

[网站地图 \(http://www.imech.cas.cn/serv/wzdt/\)](http://www.imech.cas.cn/serv/wzdt/)[联系我们 \(http://www.imech.cas.cn/serv/lxfs/201212/t20121205\\_3698646.html\)](http://www.imech.cas.cn/serv/lxfs/201212/t20121205_3698646.html)

中国科学院力学研究所  
Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences

[\(http://www.imech.cas.cn/\)](http://www.imech.cas.cn/)

Search



当前位置 : 首页 (../../../../) &gt;&gt; 科学传播 (../../../../) &gt;&gt; 力学园地 (../../../../) &gt;&gt; 前沿动态 (../../../../)

# 【前沿动态】一种制备超硬高熵合金氮化物薄膜的新方法

2021-10-20 15:34

[【放大 缩小】](#)

编者按：中国科学院力学研究所宽域飞行工程科学与应用中心的夏原研究团队，以高熵合金氮化物体系（Al-Cr-Ti-V-Zr-N）为研究对象，采用高能脉冲磁控溅射技术（HiPIMS）构建了高离化率的高熵合金等离子体成膜环境，并辅以基体偏压技术，使薄膜达到了超硬水平（48.3GPa）。为了帮助读者了解该项工作的内容与意义，本刊特此专文介绍。

## 一种制备超硬高熵合金氮化物薄膜的新方法

**许亿**

什么是高熵合金氮化物薄膜？这是一种基于高熵合金设计理念的产物。这样，我们也许最好先说明一下什么是高熵合金？大家应当对“合金（alloy）”并不陌生，它是指一种金属与另一种或几种金属或非金属经过混合熔化、冷却凝固后得到的具有金属性质的固体产物。人类最早使用的金属是铜，但其实是铜合金。例如，古巴比伦人早在6000年前就已经开始提炼青铜（即红铜与锡的合金），图1所示的便是苏美尔文明时期雕有狮子形象的大型铜刀。中国也是世界上最早研究和生产合金的国家之一，在距今3000多年前的商朝，青铜工艺也已经很发达了。到目前为止，传统的合金体系已经有30多种应用到了人类生活的各个方面，例如钢铁材料、铝合金、镁合金等等。

上世纪70年代以来，人们开始了二元金属间化合物以及非晶合金（金属玻璃）的开发及应用。但这些合金材料的设计都是以一种（含量一般超过50%）或两种金属元素为主，再添加其他少量金属或非金属元素，以实现改善金属性能的目的。不过，这种设计理念往往会导致很多金属间化合物的产生，使金属的力学性能变差（例如脆化）。



图1 古巴比伦大型铜刀是早期青铜器的代表（来源：大英博物馆）

针对这种局限情况，中国台湾新竹清华大学叶均蔚教授和英国牛津大学Cantor教授于2004年正式提出了多主元合金的设计理念：由5种或5种以上的等原子比或者接近等原子比（具体而言，这些主元素的原子个数相等或接近相等）的元素组成，各元素的原子百分比在5%-35%之间，这一类合金也称之为高熵合金（High-Entropy Alloys，简称HEAs）。认真的读者又会继续再发问：这类合金为什么取名为“高熵”呢？为何这里采用了一个“熵”字呢？大家知道，“熵”是一个热力学名词。广义上，它泛指某些物质系统状态的一种量度或者某些物质系统状态可能出现的程度。要说明的是，这里的“程度”是特指“混乱程度”。简言之，“熵”是表示体系混乱度的物理量，其大小能够影响体系的热力学稳定性。因此，如果某个系统的混乱度越大，其熵值就越高。热力学知识告诉我们，当N种元素以等原子比处于固溶状态时，这个体系的混合熵 $\Delta S_{\text{mix}}$ 达到极大值，为 $R \ln N$ （这里，R为摩尔气体常数）。基于混合熵，人们对合金体系做了一个划分：混合熵 $< 1R$ ，为低熵合金，由一种或者两种元素组成； $1R < \text{混合熵} < 1.5R$ ，为中熵合金，由三种或四种元素组成；混合熵 $> 1.5R$ ，为高熵合金，至少5种元素组成。

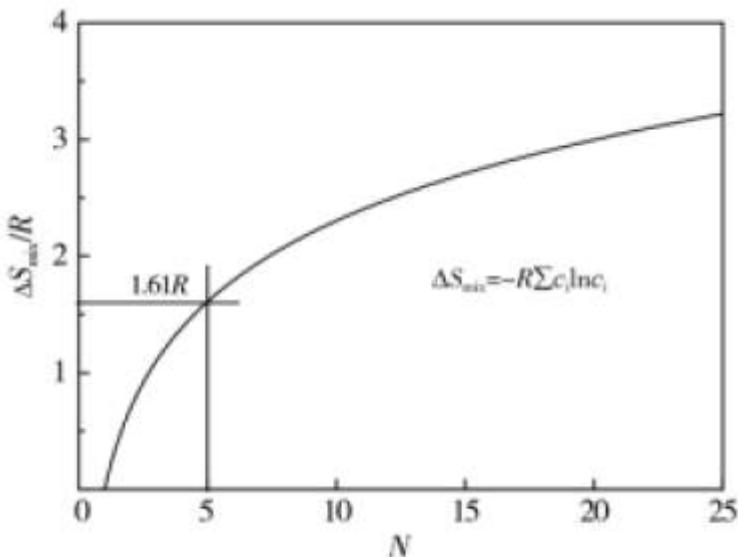


图2 等原子比合金混合熵 $\Delta S_{\text{mix}}$ 与合金元素数目N之间的关系（来源：作者绘制）

高熵合金的混合熵明显高于传统合金，而高的混合熵必然会对合金的相形成规律产生影响。从吉布斯自由能方程 $\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}}$ 可以看出，混合熵 $\Delta S_{\text{mix}}$ 和混合焓 $\Delta H_{\text{mix}}$ 相互竞争，高的混合熵 $\Delta S_{\text{mix}}$ 能够有效降低系统吉布斯自由能。尤其是在高温阶段，混合熵 $\Delta S_{\text{mix}}$ 对系统的吉布斯自由能变化起主导作用。正如上文所言，高熵合金在各元素随机互溶的状态下具有最高的混合熵，这很大程度上能够降低系统自由能。另一方面，随机互溶使合金系统的混乱度增加，从而降低了有序度和偏析的形成，抑制了金属间化合物的生成和相分离的发生，反而促进简单固溶体的形成，如图3所示，这就是高熵合金具有的“高熵效应”。

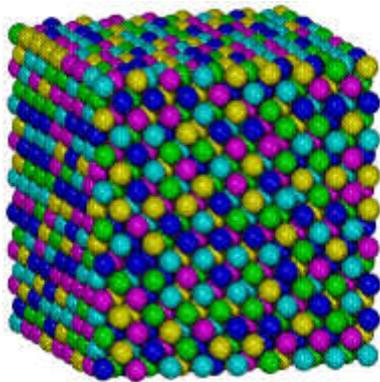


图3 高熵合金晶体模型示意图（来源：文献2）

这里，读者可能会提问：什么是固溶体啊？固溶体（Solid Solution）是指溶质原子溶入溶剂晶格中而仍保持溶剂类型的合金相。如图4所示，按溶质原子在晶格中的位置不同，固溶体分成置换固溶体和间隙固溶体两大类。当溶剂和溶质原子直径相差不大时（一般在15%以内），易于形成置换固溶体；而形成间隙固溶体的条件是溶质原子与溶剂原子直径之比必须小于0.59。此外，

高熵合金除了高熵效应外，还存在晶格畸变效应、缓慢扩散效应和鸡尾酒效应，这里就不对这些效应的细节展开讨论了，但以上高熵合金的“四大效应”导致了高熵合金的强度、硬度、耐磨性等性能的提高。

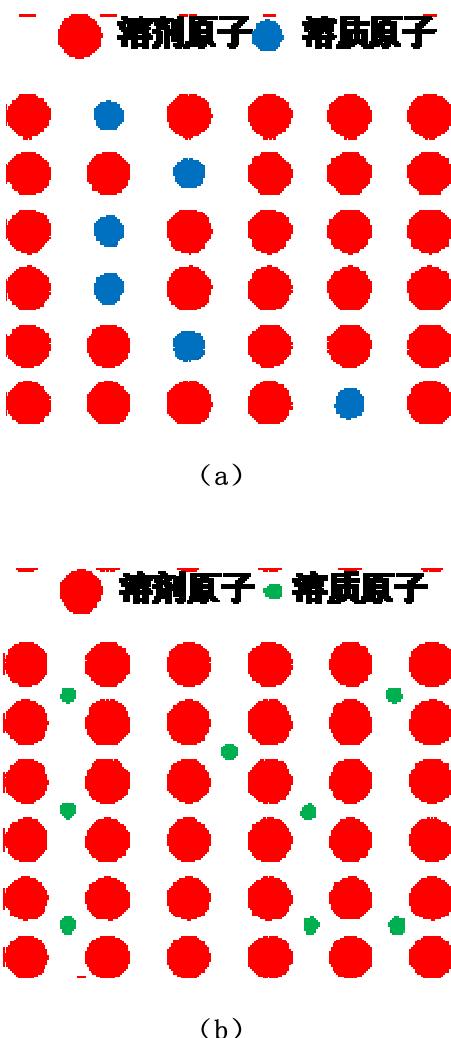


图4 两种固溶体类型：(a) 置换固溶体；(b) 间隙固溶体（来源：作者绘制）

高熵合金氮化物薄膜 (High Entropy Alloy Nitride Films, 简称HEAN films) 是块体高熵合金体系的衍生，两者具有相同的科学内涵。不同的是，高熵合金氮化物薄膜是以薄膜的形式呈现，其厚度通常为微米级，往往附着在某种材料基体的表面。此外，高熵合金氮化物薄膜中的N元素通常以间隙固溶的形式存在于高熵合金的固溶体中。大量实验研究表明，独特的设计理念以及相结构赋予高熵合金氮化物薄膜超高硬韧性、优异耐磨和耐蚀性以及超强阻隔性等优异的物理性能，因而在航空航天、交通、能源等领域显示出广阔应用前景。传统上，直流/射频磁控溅射 (DC/RF-MS) 是制备高熵合金氮化物薄膜常规的技术手段。然而，由于金属离化率较低，不仅使得薄膜微结构疏松化并恶化了薄膜的性能，也大幅降低薄膜结构和性能的可控性。为什么呢？因为主元素从靶材中溅射出来时，一部分元素是以原子的形式存在，另一部分元素是以离子的形式存在。按照定义，离化率=离子的密度/(离子密度+原子密度)。离化率低，表示元素主要以原子

的形式存在。由于电中性的原子不受电磁场束缚，不易于实现对沉积过程中元素能量和通量的控制。因此，元素往往以较低的能量和通量达到基体表面，无法进行有效的表面迁移，亦无法产生强烈离子轰击效应。

因此，需要一种可提供高密度等离子体环境的手段，具体而言，就是要提高成膜元素的离化率，这样可以控制薄膜生长合成的过程，从而获得高性能的高熵合金氮化物薄膜。近日，中科院力学所宽域飞行工程科学与应用中心夏原研究团队在研发Al-Cr-Ti-V-Zr-N高熵合金氮化物体系的工作中，发展了一种高能脉冲磁控溅射（HiPIMS）新技术，并取得了重要进展：使所制备的薄膜达到了超硬水平（48.3GPa）。这项研究得到国家自然科学基金和中科院战略先导专项的资助，相关结果连续发表在薄膜与涂层领域的国际顶级期刊《Applied Surface Science》上。他们的实验工作是在图5所示的国产气相沉积（PVD）设备上完成的。所得到的 $(\text{AlCrTiVZr})\text{N}$ 晶体结构如图6所示。在薄膜中，N与AlCrTiVZr形成了 $(\text{AlCrTiVZr})\text{N}$ 固溶相，晶体结构为面心立方结构。其中Al/Cr/Ti/V/Zr这五种元素随机地占据FCC晶格位置，而N原子则占据FCC晶格的八面体间隙位置。



图5 力学所用于制备 $(\text{AlCrTiVZr})\text{N}$ 薄膜的PVD设备照片（来源：作者拍摄）

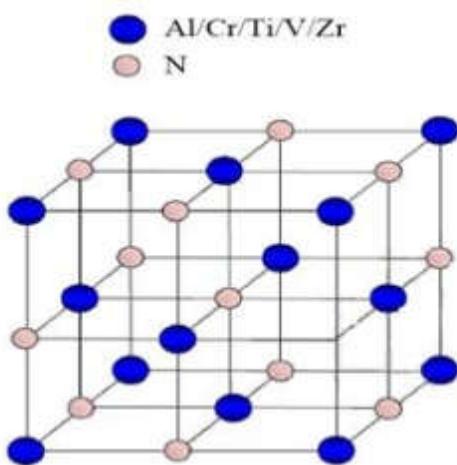


图6 $(\text{AlCrTiVZr})\text{N}$ 晶体结构（来源：作者绘制）

下面具体说明一下这项研究时如何开展的。他们采用这台自主研制的气相沉积 (PVD) 设备, 以Ar (氩) 和N<sub>2</sub> (氮) 构成真空室的环境, 以铝铬 (AlCr), 钛锆 (TiZr) 和钒 (V) 构成拼接靶材 (参见图7), 利用高能脉冲磁控溅射 (HiPIMS) 装置将靶材中的5种主元素溅射出来在样品表面上形成 (AlCrTiVZr) N薄膜, 实验中的基体材料则是碳化钨 (WC) 硬质合金刀具。该设备还同时配有直流磁控溅射 (DCMS) 装置, 在研究中采用直流磁控溅射形成的 (AlCrTiVZr) N薄膜作为比较的参照系。

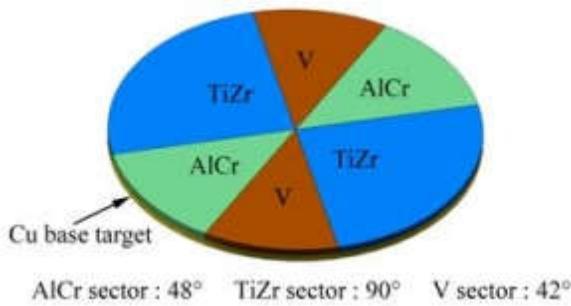
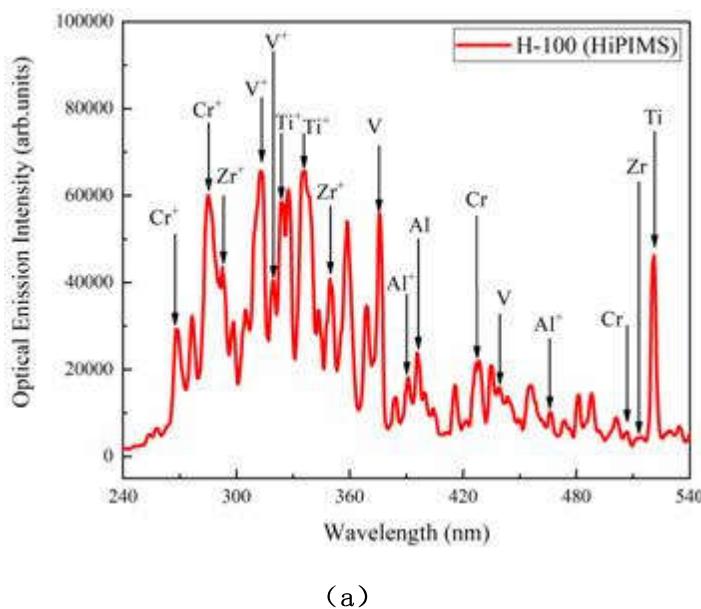
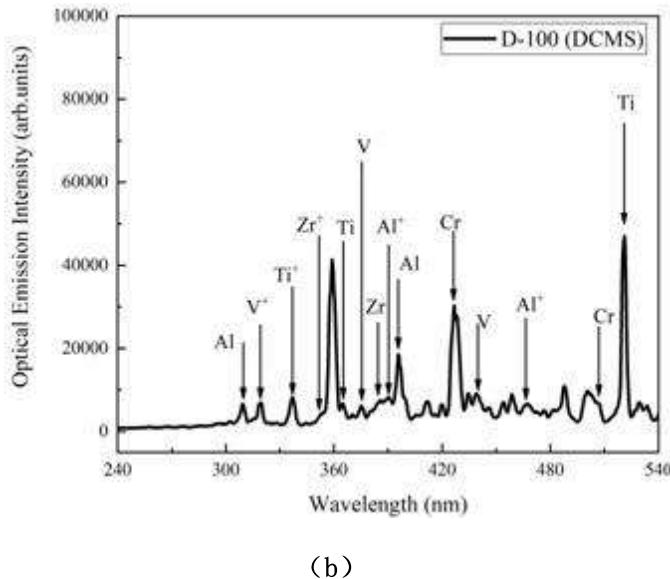


图7 制备在铜基板上的AlCr-TiZr-V拼接靶材 (来源: 作者绘制)

高能脉冲磁控溅射构建了一个高离化率的高熵合金等离子体成膜环境。在脉冲期间, 磁控溅射装置输出的能量非常高, 产生的等离子体环境的电子密度可高达10<sup>19</sup>m<sup>-3</sup>。此数值比直流磁控溅射的相应值要高好几个数量级。不仅电子密度高, 电子能量也很高, 靶材原子将获得巨大的输入能量从而离化成离子, 从而可以产生很强的离子轰击效应, 使得所制备的薄膜十分光滑且无孔隙。该实验研究获得的等离子体发射光谱显示: HiPIMS等离子体中所有靶材元素均呈现强烈的离化态趋势, 而在DCMS等离子体中靶材元素则基本以激发态的形式存在 (参见图8)。



(a)



(b)

图8 (AlCrTiVZr) N薄膜沉积过程中等离子体发射光谱: (a) HiPIMS; (b) DCMS

为了控制离子轰击作用, HiPIMS制备薄膜过程中还辅以基体偏压技术。所谓的基体偏压技术就是在镀膜的过程中对样品加载负偏压, 这时在基体表面会形成一个电压降很高, 厚度仅为毫米级的区域, 它有个学术名称“等离子体鞘层”。通过改变偏压的大小, 可以调控等离子体鞘层的电势差, 从而实现对达到基体表面的等离子体能量和通量的控制。研究结果表明离子能量和通量的增加, 可显著增强离子轰击效应。图9示出了5种不同偏置电压下( $H=0$ ,  $-50V$ ,  $-100V$ ,  $-150V$ ,  $-200V$ ), 基体偏压电流随时间的变化曲线。

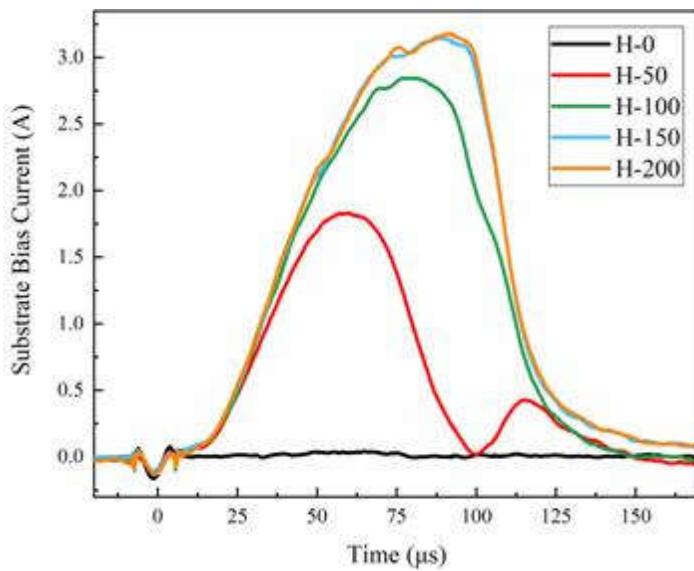


图9 一个脉冲周期内不同偏压下基体偏压电流随时间的变化

这项研究通过调控离子轰击效应, 改变离子达到样品表面的能量和通量, 达到了促进择优形核点的产生、提高沉积粒子的迁移率和刻蚀效应的目的。实验研究结果表明, 在强离子轰击效应用下, 薄膜的微结构形貌玻璃态化, 晶粒尺寸细化(平均粒径最小可达11.3nm), 表面粗糙度改善(低至0.4nm)。相关结果分别示于图10–12中。此外, HiPIMS制备薄膜的硬度(Hardness)和弹性模量(Elastic Modulus)也有所提高(参见图13)。

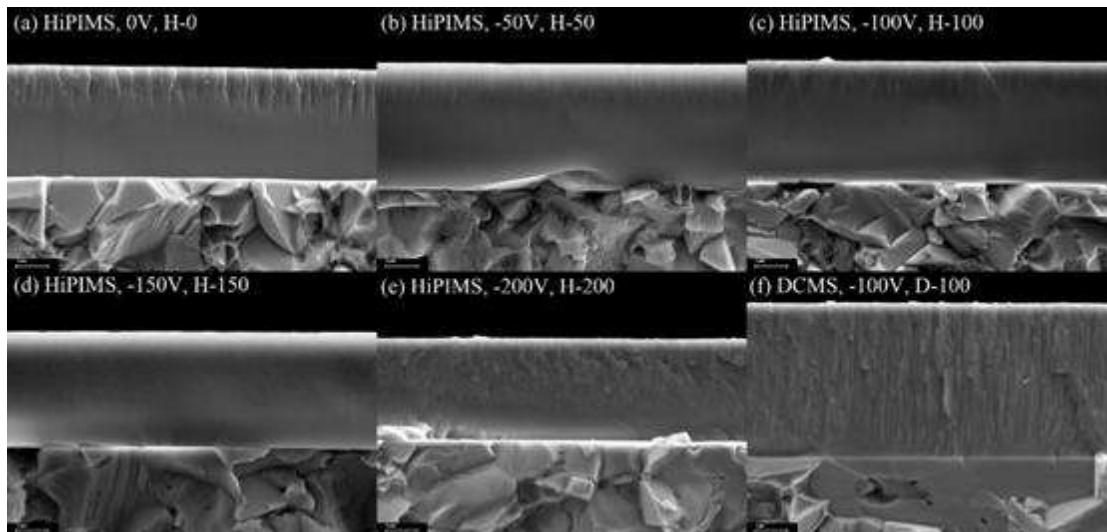


图10 不同偏压下( $\text{AlCrVTiZr}$ ) $\text{N}$ 薄膜断面的扫描电镜形貌

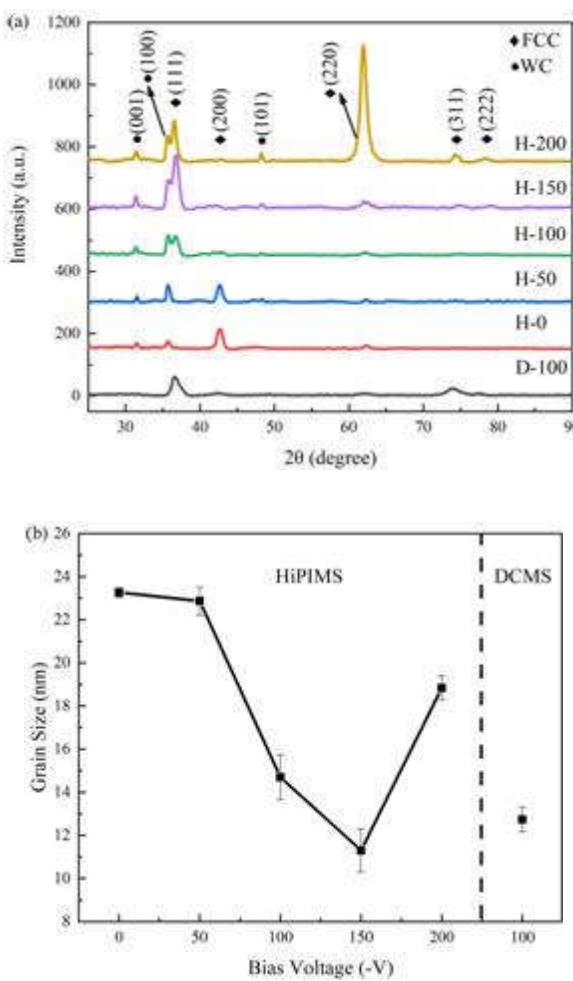


图11 不同偏压下 (AlCrVTiZr) N晶体结构 (a) 和晶粒平均尺寸 (b)

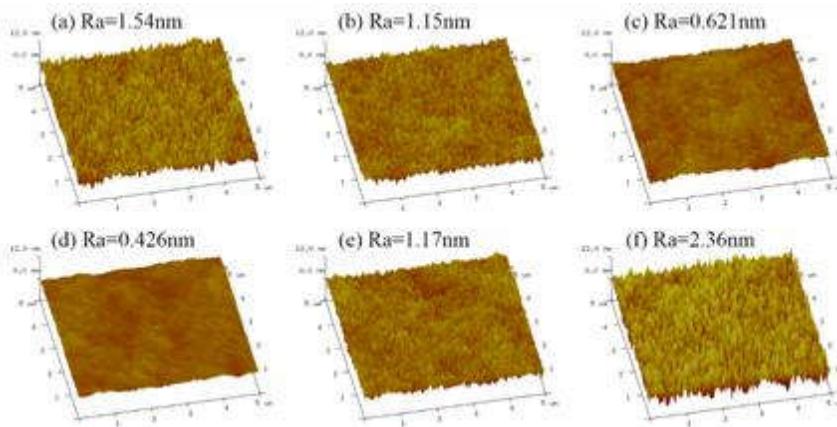


图12 不同偏压下 (AlCrVTiZr) N薄膜的表面粗糙度Ra

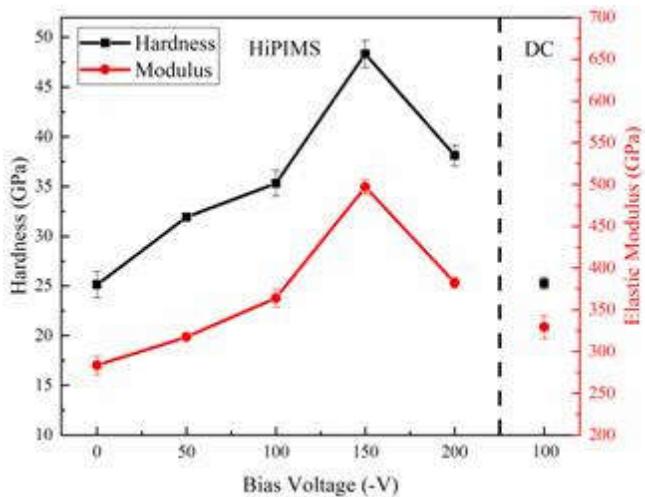


图13 不同偏压下 (AlCrVTiZr) N薄膜的硬度和弹性模量

综上所述, 中科院力学所夏原研究团队研发的HiPIMS制备技术, 使得高熵合金氮化物薄膜 (AlCrVTiZr) N的硬度达到了超硬水平 (48.3GPa), 这是在结构强化效应、细晶强化效应以及边界强化效应共同作用下实现的。这项工作系统地阐述了高熵合金等离子体时空特性-微结构-力学性能三者之间的关系, 有效地解析了离子轰击效应在高熵合金薄膜生长过程中的作用机制, 为高性能的高熵合金氮化物薄膜的设计和制备提供了线索。

#### 参考文献:

- [1]Yi Xu, Guodong Li, Guang Li, Fangyuan Gao, Yuan Xia. Effect of bias voltage on the growth of super-hard (AlCrTiVZr)N high-entropy alloy nitride films synthesized by high power impulse magnetron sputtering, *Applied Surface Science*, 564(2021) 150417. [\(https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150417\)](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150417)

- [2]Shaoqing Wang. Atomic Structure Modeling of Multi-Principal-Element Alloys by

the Principle of Maximum Entropy, Entropy, 12 (2013) 5536–5548.



中国科学院力学研究所 版权所有 京ICP备05002803号 京公网安备110402500049

地址：北京市北四环西路15号 邮编：100190

([http://bszs.conac.cn/sitename?  
method=show&id=081D2D6355AD574EE053022819ACCBA7](http://bszs.conac.cn/sitename?method=show&id=081D2D6355AD574EE053022819ACCBA7))

