doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2014.03.002

# 沉积时间对钼薄膜结构和热疲劳性能的影响\*

朱晓岗<sup>1</sup>,王 波<sup>1</sup>,张丽霞<sup>2</sup>,于敦波<sup>3</sup>,杨远飞<sup>3</sup>

(1.北京工业大学 薄膜材料与技术研究室,北京 100124; 2. 航天科工防御技术研究试验中心 三室,北京 100854; 3.北京有色金属研究总院 稀土材料国家工程研究中心,北京 100088)

**摘** 要:采用直流磁控溅射在不同沉积时间条件下制备钼薄膜,并用电子束热负荷装置对薄膜进行热疲劳 性能试验,利用X射线衍射仪(XRD)对其结构和残余应力状态进行测试分析,用扫描电镜(SEM)对钼薄膜热 疲劳前后形貌进行表征。结果表明:薄膜沿(110)取向择优生长,呈柱状晶结构,薄膜内存在张应力,残余应 力随沉积时间增加而逐渐减小。热循环试验后均未出现薄膜脱落现象,但均产生表面裂纹。随着沉积时间 由4h增加至8h,疲劳裂纹由穿晶断裂的直线裂纹转变为沿晶开裂的曲折裂纹,同时成膜过程中的退火效应 使薄膜的晶粒长大、晶粒结构更加趋于完整、残余应力减小,从而使薄膜疲劳裂纹减小。

关键词: 钼薄膜; 磁控溅射; 热疲劳; 电子束

**中图分类号:** TG174.444 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-9289(2014)03-0010-05

# Influence of Deposition Time on Structure and Thermal Fatigue Property of Molybdenum Film

ZHU Xiao-gang<sup>1</sup>, WANG Bo<sup>1</sup>, ZHANG Li-xia<sup>2</sup>, YU Dun-bo<sup>3</sup>, YANG Yuan-fei<sup>3</sup>

(1. Thin Films Materials and Technology Laboratory, Beijing University of Technology, Beijing 100124; 2. The Third Laboratory, Research and Test Center, Hangtiankegong Corporation, Beijing 100854; 3. Research Center for Rare Earth Materials, General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088)

**Abstract**: Molybdenum films were prepared by DC magnetron sputtering method in different deposition times. The fatigue performance of the films was characterized by electron beam thermal cycles load device. The structure, residual stress and morphology of Mo films were analyzed by scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction(XRD). The results show that the films preferr orientation (110) with columnar crystal. The tensile stress exists in the films and the residual stress decreases with increasing deposition time. After thermal cycling test, the films do not flake, but crack on its surface. With increasing deposition time from 4 h to 8 h, the fatigue crack transforms from transcrystalline crack with straight line shape to intergranular crystal structure more completed, and the residual stress decrease, which reduce fatigue crack of the films.

Key words: molybdenum film; magnetron sputtering; thermal fatigue; electron beam

## 0 引 言

钼具有高熔点、高热导率、低膨胀系数、低溅 射率、低氢滞留率,以及高的抗等离子体冲刷能力 等优点,可应用于聚变堆面向等离子体材料、真空 电子管灯丝材料、集成电路栅极材料、太阳能电池 背接触反射电极材料及激光反射镜材料等<sup>[1-4]</sup>。与 块体材料相比,薄膜具有经济和灵活性,因此人们 开始关注以薄膜形式来开发新材料。

当前钼薄膜的制备方法主要有喷涂<sup>[1]</sup>、磁控 溅射<sup>[3-6]</sup>、电子束沉积<sup>[7]</sup>、化学气相沉积<sup>[8]</sup>等。严

收稿日期: 2014-01-15;修回日期: 2014-04-14;基金项目: \*国家科技部 ITER 专项基金(2013GB109003)

作者简介:朱晓岗(1988-),男(汉),广西贵港人,硕士生;研究方向:薄膜材料的性能

网络出版日期: 2014-05-12 15:37; 网络出版地址: http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20140512.1537.008.html 引文格式: 朱晓岗, 王波, 张丽霞, 等. 沉积时间对钼薄膜结构和热疲劳性能的影响 [J]. 中国表面工程, 2014, 27(3): 10-14.

淑群[1]等用喷涂技术制备汽车活塞环、同步环等 零件表面钼系防护薄膜,并研究其耐磨性。张 津四等用钼薄膜作为喷管中难熔金属钼衬底与 钇稳氧化锆热障涂层的过渡粘结层材料,设计热 障涂层结构并模拟计算瞬态热分布。Lin<sup>[10]</sup>等在 钼衬底上制备 Mo 薄膜,用作聚变堆面向等离子 体材料,并对氚滞留率进行了研究。Li<sup>[11]</sup>等用磁 控溅射 Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜作为槽式聚光太阳能热 发电耐高温吸收薄膜,对其光学性能进行研究。 现有钼薄膜性能研究多集中在光电性能与耐磨 性,然而活塞环、喷嘴、面向等离子体材料、太阳 能热发电吸收薄膜等均会面临冷热循环条件,因 此近年来钼薄膜的热疲劳研究得到了日益广泛 的关注。钼基聚变堆面向等离子体材料以及快 淬激冷辊等应用方面,都存在长期损伤后引起的 表面损耗问题,探索对损伤组件进行表面修复的 有效方法是文中的重要出发点。

磁控溅射技术具有成膜速率高,基片温度低,膜的粘附性好,可实现大面积镀膜等优点。 电子束具有能量可控、加热效率高,缩短材料热 疲劳试验的热循环周期等优点,被广泛应于对材 料热疲劳行为研究<sup>[12-13]</sup>。因此文中采用磁控溅 射在钼基体上制备钼薄膜,利用电子束循环负荷 测试其热疲劳性能,研究不同沉积时间对薄膜热 疲劳性能的影响。

#### 1 材料与方法

#### 1.1 Mo/Mo 薄膜的制备

采用 FJL560D2 型超高真空磁控溅射镀膜仪 制备不同沉积时间的钼薄膜系列样品。衬底采用 轧制钼块( $\Phi$  20 mm×4.5 mm),并经打磨抛光至 在光学显微镜下观察无划痕,然后依次经甲苯、丙 酮、酒精超声清洗各 15 min,经氮气吹干后放入真 空室。溅射靶材为纯度 99.95%的 Mo 靶、靶材尺 寸为 $\Phi$  60 mm、靶基距为 45 mm,真空室本底真空 为4×10<sup>-4</sup> Pa,工作气体为 99.99%的高纯 Ar。样 品沉积前,利用 Ar 等离子体对靶材表面预溅射 5 min,然后移开挡板开始沉积 Mo 薄膜,溅射功率 100 W、溅射气压 0.4 Pa,衬底温度 700 °C。钼薄 膜系列样品的沉积时间分别为 4、6 和 8 h。

#### 1.2 电子束热循环试验

利用电子束热负荷装置(如图 1)对样品进行 循环热负荷测试。该装置利用电子枪轰击材料, 入射电子及其能量被样品吸收并转化为热能,电 子束斑处温度迅速升高,而试样内部和边缘仍处 于低温状态,温度梯度的存在导致热应力产生。 通过调节电子束功率周期性变化,来测试和研究 材料的热疲劳性能。热循环加载参数为:电子束 加载在样品中央、束斑直径 Φ 3 mm,热通量 15 MW/m<sup>2</sup>,加热 1.5 s,冷却 6 s,循环 1 500 次。



图 1 电子束热循环负荷装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the electron beam thermal cycling device

### 1.3 测试方法

采用 7000S 型 X 射线衍射仪(Cu Kα、波长为 0.154 056 2 nm) 表征 Mo 薄膜相结构;采用 Su-8020 型扫描电子显微镜观测钼薄膜表面形貌、截 面形貌和热疲劳后的裂纹形貌。

# 2 结果和讨论

## 2.1 钼薄膜的形貌、结构和应力

图 2 为钼衬底镀膜前的金相组织。由图可 知,钼衬底组织为等轴晶粒,晶粒尺度约为 50~ 100 μm。



图 2 钼衬底镀膜前的金相组织 Fig. 2 Metallographic structure of the Mo substrate

图 3 为不同沉积时间下钼薄膜的形貌。如 图所示:沉积 4、6 和 8 h 的薄膜都具有大小颗粒 镶嵌结构,随沉积时间增加,表面形貌由棱角分 明的冰凌状转变为圆角的风化碎石状,晶粒尺寸 由 4 h 约 200 nm 增加到 8 h 约 1 μm。由截面形 貌可知,钼薄膜均呈现柱状晶结构,4、6 和 8 h 薄 膜的厚度分别为 8.2、11.1 和 14.0 μm。随沉积 时间增加,柱状晶长大,柱状轮廓更明显。

将钼薄膜 X 射线衍射图谱(图 4)与 JCPDS 卡(42-1120)对比可知, 2θ 为 40.6°、58.6°和



(a) Surface, 4 h

73.7°处的峰分别对应于体心立方 Mo(110)、 (200)和(211)晶面。据X射线衰减公式:

$$I/I_0 = \exp(-\mu\rho x/\sin\theta)$$
 (1)

其中, $I_0$  为入射强度,I 为出射强度, $\mu$ 、 $\rho$ 、x 分 别为 X 射线的质量吸收系数, cm<sup>2</sup>/g;密度,g/cm<sup>3</sup> 和穿透深度, $\mu$ m。从文献<sup>[14]</sup>中可以查到钼的质量 吸收系数和密度分别为 162 cm<sup>2</sup>/g 和 10.22 g/cm<sup>3</sup>。 文中钼薄膜厚度均在 8  $\mu$ m 以上。计算可得 X 射 线穿透到 8  $\mu$ m 深处产生的衍射线强度只有入射



(b) Cross section, 4 h



(c) Surface, 6 h



(d) Cross section, 6 h



(e) Surface, 8 h

(f) Cross section, 8 h

Fig. 3 Surface and cross section morphologies of the Mo films under different deposition times

强度的 2.20%。因此,可近似认为图 4 中的衍射 峰信息几乎均来自于薄膜。薄膜沿(110)取向择 优生长,薄膜衍射峰尖锐,无其它杂质峰。随沉 积时间增加,钼薄膜衍射峰增强,这是由于衬底 温度较高,在成膜过程中的高温退火效应使薄膜 的晶粒长大、结晶更加完整,特别是使界面处的 晶体完整性更好。





4、6和8h样品 Mo(110)衍射峰 2θ精确数 值分别为40.674°、40.649°、40.584°,而 JCPDS 卡片标准峰位为40.515°。试验中 Mo(110)衍射 级数为1,Cu Kα线波长为0.154 056 2 nm,根据 布拉格方程:

$$2d\sin\theta = n\lambda$$
 (2)

计算得出 4、6 和 8 h 样品以及标准 Mo(110) 晶面间距分别为: 0.221 637 nm, 0.221 765 nm, 0.222 107 nm 和 0.222 470 nm。样品中 Mo (110)晶面间距数值都小于标准值,并随着沉积 时间增加逐渐趋近于标准值。

根据 XRD 衍射原理,在元素成分没有变化 的情况下,峰位偏移反映出来的晶面间距变化实际上就是宏观应力导致的弹性应变,并且在 θ~ 2θ 衍射模式下,参与衍射的所有晶面都是平行于 薄膜平面的晶面。XRD 的试验数据说明在薄膜 的法线方向上存在负的弹性应变。根据弹性应 变原理:

$$\varepsilon_{\rm x} = \varepsilon_{\rm y} = -\nu \, \varepsilon_{\rm z}$$
 (3)

其中:ε<sub>x</sub>、ε<sub>y</sub>、ε<sub>z</sub>分别是3个垂直方向上的应 变,ν为泊松比。可以定性地得出:薄膜平面内存 在张应力,并且沉积时间越短,薄膜中残余应力 越大;而沉积时间越长,薄膜中残余应力越小。

#### 2.2 沉积时间对热疲劳性能的影响

对不同沉积时间制备的钼薄膜进行电子束 热疲劳测试结果见图 5。由图可知:4、6 和 8 h 样 品均未出现薄膜脱落现象,但均出现表面裂纹。 其中 4 h 样品以直线状热疲劳裂纹为主,且宽度 较大,达到 10~15 μm(图 5(a)),单根裂纹长度





(d) Main crack of A in (a)

(e) Crack tip of B in (c)

图 5 不同沉积时间钼薄膜在热循环负荷后的形貌

Fig. 5 Morphologies of the Mo films under different deposit times after heat load cycling

达400 μm。图 5(d)为4h样品主裂纹图,箭头所 指处分别为裂纹处的薄膜边缘和开裂的衬底,由 此可看出疲劳裂纹穿透薄膜深入到衬底内部,同 时钼衬底的晶粒大小约为100 μm(图 2),裂纹长 度大于晶粒大小,说明直线裂纹应该是衬底穿晶 裂纹。沉积时间为6h和8h(图 5(b)(c))样品 出现网络状的微裂纹,裂纹较为蜿蜒曲折,为沿 晶裂纹,并且随沉积时间增加,薄膜疲劳裂纹减 小。从8h样品裂纹尖端图可知裂纹沿晶界拓 展,裂纹尖端出现裂纹转向(如图 5(e))。

上述结果表明,热疲劳性能随着薄膜沉积时 间增加而明显提高。其机理为:对于沉积4h的 样品,薄膜内部、特别是界面处薄膜晶粒在薄膜 沉积过程中所受到的退火效应较弱,时间较短, 使得薄膜晶体完整性较差、薄膜中残余应力较 大,热疲劳性能较差。对于沉积6h和8h的样 品,随着沉积时间的增加,由于沉积过程中在较 高衬底温度作用下产生退火效应,薄膜残余应力 逐渐减小。此外,沉积过程中退火效应使薄膜的 晶粒结构更加趋于完整、晶粒间的结合强度提 高,提高了薄膜抗疲劳性能,同时薄膜的颗粒较 大,薄膜颗粒对裂纹扩展阻碍作用,使裂纹转向 (图5(e)),进一步阻碍了裂纹扩展,降低了裂纹 扩展能力<sup>[15]</sup>,从而减小了裂纹,提高了热疲劳 性能。

#### 3 结 论

(1)利用直流磁控溅射法制备具有柱状晶组织的钼薄膜,晶粒(110)择优取向,薄膜存在着张应力,且残余应力随沉积时间增长而逐渐减小。

(2)随沉积时间延长,热疲劳裂纹由穿晶开裂的直线裂纹转变为沿晶开裂的曲折裂纹。由于沉积时间增加而引起的退火效应使得结晶性更完整、残余应力减小,疲劳开裂倾向减少。

## 参考文献

- [1] Yan S Q. Study of technology for Mo-base coating [J]. Hunan Metallurgy, 2001(2): 17-19.
- [2] Debelle A, Abadias G, Michel A, et al. Growth stress buildup in ion beam sputtered Mo thin films and comparative [J]. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2007, 25(5): 1438-48.

- [3] Zoppi G, Beattie N S, Major J D, et al. Electrical, morphological and structural properties of RF magnetron sputtered Mo thin films for application in thin film photovoltaic solar cells [J]. Journal of Materials Science, 2011, 46 (14): 4913-21.
- [4] 官冲,张济忠,廖显恒. 抗电子发射钼栅极的性能分析 [J]. 功能材料, 1999, 30(3): 268-270.
- [5] Wada T, Kohara N, Nishiwaki S, et al. Characterization of the Cu(In, Ga) Se<sub>2</sub>/Mo interface in CIGS solar cells
  [J]. Thin Solid Films, 2001, 387(1/2): 118-122.
- [6] Gordillo G, Mesa F, Calderon C. Electrical and morphological properties of low resistivity Mo thin films prepared by magnetron sputtering [J]. Brazilian Journal of Physics, 2006, 36(3B): 982-985.
- [7] Orgassa K, Schock H W, Werner J H. Alternative back contact materials for thin film Cu(In, Ga) Se<sub>2</sub> solar cells
  [J]. Thin Solid Films, 2003, 431-432(1): 387-391.
- [8] Carver G E. Optical properties of chemical vapor deposited molybdenum thin films [D]. USA: The University of Arizona, 1980.
- [9] 张津,吴护林.发动机喷管隔热涂层的设计和模拟计算 [J]. 兵工学报,2002,23(2):209-211.
- [10] Lin C C, Zhu H Y, Masao M, et al. Characterization of tritium retention in plasma sprayed B<sub>4</sub>C/Mo coatings [J]. Journal of Inorganic Materials, 2013, 28(9): 1040-5.
- [11] Li J F, Guo L Z. Computer simulation on Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solar energy selective absorbing coating [C]. Jiang Z Y, Li S Q, Zeng J M, et al. Advanced Materials Research, 2011: 66-69.
- [12] 种法力,于福文,陈俊凌.W-TiC 合金面对等离子体材料 及其电子束热负荷试验研究 [J].稀有金属材料与工程, 2010,39(285):750-752.
- [13] Lu S, Li H W, Yu D B, et al. A new method to study the thermal fatigue resistance of Molybdenum by high power laser irradiation [C]. Sung W P, Kao J C M, Chen R. Applied Mechanics and Materials, 2012: 1384-8.
- [14] 丛秋滋. 多晶二维 X 射线衍射 [M]. 北京:科学出版社出版, 1997.
- [15] Veprek S, Niederhofera A, Moto K, et al. Composition, nanostructure and origin of the ultrahardness in nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/a- and nc-TiSi<sub>2</sub> nanocomposites with HV=80 to ≥ 105 GPa [J]. Surface & Coatings Technology, 2000, 133-134, 152-159.

**作者地址:**北京市朝阳区平乐园 100 号 北京工业大学薄膜材料与技术研究室 Tel: (010) 6739 6274 E-mail: zhuxg@emails. bjut. edu, cn 100124