bombardment on the sputtering yield and energy of sputtered particles: (a) sputtering yield of Ar ion bombardment and metal sputtering and (b) initial incident ions versus the energy of sputtered atoms

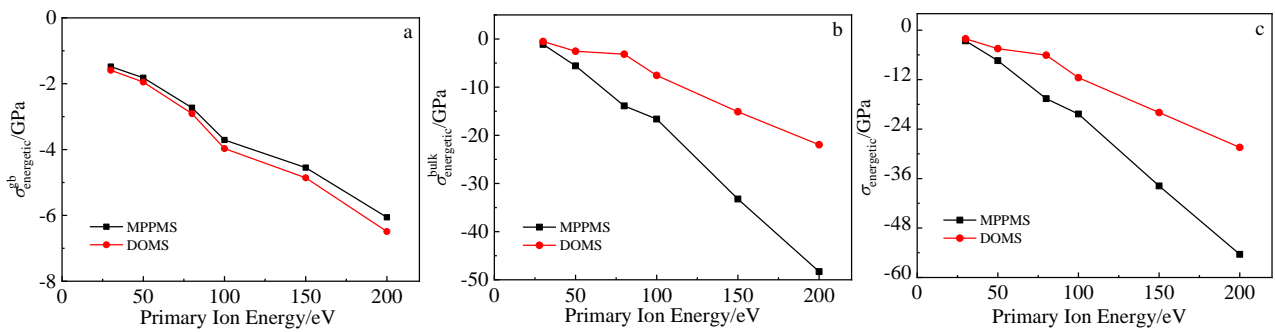


图 8 离子能量对薄膜残余应力分布的影响: 晶界附近致密化, 薄膜内部缺陷, 离子轰击总应力分布

Fig.8 Influence of ion energy on thin film residual stress distribution: (a) densification near the grain boundary $\sigma_{energetic}^{gb}$, (b) internal defects of the films $\sigma_{energetic}^{bulk}$, and (c) ion bombardment on total stress distribution $\sigma_{energetic}$

点, 缺陷扩散到表面湮灭时间与沉积速率相关性较大。因此, DOMS 沉积薄膜内部缺陷对应力的影响较小, 这与前文中 DOMS 沉积 Cr 薄膜硬度较低相对应。同时考虑致密化和内部缺陷作用, 图 8c 给出了离子轰击薄膜总应力分布, 总应力为晶界附近致密化和薄膜内部缺陷对应力贡献的叠加。随着入射粒子能量的升高, 离子轰击薄膜的总应力更加倾向于压应力, 随着离子能量的升高对残余应力的贡献不断增大。当 Ar 离子轰击 Cr 薄膜表面时, 得到的离子轰击对残余应力的作用与实际测量的稳态应力相反。因此, 薄膜较厚时的 DOMS 和 MPPMS 沉积 Cr 薄膜残余应力差异, 金属 Cr 离子轰击作用应对薄膜残余压应力起到一定贡献, 同时模型的前置条件对模拟结果也有一定影响, 但通过模型可以明确离子轰击中离子能量和通量对残余应力的影响主要来源于生长缺陷和晶界密度化, 且残余应力的变化与离子能量有一定线性相关性。

采用 MPPMS 和 DOMS 控制沉积了一系列不同厚度 Cr 薄膜, 研究了因 2 种技术沉积束流能量和通量差异, 离子轰击对 2 种技术沉积 T 区结构 Cr 薄膜形成残余应力可能作用。发现离子轰击在薄膜生长不同阶段的作用差异较大, 在薄膜较薄时, 离子轰击对残余应力影响较大, 随着薄膜生长晶界体积收缩作用带来的拉应力逐渐增加, 稳态残余应力逐渐受晶粒尺寸影响。在薄膜较厚时, 离子轰击作用有利于促进稳态残余压应力的形成和控制。

3 结 论

1) 当 Cr 薄膜厚度小于 $0.5 \mu\text{m}$ 时, DOMS 沉积 Cr 薄膜残余应力表现出较高的残余压应力, 薄膜初期生长时因晶粒尺寸差异带了较大的应力变化梯度。随着薄膜厚度的增加, 残余压应力松弛逐渐向拉应力转变。Cr 薄膜厚度达到 $1.5 \mu\text{m}$ 时, DOMS 沉积 Cr 薄膜的残余应力较 MPPMS 沉积 Cr 薄膜更趋向压应力。

2) MPPMS 和 DOMS 沉积的 Cr 薄膜均呈现 Cr(110) 择优取向, 且随薄膜厚度增加 Cr(110) 衍射峰强度逐渐升高。DOMS 沉积 Cr 薄膜的 Cr(110) 衍射峰向低角度偏移, 并位于 MPPMS 沉积 Cr 薄膜 Cr(110) 特征衍射峰左侧, 离子轰击带来的残余应力应是衍射峰向左偏移的主要影响因素。MPPMS 和 DOMS 沉积 Cr 薄膜均形成致密的 T 区结构且晶粒尺寸相当。

3) 对比气体和金属离子溅射发现, 随着入射离子能量的升高溅射产额逐渐增加, Ar 离子轰击得到的溅射产额明显大于金属原子自溅射。随着入射离子能量的升高, 离子轰击薄膜更加倾向于压应力。DOMS 沉积 Cr 薄膜与 MPPMS 相比, 晶界附近致密化对残余压

应力的影响较大, 而薄膜内部缺陷对残余压应力的影响更敏感。薄膜较厚时, 高能离子轰击有助于残余压应力的形成和控制。

参考文献 References

- [1] Wang Yanfeng(王彦峰), Geng Juanjuan(耿娟娟), Wang Yifei(王毅飞) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(9): 3353
- [2] Park J H, Kim H G, Park J Y *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2015, 280: 256
- [3] Hu Xiaogang(胡小刚), Dong Chuang(董闯), Chen Baoqing(陈宝清) *et al. Surface Technology*(表面技术)[J], 2019, 48(2): 207
- [4] Huang He(黄鹤), Qiu Changjun(邱长军), Chen Yong(陈勇) *et al. China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2018, 31(2): 51
- [5] Daniel R, Martinschitz K J, Keckes J *et al. Acta Materialia*[J], 2010, 58(7): 2621
- [6] Hoffman R W. *Thin Solid Films*[J], 1976, 34(2): 185
- [7] Chason E, Sheldon B W, Freund L B *et al. Physical Review Letters*[J], 2002, 88(15): 156 103
- [8] Chason E, Karlson M, Colin J J *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2016, 119(14): 145 307
- [9] Ishii Y, Madi C S, Aziz M J *et al. Journal of Materials Research*[J], 2014, 29(24): 2942
- [10] D'heurle F M, Harper J M E. *Thin Solid Films*[J], 1989, 171(1): 81
- [11] Sigmund P. *Sputtering by Ion Bombardment Theoretical Concepts*[M]. Berlin: Springer-Verlag, 2005: 9
- [12] Dahmen K, Giesen M, Ikononov J *et al. Thin Solid Films*[J], 2003, 428(1): 6
- [13] Davis C A. *Thin Solid Films*[J], 1993, 226(1): 30
- [14] Magnfält D, Fillon A, Boyd R D *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2016, 119(5): 55 305
- [15] Magnfält D, Abadias G, Sarakinos K. *Applied Physics Letters* [J], 2013, 103(5): 51 910
- [16] Gilmore C M, Sprague J A. *Thin Solid Films*[J], 2002, 419(1): 18
- [17] Zhang Meng, Rao Zhaoxia, Kim Kyung-Suk *et al. Materialia*[J], 2021, 16: 101 043
- [18] Abadias G, Chason E, Keckes J *et al. Journal of Vacuum Science and Technology A*[J], 2018, 36: 020 801
- [19] Cemin F, Abadias G, Minea T *et al. Thin Solid Films*[J], 2019, 688: 137 335
- [20] Mattox D M. *Journal of Vacuum Science and Technology A*:

- Vacuum, Surfaces, and Films*[J], 1998, 7(3): 1105
- [21] Anders A. *Thin Solid Films*[J], 2010, 518(15): 4087
- [22] Chason E, Engwall A M, Rao Z *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2018, 123(18): 185 305
- [23] Wu Zhili(吴志立), Li Yuge(李玉阁), Wu Bi(吴 彼) *et al. Journal of Inorganic Materials(无机材料学报)*[J], 2015, 30(12): 1254
- [24] Li Yuge(李玉阁), Zhu Xiaopeng(朱小鹏), Wu Bi(吴 彼) *et al. Surface Technology(表面技术)*[J], 2020, 49(12): 220
- [25] Stoney G. *Proceeding of the Royal Society of London A*[J], 1909, 82(553): 172
- [26] Chason E, Shin J W, Hearne S J *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2012, 111(8): 83 520
- [27] Movchan B A, Demchishin A V. *Fizika Metallov I Metallovedenie*[J], 1975, 28(4): 653
- [28] Thornton J A. *Journal of Vacuum Science and Technology*[J], 1975, 12(4): 830
- [29] Aadmik M, Barna P B. *Surface and Coatings Technology*[J], 1996, 80(1): 109
- [30] Yu H Z, Thompson C V. *Acta Materialia*[J], 2014, 67: 189
- [31] Ziegler J F, Biersack J P. *The Stopping and Range of Ions in Matter*[M]. Oxford: Pergamon Press, 1985: 95
- [32] Handoo A K, Ray P K. *Canadian Journal of Physics*[J], 1993, 71(3-4): 155
- [33] Thornton J A, Lamb J L. *Thin Solid Films*[J], 1984, 119(1): 87
- [34] Messin L, Chuler T, Nastar M *et al. Acta Materialia*[J], 2020, 191: 166
- [35] Xiong Wenhao, Liu Wei, Dai Minmin *et al. Calphad*[J], 2019, 66: 101 629

Intrinsic Residual Stress Induced by the Ion Bombardment in Dense T-Zone Cr Thin Films

Li Yuge, Zhao Yini, Qu Yazhe, Leng Yunshan, Lei Mingkai

(School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: For energetic deposition, ion bombardment is an important factor independent of grain size for influencing the residual stress, and the energy and flux are critical parameters to determine the residual stress evolution. In this work, modulated pulsed power magnetron sputtering (MPPMS) and deep oscillation magnetron sputtering (DOMS) were employed to control the energy and flux to modulate the ion bombardment for intrinsic stress generation under similar average power. The films thickness was selected at 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 1.5 and 3.0 μm to give a comparative study of the intrinsic part of residual stress. All Cr coatings were textured along Cr(110) preferred orientation with dense T-zone columnar microstructure of equivalent grain size. Compared with MPPMS, Cr thin films deposited by DOMS show a compressive residual stress tendency. When the thickness of Cr thin films is under 0.5 μm , Cr thin films deposited by DOMS show higher compressive residual stress. Further increasing the film thickness, the compressive residual stress first shows a sudden decrease in a sharp slope, and then turns to relative slow decrease and gradually turns to show tensile stress. In the film continuous growing process, the ion bombardment shows limited effect in the early growth stage, but energy of the bombardment ions shows obvious effect on residual stress when the thin film grows thicker. Ion energy is an important factor influencing the formation of compressive residual stress, and ion bombardment with high energy assists the generation and control of compressive residual stress.

Key words: modulated pulsed power magnetron sputtering; deep oscillation magnetron sputtering; Cr thin films; residual stress; ion bombardment

Corresponding author: Lei Mingkai, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, P. R. China, E-mail: surfeng@dlut.edu.cn