

# 磁控溅射工艺对 FeCrCoNiMn 氧化物 薄膜质量的影响

李岩, 张伟强

(沈阳理工大学, 沈阳 110159)

**摘要:** **目的** 探究氧气浓度、基底温度和溅射功率对高熵合金氧化物薄膜成分、膜基结合力和硬度的影响, 分别找出某一工艺参数的改变对性能的影响趋势, 并总结影响因素和规律。**方法** 采用射频磁控溅射方法在 Si(100) 基体上制备不同工艺参数下的 (FeCrCoNiMn) $O_x$  薄膜, 结合 X 射线衍射仪 (XRD)、能谱仪 (EDS)、划痕仪、纳米压痕仪分析薄膜的物相结构、成分组成、膜基结合力、硬度和弹性模量。**结果** 薄膜为 FCC 结构。膜基结合力、硬度和弹性模量随着氧气浓度的增加, 分别由 4.85 N、6.06 GPa、137.8 GPa 提高至 6.56 N、14.51 GPa、189.4 GPa, 最后降至 3.75 N、7.52 GPa、144.9 GPa。薄膜的膜基结合力、硬度和弹性模量随着基底温度的升高而升高, 分别由 3.6 N、12.58 GPa、164.2 GPa 升高到 5.05 N、14.51 GPa、189.4 GPa。随着溅射功率的提高, 膜基结合力由 5.05 N 提高至 8.25 N, 硬度和弹性模量呈先升高后降低的趋势。**结论** 与普通 FeCrCoNiMn 合金薄膜相比, 氧原子的引入使 (FeCrCoNiMn) $O_x$  薄膜拥有更大的混合熵, 增强了其固溶强化效应。氧气浓度和溅射功率对薄膜成分的影响较大, 基底温度对成分无明显影响。适当提高氧气浓度和溅射功率可以有效提高薄膜的力学性能, 在温度为 350 °C 时膜基结合力和硬度均最好。

**关键词:** 磁控溅射; 高熵合金; 氧化物; 膜基结合力; 硬度; 弹性模量

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2023)01-0056-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.01.006

## Effects of Magnetron Sputtering Process on Quality of FeCrCoNiMn Oxide Films

LI Yan, ZAHNG Wei-qiang

(Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

**ABSTRACT:** The work aims to explore the effects of oxygen concentration, substrate temperature and sputtering power on the film components, film-substrate adhesion and hardness of high-entropy alloy oxides, find out the influence trend of a certain process parameter change on the performance, and summarize the influencing factors and rules. In this experiment, the (FeCrCoNiMn) $O_x$  films under different process parameters were prepared on the Si(100) matrix by RF magnetron sputtering.

收稿日期: 2022-10-14; 修订日期: 2022-11-12

Received: 2022-10-14; Revised: 2022-11-12

基金项目: 装备预先研究领域基金 (61409230111)

Fund: Equip Pre-Research Field Grant Projects (61409230111)

作者简介: 李岩 (1997—), 女, 硕士生, 主要研究方向为高熵合金氧化物薄膜。

Biography: LI Yan (1997-), Female, Postgraduate, Research focus: high entropy alloy oxide film.

通讯作者: 张伟强 (1966—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为高熵材料及金属强韧化。

Corresponding author: ZHANG Wei-qiang (1966-), Male, Doctor, Professor, Research focus: toughening of high-entropy materials and metals.

引文格式: 李岩, 张伟强. 磁控溅射工艺对 FeCrCoNiMn 氧化物薄膜质量的影响[J]. 表面技术, 2023, 52(1): 56-62.

LI Yan, ZAHNG Wei-qiang. Effects of Magnetron Sputtering Process on Quality of FeCrCoNiMn Oxide Films[J]. Surface Technology, 2023, 52(1): 56-62.

and the phase structure, composition, film-substrate adhesion, hardness and elastic modulus of the films were analyzed with X-ray diffractometer (XRD), energy spectrometer (EDS), scratch meter and nanoindenterometer. The results showed that the film had an FCC structure and did not form a metal-oxide mixture. The grain size and crystallinity of the films decreased with the increase of oxygen concentration; The increase of substrate temperature led to the increase of grain size and the thickening of films. With the increase of oxygen concentration, the oxygen atoms in the film were close to saturation, and the oxygen content in the films increased rapidly when the oxygen concentration was 0%-10%; When it exceeded 10%, the rising trend of oxygen element in the film slowed down. The film composition was the closest to the equiatomic ratio when the sputtering power was 150 W, and the mixing entropy was the highest. The substrate temperature had little effect on the film composition and mixing entropy. As oxygen concentration increased, the film-substrate adhesion, hardness, and elastic modulus increased and then decreased, from 4.85 N, 6.06 GPa, and 137.8 GPa at 0 percent to 6.56 N, 14.51 GPa, and 189.4 GPa at 5 percent, and then it dropped to 3.75 N, 7.52 GPa, and 144.9 GPa at 20 percent. The film-substrate adhesion, hardness and elastic modulus increased with the increase of the substrate temperature, from 3.6 N, 12.58 GPa and 164.2 GPa to 5.05 N, 14.51 GPa, and 189.4 GPa, respectively. With the increase of sputtering power, the film-substrate adhesion increased from 5.05 N to 8.25 N, and the hardness and elastic modulus increased from 9.5 GPa and 170.3 GPa to 14.51 GPa and 189.4 GPa respectively and then decreased to 11.38 GPa and 172.6 GPa, respectively. Compared with ordinary FeCrCoNiMn alloy films, the introduction of oxygen atoms makes (FeCrCoNiMn) Ox films have greater mixed entropy, which enhances its solution strengthening effect; but when the oxygen concentration is too high, the oxygen atoms in the film are saturated, and the quality of the film decreases. Therefore, it is very important to select the correct process parameters for the quality of the film. The oxygen concentration and sputtering power have a great influence on the composition of the film, but the substrate temperature has no significant effect on the composition. The mechanical properties of the films can be effectively improved by properly increasing the oxygen concentration and sputtering power. When the substrate temperature is 350 °C, the film-substrate adhesion and hardness are the highest. The performance is best when the oxygen concentration is 5%.

**KEY WORDS:** magnetron sputtering; high entropy alloy; oxide; film-substrate adhesion; hardness; elastic modulus

高熵合金是 2004 年由叶均蔚和 Cantor 等<sup>[1-2]</sup>提出的全新合金概念, 也被称为多主元合金。由 Cr、Mn、Fe、Co、Ni 等 5 种金属元素以原子比例近乎相等的组合方式混合而成的合金, 称为 Cantor 合金。这种合金的 5 种元素在同一周期且彼此相邻, 原子半径相近, 性能也有相似之处, 且元素间易形成固溶结构<sup>[3-5]</sup>。根据热力学中的 Boltzmann 方程<sup>[6]</sup>, 得出了混合熵的计算公式, 见式 (1)。

$$\Delta S_{\text{conf}} = -R \sum_{i=1}^n X_i \ln X_i \quad (1)$$

式中:  $R$  为气体常数,  $R=8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ;  $X_i$  为  $i$  组分的物质的量分数;  $n$  为合金中元素的数量。

高熵合金具有高熵效应、迟滞扩散效应、晶格畸变效应和“鸡尾酒”效应等特有的性质<sup>[7-9]</sup>, 使得高熵合金成为当前最具研究价值的材料。高熵合金的高混合熵使得吉布斯自由能降低, 因此高熵合金常形成单一固溶相, 与普通高熵合金相比, Cantor 合金更易形成面心立方 (FCC) 结构。由于高熵合金具有更好的力学性能、耐磨性、耐腐蚀性和热稳定性, 因此它逐渐成为研究热点<sup>[10-12]</sup>。

目前, 高熵合金薄膜的制备方法有很多, 其中磁控溅射法逐渐成为制备高熵合金薄膜最常用的方法<sup>[13-14]</sup>。Medina 等<sup>[15]</sup>通过磁控溅射法制备了不同碳

含量(原子数分数分别为 0.6%、11%)的 FeCrCoNiMn 氮化物薄膜, 并对其力学性能进行了表征。结果表明, 随着碳含量的增加, 薄膜结构从晶体变为非晶体, 导致其力学性能改变, 硬度和抗裂性都有所提高, 薄膜硬度从无碳时的 8 GPa 增至碳的原子数分数为 11% 时的 16 GPa。Le 等<sup>[16]</sup>采用直流磁控溅射法制备了 FeCrCoNiMn 氮氧化物薄膜, 并对室温下制备薄膜和退火薄膜的微观结构进行了研究。实验结果表明, 薄膜元素分布均匀, 晶相为 FCC 结构, 晶格常数为 0.424 2 nm, 硬度和弹性模量分别为 4.1、150.5 GPa; 退火后薄膜为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石 (FCC) 结构, 晶格常数为 0.832 6 nm, 退火薄膜的硬度和弹性模量分别为 9.4、156.4 GPa。杨克蒋等<sup>[17]</sup>采用射频磁控溅射在 Si(100) 上溅射 FeCrCoNiMn 氮化物薄膜, 探究了不同基底温度 (40、300、500 °C) 对薄膜化学组成和微观结构的影响。随着基底温度的升高, 薄膜的晶粒尺寸和表面粗糙度逐渐增大, 在未通入氮气时合金薄膜为单相 FCC 结构; 在通入氮气后, 薄膜中的 Mn 和 Cr 与氮气结合, 分别生成了 Mn<sub>3</sub>N<sub>2</sub>、MnN、Cr<sub>2</sub>N 和 CrN 金属氮化物, Fe、Co、Ni 以 Fe-Co-Ni 合金相形式存在。实验结果表明, 基底温度和反应气体的加入会明显影响薄膜的微观结构和相结构。

目前, 有关 FeCrCoNiMn 薄膜的研究主要集中在

其氮化物和氮氧化物上,针对 FeCrCoNiMn 氧化物薄膜的研究十分有限<sup>[18]</sup>。基于该研究现状,文中用射频磁控溅射方法制备 (FeCrCoNiMn) O<sub>x</sub> 高熵合金氧化物薄膜,探究不同溅射功率、基底温度和氧气浓度对薄膜微观结构和力学性能的影响,以期为进一步研究 FeCrCoNiMn 氧化物薄膜提供参考。

## 1 实验

### 1.1 薄膜的制备

实验选用 QHV-JGP400B II 多靶磁控溅射纳米膜层系统制备薄膜,靶材采用高纯度(99.9%、 $\phi 50.8$  mm $\times$  5 mm)的 Co、Cr、Fe、Ni、Mn 合金靶材(按照近等原子比进行熔炼)。基体材料选用 P 型(100)单晶硅片(15 mm $\times$ 15 mm)。在镀膜前,用无水乙醇和丙酮对基体材料超声清洗 15 min,以去除其表面的污渍。

采用射频磁控溅射技术制备不同氧气流量、基底温度和溅射功率的 FeCrCoNiMn 高熵合金氧化物薄膜,在沉积过程中本底真空度为  $1\times 10^{-3}$  Pa,工作气压为 0.3 Pa,Ar 的流量固定为 20 mL/min,溅射时间为 4 h。分别改变氧气浓度(文中氧气浓度均为氧气与氩气的体积百分比),即  $V(\text{O}_2)/V(\text{Ar}+\text{O}_2)$  为 0%~20%,基底温度为 20~350 °C,溅射功率为 90~150 W。每次只改变 1 个工艺参数,在探究氧气浓度对薄膜的影响时,将基底温度设定为 350 °C,溅射功率为 120 W;在探究基底温度对薄膜的影响时,氧气浓度设定为 5%,溅射功率为 120 W;在探究溅射功率对薄膜的影响时,氧气浓度设定为 5%,基底温度为 350 °C。

### 1.2 测试与表征

实验采用 Ultima IV 型 X 射线衍射仪(日本理学公司)分析薄膜的物相结构,衍射角为 10°~65°,扫描速度为 5 (°)/min。采用日本日立 S-3400N 型号能谱仪对薄膜表面成分进行分析。采用 WS-200 型划痕仪测试薄膜的结合力。采用安捷伦力学测试仪(G200)纳米压痕仪测试薄膜的硬度和弹性模量。

## 2 结果与分析

### 2.1 XRD 分析

在不同工艺参数下制备的 (FeCoCrNiMn) O<sub>x</sub> 薄膜 XRD 图如图 1 所示,所有薄膜在 44°附近都出现了由 FCC 相结构 (FeCoCrNiMn) O<sub>x</sub> 引起的特征峰,表明薄膜为 FCC 相。不同氧气浓度下的 (FeCoCrNiMn) O<sub>x</sub> 薄膜 XRD 图如图 1a 所示,随着氧气浓度的增加,在 (111) 处衍射峰的半峰宽增大,且有向右偏移的趋势,表明薄膜晶粒尺寸减小。使用 Jade 6 软件计算此处衍射峰的半峰宽 (FWHM) 和晶粒尺寸,如表 1 所示。薄膜的晶粒尺寸减小,这是因为氧气浓度的增加阻碍了薄

膜的生长,降低了沉积速率,导致其结晶度下降。由图 1a 可知,在 33°和 62°附近的 (211)、(220) 衍射峰均由 Si 衬底引起。图谱中无其他金属氧化物的特征峰,表明镀膜中未形成金属氧化物混合物,为单相 FCC 结构。

不同基底温度下的 (FeCoCrNiMn) O<sub>x</sub> 薄膜 XRD 图谱如图 1b 所示,可以看出,在 20 °C 下制备的薄膜在 33°和 62°附近出现了 (211) 和 (420),均由 Si 衬底引起。随着基底温度的增加,衬底峰完全消失。这是由于温度的升高导致原子扩散增强,增大了沉积速率,使薄膜厚度增加<sup>[19]</sup>,而在室温下制备的薄膜厚度较低,因此 Si 衬底峰较为明显。温度升高后,在 (111) 处的衍射峰向小角度偏移,表明薄膜的晶粒尺寸增大。

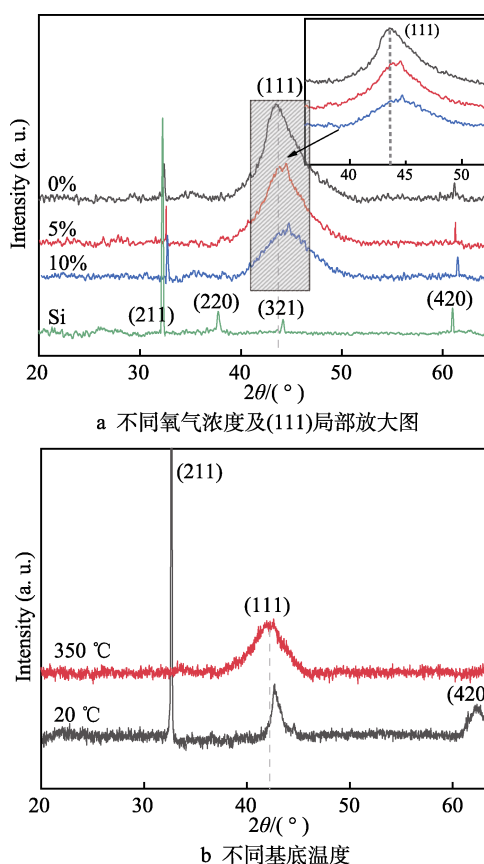


图 1 不同工艺参数下 (FeCrCoNiMn) O<sub>x</sub> 薄膜 XRD 图  
Fig.1 XRD pattern of (FeCrCoNiMn) O<sub>x</sub> oxide films under different process parameters: a) different oxygen concentration and partially enlarged view of (111); b) different substrate temperatures

表 1 不同氧气浓度下制备的薄膜在 (111) 处的半峰宽和晶粒尺寸

Tab.1 FWHM and grain size of thin films (111) prepared at different oxygen concentration

| Oxygen concentration/% | FWHM/(°) | Grain size/nm |
|------------------------|----------|---------------|
| 0                      | 3.535    | 2.4           |
| 5                      | 3.857    | 2.2           |
| 10                     | 4.625    | 1.9           |

## 2.2 薄膜成分

不同氧气浓度与  $(\text{FeCrCoNiMn})\text{O}_x$  薄膜元素组成、混合熵的关系如图 2 所示。由图 2a 可知, 随氧气浓度的增大, 薄膜中 Fe、Cr、Co、Ni、Mn 元素均呈下降趋势, O 元素呈上升趋势。当氧气浓度在 0%~10% 时, 各元素上升和下降趋势都较迅速; 随着氧气浓度的继续增大, 各元素上升和下降的趋势变缓, 说明氧气浓度增加后, 氧原子在薄膜中的含量接近饱和, 氧气浓度对薄膜的成分影响较大。在薄膜成分中靶材原子含量相差不大, 这是因为靶材中原子为过渡族金属原子, 其相对原子质量相差不大, 但各原子的沉积速率不同, 所以溅射得到的薄膜成分存在差别。由图 2b 可以看出, 随着氧气浓度的增加, 混合熵先增大后减小, 氧气浓度为 3% 时混合熵达到最大值  $14.04 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$  ( $\Delta S_{\text{conf}}=1.689R$ ,  $R$  为气体常数), 说明薄膜中各组分接近等原子比。合金体系各组分按等原子比例混合时 (理想状态), 混合熵就越大, 合金则更倾向于形成简单固溶体结构。

不同基底温度下制备的  $(\text{FeCrCoNiMn})\text{O}_x$  薄膜的元素组成、混合熵如图 3 所示。由图 3a 可知, 薄膜

中的各元素组成的原子数分数接近相等。Ni 和 Co 的含量略高于其他 3 种元素, 这是因为在入射离子能量相同时, Ni 元素和 Co 元素的溅射率比 Fe 元素和 Cr 元素的溅射率大<sup>[20]</sup>。在不同的基底温度下, 各元素成分变化不大, 因此基底温度对薄膜成分的影响较小。由图 3b 可知, 不同基底温度对薄膜的混合熵的影响较小, 在基底温度为  $150^\circ\text{C}$  时, 混合熵达到最小值  $11.06 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$  ( $\Delta S_{\text{conf}}=1.33R$ )。由图 3a 可知, O 元素含量随着基底温度的升高呈先减少再增加的趋势, 在  $150^\circ\text{C}$  时最少, 元素的相对原子质量对薄膜成分有一定的影响, 进而影响了混合熵。

$(\text{FeCrCoNiMn})\text{O}_x$  薄膜元素组成、混合熵与不同溅射功率的关系曲线如图 4 所示。由图 4 可知, 随着溅射功率的增加, Fe、Cr、Co、Ni 和 Mn 元素的含量呈上升趋势, O 元素的含量呈下降趋势。因为当溅射功率增加、氧气流量不变时, 沉积速率变大, 靶材原子来不及与氧原子结合, 导致薄膜中氧的原子百分比下降, 靶材原子增加。由此可见, 溅射功率的改变对薄膜成分比例的影响较大。随着溅射功率的增加, 薄膜成分更趋于等原子比, 使得薄膜的混合熵增大。

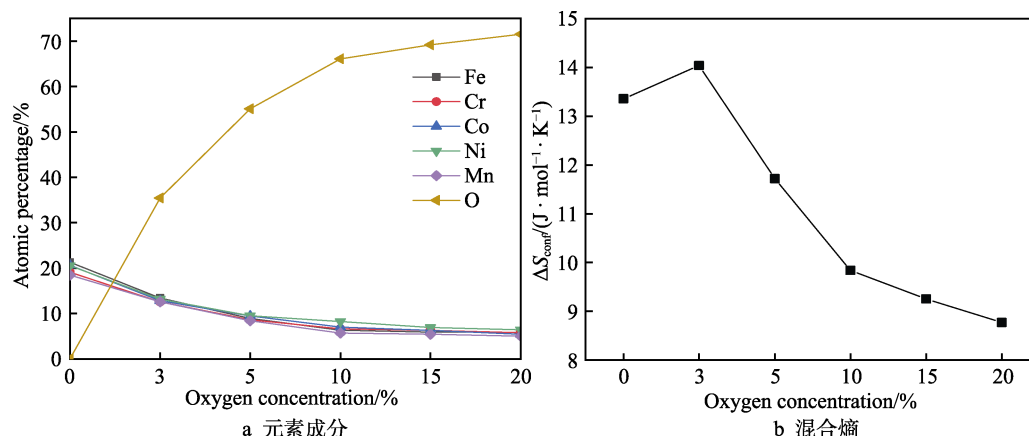


图 2 薄膜的元素组成、混合熵与氧气浓度的关系曲线

Fig.2 Effects of oxygen concentration on elemental composition and mixed entropy: a) elemental components; b) mixed entropy

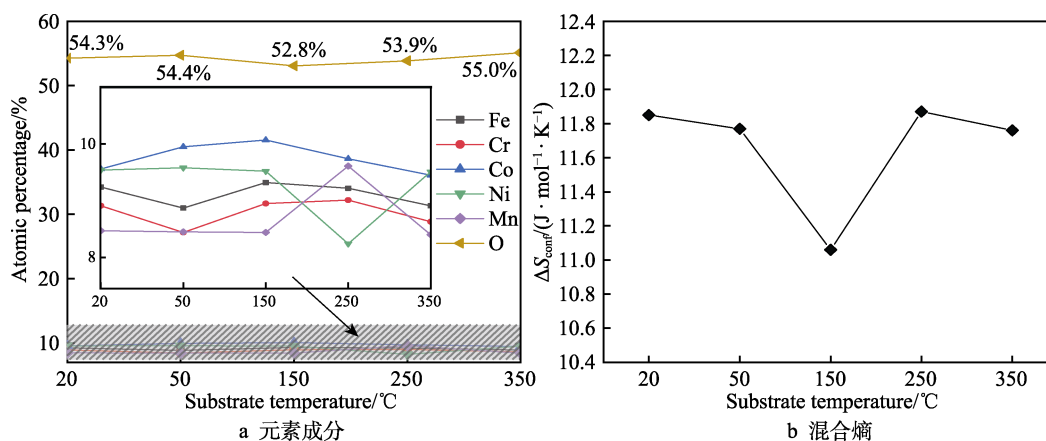


图 3 元素组成、混合熵与基底温度的关系曲线

Fig.3 Effects of substrate temperature on elemental composition and mixed entropy: a) elemental components; b) mixed entropy

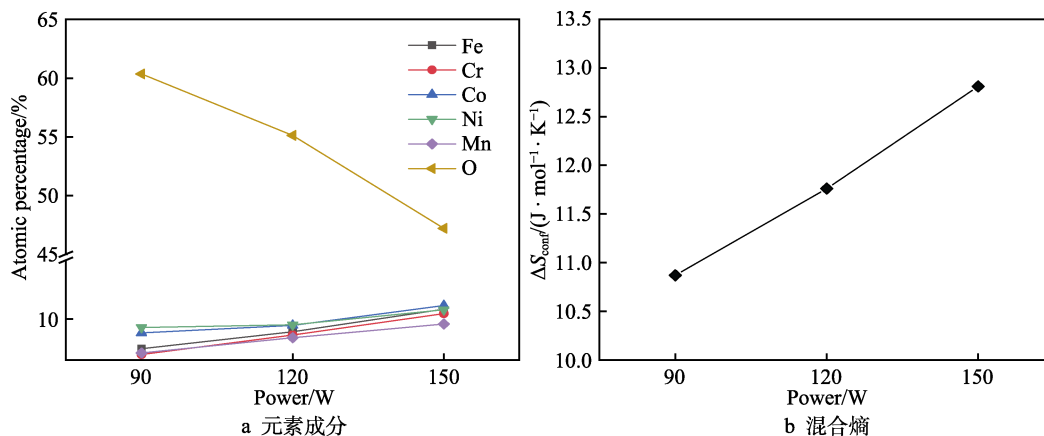


图4 元素组成、混合熵与溅射功率的关系曲线

Fig.4 Effects of sputtering power on elemental composition and mixed entropy:  
a) elemental components; b) mixed entropy

## 2.3 薄膜的力学性能

### 2.3.1 膜基结合力

划痕实验选用声发射方式进行测量,加载载荷为15 N,加载速率为15 N/min,划痕长度为4 mm,每个样品随机进行3次实验,每2条划痕的间距大于3 mm。在实验中,采用金刚石压头对薄膜表面进行匀速施压,薄膜表面会出现裂纹,膜层破裂,膜层与基体分离。在此过程中,声信号强度会逐渐增加,记录声信号首次发生突变的实时载荷,将其作为膜基结合失效的临界载荷<sup>[21]</sup>。

在不同氧气浓度下,  $(FeCrCoNiMn)O_x$  薄膜的膜基结合力如图5所示。由图5可知,随着氧气浓度的增加,结合力呈先上升后下降的趋势,说明加入适量的氧气能提高膜基结合力,在氧气浓度为5%时膜基结合力最大,这与薄膜的致密性有关。在氧气浓度小于5%时, O 原子含量较少,不足以对薄膜进行充分的固溶强化。在氧气浓度为5%时,真空室内的  $Ar^+$  离子较多, O 含量较少。靶材原子到达基体表面时会携带更高的动能,导致其对已沉积原子产生了“压实作用”,消除了薄膜的内部缺陷,使得薄膜表面更加

致密,从而提高了结合力。结合力由氧气浓度为5%时的6.56 N,降至氧气浓度为20%时的3.75 N。这是因为随着氧气浓度的增加,用于溅射的氩离子减少,靶材溅射产额减少,导致薄膜致密性减小,结合力随之减小。

不同基底温度下  $(FeCrCoNiMn)O_x$  薄膜的膜基结合力如图6所示。由图6可知,随着基底温度的升高,膜基结合力增大,由3.6 N上升到5.05 N,在温度为350 °C时结合力最大。这是由于基底温度较低时,沉积在基体表面的金属离子无足够的能量与 O 原子反应,致使薄膜表面组织结构疏松,从而导致膜基的结合力降低。当基底温度升高时,靶材原子到达基体表面的能量较大,使得更多的靶材原子在基体表面迁移、聚集和生长,形成的薄膜更均匀致密,使得膜基的结合力增大。

不同溅射功率下  $(FeCrCoNiMn)O_x$  薄膜的膜基结合力如图7所示。由图7可知,溅射功率与膜基结合力呈正相关,膜基结合力由溅射功率90 W时的5.05 N上升到150 W的8.25 N。当溅射功率较小时,沉积在基底表面的靶材原子携带的动能较小,原子迁移率较低,在薄膜表面易产生缺陷,这不利于与基体

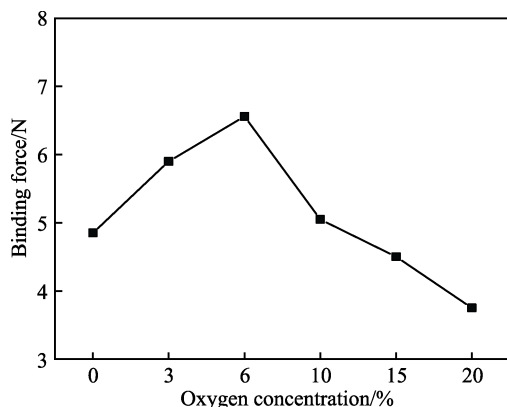


图5 膜基结合力与氧气浓度的关系  
Fig.5 Relationship between film-substrate adhesion and oxygen concentration

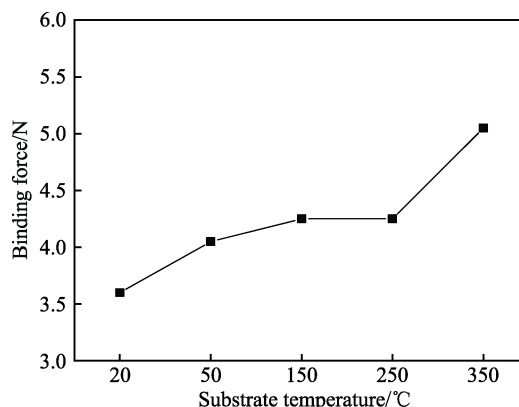


图6 膜基结合力与基底温度的关系  
Fig.6 Relationship between film-substrate adhesion and substrate temperature



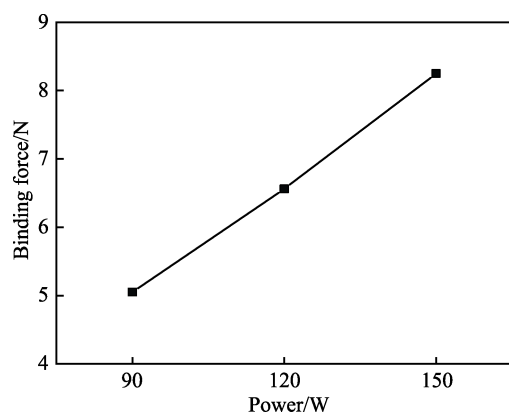


图 7 膜基结合力与溅射功率的关系  
Fig.7 Relationship between film-substrate adhesion and different sputtering power

的结合, 导致结合力较小。随着溅射功率的升高, 被溅射出的靶材原子以更高的动能在薄膜表面进行迁移生长, 使得薄膜表面平整致密, 膜基结合力增加。

### 2.3.2 薄膜的硬度

不同氧气浓度下 (FeCrCoNiMn) $O_x$  薄膜的硬度和弹性模量如图 8 所示。从图 8 中可以看出, 与普通的 FeCrCoNiMn 薄膜相比, (FeCrCoNiMn) $O_x$  薄膜的硬度和弹性模量均增大, 可见氧气具有增强 FeCrCoNiMn 薄膜力学性能的潜力。在氧气流量进一步增加后, 薄膜的硬度和弹性模量先增大后减小。当氧气浓度为 5% 时, 薄膜的硬度和弹性模量达到最大值, 分别为 14.51 GPa 和 189.4 GPa。薄膜硬度和弹性模量的改变主要有以下几点原因。

1) 当其他条件不变时, 腔内氧气浓度的增加, 使得更多的氧原子有机会与靶材原子相互作用, 氧原子进入晶格间隙, 并导致晶格畸变。同时, 氧原子与金属原子产生了更多的共价键, 增强了薄膜固溶强化效应, 使得薄膜的硬度和弹性模量增加。

2) 根据霍尔-佩奇效应, 晶粒尺寸也可能对薄膜硬度产生影响, 晶粒尺寸较小时晶界较多, 能够有效阻碍晶格错位, 进而增强薄膜的硬度<sup>[22-23]</sup>。

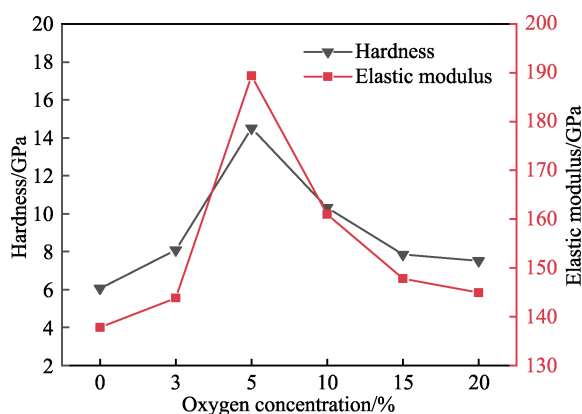


图 8 薄膜硬度和弹性模量与氧气浓度的关系  
Fig.8 Relationship between film-hardness and elasticity modulus and oxygen concentration

3) 当真空室内氧气浓度较小时, 氩气较多, 导致被溅射出的靶材原子间受到的碰撞次数和概率增大, 致使硬度和弹性模量降低<sup>[24]</sup>。当氧气浓度过大时, Ar 流量较少, 靶材原子溅射率降低, 使得薄膜结构疏松, 产生了较大的缺陷, 使得其硬度和弹性模量降低。

靶材原子到达基体表面时会经历吸附、迁移、形核和生长等过程, 在该过程中基底温度会影响基体对靶材原子的吸附和靶材原子在基体表面的迁移, 进而影响薄膜的结构和性能。在不同基底温度下, (FeCrCoNiMn) $O_x$  氧化物薄膜的硬度和弹性模量的变化曲线如图 9 所示。从图 9 可以看出, 随着基底温度的升高, 薄膜的硬度和弹性模量逐渐增大。在基底温度为 350 °C 时, 薄膜的硬度和弹性模量达到最大值, 分别为 14.51 GPa 和 189.4 GPa。原因是基底温度较低时, 薄膜致密性较低, 表面结构较疏松。基底温度较高能够促进靶材原子在基底上的迁移扩散, 减少界面处缺陷的数量, 使得薄膜更加致密, 从而提高了薄膜的硬度和弹性模量。

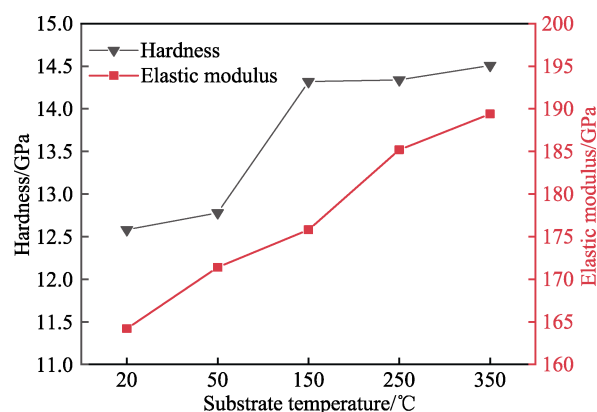


图 9 薄膜的硬度和弹性模量与基底温度的关系  
Fig.9 Relationship between film-hardness and elasticity modulus and substrate temperature

薄膜的生长取向、致密程度及残余应力等多种因素共同决定了薄膜的硬度。不同溅射功率下 (FeCrCoNiMn) $O_x$  氧化物薄膜的硬度和弹性模量的关系曲线如图 10 所示。由图 10 可知, 当溅射功率为 120 W 时, 薄膜的硬度和弹性模量达到最大值, 分别为 14.51 GPa 和 189.4 GPa。分析其原因有以下几点。

1) 当溅射功率增大时, 靶材原子的溅射率得到提高, 更多的靶材原子在基体表面形成了致密的氧化膜, 导致薄膜的硬度和弹性模量较大。当溅射功率继续增大时, 过高的溅射功率可能会导致晶粒的粗化。

2) 当溅射功率过高时, 靶材原子到达基体表面时会携带更高的能量轰击基体, 使得薄膜产生了较大的残余应力, 导致膜基结合力下降<sup>[25]</sup>。

3) 当溅射功率低时, 靶材原子到达基体时携带的能量较小, 在基体表面的迁移率较低, 导致薄膜与基体间形成了较多的空位缺陷。

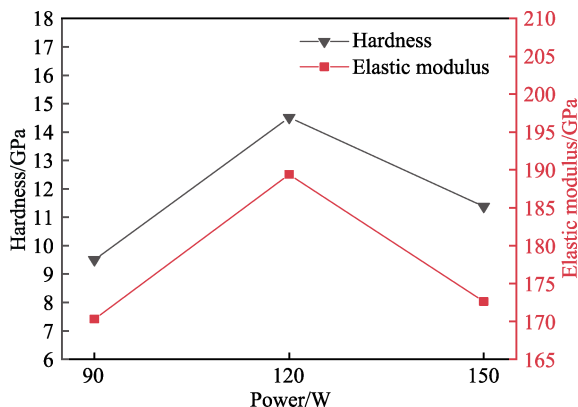


图 10 薄膜硬度和弹性模量与溅射功率的关系

Fig.10 Relationship between film-hardness and elasticity modulus and sputtering power

### 3 结论

1) 所制备的 $(\text{FeCrCoNiMn})\text{O}_x$  薄膜均为 FCC 结构。随着氧气浓度的增大, 薄膜晶粒尺寸变小, 结晶度下降。随着基底温度的升高, 晶粒尺寸增大, 薄膜变厚。

2) 随着氧气浓度的升高, 薄膜中 O 的含量升高, 靶材原子的含量下降, 氧气浓度大于 10%, O 含量增加缓慢, 薄膜中的 O 逐渐饱和, 混合熵先升高、后降低。随着溅射功率的增大, 薄膜中 O 含量降低, 靶材原子含量升高, 混合熵变大。基底温度对薄膜成分和混合熵的影响不大。

3) 随着氧气浓度的增加, 膜基结合力、硬度和弹性模量呈先上升后下降的趋势, 在氧气浓度为 5% 时薄膜的性能最好。随着基底温度的升高, 膜基结合力、硬度和弹性模量逐渐增大, 在基底温度为 350 °C 时薄膜的性能最好。随着溅射功率的升高, 膜基结合力、硬度和弹性模量先升高后降低, 在溅射功率为 150 W 时膜基结合力最大, 在 120 W 时硬度和弹性模量最大。

#### 参考文献:

- [1] 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[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2004, 6(5): 299-303.
- [2] CANTOR B, CHANG I T H, KNIGHT P, et al. Microstructural Development in Equiatomic Multicomponent Alloys[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2004, 375-377: 213-218.
- [3] WANG Yan-ping, LI Bang-sheng, FU Heng-zhi. Solid Solution or Intermetallics in a High-Entropy Alloy[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2009, 11(8): 641-644.
- [4] ZHOU Y J, ZHANG Y, WANG Y L, et al. Solid Solution Alloys of  $\text{AlCoCrFeNiTi}_x$  with Excellent Room-Temperature Mechanical Properties[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(18): 181904.
- [5] ZHANG Yong, ZUO Ting-ting, TANG Zhi, et al. Microstructures and Properties of High-Entropy Alloys[J]. *Progress in Materials Science*, 2014, 61: 1-93.
- [6] RANGANATHAN S. Alloyed Pleasures: Multimetallurgical Cocktails[J]. *Current Science*, 2003, 85(10): 1404-1406.
- [7] 秦忠, 李新梅, 田志刚, 等.  $\text{CoCrCu}_{0.5}\text{FeTi}_{0.5}\text{Al}_x$  高熵合金组织与力学性能的研究[J]. *功能材料*, 2021, 52(11): 11189-11194.
- [8] QIN Zhong, LI Xin-mei, TIAN Zhi-gang, et al. Preparation of  $\text{CoCrCu}_{0.5}\text{FeTi}_{0.5}\text{Al}_x$  High-Entropy Alloy by Vacuum Arc Sintering[J]. *Journal of Functional Materials*, 2021, 52(11): 11189-11194.
- [9] 欧子义, 王春伟, 唐建江. 高熵合金的最新研究进展[J]. *热加工工艺*, 2010, 39(22): 36-38.
- [10] OU Zi-yi, WANG Chun-wei, TANG Jian-jiang. Latest Research Progress of High-Entropy Alloy[J]. *Hot Working Technology*, 2010, 39(22): 36-38.
- [11] 梁秀兵, 魏敏, 程江波, 等. 高熵合金新材料的研究进展[J]. *材料工程*, 2009, 37(12): 75-79.
- [12] LIANG Xiu-bing, WEI Min, CHENG Jiang-bo, et al. Research Progress in Advanced Materials of High-Entropy Alloys[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2009, 37(12): 75-79.
- [13] OTTO F, DLOUHY A, SOMSEN C, et al. The Influences of Temperature and Microstructure on the Tensile Properties of a  $\text{CoCrFeMnNi}$  High-Entropy Alloy[J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(15): 5743-5755.
- [14] HSU Y C, LI C L, HSUEH C H. Effects of Al Addition on Microstructures and Mechanical Properties of  $\text{CoCrFeMnNiAl}_x$  High Entropy Alloy Films[J]. *Entropy*, 2019, 22(1): 2.
- [15] SHARMA Y, ZHENG Qiang, MAZZA A R, et al. Magnetic Anisotropy in Single-Crystal High-Entropy Perovskite Oxide  $\text{La}(\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$  Films[J]. *Physical Review Materials*, 2020, 4: 014404.
- [16] KHAN N A, AKHAVAN B, ZHOU H, et al. High Entropy Alloy Thin Films of  $\text{AlCoCrCu}_{0.5}\text{FeNi}$  with Controlled Microstructure[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 495: 143560.
- [17] BAGDASARYAN A A, PSHYK A V, COY L E, et al. Structural and Mechanical Characterization of  $(\text{TiZrNbHfTa})\text{N}/\text{WN}$  Multilayered Nitride Coatings[J]. *Materials Letters*, 2018, 229: 364-367.
- [18] MEDINA L Z, COSTA M, PASCHALIDOU E M, et al. Enhancing Corrosion Resistance, Hardness, and Crack Resistance in Magnetron Sputtered High Entropy  $\text{CoCrFeMnNi}$  Coatings by Adding Carbon[J]. *Materials & Design*, 2021, 205: 109711.
- [19] LE D D, HONG S K, NGO T S, et al. Microstructural Investigation of  $\text{CoCrFeMnNi}$  High Entropy Alloy Oxynitride Films Prepared by Sputtering Using an Air Gas[J]. *Metals and Materials International*, 2018, 24(6): 1285-1292.

(下转第 92 页)