

磁控溅射 CoCrFeNi 高熵合金薄膜的硬度和电阻率研究

谈淑咏^{1,2}, 刘晓东³, 霍文焱³, 方峰³, 杜兴¹, 皮锦红^{1,2}, 王章忠^{1,2}

(1.南京工程学院 材料科学与工程学院, 南京 211167; 2.江苏省先进结构材料与应用技术重点实验室, 南京 211167; 3.东南大学 材料科学与工程学院, 南京 211189)

摘要: 目的 研究溅射功率对 CoCrFeNi 高熵合金薄膜硬度和电阻率的影响, 期望获得同时具有高硬度和高电阻率的高熵合金薄膜, 为其在电阻薄膜领域的应用提供实验基础。方法 在不同溅射功率条件下 (40、60、80、100 W), 利用 CoCr 合金靶、Ni 片和 Fe 片拼接成合金靶, 采用磁控溅射法在硅基底表面沉积 CoCrFeNi 高熵合金薄膜。利用 XRD 分析薄膜相结构, 通过 SEM 分析薄膜成分和形貌, 利用显微硬度计测量薄膜硬度, 采用双电测四点探针法测定薄膜电阻率。结果 不同溅射功率下制备的 CoCrFeNi 薄膜均与基底结合良好, 呈柱状生长模式, 且合适的溅射功率有助于获得等摩尔比高熵合金薄膜。随着溅射功率由 40 W 升高至 100 W, 薄膜结晶性得到改善, 形成简单的 FCC 相, (111) 择优生长更加强烈, 柱状生长愈加明显, 晶粒尺寸增大, 硬度和电阻率降低。结论 溅射功率对 CoCrFeNi 薄膜组织和性能具有重要影响。当溅射功率为 40 W 时, CoCrFeNi 薄膜同时具有最高硬度和最大电阻率, 其值分别为 940.5HV 和 336.5 μΩ·cm。

关键词: 磁控溅射; CoCrFeNi 高熵合金薄膜; 硬度; 电阻率

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2019)10-0157-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.10.019

Hardness and Electrical Resistivity of Magnetron Sputtered CoCrFeNi High Entropy Alloy Films

TAN Shu-yong^{1,2}, LIU Xiao-dong³, HUO Wen-yi³, FANG Feng³,
DU Xing¹, PI Jin-hong^{1,2}, WANG Zhang-zhong^{1,2}

(1.School of Materials Science and Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China;
2.Jiangsu Key Laboratory of Advanced Structural Materials and Application Technology, Nanjing 211167, China;
3.School of Material Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China)

ABSTRACT: The work aims to study the effect of sputtering power on the hardness and electrical resistivity of CoCrFeNi high entropy alloy films, so as to obtain high-entropy alloy films with high hardness and electrical resistivity and provide experimental basis for their application in the field of resistive thin films. Under different sputtering power (40, 60, 80, 100 W),

收稿日期: 2019-01-02; 修订日期: 2019-07-29

Received: 2019-01-02; Revised: 2019-07-29

基金项目: 国家自然科学青年基金 (51301087, 51601089); 江苏省先进结构材料与应用技术重点实验室开放基金 (ASMA201708); 南京工程学院校级科研基金项目资助 (CKJB201701); 南京工程学院大学生科技创新基金 (TB201902093)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51301087, 51601089), the Opening Project of Jiangsu Key Laboratory of Advanced Structural Materials and Application Technology (ASMA201708), the Innovative Foundation Project of Nanjing Institute of Technology (CKJB201701), Scientific and Technological Innovation of College Students of Nanjing Institute of Technology (TB201902093)

作者简介: 谈淑咏 (1976—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为材料表面改性及纳米复合涂层。邮箱: tsy@njit.edu.cn

Biography: TAN Shu-yong (1976—), Female, Ph. D., Associate professor, Research focus: surface modification of materials and nano-composite coatings. E-mail: tsy@njit.edu.cn

CoCr alloy, Ni and Fe sheet were used to manufacture the splicing alloy target and the CoCrFeNi high entropy alloy films were deposited on silicon substrates by magnetron sputtering. The phase structure, composition and morphology of the films were analyzed by XRD and SEM, respectively. The microhardness tester was used to measure the film hardness. The electrical resistivity of the films was measured by four-point probe method. CoCrFeNi films prepared at different sputtering power had good bonding with the substrate and presented columnar growth pattern, and appropriate sputtering power was helpful to obtain high-entropy alloy films with equal molar ratio. As the sputtering power increased from 40 W to 100 W, the crystallinity of the films was improved, and simple FCC phase was formed. The preferred growth of (111) and columnar growth became more obvious too. With increased sputtering power, the grain size increased, and the hardness and resistivity decreased. Obviously, the sputtering power has an important effect on the structure and properties of CoCrFeNi films. When the sputtering power is 40 W, the CoCrFeNi film has the highest hardness and electrical resistivity, which are 940.5HV and 336.5 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$, respectively.

KEY WORDS: magnetron sputtering; CoCrFeNi high entropy alloy films; hardness; electrical resistivity

电阻薄膜是微电子技术中使用最早、最广泛的一种薄膜。随着电子工业的发展，人们对各类电子产品的精度和稳定性要求越来越高，也就对电阻薄膜的要求越来越高^[1]。如纯镍铬电阻薄膜电阻率一般较小，常需通过金属或非金属元素合金化加以提高^[2]，铬硅薄膜电阻的稳定性需要通过溅射工艺及热处理等加以改善^[3]。另一方面，为了节约空间和能源，也要求电阻薄膜具有越来越好的机械性能。因此，获得同时具有良好力学性能和高电阻率的电阻薄膜显得尤为重要。

高熵合金最早是指以5种及以上(5~13)金属、非金属元素按照等摩尔或者接近等摩尔比而制备的一种新型多主元、高混合熵的合金^[4]。随着进一步的研究发现，3元和4元的近等原子比合金也被认为是高熵合金^[5]。因其具有高熵效应(热力学)、迟滞扩散效应(动力学)、晶格畸变效应(结构)及鸡尾酒效应(性能)，在结构上表现为简单的BCC、FCC、BCC+FCC或纳米结构，甚至非晶结构，从而具有优良的机械性能，如高强度、高硬度、高耐磨和耐蚀性等^[6~10]。除此之外，高熵合金还具有吸引人的物理性质，如磁性、电阻、超导等。如通过对Ti-Zr-Hf-Cu-Ni高熵非晶合金材料掺氧，可以调控其低温导电性能，FeCrCoNiMn薄膜电阻率可达131.78 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ^[11~12]。由此可见，高熵合金是获得具有机械和物理性能最佳平衡的潜在材料^[13]，然而目前国内外对高熵合金的研究主要集中在其制备、结构和力学性能之间的关系，同时关注高熵合金薄膜力学和物理综合性能方面的研究还鲜见报道。因此，本文拟采用磁控溅射方法制备CoCrFeNi高熵合金薄膜，研究溅射功率对薄膜硬度和电阻率的影响，为高熵合金薄膜在电阻薄膜领域的应用提供实验基础。

1 实验

采用JGP450A2型超高真空磁控溅射系统，以P

型单晶Si<100>为基底，制备CoCrFeNi高熵合金薄膜。基底经酒精、丙酮超声清洗，氮气吹干后，进行溅射镀膜。将CoCr合金靶(Co 50%，Cr 50%)、Ni片(纯度99.95%)和Fe片(纯度99.95%)拼接成合金靶材，见图1。其中，Ni片和Fe片厚度仅为0.2~0.5 mm，在CoCr合金靶上均匀分散分布，溅射时采用强磁靶位。采用直流磁控溅射技术制备CoCrFeNi薄膜，本底真空为 5×10^{-4} Pa，工作气体为Ar(纯度99.99%)，溅射时工作气压为0.5 Pa，溅射时间为60 min，溅射功率分别为40、60、80、100 W。溅射过程中，基底未施加偏压，靶基距为60 mm，基底由水冷却。

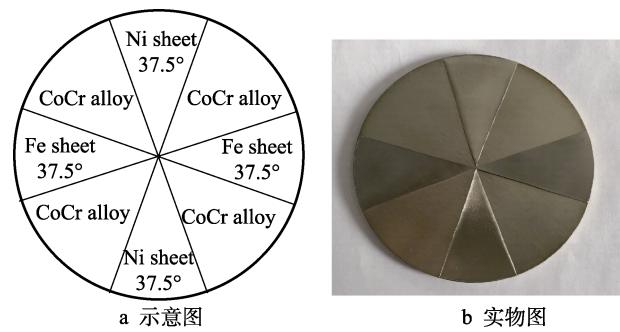


图1 靶材拼接图
Fig.1 Target splicing photograph: a) sketch map;
b) physical picture

薄膜采用德国Bruker公司生产的D8 DISCOVER型X射线衍射仪(XRD)进行物相分析，选用的辐射源为Cu K α ， $\lambda=1.5406$ nm，管电压为40 kV，管电流为40 mA，采用连续扫描的方式， 2θ 扫描范围为 $30^\circ\sim60^\circ$ 。使用附带能谱仪(EDS)的Sirion场发射扫描电镜(SEM)测量薄膜成分，并观察薄膜的表面及横截面形貌。利用FM-700数字式显微硬度计测量薄膜硬度，测试时施加载荷为0.098 N，测试9点，并取平均值。在室温下，采用PTS-9型双电测四点探针测试仪测量薄膜电阻率。

2 结果与讨论

2.1 溅射功率对 CoCrFeNi 薄膜成分和物相的影响

图 2 为不同溅射功率下制备的 CoCrFeNi 薄膜成分。由图可见, 当溅射功率为 40 W 时, CoCrFeNi 薄膜中, Co、Cr、Fe 和 Ni 的原子数分数分别为 27.8%、25.1%、15.6% 和 31.6%。根据图 1 可知, 合金靶材中 Co、Cr、Fe、Ni 的体积比为 7:7:5:5, 据此可计算出靶材中 Co、Cr、Fe、Ni 的原子数分数分别为 30.3%、27.8%、20.2% 和 21.7%。结合图 2 可见, CoCrFeNi 薄膜各元素成分与靶材并不相同, 薄膜中 Ni 含量明显高于靶材, 而 Co、Cr、Fe 三种元素含量均低于靶材。这是因为, 薄膜各元素含量不仅与其在靶材中所占比例有关, 还与其溅射产额有关。在入射离子能量相同的条件下, Ni 的溅射产额比 Co、Cr 和 Fe 都大^[14]。由图 2 还可知, 当溅射功率由 40 W 增至 100 W, 薄膜中 Cr 和 Fe 的原子数分数分别升高至 26.5% 和 19.7%, 而 Co 和 Ni 的原子数分数分别降至 26.5% 和 27.4%。这是因为, 溅射功率增加时, 入射粒子能量增加, 会使元素的溅射产额增加, 但当粒子能量增加

到一定值时, 溅射产额反而会下降^[15], 显然元素溅射产额的变化必然影响薄膜成分。需要注意的是, 随着溅射功率的增大, 薄膜中各元素含量差别逐渐减小, 有向等摩尔比变化的趋势。可见, 合适溅射功率参数的确定对获得等摩尔比的高熵合金薄膜具有重要影响。

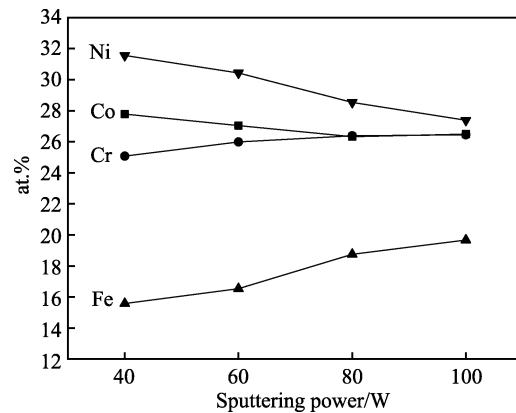


图 2 CoCrFeNi 薄膜的成分
Fig.2 Composition of CoCrFeNi films

图 3 为溅射功率 40 W 条件下制备的 CoCrFeNi 薄膜中各元素分布。由图可见, 薄膜中 Cr、Co、Ni 和 Fe 元素分布均匀。

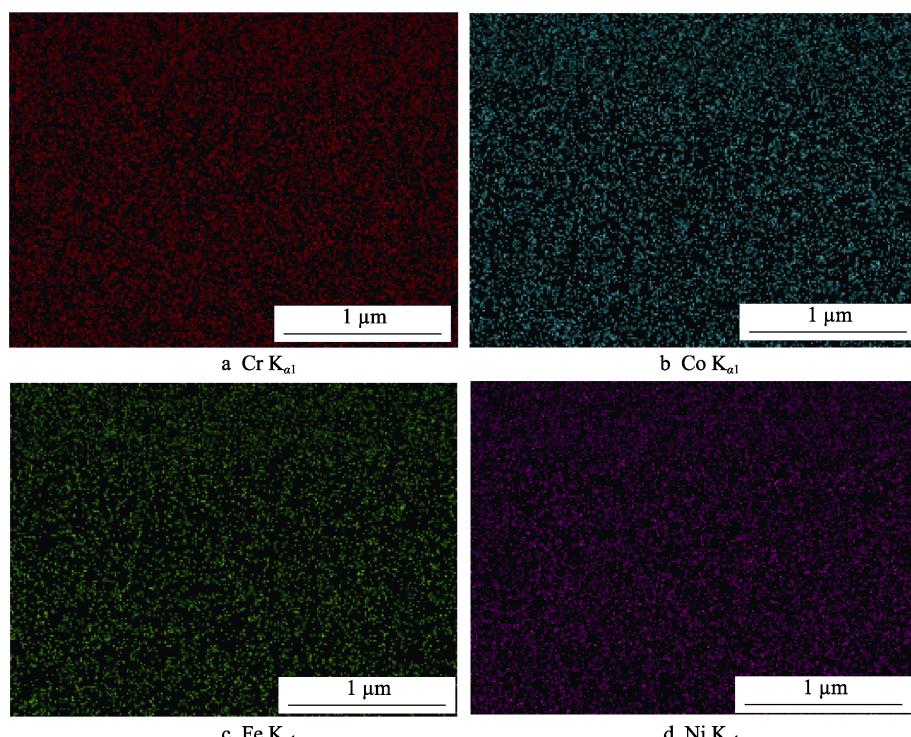


图 3 溅射功率为 40 W 时 CoCrFeNi 薄膜表面元素分布
Fig.3 Element distribution of the CoCrFeNi film at the sputtering power of 40 W

图 4 为不同溅射功率下制备的 CoCrFeNi 薄膜 XRD 图谱。由图可知, 当溅射功率为 40 W 时, 图谱中除了在 33° 和 69° 左右出现了硅基底衍射峰外, 还存在馒头峰, 说明此薄膜结晶性较差, 接近于非晶态。

这应与 Co、Cr、Fe、Ni 原子尺寸差异, 产生晶格畸变有关, 其会阻碍晶体形成。当溅射功率增加至 60 W, 薄膜在 43° 出现明显的衍射峰, 对应于 FCC 固溶相的 (111), 薄膜呈明显的 (111) 取向生长,

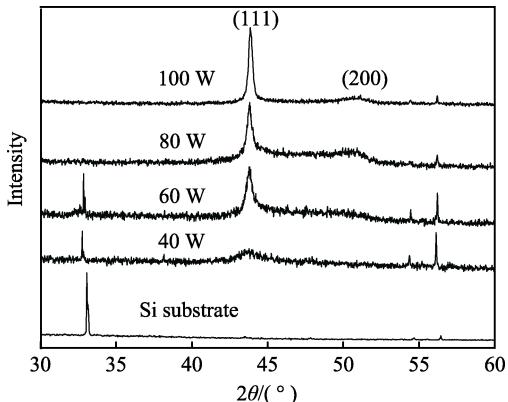


图 4 CoCrFeNi 薄膜 XRD 图谱
Fig.4 XRD patterns of CoCrFeNi films

结晶性大大改善。这是因为，一方面，薄膜中多主元引起的高混合熵效应有助于具有简单 FCC 结构的固溶相的形成；另一方面，溅射功率增大使得被电离的氩离子增多，且对靶材表面原子的轰击能量增加，让

溅射原子获得的能量增加，导致溅射原子沉积到基底表面的能量更高，表面扩散迁移增大，结晶过程变得容易进行，从而提高了结晶性。继续增加溅射功率至 80 W 和 100 W，(111) 衍射峰进一步增强，薄膜取向生长愈加强烈，且在 50° 左右又出现了较弱的衍射峰，对应于 FCC 固溶相的 (200)。由此可见，溅射功率的增加有助于高熵合金薄膜形成简单的固溶相，改善薄膜结晶性，同时增强薄膜择优生长的能力。

2.2 溅射功率对 CoCrFeNi 薄膜形貌的影响

图 5 为不同溅射功率下制备的 CoCrFeNi 薄膜的横截面形貌。由图可见，不同溅射功率下，CoCrFeNi 薄膜均呈柱状生长模式，且与基底结合良好。但随着溅射功率的增大，由于溅射原子能量的升高，使得柱状结构生长得越来越粗大。另外，当溅射功率由 40 W 增至 100 W 时，由于沉积在基底的溅射原子随之增多，使得薄膜厚度由 955.7 nm 大幅增至 2574.2 nm。

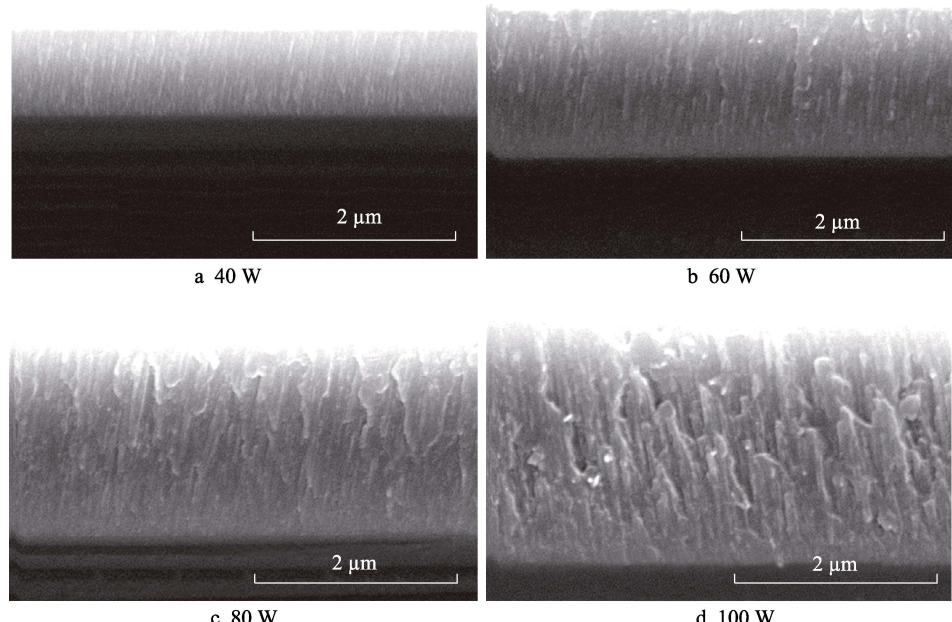


图 5 CoCrFeNi 薄膜横截面 SEM 形貌
Fig.5 SEM photographs of cross section morphology of CoCrFeNi films

图 6 为不同溅射功率条件下制备的 CoCrFeNi 薄膜表面形貌。由图 6a 可见，当溅射功率为 40 W 时，薄膜表面光滑致密，晶粒细小，这应与其接近非晶态结构有关（见图 4）。由图 6b、c、d 可知，当溅射功率由 60 W 增至 100 W 时，薄膜晶粒尺寸有增大趋势，这与图 5 中显示的柱状生长增强有关。进一步结合图 4，并利用 Scherrer 公式计算出薄膜晶粒大小，其结果见图 7。由图 7 可见，溅射功率由 60 W 升高至 100 W 时，薄膜晶粒尺寸由 21.2 nm 增大到 28.0 nm。这是因为，溅射功率增大使溅射原子在基底表面的扩散迁移能力提高，且高能溅射原子沉积到

基底，会带来基底温度的升高，也有助于薄膜的生长和晶粒的长大。从图 7 还可以看出，随着溅射功率由 60 W 升至 100 W，薄膜晶格常数由 0.357 83 nm 略减至 0.357 23 nm。一方面，一般来讲，薄膜厚度增大会使薄膜中残余拉应力增大，从而使薄膜晶格常数增大^[16]；但另一方面，溅射功率增大，使得生长薄膜受到的高能粒子轰击增强，会使薄膜产生压应力，且图 4 中 (111) 衍射峰略向右偏移也进一步说明薄膜中可能存在压应力，而压应力的存在又会使薄膜晶格常数减小。因此，溅射功率增大，CoCrFeNi 薄膜晶格常数变化并不明显。

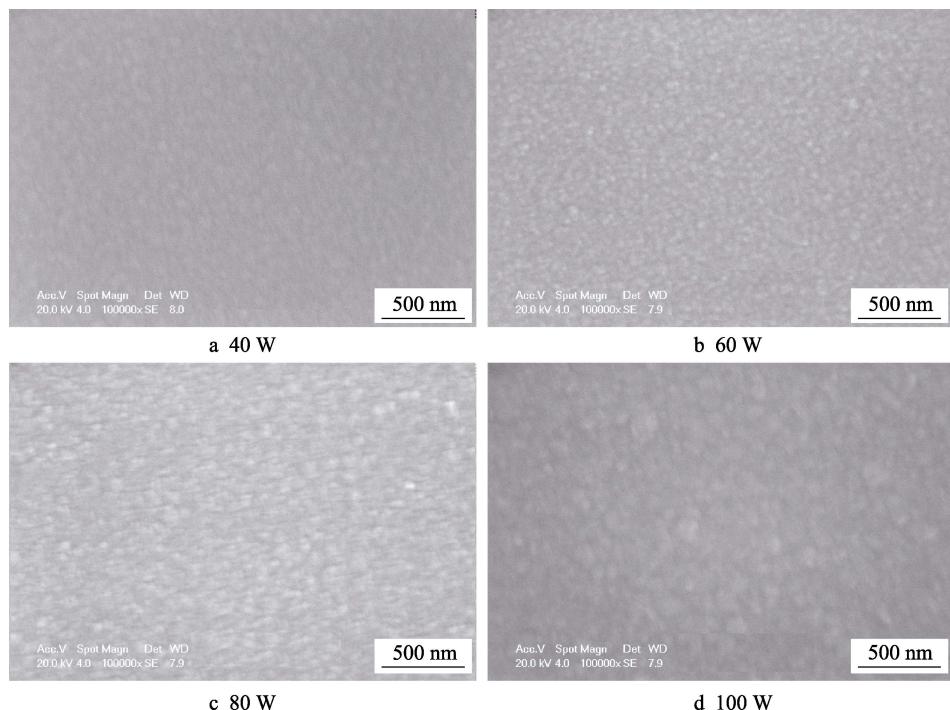


图 6 CoCrFeNi 薄膜表面形貌 SEM 照片
Fig.6 SEM photographs of surface morphology of CoCrFeNi films

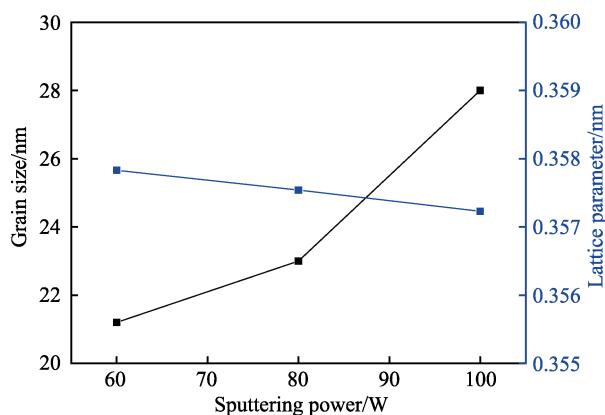


图 7 CoCrFeNi 薄膜晶粒尺寸和晶格常数

Fig.7 Grain size and lattice parameter of CoCrFeNi films

2.3 溅射功率对 CoCrFeNi 薄膜硬度和电阻率的影响

图 8 为不同溅射功率下制备的 CoCrFeNi 薄膜的硬度。由图可见，CoCrFeNi 薄膜硬度为 777.8~940.5 HV，远高于 CoCrFeNi 合金硬度 (4.6 GPa^[17])。这是因为，相对于 CoCrFeNi 高熵合金块材，磁控溅射 CoCrFeNi 薄膜在制备过程中的冷却速度很快，薄膜硬化不仅与高熵合金本身的固溶强化以及点阵畸变有关，还与薄膜组织结构(如纳米晶、晶体缺陷等)、残余应力等有关。其次，随着溅射功率的增大，CoCrFeNi 薄膜硬度降低，这主要与溅射功率升高带来的晶粒粗化有关，且薄膜的取向生长、组织致密程度及残余应力等多种因素也会对薄膜硬度产生影响。

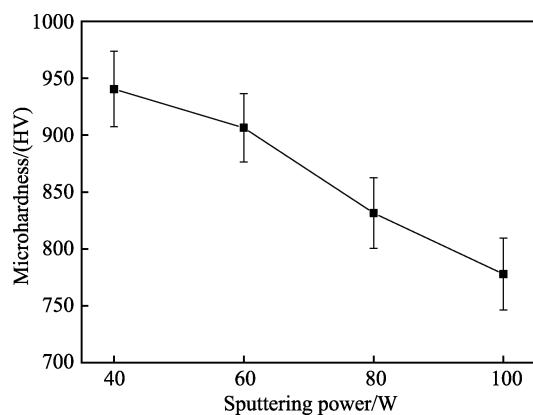


图 8 CoCrFeNi 薄膜的硬度

Fig.8 Hardness of CoCrFeNi films

图 9 为不同溅射功率下制备的 CoCrFeNi 薄膜的电阻率和电阻率-硬度乘积。由图可见，当溅射功率为 40 W 时，薄膜电阻率和电阻率-硬度乘积最大，分别为 $336.5 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 和 $3164.9 \mu\Omega\cdot\text{cm}\cdot\text{GPa}$ ，即此时薄膜同时具有最大电阻率和最大电阻率-硬度乘积，且这一性能数值远高于一些材料，如 TiFeCoNiCu₃ 高熵合金氧化物的电阻率约为 $100 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ ^[18]，纳米孪晶 330 不锈钢薄膜的电阻率-硬度乘积约为 $804 \mu\Omega\cdot\text{cm}\cdot\text{GPa}$ ^[19]。这主要与此时 CoCrFeNi 薄膜接近非晶的结构有关。随着溅射功率增大至 60 W，薄膜电阻率和电阻率-硬度乘积快速减小至 $156.8 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 和 $1421.3 \mu\Omega\cdot\text{cm}\cdot\text{GPa}$ 。这主要是因为薄膜结晶性增强，呈晶态结构^[20]，且此时膜厚增加(见图 5)，传导电子受到薄膜的散射作用明显，也会导致薄膜电阻率减小。另外，相对粗大

的柱状生长(见图5b)意味着薄膜致密程度有所降低,材料中的缺陷会变多,也会使传导电子的散射增强,从而导致电阻率的降低。继续增大溅射功率至100 W,薄膜电阻率和电阻率-硬度乘积缓慢降低至 $109.5 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 和 $851.7 \mu\Omega\cdot\text{cm}\cdot\text{GPa}$ 。这一方面是因为薄膜膜厚增加,且柱状生长愈加粗大所致;另一方面也与薄膜晶粒尺寸增大密切相关。薄膜晶粒尺寸增大,导致薄膜晶界减少,必然使晶粒间的散射减弱,就会有更多的自由电子运动,使得薄膜电阻率降低减小。

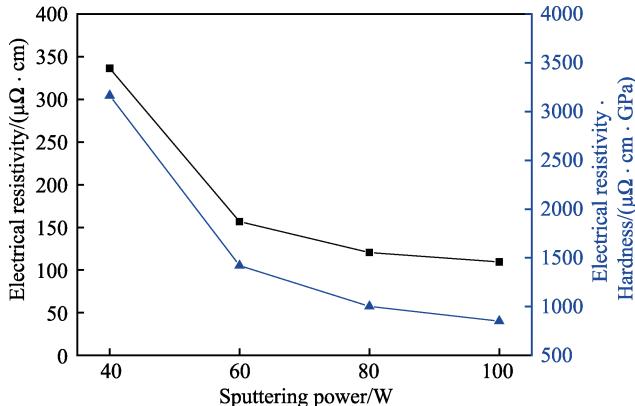


图9 CoCrFeNi 薄膜的电阻率及电阻率-硬度乘积
Fig.9 Electrical resistivity and electrical resistivity-hardness product of CoCrFeNi films

3 结论

1) 利用磁控溅射方法成功制备了CoCrFeNi高熵合金薄膜,其与基底结合良好。在合适的工艺条件下,薄膜可以同时具有高硬度和高电阻率特性。

2) 随着溅射功率的增大,CoCrFeNi薄膜中Cr和Fe的含量升高,Co和Ni的含量降低,薄膜结晶性改善,形成FCC相结构,(111)择优生长愈加明显。

3) 在不同溅射功率下,CoCrFeNi薄膜均呈柱状生长方式,且随着溅射功率的增大,薄膜厚度增大,柱状生长愈加明显,薄膜表面晶粒尺寸增大,晶格常数变化不明显。

4) 随着溅射功率的增大,CoCrFeNi薄膜硬度和电阻率降低。当溅射功率为40 W时,CoCrFeNi薄膜硬度和电阻率最大,其值分别为940.5HV和 $336.5 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。

参考文献:

- [1] 胡东平,王小龙,唐俐.本底真空对磁控溅射镍铬合金薄膜电阻的影响[J].表面技术,2016,45(7):143-149.
HU Dong-ping, WANG Xiao-long, TANG Li. Influence of base pressure on electrical resistance of NiCr films deposited by magnetron sputtering[J]. Surface technology, 2016, 45(7): 143-149.
- [2] 张铎.高稳定性Ni-Cr薄膜电阻的研究[D].成都:电子科技大学,2010.
ZHANG Duo. Study on high stability resistance of Ni-Cr thin films[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2010.
- [3] 姚瑞楠.高精度高稳定铬硅薄膜电阻制备技术研究[D].重庆:重庆邮电大学,2010.
YAO Rui-nan. The fabrication study of high precision and high stability of CrSi thin film resistor[D]. Chongqing: Chongqing University of Posts and Telecommunications, 2010.
- [4] 王虎,王智慧,李红波,等.等离子原位合成VC增强CoCrCuFeNiMn高熵合金基熔覆层微观组织研究[J].表面技术,2018,47(8):271-275.
WANG Hu, WANG Zhi-hui, LI Hong-bo, et al. Microstructure characterization of in-situ synthesized VC reinforced CoCrCuFeNiMn high-entropy alloy-based coatings by plasma cladding[J]. Surface technology, 2018, 47(8): 271-275.
- [5] 吕昭平,雷智峰,黄海龙,等.高熵合金的变形行为及强韧化[J].金属学报,2018,54(11):1553-1566.
LV Zhao-ping, LEI Zhi-feng, HUANG Hai-long, et al. Deformation behavior and toughening of high-entropy alloys[J]. Acta metallurgica sinica, 2018, 54(11): 1553-1566.
- [6] GLUDOVATZ B, HOHEN W A, CATOOR D, et al. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications[J]. Science, 2014, 345(6201): 1153-1158.
- [7] CANTOR B, CHANG I, KNIGHT P, et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys[J]. Materials science and engineering A, 2004, 375-377: 213-218.
- [8] YEH J W, CHEN S K, LIN S J, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiprincipal elements—novel alloy design concepts and outcomes[J]. Advanced engineering materials, 2004, 6(5): 299-303.
- [9] YEH J W, CHEN S K, GAN J Y, et al. Formation of simple crystal structures in Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V alloys with multiprincipal metallic elements[J]. Metallurgical & materials transactions A, 2004, 35: 2533-2536.
- [10] 彭佳,颜子博.多主元高熵合金涂层的研究进展[J].表面技术,2013,42(6):73-77.
PENG Jia, YAN Zi-bo. Research progress of high entropy alloy coatings[J]. Surface technology, 2013, 42(6): 73-77.
- [11] ZHAO S F, WANG P F, CHENG X, et al. Anomalous low-temperature transport property of oxygen containing high-entropy Ti-Zr-Hf-Cu-Ni metallic glass thin films [J]. Science china materials, 2019, 62(6): 907-912.
- [12] 杨克蒋,张国庆,汪亮兵,等.衬底温度对FeCrCoNiMn高熵合金氮化物薄膜组织结构和电性能的影响[J].金属功能材料,2018,25(2):36-42.
YANG Ke-jiang, ZHANG Guo-qing, WANG Liang-bing, et al. The influence of substrate temperature on the structure and electrical properties of FeCrCoNiMn high entropy alloy nitride films[J]. Metallic functional materials, 2018, 25(2): 36-42.

(下转第171页)

- sity, 2002.
- [19] WANG X F, ZHANG Y, QIAO Y, et al. Novel microstructure and properties of multicomponent CoCrCuFeNiTi_x alloys [J]. *Intermetallics*, 2007, 15: 357-362.
- [20] YEH J W, CHEN S K, LIN S J, et al. Nanostructured High-entropy alloy with multiple principal element novel design concepts and outcomes[J]. *Advanced engineering materials*, 2004, 5: 299-303.
- [21] TSAI M H, YEH J W, GAN J Y. Diffusion barrier properties of AlMoNbSiTaTiVZr high-entropy alloy layer between copper and silicon[J]. *Thin solid films*, 2008, 516: 5527.
- [22] YANG Shou-yi, LI Chen-En, CHIANG Sheng-cheng, et al. 4-nm thick multilayer structure of multi-component (AlCrRuTaTiZr)N_x as robust diffusion barrier for Cu interconnects[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2012, 515: 4-7.
- [23] CHENG K H, WENG C H, LAI C H, et al. Study on adhesion and wear resistance of multi-element (AlCrTaTiZr)N coatings[J]. *Thin solid films*, 2009, 517(17): 4989- 4993.
- [24] LIN Miao I, TSAI Ming-hung, SHEN Wan-jui, et al. Evolution of structure and properties of multi-component (AlCr-TaTiZr)O_x films[J]. *Thin solid films*, 2010, 2732: 2737.
- [25] LAI C H, LIN S J, YEH J W, et al. Preparation and characterization of AlCrTaTiZr multi-element nitride coatings[J]. *Surface & coatings technology*, 2006, 201(6): 3275-3280.
- [26] 贾振宇, 朱嘉琦, 曹世成. 反应磁控溅射制备氮化钽扩散阻挡层的研究[J]. 真空科学与技术学报, 2012, 32(8): 96-102.
JIA Zhen-yu, ZHU Jia-qi, CAO Shi-cheng. TaN diffusion barrier layers deposited by reactive magnetron sputtering[J]. *Chinese journal of vacuum science and technology*, 2012, 32(8): 96-102.
- [27] 李幼真, 周继承, 陈海波, 等. 不同氮流量比制备纳米 ta-N 薄膜及其性能[J]. 功能材料与器件学报, 2008, 14(4): 769-774.
LI You-zhen, ZHOU Ji-cheng, CHEN Hai-bo, et al. Properties of Ta-N thin-films fabricated with different N₂ flow ratio[J]. *Journal of functional materials and devices*, 2008, 14(4): 769-774.
- [28] FU T, SHEN Y G, ZHOU Z F, et al. Surface morphology of sputter deposited W-Si-N composite coatings characterized by atomic force microscopy[J]. *Materials science & engineering B*, 2005, 123(2): 158-162.
- [29] 刘正. 集成电路铜互连中钽硅氮扩散阻挡层的制备及其阻挡特性研究[D]. 长沙: 中南大学, 2008.
LIU Zheng. Preparation and barrier properties of Ta-Si-N diffusion barrier in integrated circuit copper interconnect[D]. Changsha: Central South University, 2008.
- [30] 宋忠孝, 徐可为, 陈华. 退火气氛与扩散阻挡层对 Cu 薄膜表面完整性的影响[J]. 真空科学与技术学报, 2003, 23(3): 165-168.
SONG Zhong-xiao, XU Ke-wei, CHEN Hua. Influence of annealing environment and diffusion barrier on surface topography of copper films[J]. *Chinese journal of vacuum science and technology*, 2003, 23(3): 165-168.
- [31] LIANG Shih-chang, TSAI Du-cheng, CHANG Zue-chin, et al. Thermally stable TiVCrZrHf nitride films as diffusion barriers in copper metallization[J]. *Electrochemical and solid-state letters*, 2012, 15(1): 5-8.

(上接第 162 页)

- [13] LI P P, WANG A D, LIU C. Composition dependence of structure, physical and mechanical properties of FeCoNi-(MnAl)_x high entropy alloys[J]. *Intermetallics*, 2017, 87: 21-26.
- [14] 石彦彦. 磁控溅射 FeCrCoNiMn 高熵合金薄膜及其耐腐蚀性能研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2016.
SHI Yan-yan. The deposition and the corrosion performance of FeCrCoNiMn high entropy alloy thin films[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2016.
- [15] 王振廷, 孙俭峰, 王永东. 材料表面工程技术[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2011.
WANG Zhen-ting, SUN Jian-feng, WANG Yong-dong. Material surface engineering [M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2011.
- [16] JANSSEN G, KAMMINGA J D. Stress in hard metal films[J]. *Applied physics letters*, 2004, 85: 3086-3088.
- [17] HUO W Y, FANG F, ZHOU H, et al. Remarkable strength of CoCrFeNi high-entropy alloy wires at cryogenic and elevated temperatures[J]. *Scripta materialia*, 2017, 141: 125-128.
- [18] TSAUC H, YANGY C, LEEC C, et al. The low electrical resistivity of the high-entropy alloy oxide thin films[J]. *Procedia engineering*, 2012, 36: 246-252.
- [19] ZHANG X, MISRA A, WANG H, et al. Effects of deposition parameters on residual stresses, hardness and electrical resistivity of nanoscale twinned 330 stainless steel thin films[J]. *Journal of applied physics*, 2005, 97: 094302.
- [20] 任明放, 冯湘, 王华, 等. 掺杂及溅射功率对 ZnO: Al 薄膜结构与电性能的影响[J]. 兵器材料科学与工程, 2010, 33(2): 19-22.
REN Ming-fang, FENG Xiang, WANG Hua, et al. Influence of doping content and sputtering power on the structure and resistivity of ZnO: Al thin films[J]. *Ordnance material science and engineering*, 2010, 33(2): 19-22.