

氮空位调控晶格畸变度强化(NbMoTaW) N_x 薄膜的力学性质和耐磨损性

张睿, 张侃, 袁梦雅, 谷鑫磊, 郑伟涛

(吉林大学 材料科学与工程学院, 超硬材料国家重点实验室, 长春 130012)

摘要: 高熵过渡金属氮化物(HENs)具有热稳定性, 抗腐蚀、抗氧化性以及优异的力学性质, 可用作结构部件及运动部件的表面防护薄膜。然而, 受 HENs 组元多样性的影响, 宽泛可调的金属组分与 HENs 力学性质之间的映射关系相当复杂。本工作以(NbMoTaW) N_x 薄膜为研究对象, 基于磁控溅射方法调节薄膜生长过程中氮气流量, 制备了不同氮含量的(NbMoTaW) N_x ($x = 0, 0.59, 0.80, 0.95$)薄膜, 研究了(NbMoTaW) N_x 薄膜的成分、结构、形貌与性能, 并对薄膜力学性质的主要影响机制进行了系统探究。结果表明, 通过调节氮空位, 实现了对氮原子及金属原子亚晶格畸变度的协同调控, 得益于氮原子和金属原子亚晶格的高畸变度, (NbMoTaW) $N_{0.80}$ 样品具有最高的硬度与最好的耐磨损性能。排除电子结构、残余应力、晶粒尺寸等力学性质影响因素后, 进一步确认了 HENs 薄膜晶格畸变度与力学性质之间的直接关系。本研究寻找到一条简洁的晶格畸变度调控策略, 为调节、优化氮化物薄膜性能, 进而更好地解决复杂服役环境下防护薄膜的机械损伤问题提供了新的思路。

关键词: 晶格畸变度; 氮空位; 力学性质; 高熵过渡金属氮化物; 耐磨损性

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)06-0715-11

Nitrogen Vacancy Regulated Lattice Distortion on Improvement of (NbMoTaW) N_x Thin Films: Mechanical Properties and Wear Resistance

ZHANG Rui, ZHANG Kan, YUAN Mengya, GU Xinlei, ZHENG Weitao

(State Key Laboratory of Superhard Materials, College of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract: High-entropy transition metal nitrides (HENs) are renowned for their thermal stability, corrosion and oxidation resistance, and exceptional mechanical properties, endowing them suitable for use as surface protection films for structural and moving components. However, mapping relationship between broadly adjustable metal components and mechanical properties of HENs is quite complex due to their diversity of HENs components. Taking (NbMoTaW) N_x thin film as the research object, this study prepared (NbMoTaW) N_x ($x = 0, 0.59, 0.80, 0.95$) thin films with different nitrogen contents by regulating nitrogen flow velocity during the film growth process based on the magnetron sputtering technique. Following analysis of (NbMoTaW) N_x thin films' composition, structure,

收稿日期: 2023-12-07; 收到修改稿日期: 2024-02-26; 网络出版日期: 2024-03-05

基金项目: 国家自然科学基金(52322206, 51972139); 国家重点研发计划(2023YFF0716800); 吉林省自然科学基金(20210101062JC)

National Natural Science Foundation of China (52322206, 51972139); National Key R&D Program of China (2023YFF0716800); Science and Technology Development Program of Jilin Province (20210101062JC)

作者简介: 张睿(2001-), 女, 博士研究生. E-mail: zhangr22@mails.jlu.edu.cn

ZHANG Rui (2001-), female, PhD candidate. E-mail: zhangr22@mails.jlu.edu.cn

通信作者: 张侃, 教授. E-mail: kanzhang@jlu.edu.cn

ZHANG Kan, professor. E-mail: kanzhang@jlu.edu.cn

morphology, and performance, the primary influence mechanism that govern their mechanical properties were explored. The findings revealed that by manipulating nitrogen vacancy, coordinated regulation over the lattice distortions of the nitrogen and metal sublattices was achieved. Due to high degree of the nitrogen and metal sublattice distortions, the $(\text{NbMoTaW})\text{N}_{0.80}$ sample demonstrated the highest hardness and best wear resistance performance. After excluding factors such as electronic structure, residual stress, and grain size that affect mechanical properties, a direct relationship between lattice distortions and mechanical properties of HENs films was confirmed. In summary, this research has unearthed a straightforward strategy for controlling the lattice distortions, offering a novel approach to adjust and optimize the performance of nitride films, and ultimately providing a more effective solution to address the mechanical damage issues that arise in the context of complex service environments.

Key words: lattice distortion; nitrogen vacancy; mechanical property; high-entropy transition metal nitride; wear resistance

过渡金属氮化物(TMNs)具有高熔点、高热稳定性、强化学惰性和高硬度等特性^[1-3], 可作为防护薄膜用于高端装备结构部件及运动部件的表面防护。但是随着现代工业的飞速发展, 机械设备集成度日益提高, 相关部件的服役条件愈发苛刻。因此, 亟待进一步优化 TMNs 防护薄膜的力学性质及耐磨损性能, 从而提升其服役耐久性和可靠性。近年来“高熵陶瓷”引起了人们的广泛研究兴趣, 其设计灵感来源于高熵合金^[4-8]。通常情况下, 人们将含有 5 种及 5 种以上金属元素, 且每种金属元素的原子分数在 5%~35%之间的合金定义为高熵合金。与高熵合金类似, 高熵陶瓷一般指由 4 种或 4 种以上金属元素和一种非金属元素组成的具有简单晶体结构(如体心立方 BCC、面心立方 FCC 和密排六方 HCP)的陶瓷材料^[8-10]。高熵材料体系具有多组元和高化学混乱程度, 导致其热力学上的吉布斯自由能较低, 因此该材料体系的相稳定性和组织稳定性高^[11-13]。同时, 相对于传统二元或三元材料, 高熵材料表现出更好的热稳定性、抗腐蚀和抗氧化性能^[14-16]。

基于此, 人们对高熵过渡金属氮化物(HENs)进行了大量研究^[17-24]。尽管 HENs 已被证明具有出色的综合性能, 但受组元多样性的影响, 宽泛可调的金属组分与 HENs 力学性质之间的映射关系相当复杂。因此, 如何简单有效地调控 HENs 的力学性质并进一步优化耐磨损性能是一个亟待探索的问题。有观点认为薄膜力学性质受价电子浓度(VEC)^[25-26]、相对电负性(REN)^[26-27]、内壳层电子数(CEC)^[28]、电子结构^[29-30]、晶体取向^[31]、残余应力^[32]、晶粒尺寸^[33-34]等因素调控。而晶格畸变度被视为高熵材料体系力学性质的重要影响因素^[16,35-38], 调整金属元素组分进而调节高熵材料力学性质的本质同样在于调控晶

格畸变度。值得注意的是, HENs 具有极大的阴离子调控范围, 可以实现氮含量从零到近化学计量比的广泛变化^[39], 这为调节 HENs 的力学性质提供了一个更加简洁的思路, 即从阴离子角度调控 HENs 的晶格畸变度。

基于上述考虑, 本工作计划以 $(\text{NbMoTaW})\text{N}_x$ 薄膜为研究对象, 基于磁控溅射方法调节薄膜生长过程中氮气流量, 进而制备不同氮含量的 $(\text{NbMoTaW})\text{N}_x$ 薄膜。并通过实验与第一性原理计算结合的方法, 系统研究 $(\text{NbMoTaW})\text{N}_x$ 薄膜在不同氮空位含量下的结构, 以及晶格畸变度与力学性质和耐磨损性能的关系。本工作旨在通过调节氮空位对 HENs 晶格畸变度进行调控, 进而优化 HENs 的力学性质与耐磨损性能, 为设计适用于传动部件表面防护薄膜的结构提供思路。

1 实验与计算方法

1.1 实验方法

采用磁控溅射技术, 在氮气和氩气的混合气氛中使用等原子比 NbMoTaW 靶材(纯度 99.999%)沉积 $(\text{NbMoTaW})\text{N}_x$ 薄膜。在准备工作阶段, 将单面抛光的单晶 Si(100)衬底先后放入丙酮、酒精和去离子水中各超声清洗 15 min 以保证衬底表面洁净, 用氮气吹干后将其安装在衬底托盘上, 随后利用进样杆将托盘安置在镀膜室的衬底支架上。靶基距设置为 6.5 cm。通过分子泵将镀膜室抽真空至 10^{-4} Pa, 引入氩气和氮气的混合气体, 氩气流速设置为 80 sccm, 氮气流速分别设置为 0、6、8 和 56 sccm, 通过闸板阀使工作气压保持在 0.8 Pa。正式镀膜前, 为消除靶材表面的氧化层或污染物, 先用衬底挡板遮住衬底

托盘,然后对靶材进行10 min的预溅射。沉积薄膜时,先移除衬底挡板,然后将NbMoTaW靶材连接直流电源,设置靶功率为65 W,衬底转速为10 r/min,衬底偏压为-120 V,衬底温度为室温(RT, 25 °C),通过调节沉积时间将薄膜厚度平均值控制在~730 nm。

1.2 样品表征与性能测试

采用能谱仪(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)分析薄膜的化学组分和元素分布,采用X射线衍射仪(X-ray Diffraction, XRD; Bruker D8-tools X-ray)、高分辨透射电子显微镜(High-resolution Transmission Electron Microscope, HRTEM; JEOL 2100F)和选区电子衍射(Selected Area Electron Diffraction, SAED)表征薄膜晶体结构,采用扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM; JEOL JSM-6700F)表征薄膜的表面形貌。采用纳米压痕测试仪(Agilent Nano Indenter G200)和连续刚度法测试薄膜的硬度(H)和弹性模量(E),在测试过程中,三棱锥型 Berkovich 压头的最大压入深度设置为400 nm,所有薄膜均在表面选择9个不同位置进行测试。为尽量减少衬底效应和表面效应的影响, H 和 E 在硬度-位移曲线的平台区取值^[40]。使用球盘式摩擦磨损仪(CSM Instrument)在大气环境中进行摩擦试验,设置载荷为1 N,转速为3 cm/s,磨痕半径为2 mm,使用直径6 mm的 Al_2O_3 磨球,摩擦圈数设置为10000圈。用表面轮廓仪(Veeco Dektak 150)测定所有薄膜的表面曲率半径,通过Stoney公式计算薄膜的残余应力。

1.3 计算细节

采用VASP (Vienna *Ab initio* Simulation Package)软件包进行第一性原理的理论计算^[41-42],使用投影缀加波(PAW)方法^[43]和Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)广义梯度近似^[43-44]处理交换关联能。采用特殊准随机结构(SQS)^[45]方法构建等金属原子比的 $2 \times 2 \times 2$ 超胞,同时删减氮原子以贴合(NbMoTaW) N_x ($x = 0, 0.59, 0.80, 0.95$)的化学计量比,因此理论计算所使用的结构分别为(NbMoTaW) N_x ($x = 0, 0.59, 0.81$ (实验值 0.80), 1.00 (实验值 0.95))。利用共轭梯度优化方法对原子位置和结构参数进行弛豫,使结构的总能量收敛到 10^{-6} eV/atom,每个原子上的残余力小于0.01 eV/Å。结构优化以及态密度(DOS)计算的平面波截断能均设置为600 eV,分别采取 $6 \times 6 \times 6$ 和 $10 \times 10 \times 10$ 的Monkhorst-Pack (MP) K点网格^[46-47],并从优化后的结构中提取原子间距离,计算晶格畸变度。

2 结果分析

2.1 形貌分析

首先使用SEM观测四种薄膜的表面形貌,并给出了薄膜表面的EDS元素分布。如图1(a~d)所示,NbMoTaW薄膜表面具有一定角度的脊状形貌,符合合金薄膜的典型形貌^[48-49];三种(NbMoTaW) N_x ($x = 0.59, 0.80, 0.95$)薄膜表面均呈圆顶状形貌,符合TMNs的表面特征^[50-51]。EDS图谱显示所有薄膜元素分布均匀,无明显富集现象。同时,EDS结果表明,当氮气流速从0逐渐增大到6、8和56 sccm时,(NbMoTaW) N_x 薄膜对应的 x (阴离子与阳离子的含量比)分别为0、0.59、0.80和0.95,可见,随着氮气流速增大,HENs薄膜中氮空位逐渐减少,最终获得了近化学计量比的(NbMoTaW) $N_{0.95}$ 薄膜。理论上FCC-TMNs的氮原子应填满八面体位置,从而使金属原子与氮原子的化学计量比达1:1,但实际上八面体位点很难被完全填满。这一方面是因为随着金属元素族数增加,IVB-VIB族TMNs中更多的电子进入非成键和反成键态,使结构稳定性降低,而氮空位的引入可以有效保持结构稳定^[52-55];另一方面是由于在薄膜生长过程中,作为轻元素的氮原子存在反溅射现象^[56],所以实验中通常获得的是亚化学计量比的TMNs。

2.2 结构变化趋势分析

使用XRD表征了(NbMoTaW) N_x 薄膜的晶体结构。如图2(a)所示, $x=0$ 的样品在 $2\theta=39.9^\circ$ 处有一个衍射峰,对应于BCC结构的(110)晶面^[48,57]。当 $x=0.59$ 时,薄膜结构发生显著变化,在 $2\theta=36.8^\circ$ 和 42.6° 处出现两个衍射峰,分别对应于FCC结构的(111)和(200)晶面^[58-59],且(111)衍射峰的强度是(200)衍射峰的4.8倍,说明(NbMoTaW) $N_{0.59}$ 薄膜呈现(111)择优取向。当 x 进一步增大到0.80和0.95时,(111)和(200)衍射峰连续左移。如图2(a)所示,(NbMoTaW) $N_{0.95}$ 薄膜的衍射峰峰宽相对于其他样品明显增大,说明薄膜晶粒细化。基于XRD谱图计算得到四种薄膜的晶粒尺寸,如图2(b)所示,当 $x=0, 0.59, 0.80, 0.95$ 时,薄膜晶粒尺寸分别为21.2, 17.9, 23.3和8.6 nm,(NbMoTaW) $N_{0.80}$ 薄膜的结晶性比(NbMoTaW) $N_{0.95}$ 更好,这可能是由于缺氮条件提高了阳离子的迁移率^[60]。相对于传统氮化物^[61-63],高熵效应使得薄膜在含有大量氮空位时能够保持FCC晶型而不发生相转变^[32,50],这为调节氮含量提供了较大空间。根据XRD谱图和密度泛函理论(DFT)分别计算了四种薄膜的实验和理论晶格常数,结果表明薄膜的实验和理论晶格常数均随氮含量增大

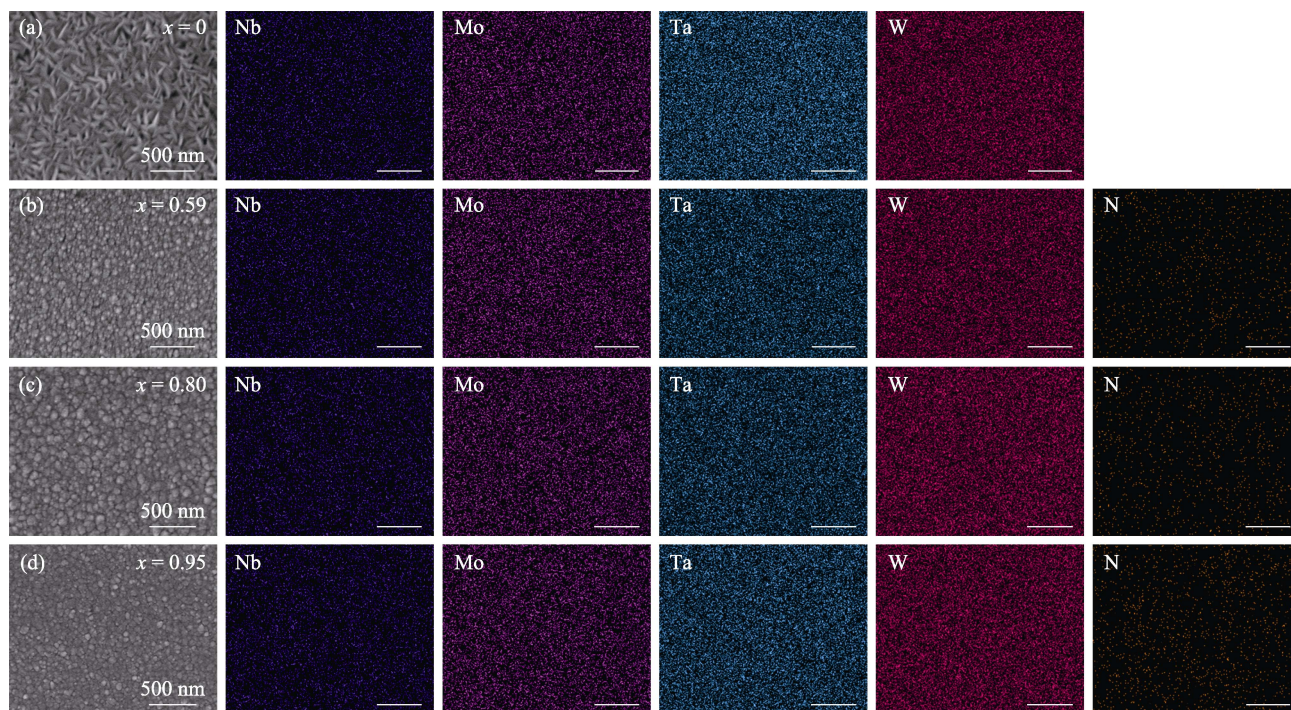


图 1 (a) NbMoTaW, (b) (NbMoTaW) $N_{0.59}$, (c) (NbMoTaW) $N_{0.80}$ 和 (d) (NbMoTaW) $N_{0.95}$ 薄膜表面的 SEM 照片及相应的 EDS 元素分布

Fig. 1 SEM images and corresponding EDS mappings of the surfaces for (a) NbMoTaW, (b) (NbMoTaW) $N_{0.59}$, (c) (NbMoTaW) $N_{0.80}$, and (d) (NbMoTaW) $N_{0.95}$ thin films

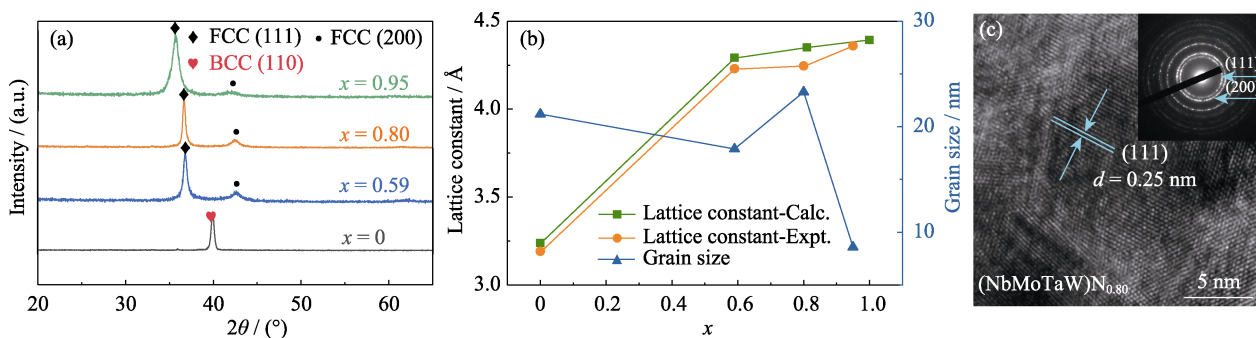


图 2 结构变化趋势分析

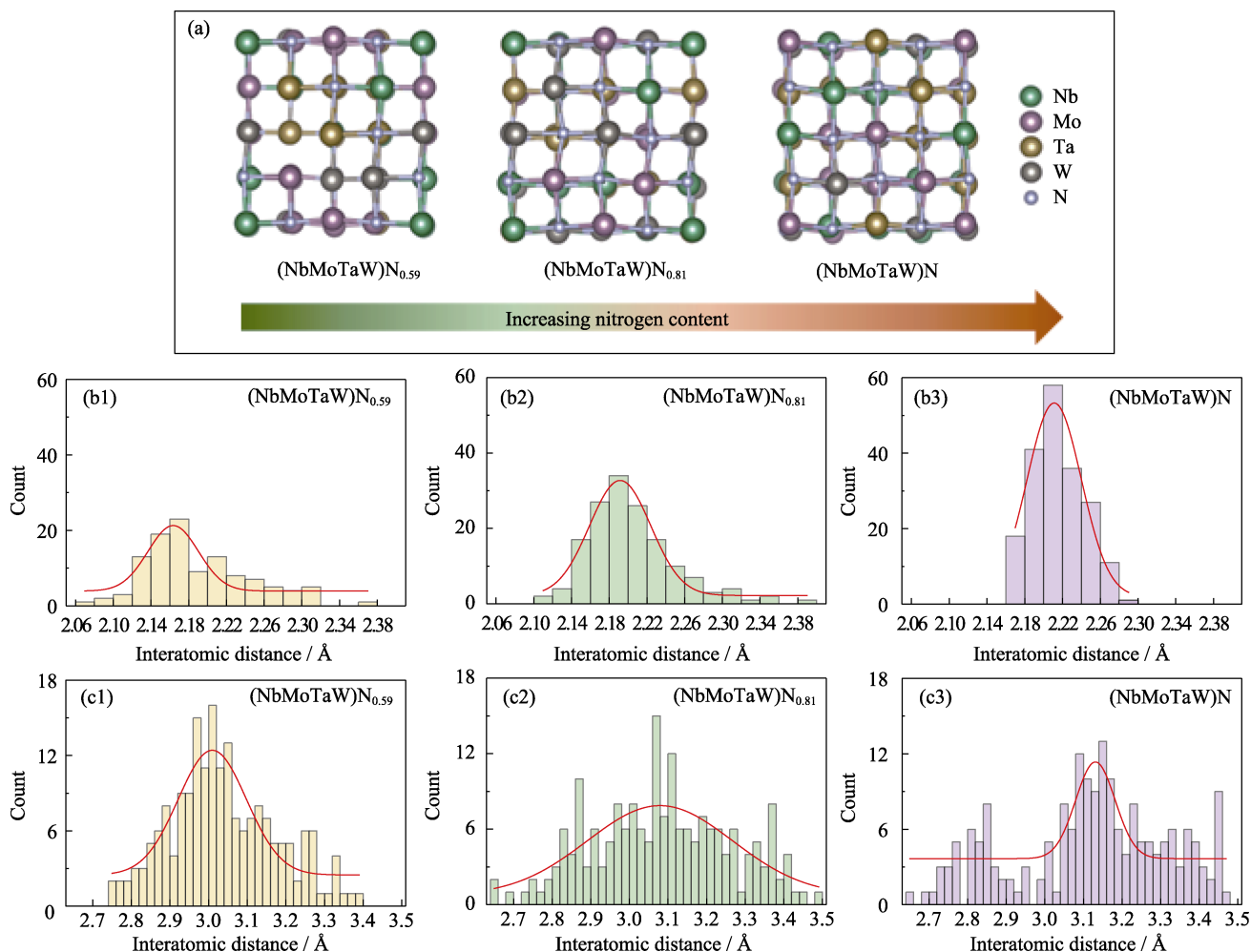
Fig. 2 Analysis of the structural change trends

(a) XRD patterns of (NbMoTaW) N_x thin films on Si(100) substrate; (b) Lattice constants of (NbMoTaW) N_x thin films obtained from XRD patterns and DFT calculations, and grain sizes of (NbMoTaW) N_x thin films calculated from XRD patterns; (c) HRTEM image and SAED pattern of (NbMoTaW) $N_{0.80}$ sample

而增大,这与图 2(a)中衍射峰随氮含量增加而持续左移的现象相对应。为进一步确认 HENs 薄膜的晶体结构,选取结晶性最好的(NbMoTaW) $N_{0.80}$ 薄膜进行透射电镜分析,获得了(NbMoTaW) $N_{0.80}$ 薄膜的 HRTEM 照片,如图 2(c)所示,(NbMoTaW) $N_{0.80}$ 薄膜具有大面积结晶区域,晶面间距为 0.25 nm,与从 XRD 谱图中 FCC 结构的(111)晶面相吻合。此外,图 2(c)的插图显示了 FCC 结构的(111)和(200)晶面衍射环,进一步佐证了 XRD 测试的结果。

为进一步分析氮空位含量变化对(NbMoTaW) N_x 晶格结构的影响,计算了本工作制备的三种 HENs

的晶格畸变度。图 3(a)为(NbMoTaW) N_x ($x = 0.59, 0.81, 1.00$)经优化后的晶体结构示意图。提取优化后的(NbMoTaW) N_x ($x = 0.59, 0.81, 1.00$)超胞中金属-氮(Me-N)的第一近邻(1NN)原子距离,并对其分布情况进行高斯拟合,通过拟合结果的峰宽分析了氮原子亚晶格畸变度(如图 3(b1~b3)所示)。与此同时,还采用相同方式拟合了金属-金属(Me-Me)的 1NN 原子距离分布情况(如图 3(c1~c3)所示),以分析金属原子亚晶格畸变度。可以看出,相较于不含氮空位的(NbMoTaW)N 和氮空位最多的(NbMoTaW) $N_{0.59}$,含有适量氮空位的(NbMoTaW) $N_{0.81}$ 的 Me-N、

图3 (NbMoTaW) N_x ($x = 0.59, 0.81, 1.00$)的键长分布Fig. 3 Bond-length distributions of (NbMoTaW) N_x ($x = 0.59, 0.81, 1.00$)

(a) Schematic representation of the crystal structure after structural optimization; (b1-b3) 1NN atomic distance distribution of Me-N in the supercell and Gaussian fitting curves; (c1-c3) 1NN atomic distance distribution of Me-Me in the supercell and Gaussian fitting curves

Me-Me 的 1NN 原子距离均表现出最离散分布趋势,说明无论是氮原子亚晶格还是金属原子亚晶格, (NbMoTaW) $N_{0.81}$ 都具有最大的晶格畸变度。

为进一步分析 HENs 样品的晶格畸变程度,选取三种晶体的(001)晶面计算其电荷密度分布情况(图 4),并用黑色框线标注原子晶格(虚线代表格点为空位),以显示出三种化合物不同的晶格畸变程度。随着氮空位含量增大,原子晶格的畸变程度先增大后减小,进一步佐证了(NbMoTaW) $N_{0.81}$ 具有最大的晶格畸变度。

随后基于两种方法对(NbMoTaW) N_x ($x = 0.59, 0.81, 1.00$)的氮原子及金属原子亚晶格畸变度进行定量描述。如图 5(a)所示,方法一采用 Me-N、Me-Me 的 1NN 原子距离的高斯分布拟合峰宽来定量评估氮原子亚晶格畸变度(蓝色点)和金属原子亚晶格畸变度(橙色点)。由于 Me-N 为高熵氮化物的主要承载键,而 N-N 键对化合物力学性能的影响较

小,因而在评估氮原子亚晶格畸变度时,主要考虑 Me-N 的键长分布随氮原子亚晶格变化的情况。从图中可以看出,对于两种亚晶格,含有适量氮空位的(NbMoTaW) $N_{0.81}$ 明显具有更高的晶格畸变度,在氮原子亚晶格、金属原子亚晶格中分别达到 0.065 ± 0.004 和 0.377 ± 0.128 。另外两个样品的晶格畸

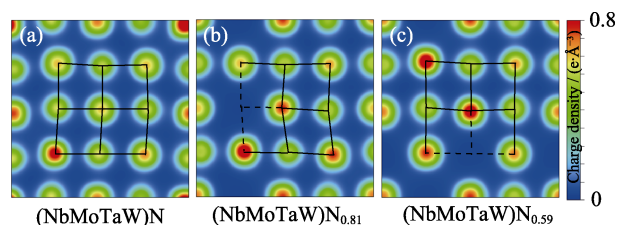


图4 $x =$ (a) 1.00, (b) 0.81, (c) 0.59 时, (NbMoTaW) N_x 化合物(001)晶面的电荷密度分布示意图

Fig. 4 Schematic diagram of charge density on the (001) plane of (NbMoTaW) N_x compounds when $x =$ (a) 1.00, (b) 0.81, (c) 0.59. Black lines indicating atomic lattice, while dashed lines indicating empty lattice points

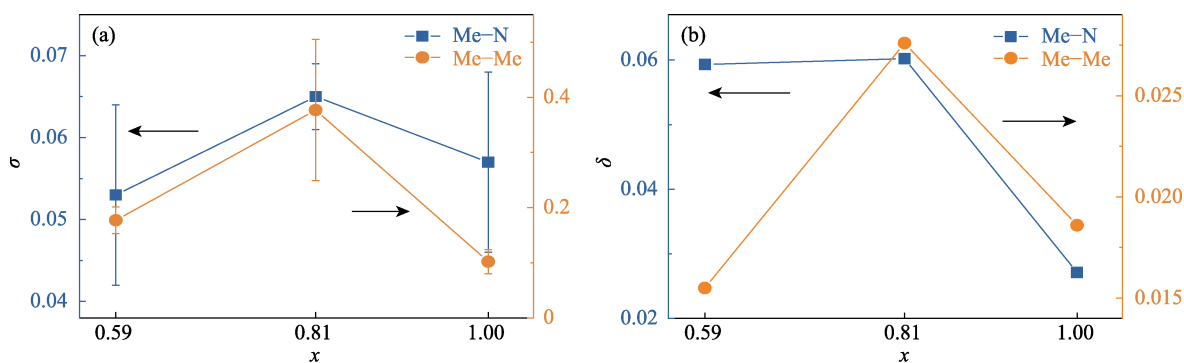


图 5 基于两种方法评估(NbMoTaW) N_x ($x = 0.59, 0.81, 1.00$)中氮原子亚晶格和金属原子亚晶格畸变随氮含量 x 的变化趋势

Fig. 5 Trends in lattice distortions of nitrogen and metal sublattices in (NbMoTaW) N_x ($x = 0.59, 0.81, 1.00$) as function of nitrogen content x evaluated by two methods

(a) Method one: lattice distortions σ obtained from the peak width of Gaussian fitting results as described in Fig. 3; (b) Method two: lattice distortions δ calculated using equations

变度基本一致, (NbMoTaW) $N_{0.59}$ 在氮原子亚晶格、金属原子亚晶格中的晶格畸变度分别为 0.053 ± 0.011 和 0.177 ± 0.024 , 略低于(NbMoTaW)N 的氮原子亚晶格畸变度 0.057 ± 0.011 , 略高于(NbMoTaW)N 的金属原子亚晶格畸变度 0.102 ± 0.022 。

此外, 基于方法二验证了晶格畸变度分析结果的准确性。方法二首先全面统计(NbMoTaW) N_x ($x = 0.59, 0.81, 1.00$)超胞中各个原子间的距离, 随后依据公式(1, 2)分别对氮原子和金属原子亚晶格畸变度进行计算。公式(1)以 Me-N 的 1NN 原子距离的标准差反映氮原子亚晶格畸变度(图 5(b)蓝色点):

$$\delta_{\text{Me-N}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (d_i - \bar{d})^2}{n}} \quad (1)$$

其中, d_i 为第 i 个 Me-N 原子对的 1NN 原子距离, $\bar{d}$ 为 i 个 Me-N 原子对的平均 1NN 原子距离, n 为 1NN 原子距离的 Me-N 原子对的数目。结果如图 5(b)所示, 对于氮原子亚晶格而言, 引入氮空位使晶格畸变度显著提升。

不同于氮原子亚晶格的计算方法, 为了更准确地量化金属元素的多样诱发的金属晶格畸变程度, 利用公式(2)^[64]计算金属原子亚晶格畸变度(图 5(b)橙色点):

$$\delta_{\text{Me-Me}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (D_i^{\text{eff}} - \bar{D})^2}{N}} \quad (2)$$

其中, D_i^{eff} 为第 i 种金属元素的有效原子间距离, $\bar{D}$ 为 N 种金属元素的平均原子间距离, N 为化合物中金属元素的种类数。结果表明, (NbMoTaW) $N_{0.81}$ 仍然具有最为显著的晶格畸变度。总的来看, 通过调整氮元素含量, 成功地实现了对 HENs 的晶格畸变度的

简便调控, 随着 HENs 中氮空位的增加, 氮原子亚晶格畸变度先增大后减小。这是由于(NbMoTaW) $N_{0.59}$ 结构中过多的氮空位提供了更多的“缓冲”空间来调整晶格内部的应力, 进而减少了键的压缩、拉伸或者扭转而导致的晶格畸变, 使得(NbMoTaW) $N_{0.59}$ 相对于(NbMoTaW) $N_{0.81}$ 的晶格畸变度有所降低。有趣的是, 氮空位也对金属原子亚晶格畸变度造成了显著影响, 金属原子亚晶格畸变度同样随氮空位增加呈现先增加后减小的趋势, 且(NbMoTaW) $N_{0.59}$ 的金属原子亚晶格畸变度远小于(NbMoTaW) $N_{0.81}$ 。

2.3 力学性质分析

使用纳米压痕测量四种薄膜的 H 和 E 。如图 6(a)所示, NbMoTaW 薄膜的 H 和 E 分别为 (12.1 ± 0.8) 和 (229.4 ± 10.6) GPa。当 $x = 0.59$ 时, 由于形成了氮化物, (NbMoTaW) $N_{0.59}$ 薄膜的 H 、 E 均得到大幅度强化, 分别达到 (19.5 ± 3.1) 和 (258.1 ± 21.5) GPa。当 $x = 0.80$ 时, (NbMoTaW) $N_{0.80}$ 薄膜的 H 和 E 达到最大, 分别为 (23.2 ± 2.1) 和 (274.2 ± 14.0) GPa。当继续增加氮元素含量, (NbMoTaW) $N_{0.95}$ 薄膜的 H 和 E 反而下降到 (19.1 ± 0.9) 和 (243.3 ± 5.6) GPa。图 6(b)给出了 (NbMoTaW) N_x ($x = 0, 0.59, 0.80, 0.95$) 薄膜的 H/E 和 H^3/E^2 。随着氮元素含量增加, 其总体变化趋势与图 6(a)中测得的薄膜 H 和 E 的变化趋势一致, 即先增大后减小, 并在 $x = 0.80$ 时达到最大。此外, 利用表面轮廓仪测量了所有薄膜的表面曲率半径, 随后使用 Stoney 公式计算了薄膜对应的残余应力。如图 6(c)所示, 随着氮含量增加, (NbMoTaW) N_x ($x = 0, 0.59, 0.80, 0.95$) 薄膜的残余应力依次为 0.11、0.36、-0.01 和 -1.64 GPa, 显然, 这些数值均较小且随 x 值变化呈现非线性变化趋势。总而言之, 相对于近化学计量比的(NbMoTaW) $N_{0.95}$ 薄膜和氮空位最多的(NbMoTaW) $N_{0.59}$, 具有适量氮空位的(NbMoTaW) $N_{0.80}$ 薄膜的硬度更高。

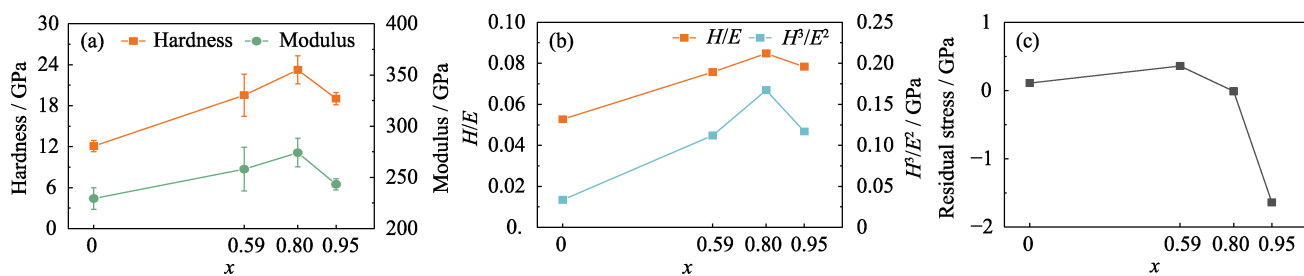
图6 (NbMoTaW) N_x 薄膜的(a) H 及 E , (b) H/E 和 H^3/E^2 , 以及(c)相应的残余应力

Fig. 6 (a) H and E values, (b) H/E and H^3/E^2 ratio values, and (c) corresponding residual stress values for (NbMoTaW) N_x thin films

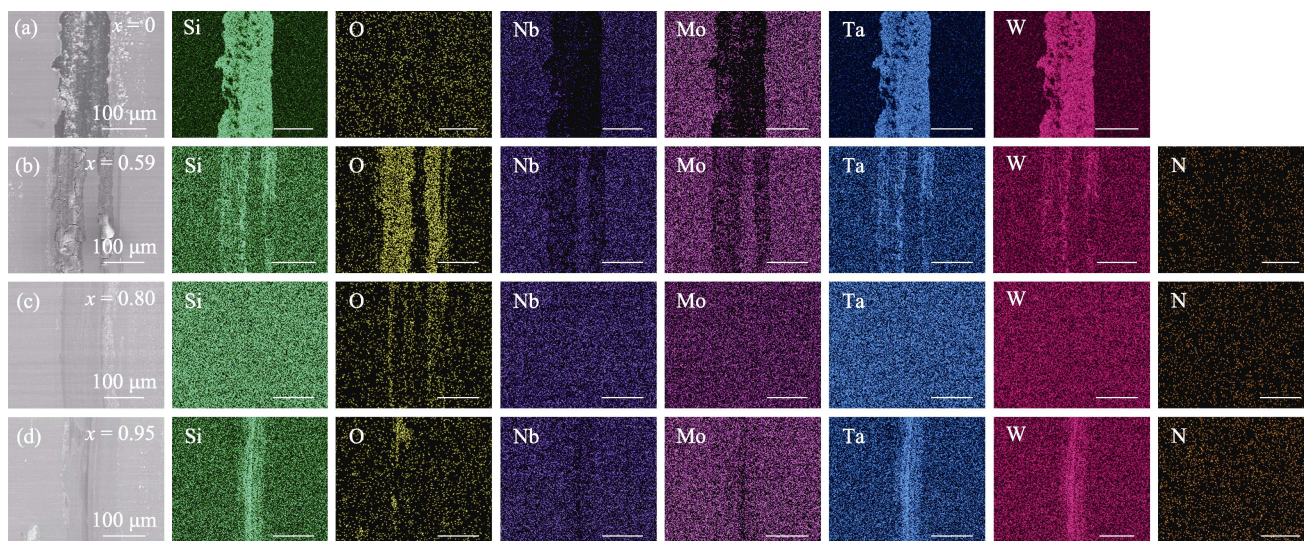
2.4 耐磨损性能分析

为分析薄膜耐磨损能力差别,对四个(NbMoTaW) N_x ($x = 0, 0.59, 0.80, 0.95$)样品分别进行了10000圈的摩擦试验并对磨痕进行了SEM及EDS测试。如图7(a)所示, NbMoTaW 薄膜被磨穿,因为在整个磨痕区域都检测到富集的 Si 元素信号。图7(b, d)显示(NbMoTaW) $N_{0.59}$ 和(NbMoTaW) $N_{0.95}$ 薄膜表面出现了少部分富集的 Si 信号,说明磨痕被磨穿的区域较小。此外还可以发现 Ta 和 W 元素的信号总是与 Si 信号聚集于相同位置,这是因为 Ta-Si 体系比 Nb-Si 体系具有更低的混合焓,同时 W-Si 体系比 Mo-Si 体系具有更低的混合焓^[65],所以在滑动磨损过程中 Ta 和 W 更倾向于聚集在富 Si 区域。图7(c)显示(NbMoTaW) $N_{0.80}$ 薄膜表面磨痕处 Si 元素分布均匀且无明显富集,说明薄膜耐磨损能力最强。由图7(b, c)可知,随着氮空位增加, HENs 薄膜的耐磨损性能先增强后减弱。这与反映薄膜耐磨性和抗塑性变形的 H/E 和 H^3/E^2 的变化趋势一致^[66],具有适量氮空位的(NbMoTaW) $N_{0.80}$ 薄膜表现出最高

的硬度和最强的耐磨损能力,说明不同氮元素含量下薄膜耐磨损性能的变化主要归因于力学性质的变化。

3 讨论

针对(NbMoTaW) $N_{0.80}$ 薄膜的硬度最高及耐磨损性能最佳,首先从电子结构出发探究其本征机理。研究计算了(NbMoTaW) N_x ($x = 0.59, 0.81, 1.00$)超胞的DOS和分波态密度(PDOS),如图8(a~c)所示,在-9~-4 eV 能量范围内,三种薄膜的 N-p 轨道和 Me-d 轨道之间的杂化现象均很明显,对硬度的增强有积极贡献^[25]。然而三种薄膜在费米能级处的DOS存在差异(见图8(d)),可以看出随着氮元素含量增加,费米能级处的DOS和 Me-d 轨道PDOS逐渐减小, N-p 轨道PDOS逐渐增大但变化幅度极小。由于费米能级处较低的DOS对应更稳定的结构^[67],因此随着氮空位增加,结构稳定性乃至力学性能会逐渐变差。由于电子结构和力学性质变化趋势的

图7 (a) NbMoTaW, (b) (NbMoTaW) $N_{0.59}$, (c) (NbMoTaW) $N_{0.80}$ 和(d) (NbMoTaW) $N_{0.95}$ 薄膜的

10000 圈磨损轨迹的 SEM 照片和相应的 EDS 元素分析

Fig. 7 SEM images of wear tracks at 10000 laps and corresponding EDS mappings for (a) NbMoTaW, (b) (NbMoTaW) $N_{0.59}$, (c) (NbMoTaW) $N_{0.80}$, and (d) (NbMoTaW) $N_{0.95}$ thin films

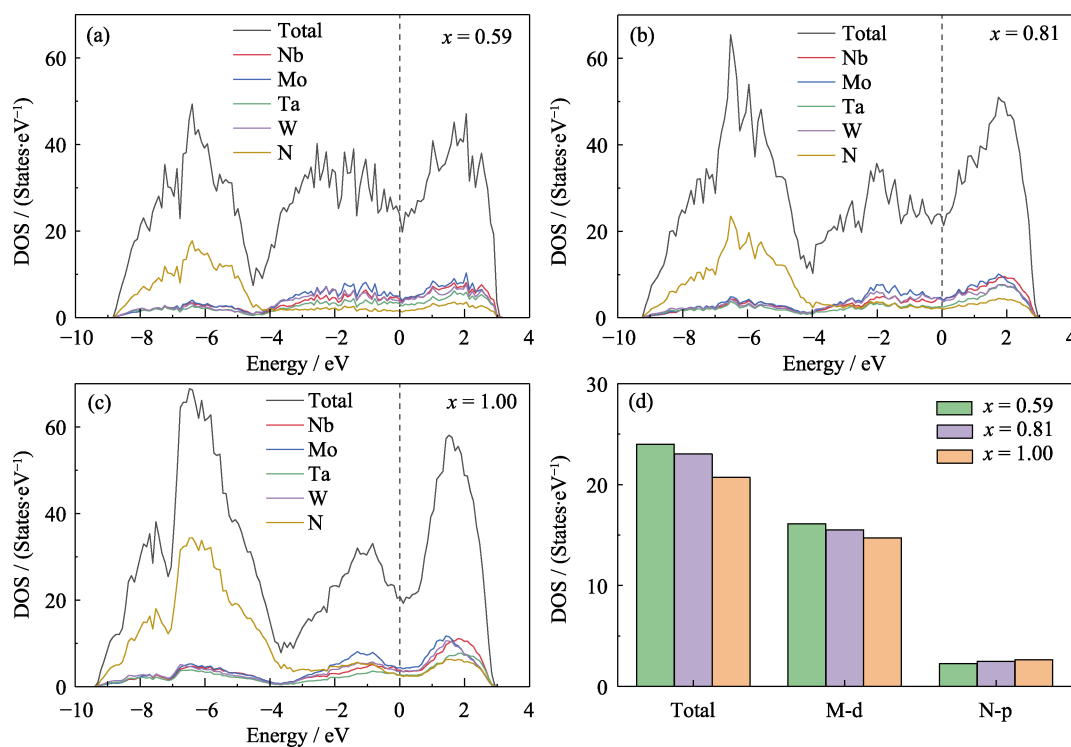


图 8 (a) (NbMoTaW)N_{0.59}, (b) (NbMoTaW)N_{0.81} 和 (c) (NbMoTaW)N 的态密度(DOS)和分波态密度(PDOS), 以及 (d) 三种薄膜在费米能级的 DOS

Fig. 8 Density of states (DOS) and partial density of states (PDOS) for (a) (NbMoTaW)N_{0.59}, (b) (NbMoTaW)N_{0.81} and (c) (NbMoTaW)N, and (d) DOS at the Fermi level for the three thin films

The position of the Fermi surface is indicated by dotted lines; Colorful figures are available on website

差异性, 初步判断电子结构不是影响力学性质的主要因素。

此外, 还应考虑其他可能影响力学性质的因子, 比如晶粒尺寸^[68-70]、残余应力^[32]等。基于 Hall-Petch 效应, 在临界晶粒尺寸以上, 硬度随着晶粒尺寸的减小而增加, 然而本工作中硬度最高的 (NbMoTaW)N_{0.80} 薄膜的晶粒尺寸最大。另外, 本工作中样品的残余应力很小, 预计对硬度的影响可以忽略不计。以上这些结果表明, 电子结构、晶粒尺寸和残余应力均不是 (NbMoTaW)N_x 力学性质变化的主要影响因素。

接下来, 重点讨论了晶格畸变与薄膜力学性质之间的关系。如图 9(a, b)所示, 首先分析基于方法一得到的晶格畸变 σ 其与力学性质之间的关系。可以发现, 无论是在氮原子亚晶格(图 9(a))还是金属原子亚晶格(图 9(b)), (NbMoTaW)N_{0.81} 的晶格畸变与实验硬度均高于 (NbMoTaW)N_{0.59} 和 (NbMoTaW)N, 这是因为大的晶格畸变会增加位错运动阻力从而显著提高材料硬度^[64,71-72]。与此同时, 基于这种计算方法得到的 (NbMoTaW)N_{0.59} 和 (NbMoTaW)N 的氮原子亚晶格以及金属原子亚晶格畸变差异较小, 相应地, 二者对应的实验样品硬度接近。

值得注意的是, 基于方法一得到的晶格畸变 σ 并不能全面解离力学性质的变化趋势。因此从另外一个角度出发, 分析了基于方法二计算得到的晶格畸变 δ 与力学性质之间的关系, 如图 9(c)所示, 相对于 (NbMoTaW)N, 含有氮空位的 (NbMoTaW)N_{0.59} 和 (NbMoTaW)N_{0.81} 氮原子亚晶格畸变增加了 2 倍以上, 并且实验硬度随晶格畸变增大呈现线性增加趋势。值得注意的是, (NbMoTaW)N_{0.59} 和 (NbMoTaW)N_{0.81} 的氮原子亚晶格畸变彼此接近, 但 (NbMoTaW)N_{0.81} 的实验硬度远高于 (NbMoTaW)N_{0.59}。图 9(d)进一步解释了这一现象, 如图所示, 公式计算得到的 (NbMoTaW)N_{0.81} 的金属原子亚晶格畸变远高于 (NbMoTaW)N_{0.59} 和 (NbMoTaW)N, 说明氮空位进一步增加时, Me-N 离子键减少, 金属原子亚晶格畸变下降, 使得 (NbMoTaW)N_{0.59} 薄膜硬度比 (NbMoTaW)N_{0.80} 薄膜有所减小。同时 (NbMoTaW)N 的金属原子亚晶格畸变接近但略高于 (NbMoTaW)N_{0.59}, 而 (NbMoTaW)N 的实验硬度接近但略低于 (NbMoTaW)N_{0.59}, 这是因为 Me-N (HENS 的主要承载键) 所代表的氮原子亚晶格畸变在 HENS 硬度变化趋势中占主导作用, 导致具有较大氮原子亚晶格畸变的 (NbMoTaW)N_{0.59} 薄膜硬度略高于 (NbMoTaW)N_{0.95} 薄膜。

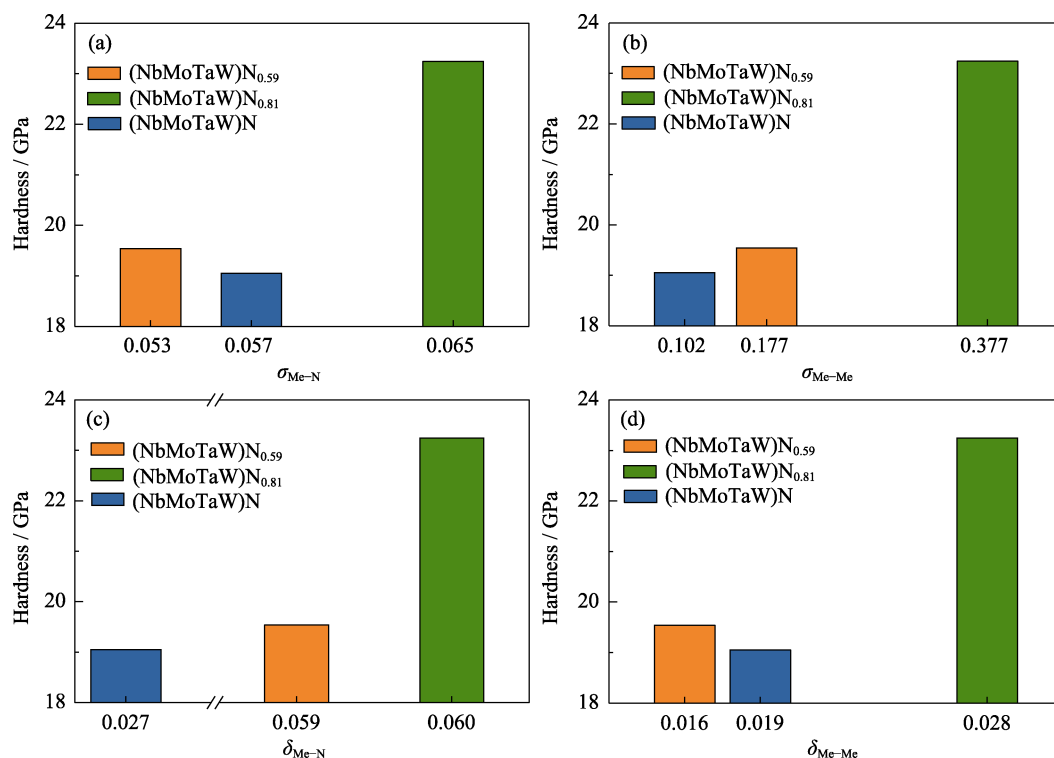


图9 (NbMoTaW) N_x ($x = 0.59, 0.81, 1.00$)的硬度随晶格畸变度变化的趋势

Fig. 9 Trend in hardness of (NbMoTaW) N_x ($x = 0.59, 0.81, 1.00$) with respect to lattice distortion (a, b) Lattice distortions obtained through the peak width of Gaussian fitting results of (a) nitrogen sublattice (σ_{Me-N}) and (b) metal sublattice (σ_{Me-Me}); (c, d) Calculated lattice distortions using equations of (c) nitrogen sublattice (δ_{Me-N}) and (d) metal sublattice (δ_{Me-Me}); Colorful figures are available on website

总而言之,本工作通过氮空位调控策略,在HENs中引入较高氮原子亚晶格畸变度的同时显著影响了金属原子亚晶格畸变度,进而提高了HENs的硬度。排除电子结构、残余应力、晶粒尺寸等可能影响因素,发现了晶格畸变度与力学性质之间的直接关系。结果表明,实现HENs硬度增强的氮空位含量存在阈值,引入过多的氮空位反而会弱化金属原子亚晶格的畸变程度,进而破坏氮原子亚晶格及金属原子亚晶格畸变度的协同作用,最终降低硬度。

4 结论

本工作利用磁控溅射技术,通过系统改变薄膜生长过程中的氮气流量,获得了不同氮含量的HENs薄膜,研究了(NbMoTaW) N_x 薄膜的成分、结构、形貌与性能,系统探究了薄膜力学性质的主要影响机制。HENs的高熵效应使其在引入高含量氮空位的同时有效维持了结构稳定性。这种稳定性不仅保持了材料的基础结构,而且为调节晶格畸变程度开辟了更广阔的空间,增强了材料力学性能的可调控性。在此基础上,本工作通过调控氮空位,实现了对氮原子及金属原子亚晶格畸变度的协同调节,同时排除了电子结构、残余应力、晶粒尺寸等影响

因素,发现了晶格畸变度与力学性能的直接关系。适量的氮空位诱发了最高的氮原子及金属原子亚晶格畸变度,使得(NbMoTaW) $N_{0.80}$ 薄膜获得了最佳的力学性质与耐磨损能力。本研究找到了一条简洁的晶格畸变度调控策略,为调节、优化氮化物薄膜性能,进而更好地解决复杂服役环境下防护薄膜的机械损伤问题提供了新的思路。

参考文献:

- [1] MAMUN M A, FARHA A H, ER A O, *et al.* Nanomechanical properties of NbN films prepared by pulsed laser deposition using nanoindentation. *Applied Surface Science*, 2012, **258**: 4308.
- [2] ZHANG K, BALASUBRAMANIAN K, OZSDOLAY B D, *et al.* Growth and mechanical properties of epitaxial NbN(001) films on MgO(001). *Surface and Coatings Technology*, 2016, **288**: 105.
- [3] TANG Z, WEN Z, LIU Y, *et al.* Rapid experimental screening of high-entropy diborides for superior oxidation resistance. *Advanced Functional Materials*, 2024, **34**(12): 2312239.
- [4] YE H J W, CHEN S K, LIN S J, *et al.* Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced Engineering Materials*, 2004, **6**: 299.
- [5] CANTOR B, CHANG I T H, KNIGHT P, *et al.* Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 2004, **375–377**: 213.
- [6] SENKOV O N, WILKS G B, MIRACLE D B, *et al.* Refractory high-entropy alloys. *Intermetallics*, 2010, **18**: 1758.
- [7] YE H J W. Alloy design strategies and future trends in high-entropy

- alloys. *JOM*, 2013, **65**: 1759.
- [8] ZHANG G J, WANG Y J. Non-order is the new order: high-entropy ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36**(4): 337.
- [9] ROST C M, SACHET E, BORMAN T, *et al.* Entropy-stabilized oxides. *Nature Communications*, 2015, **6**: 8485.
- [10] GILD J, ZHANG Y, HARRINGTON T, *et al.* High-entropy metal diborides: a new class of high-entropy materials and a new type of ultrahigh temperature ceramics. *Scientific Reports*, 2016, **6**: 37946.
- [11] ALPER J S. The Gibbs phase rule revisited: interrelationships between components and phases. *Journal of Chemical Education*, 1999, **76**: 1567.
- [12] FRACCHIA M, CODURI M, GHIGNA P, *et al.* Phase stability of high entropy oxides: a critical review. *Journal of the European Ceramic Society*, 2024, **44**: 585.
- [13] EVANS D, CHEN J, BOKAS G, *et al.* Visualizing temperature-dependent phase stability in high entropy alloys. *npj Computational Materials*, 2021, **7**: 151.
- [14] YE Y F, WANG Q, LU J, *et al.* High-entropy alloy: challenges and prospects. *Materials Today*, 2016, **19**: 349.
- [15] ZHANG Y, ZUO T T, TANG Z, *et al.* Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Progress in Materials Science*, 2014, **61**: 1.
- [16] MIRACLE D B, SENKOV O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia*, 2017, **122**: 448.
- [17] CHEN T K, SHUN T T, YEH J W, *et al.* Nanostructured nitride films of multi-element high-entropy alloys by reactive DC sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 2004, **188/189**: 193.
- [18] CHEN T K, WONG M S, SHUN T T, *et al.* Nanostructured nitride films of multi-element high-entropy alloys by reactive DC sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 2005, **200**: 1361.
- [19] LAI C H, LIN S J, YEH J W, *et al.* Preparation and characterization of AlCrTaTiZr multi-element nitride coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2006, **201**: 3275.
- [20] LEWIN E. Multi-component and high-entropy nitride coatings—a promising field in need of a novel approach. *Journal of Applied Physics*, 2020, **127**: 160901.
- [21] YAN X H, LI J S, ZHANG W R, *et al.* A brief review of high-entropy films. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, **210**: 12.
- [22] YUAN M, GAO X, GU X, *et al.* Simultaneous enhancement of hardness and wear and corrosion resistance of high-entropy transition-metal nitride. *Journal of the American Ceramic Society*, 2022, **106**: 1356.
- [23] LO W L, HSU S Y, LIN Y C, *et al.* Improvement of high entropy alloy nitride coatings (AlCrNbSiTiMo)N on mechanical and high temperature tribological properties by tuning substrate bias. *Surface and Coatings Technology*, 2020, **401**: 126247.
- [24] WANG Y, YANG Y, YANG H, *et al.* Microstructure and wear properties of nitrided AlCoCrFeNi high-entropy alloy. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, **210**: 233.
- [25] JHI S H, IHM J, LOUIE S G, *et al.* Electronic mechanism of hardness enhancement in transition-metal carbonitrides. *Nature*, 1999, **399**: 132.
- [26] GU X, LIU C, GUO H, *et al.* Sorting transition-metal diborides: new descriptor for mechanical properties. *Acta Materialia*, 2021, **207**: 116685.
- [27] GU X, LIU C, GAO X, *et al.* Solving strength-toughness dilemma in superhard transition-metal diborides via a distinct chemically tuned solid solution approach. *Research*, 2023, **6**: 0035.
- [28] ZHANG R, GU X, ZHANG K, *et al.* Core electron count as a versatile and accurate new descriptor for sorting mechanical properties of diverse transition metal compounds. *Advanced Materials*, 2023, **35**: 2304729.
- [29] IVANOVSKII A L. Ternary carbides and nitrides based on transition metals and subgroup IIIB, IVB elements: electronic structure and chemical bonding. *Russian Chemical Reviews*, 1996, **65**: 461.
- [30] ABADIAS G, KANOUN M B, GOUMRI-SAID S, *et al.* Electronic structure and mechanical properties of ternary ZrTa₂N alloys studied by *ab initio* calculations and thin-film growth experiments. *Physical Review B*, 2014, **90**: 144107.
- [31] LIU C, GAO X, ZHANG K, *et al.* Exceptional strain strengthening and tuning of mechanical properties of TiN. *Physical Review B*, 2022, **106**: 054112.
- [32] XU Y, LI G, XIA Y. Synthesis and characterization of super-hard AlCrTiVZr high-entropy alloy nitride films deposited by hipims. *Applied Surface Science*, 2020, **523**: 146529.
- [33] MA C H, HUANG J H, CHEN H. Nanohardness of nanocrystalline tin thin films. *Surface and Coatings Technology*, 2006, **200**: 3868.
- [34] LIU C, GU X, ZHANG K, *et al.* Superhard metallic compound TaB₂ via crystal orientation resolved strain stiffening. *Physical Review B*, 2022, **105**: 024105.
- [35] ZHAO S. Effects of local elemental ordering on defect-grain boundary interactions in high-entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **887**: 161314.
- [36] ZHAO S. Role of chemical disorder and local ordering on defect evolution in high-entropy alloys. *Physical Review Materials*, 2021, **5**: 103604.
- [37] GLUDOVATZ B, HOHENWARTER A, CATOOR D, *et al.* A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications. *Science*, 2014, **345**: 1153.
- [38] PSZYK A V, VASYLENKO A, BAKHIT B, *et al.* High-entropy transition metal nitride thin films alloyed with Al: microstructure, phase composition and mechanical properties. *Materials Design*, 2022, **219**: 110789.
- [39] CUI P, LI W, LIU P, *et al.* Effects of nitrogen content on microstructures and mechanical properties of (AlCrTiZrHf)N high-entropy alloy nitride films. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, **834**: 155063.
- [40] TUCK J R, KORSUNSKY A M, BULL S J, *et al.* On the application of the work-of-indentation approach to depth-sensing indentation experiments in coated systems. *Surface Coatings Technology*, 2001, **137**: 217.
- [41] KRESSE G, HAFNER J. *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals. *Physical Review B-Condensed Matter*, 1993, **47**: 558.
- [42] KRESSE G, FURTHMULLER J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, 1996, **54**: 11169.
- [43] BLOCH P E. Projector augmented-wave method. *Physical Review B-Condensed Matter*, 1994, **50**: 17953.
- [44] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 1996, **77**: 3865.
- [45] ZUNGER A, WEI S, FERREIRA L G, *et al.* Special quasirandom structures. *Physical Review Letters*, 1990, **65**: 353.
- [46] MONKHORST H J, PACK J D. Special points for brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 1976, **13**: 5188.
- [47] PACK J D, MONKHORST H J. "Special points for brillouin-zone integrations"—a reply. *Physical Review B*, 1977, **16**: 1748.
- [48] ZOU Y, MA H, SPOLENAK R. Ultrastrong ductile and stable high-entropy alloys at small scales. *Nature Communications*, 2015, **6**: 7748.
- [49] FRITZE S, HANS M, RIEKEHR L, *et al.* Influence of carbon on microstructure and mechanical properties of magnetron sputtered tantalum coatings. *Materials & Design*, 2020, **196**: 109070.
- [50] CHENG K H, LAI C H, LIN S J, *et al.* Structural and mechanical

- properties of multi-element (AlCrMoTaTiZr) N_x coatings by reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 2011, **519**: 3185.
- [51] CHANG C C, HSIAO Y T, CHEN Y L, *et al.* Lattice distortion or cocktail effect dominates the performance of tantalum-based high-entropy nitride coatings. *Applied Surface Science*, 2022, **577**: 151894.
- [52] SHULUMBA N, ALLING B, HELLMAN O, *et al.* Vibrational free energy and phase stability of paramagnetic and antiferromagnetic cm fromab initiomolecular dynamics. *Physical Review B*, 2014, **89**: 174108.
- [53] BALASUBRAMANIAN K, KHARE S, GALL D. Vacancy-induced mechanical stabilization of cubic tungsten nitride. *Physical Review B*, 2016, **94**: 174111.
- [54] ISAEV E I, SIMASK S I, ABRIKOSOV I A, *et al.* Phonon related properties of transition metals, their carbides, and nitrides: a first-principles study. *Journal of Applied Physics*, 2007, **101**: 123519.
- [55] 谷鑫磊, 张侃, 文懋, 等. 过渡族金属轻元素化合物薄膜强韧化的研究进展. *中国材料进展*, 2021, **40**(3): 167.
- [56] MORGAN W L. Universal resputtering curve. *Applied Physics Letters*, 1989, **55**: 106.
- [57] SENKOV O N, WILKS G B, SCOTT J M, *et al.* Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys. *Intermetallics*, 2011, **19**: 698.
- [58] ZAID H, TANAKA K, LIAO M, *et al.* Self-organized growth of 111-oriented (VNbTaMoW)N nanorods on MgO(001). *Nano Letters*, 2020, **21**: 577.
- [59] ZAID H, TANAKA K, CIOBANU C V, *et al.* Growth of elastically-stiff, nanostructured, high-entropy alloy nitride, (VNbTaMoW)N/Al₂O₃(0001) thin film. *Scripta Materialia*, 2021, **197**: 113813.
- [60] SHIN C S, GALL D, HELLGREN N, *et al.* Vacancy hardening in single-crystal TiN_x(001) layers. *Journal of Applied Physics*, 2003, **93**: 6025.
- [61] GU Z, HU C, HUANG H, *et al.* Identification and thermodynamic mechanism of the phase transition in hafnium nitride films. *Acta Materialia*, 2015, **90**: 59.
- [62] BALASUBRAMANIAN K, HUANG L, GALL D. Phase stability and mechanical properties of Mo_{1-x}N_x with 0≤x≤1. *Journal of Applied Physics*, 2017, **122**: 195101.
- [63] QI Z, WU Z, ZHANG D, *et al.* Microstructure, mechanical properties and oxidation behaviors of magnetron sputtered NbN_x coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, **675**: 22.
- [64] LEE C, CHOU Y, KIM G, *et al.* Lattice-distortion-enhanced yield strength in a refractory high-entropy alloy. *Advanced Materials*, 2020, **32**: e2004029.
- [65] GUO Z, YUAN W, SUN Y, *et al.* Thermodynamic assessment of the Si-Ta and Si-W systems. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2009, **30**: 564.
- [66] LEYLAND A, MATTHEWS A. On the significance of the *H/E* ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour. *Wear*, 2000, **246**: 1.
- [67] DAHLQVIST M, JANSSEN U, ROSEN J. Influence of boron vacancies on phase stability, bonding and structure of MB₂ (*M* = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W) with AlB₂ type structure. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2015, **27**: 435702.
- [68] LU K, LEI Z, DENG S, *et al.* Synergistic effects of grain sizes on the corrosion behavior and mechanical properties in a metastable high-entropy alloy. *Corrosion Science*, 2023, **225**: 111588.
- [69] NIE J, LIU Y, WANG F, *et al.* Key roles of particles in grain refinement and material strengthening for an aluminum matrix composite. *Materials Science and Engineering: A*, 2021, **801**: 140414.
- [70] MA M D, HAN Y J, ZHAO A S, *et al.* Ultrafine-grained high-entropy zirconates with superior mechanical and thermal properties. *Journal of Materiomics*, 2023, **9**: 370.
- [71] LEE C, SONG G, GAO M C, *et al.* Lattice distortion in a strong and ductile refractory high-entropy alloy. *Acta Materialia*, 2018, **160**: 158.
- [72] WANG P, WU Y, LIU J, *et al.* Impacts of atomic scale lattice distortion on dislocation activity in high-entropy alloys. *Extreme Mechanics Letters*, 2017, **17**: 38.