

文章编号: 1000-8608(2019)01-0028-07

磁控溅射制备 AlCrWTaTiNb 高熵合金薄膜低温等离子体氮化

马 铭^{1,2}, 任 瑛³, 侯晓多^{1,2}, 陈国清^{1,2}, 张贵锋^{*1,2}

- (1. 大连理工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116024;
2. 大连理工大学 三束材料改性教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024;
3. 河南工业大学 材料科学与工程学院, 河南 郑州 450001)

摘要: 采用磁控溅射技术沉积了 AlCrWTaTiNb 多元高熵合金薄膜, 在 400 °C 以下采用高密度等离子体设备对沉积的薄膜进行了氮化处理。用 X 射线衍射(XRD)、原子力显微镜和纳米压痕对氮化后薄膜的微观结构、表面形貌以及力学性能进行了分析。结果表明, 高熵效应有利于降低氮化温度, 最低氮化温度仅为 200 °C, 所有的(AlCrWTaTiNb)N 薄膜晶体结构呈现简单的 FCC 结构, 且具有(111)择优取向。随着氮化温度的增加, (AlCrWTaTiNb)N 复合薄膜的显微硬度、弹性模量和对应的 H^3/E^2 均增大, 氮化温度为 300 °C 时, 达到最大, 随后略微下降。随氮化时间的延长, 显微硬度和弹性模量均逐渐增加。

关键词: 多元高熵合金薄膜; 低温渗氮; 力学性能

中图分类号: TG174. 445 **文献标识码:** A **doi:** 10. 7511/dllgxb201901005

0 引言

高熵合金具有高熵效应、晶格错配效应、缓慢扩散效应和鸡尾酒效应^[1-2], 其晶体结构呈简单的面心立方结构(FCC)和体心立方结构(BCC), 并表现出良好的物理化学性能, 包括高强度、高硬度、良好的耐蚀性、优良的耐疲劳性以及高温抗软化性能等, 因此, 近年来高熵合金受到人们的广泛关注。与此同时, 高熵合金的化合物薄膜也受到研究者的重视, 例如由五元或以上过渡族金属构成的氮化物薄膜(AlCrNbSiTiV)N、(AlCrMoZrTi)N_x 和(TiZrNbHfTa)N 等^[3-10] 显示出极高的硬度和耐磨性。研究多元高熵氮化物薄膜, 对拓宽传统低元氮化物薄膜硬质涂层的应用领域, 以满足更苛刻的性能要求具有重要实用价值。

Chen 等^[11]首次采用高熵合金靶材制备了 AlCoCrCuFeMnNi 和 CoCrCuFeNiAl_{0.5} 的合金及氮化物薄膜, 合金薄膜呈现简单面心立方或面心立方和体心立方的混合结构, 在实验中, 随着氮气

流速的增加, 高熵合金薄膜的组织结构逐渐转变为非晶态。Braic 等^[12]采用直流磁控多靶溅射技术在硅片和 TC4 合金上制备了(TiZrNbHfTa)N 和(TiZrNbHfTa)C 薄膜, 系统研究了碳化物和氮化物薄膜的组织、形貌、残余应力、硬度、摩擦性能和耐蚀性能。Sobol 等^[13]和 Grigoriev 等^[14]采用真空电弧阴极蒸发镀膜法分别制备了(TiVZrNbHf)N 和(TiZrHfVNbTa)N 薄膜, 最高硬度可达 64 GPa。Meng 等^[15]在氮气氛围下对 FeNiMnAlCr 合金进行退火处理, 得到表面渗氮的 FeNiMnAlCr 合金, 在一定程度上也提高了合金的硬度。在此之后, 多元高熵合金氮化物薄膜、碳化物薄膜、碳氮化合物薄膜、氧化物薄膜、金属薄膜^[16]的研究受到广泛重视。前人探索研究发现, 高熵合金氮化物薄膜具有强度高、高温稳定性更好、耐磨性能更优异的特点, 为新型合金体系应用开辟了广阔的空间, 同时也为传统氮化物薄膜的研究拓宽了空间, 因此, 高熵合金氮化物薄膜的

收稿日期: 2018-08-09; 修回日期: 2018-11-25。

基金项目: 国家国际科技合作专项(2015DFR60370); 航空科学基金资助项目(20153663010)。

作者简介: 马 铭(1993-), 女, 硕士生, E-mail: 1246221446@mail.dlut.edu.cn; 陈国清(1977-), 男, 教授; 张贵锋*(1963-), 男, 教授, E-mail: gfzhang@dlut.edu.cn。

研究具有前瞻性。

高熵合金各组元的原子半径存在差异,合金中必然存在较高的晶格畸变能。从热力学角度看,熵代表了体系的混乱程度,熵值高,合金体系处于一种高的不稳定状态。高熵合金的这一特点,使得其可以在更低的温度下进行氮化,或者氮化温度相同时,达到相同氮化效果所需时间更短。这将有利于提高渗氮效率,降低能源消耗。

本文选用 6 种氮化物形成元素,采用磁控溅射技术制备多元高熵合金薄膜,再利用等离子体氮化技术进行低温渗氮,研究氮化工艺对多元氮化物复合薄膜微观结构、形貌和力学性能的影响规律。

1 试 验

本研究选取了 Al、Cr、W、Ta、Ti、Nb 等 6 种元素,均为强氮化物形成元素,此外,Nb 和 W 可提高硬度,Cr 和 Al 可提高抗氧化性,Ta 和 Ti 可提高耐蚀性。用沈阳科学仪器研制中心生产的 MSP 3200 型全自动磁控溅射仪来制备 AlCrWTaTiNb 多元合金薄膜。

在直径 75 cm 的铝靶上镶嵌厚度均为 2 mm,纯度均为 99.999% 的 Cr、W、Ta、Ti、Nb 片,沉积薄膜的元素成分由镶嵌片的面积调整。衬底材料为 1 cm×1 cm 的单晶 Si 片,沉积前,将 Si 片分别在丙酮和蒸馏水中超声波清洗 15 min,干燥后放入样品室。在样品室用 Ar 等离子体清洗 10 min 后,将样品送入反应室,待反应室的本底真空达到 5.0×10^{-4} Pa 后,通入流量为标准 $48 \text{ cm}^3/\text{min}$ 的 Ar。沉积时,工作气压固定在 0.7 Pa,溅射功率为 150 W,沉积时间为 90 min,基底温度在 25~250 °C,衬底架旋转速度为 15 r/min。

薄膜的氮化处理是在自制的等离子体渗氮装置中进行的。该装置的放电电极是直径为 2 mm 的不锈钢杆,等离子体由直径 4 mm、长 315 mm 的石英管引出,真空室作为另一个接地电极^[17]。样品架底部有加热装置,样品表面的渗氮温度用铠装热电偶测量。渗氮时,通入比例为 25%~75% 的 H₂/N₂ 混合气体,渗氮时间为 5~30 min,

渗氮温度在 200~350 °C。

(AlCrWTaTiNb)N 复合薄膜的晶体结构用多功能 X 射线衍射仪(Bruker-D8,XRD)表征,使用波长为 0.154 059 nm 的 CuK α 1 作为辐射源,操作电压和电流分别为 30 kV 和 20 mA,扫描范围是 20°~65°,扫描步长为 0.05°/s,扫描角度为 2°。用 ZYGO 公司的 Newview 5022 型表面轮廓仪测量薄膜的厚度。薄膜的表面形貌采用 Molecular Image Pico Scan Plus-2500 型原子力显微镜进行观察。薄膜的硬度和弹性模量通过纳米压痕(XP System MTS)测量,最大荷载量为 5 mN,压痕的深度小于薄膜厚度的 1/10 以消除基底材料对试验结果的影响,每个样品至少测量 9 个点。

2 试验结果与讨论

图 1 是不同氮化温度下(AlCrWTaTiNb)N 复合薄膜的表面形貌。从图中可知,所有薄膜均呈现出球形颗粒状。氮化温度为 200 °C 时,薄膜致密性相对较差,表面粗糙度较大,沟壑明显,测得(AlCrWTaTiNb)N 复合薄膜的平均粗糙度约为 1.17 nm。氮化温度为 250 °C 时,颗粒状凸起有所减缓,组织变得更加均匀致密,复合薄膜的平均粗糙度为 0.99 nm。当氮化温度大于 300 °C 时,球状颗粒变得不清晰,薄膜表面粗糙度基本保持不变,在 1.00~1.09 nm。

未氮化和不同氮化温度下,氮化物薄膜的 X 射线衍射(XRD)图谱如图 2 所示。从图中可以看出,未氮化时,XRD 图谱中除了衬底 Si 的衍射峰外,在 47° 左右出现 AlCrWTaTiNb 高熵合金的非晶宽峰。250 °C 以下退火时,薄膜的 XRD 图谱中出现了(111)和(220)衍射峰,氮化物薄膜为简单的面心立方(FCC)结构。本文选择的 6 种元素均为强氮化物形成元素,它们各自的氮化物,如 CrN、TiN、NbN、TaN 和 WN 等均为 FCC 结构,只有 AlN 是非 FCC 结构,绝大多数 FCC 结构的氮化物会有效抑制其他非 FCC 结构的氮化物,导致氮化后薄膜呈现简单的 FCC 结构。从图 2 还可以看出,随氮化温度的增加,(111)面的衍射峰强

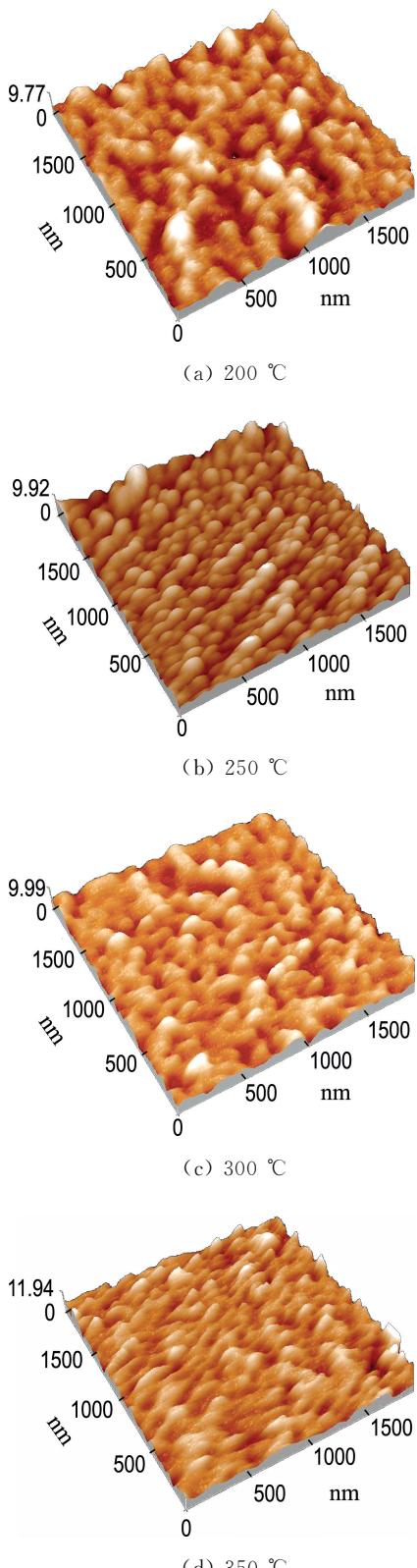


图 1 不同氮化温度下(AlCrWTaTiNb)N 复合薄膜的表面形貌($t=30 \text{ min}$)

Fig. 1 Surface morphology of (AlCrWTaTiNb)N composite films with different nitriding temperatures ($t = 30 \text{ min}$)

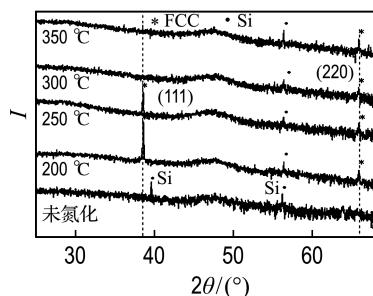


图 2 不同氮化温度下(AlCrWTaTiNb)N 复合薄膜的 XRD 图谱($t=30 \text{ min}$)

Fig. 2 XRD spectra of (AlCrWTaTiNb)N composite films with different nitriding temperatures ($t = 30 \text{ min}$)

度下降甚至消失,表明氮化物薄膜的结晶度逐渐降低,与原子力显微镜观察的结果一致。而且薄膜基底组织仍呈非晶结构,没有发生晶化。Chen 等的研究发现相似的试验现象^[18],他们采用磁控溅射技术在不同的氮气流量下直接沉积 FeCoNiCrCuAl 氮化物薄膜,结果表明随着氮气流量的增加,薄膜的结晶度逐渐降低,直至呈现非晶结构。

根据 XRD 图谱计算出不同基底温度下的晶粒尺寸、晶面间距以及半峰宽,结果如表 1 所示。从表中可知,随氮化温度的增加,晶粒尺寸先增大后减小,氮化前晶粒尺寸是 75 nm,随着渗氮温度的提高,晶粒尺寸由 250 °C 渗氮时的 155 nm 减小至 350 °C 时的 143 nm,衍射峰的半峰宽也逐渐增加。

表 1 不同氮化温度下(AlCrWTaTiNb)N 复合薄膜的晶粒尺寸、晶面间距和半峰宽

Tab. 1 Grain size, inter-planar spacing and full width at half maximum of (AlCrWTaTiNb)N composite films at different nitriding temperatures

氮化温度/°C	晶粒尺寸/nm	晶面间距/nm	半峰宽/(°)
—	75	1.681	0.181
200	93	1.644	0.207
250	155	1.645	0.124
300	146	1.645	0.131
350	143	1.644	0.134

传统的离子氮化温度约 550 °C,低温氮化温度也需 450 °C 左右。在相同的等离子体放电装置

和氮化工艺条件下,根据 XRD 分析结果可知,铁片的起始氮化温度在 330 ℃左右^[17]. 本试验条件下 AlCrWTaTiNb 多元合金的最低氮化温度仅为 200 ℃. 可能有以下 3 个方面的原因:其一,本试验采用的氮化装置可以获得较高的等离子体密度,利于降低氮化温度或缩短氮化时间;其二,选用的高熵合金元素均为强氮化物形成元素,加之各主元的原子半径存在差异,能产生较大的畸变能,即高熵效应;最后,由于磁控溅射沉积的薄膜不同于块体材料,其内部含有高密度的晶体缺陷,这些高密度的晶体缺陷为氮原子提供了快速的扩散通道. 这些因素都改善了氮化进程,有利于在更低的温度下形成氮化物或获得相同氮化效果所需时间更短.

对(AlCrWTaTiNb)N 复合薄膜进行纳米压痕测试,每个样品测量 9 次,取平均值. 根据测试结果可同时获得薄膜的显微硬度和弹性模量. 图 3 为(AlCrWTaTiNb)N 多元氮化物薄膜的显微硬度 H 和弹性模量 E 随氮化温度的变化曲线. 未氮化时,AlCrWTaTiNb 多元高熵合金薄膜的显微硬度为 13 GPa 左右^[19]. 由图 3 可知,随氮化温度的升高,薄膜的显微硬度和弹性模量逐渐增加,分别从 200 ℃时的 16 和 200 GPa 增加到 300 ℃时的 19 和 229 GPa,超过 300 ℃之后,显微硬度和弹性模量略有下降. 这可能与较高温度下薄膜的内应力得到一定的松弛有关.

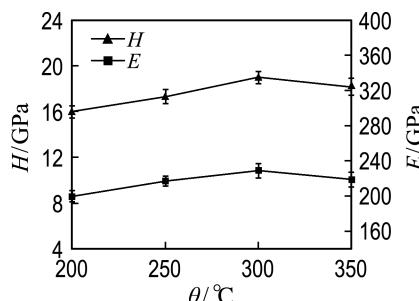


图 3 不同氮化温度下(AlCrWTaTiNb)N 复合薄膜的显微硬度 H 和弹性模量 E ($t = 30$ min)

Fig. 3 Micro-hardness H and elastic modulus E of (AlCrWTaTiNb)N composite films with different nitriding temperatures ($t = 30$ min)

薄膜的摩擦性能与其硬度和弹性模量等力学性能密切相关. 根据 Leyland 理论, 薄膜的摩擦性能可以用 H/E 和 H^3/E^2 两个重要参数来表征. H/E 表示薄膜破裂时所需弹性能, H/E 越大, 薄膜的韧性越好, 摩擦性能越好. H^3/E^2 表征了刚性球对弹性/塑性盘的接触屈服压应力, H^3/E^2 越大, 薄膜能承受的接触屈服压应力越大, 其耐磨性能越好. 图 4 给出了单晶硅衬底上(AlCrWTaTiNb)N 复合薄膜的 H/E 和 H^3/E^2 随着氮化温度的变化规律. 从图中可知, 氮化温度从 200 ℃增加到 300 ℃时, H/E 和 H^3/E^2 均缓慢增加. 氮化温度为 350 ℃时, H^3/E^2 略有下降.

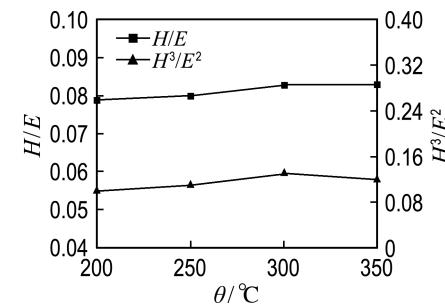


图 4 不同氮化温度下(AlCrWTaTiNb)N 复合薄膜的 H/E 和 H^3/E^2 ($t = 30$ min)

Fig. 4 H/E and H^3/E^2 of (AlCrWTaTiNb)N composite films with different nitriding temperatures ($t = 30$ min)

将氮化温度固定在 250 ℃, 观察不同氮化时间下薄膜的表面形貌, 发现沉积时间对薄膜表面形貌影响不大, 所有薄膜呈球形颗粒状, 如图 5 所示. 氮化时间从 5 min 增加到 30 min 时, 薄膜平均粗糙度先从 1.09 nm 增加到 1.4 nm 后, 再逐渐减小到 0.991 nm. 这是由于长时间的渗氮有利于薄膜中元素成分扩散, 氮离子的轰击作用也导致薄膜的致密度不断提高, 使薄膜的表面粗糙度随氮化时间的延长而减小.

图 6 给出 250 ℃时不同氮化时间下(AlCrWTaTiNb)N 复合薄膜的显微硬度 H 和弹性模量 E 变化曲线. 由图可知, 随氮化时间的增长, 薄膜显微硬度和弹性模量均逐渐增加, 分别从 5 min 时的 14.20 和 197.34 GPa, 增加到 30 min

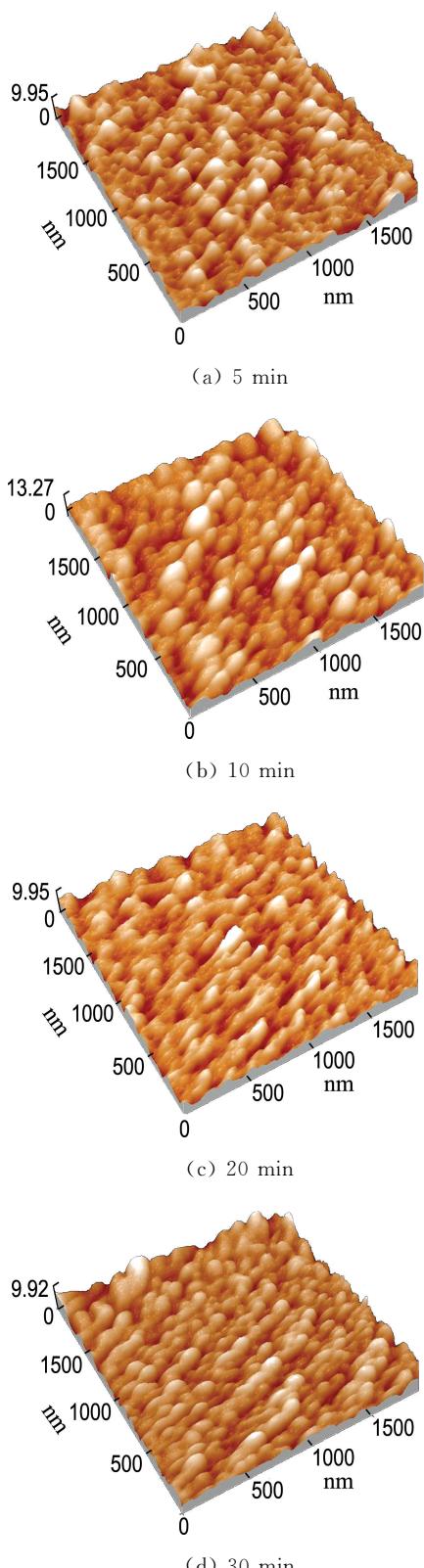


图 5 (AlCrWTaTiNb)N 复合薄膜不同氮化时间下表面形貌($\theta=250\text{ }^\circ\text{C}$)

Fig. 5 Surface morphology of (AlCrWTaTiNb)N composite films with different nitriding time ($\theta = 250\text{ }^\circ\text{C}$)

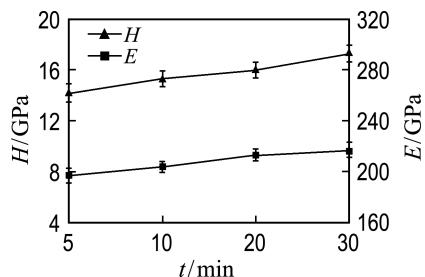


图 6 不同氮化时间下 (AlCrWTaTiNb)N 复合薄膜显微硬度 H 和弹性模量 E 变化曲线($\theta=250\text{ }^\circ\text{C}$)

Fig. 6 Micro-hardness H and elastic modulus E of (AlCrWTaTiNb)N composite films with different nitriding time ($\theta = 250\text{ }^\circ\text{C}$)

时的 17.30 和 217.00 GPa。在相同的等离子体放电装置和渗氮工艺条件下, 120 min 氮化处理后, 可得到 $6\sim8\text{ }\mu\text{m}$ 厚的渗氮层^[17], 很显然, 在上述 3 个因素的共同作用下, 氮化效率大大提高。

(AlCrWTaTiNb)N 复合薄膜的 H/E 和 H^3/E^2 随着氮化时间的变化曲线如图 7 所示, 可以看出, 当氮化时间从 5 min 增加到 20 min 时, H/E 和 H^3/E^2 均逐渐升高; 氮化时间 20 min 后, H/E 和 H^3/E^2 的值基本保持不变; 氮化时间为 30 min 时, H/E 达到最大值 7.9×10^{-2} , H^3/E^2 达到最大值 10×10^{-2} , H/E 和 H^3/E^2 保持了较好的一致性, 说明氮化时间 20 min 后, (AlCrWTaTiNb)N 复合薄膜将具有更好的耐磨性。

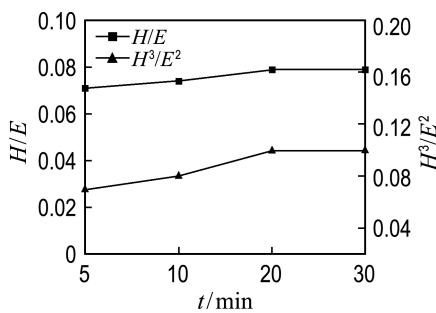


图 7 不同氮化时间下 (AlCrWTaTiNb)N 复合薄膜的 H/E 和 H^3/E^2 变化曲线($\theta=250\text{ }^\circ\text{C}$)

Fig. 7 H/E and H^3/E^2 of (AlCrWTaTiNb)N composite films with different nitriding time ($\theta = 250\text{ }^\circ\text{C}$)

3 结语

采用镶嵌靶磁控溅射技术在 Si 片上沉积了 AlCrWTaTiNb 多元高熵合金复合薄膜, 在氮气和氢气混合气氛下, 对薄膜进行了等离子体渗氮处理。结果表明, 本试验条件下最低氮化温度仅为 200 °C; 高熵(AlCrWTaTiNb)N 薄膜具有简单面心立方结构, 呈现(111)择优取向; 随着氮化温度的提高和氮化时间的延长, 氮化物薄膜均匀致密, 晶粒尺寸逐渐减小, 出现纳米或非晶化结构, 薄膜的平均粗糙度先增大后减小; 薄膜的显微硬度和弹性模量随氮化温度的升高先增大后减小, 随氮化时间的延长而不断增加。本文复合薄膜渗氮后强度及耐腐蚀性能大幅度提升的现象表明, 此种氮化物薄膜可替代传统硬质薄膜, 应用在刀具和模具的硬质涂层、抗扩散阻挡层以及耐腐蚀保护层。同时, 该氮化物薄膜表现出较高的耐腐蚀性能, 有望进一步拓宽生物医学保护性涂层的研究空间。

参考文献:

- [1] YEH 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] YEH J W. Recent progress in high-entropy alloys [J]. *Annales de Chimie-Science Des Materiaux*, 2006, **31**(6):633-648.
- [3] LIANG S C, TSAI D C, CHANG Z C, et al. Structural and mechanical properties of multi-element (TiVCrZrHf) N coatings by reactive magnetron sputtering [J]. *Applied Surface Science*, 2011, **258**(1):399-403.
- [4] HSUEH H T, SHEN W J, TSAI M H, et al. Effect of nitrogen content and substrate bias on mechanical and corrosion properties of high-entropy films (AlCrSiTiZr)_{100-x}N_x [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2012, **206**(19/20):4106-4112.
- [5] CHENG Kenghao, LAI C H, LIN S J, et al. Structural and mechanical properties of multi-element (AlCrMoTaTiZr) N_x coatings by reactive magnetron sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 2011, **519**(10):3185-3190.
- [6] REN B, YAN S Q, ZHAO R F, et al. Structure and properties of (AlCrMoNiTi) N_x and (AlCrMoZrTi) N_x films by reactive RF sputtering [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, **235**:764-772.
- [7] REN B, LV S J, ZHAO R F, et al. Effect of sputtering parameters on (AlCrMnMoNiZr) N films [J]. *Surface Engineering*, 2014, **30**(2):152-158.
- [8] BRAIC V, VLADESCU A, BALACEANU M, et al. Nanostructured multi-element (TiZrNbHfTa) N and (TiZrNbHfTa) C hard coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2012, **211**:117-121.
- [9] BRAIC V, PARAU A C, PANA I, et al. Effects of substrate temperature and carbon content on the structure and properties of (CrCuNbTiY) C multicomponent coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2014, **258**:996-1005.
- [10] BRAIC M, BALACEANU M, VLADESCU A, et al. Deposition and characterization of multi-principal-element (CuSiTiYZr) C coatings [J]. *Applied Surface Science*, 2013, **284**:671-678.
- [11] CHEN T K, SHUN T T, YEH J W, et al. Nanostructured nitride films of multi-element high-entropy alloys by reactive DC sputtering [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, **188-189**(1/2/3):193-200.
- [12] BRAIC V, BALACEANU M, BRAIC M, et al. Characterization of multi-principal-element (TiZrNbHfTa) N and (TiZrNbHfTa) C coatings for biomedical applications [J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2012, **10**:197-205.
- [13] SOBOL O V, ANDREEV A, GORBAN V, et al. Reproducibility of the single-phase structural state of the multielement high-entropy Ti-V-Zr-Nb-Hf system and related superhard nitrides formed by the vacuum-arc method [J]. *Technical Physics Letters*, 2012, **38**(7):616-619.
- [14] GRIGORIEV S N, SOBOL O V, BERESNEV V

- M, et al. Tribological characteristics of (TiZrHfVNbTa)N coatings applied using the vacuum arc deposition method [J]. **Journal of Friction and Wear**, 2014, **35**(5):359-364.
- [15] MENG Fanling, BAKER I. Nitriding of a high entropy FeNiMnAlCr alloy [J]. **Journal of Alloys and Compounds**, 2015, **645**:376-381.
- [16] DAWSON R J, PATEL A J, RENNIE A E W, et al. An investigation into the use of additive manufacture for the production of metallic bipolar plates for polymer electrolyte fuel cell stacks [J]. **Journal of Applied Electrochemistry**, 2015, **45**(7): 637-645.
- [17] LI S L, MA C Y, ZHANG Q Y, et al. Ion nitriding of pure iron using high-density plasma beam generated by a tubular plasma source [J]. **Surface and Coatings Technology**, 2017, **309**:47-53.
- [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 [J]. **Surface and Coatings Technology**, 2005, **200**(5/6): 1361-1365.
- [19] 赵凡. 多组元合金薄膜的制备及性能研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2014.
- ZHAO Fan. Research on preparation and properties of nano-ZnO/wood-plastics composites [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2014. (in Chinese)

Low temperature plasmatic nitriding of AlCrWTaTiNb high entropy alloy film synthesized by magnetron sputtering

MA Ming^{1,2}, REN Ying³, HOU Xiaoduo^{1,2}, CHEN Guoqing^{1,2}, ZHANG Guifeng^{*1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2. Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Ministry of Education, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

3. School of Materials Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Multi-component high entropy AlCrWTaTiNb alloy films were prepared using magnetron sputtering technique and then were nitrided below 400 °C by means of a high density plasma equipment. The microstructure, surface morphology and mechanical properties of the nitrided films were investigated by X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy and nano indentation, respectively. The results show that the lowest nitriding temperature is only 200 °C in the experimental conditions and the high entropy effect is really propitious to reduce nitriding temperature. All the (AlCrWTaTiNb)N films crystals are simple FCC structure with a (111) preferred orientation. With the increase of nitriding temperature, the micro-hardness, the elastic modulus and the corresponding H^3/E^2 of the (AlCrWTaTiNb)N composite films increase and reach maximum at 300 °C, and then decrease slightly. With the prolongation of nitriding time, the micro-hardness and elastic modulus increase gradually.

Key words: multi-component high entropy alloy films; low temperature nitrides; mechanical property