

高熵合金薄膜研究现状与展望

张毅勇^{1,2}, 张志彬², 姚雯², 梁秀兵²

(1.四川大学 空天科学与工程学院, 成都 610065;
2.军事科学院 国防科技创新研究院, 北京 100071)

摘 要: 高熵合金是一种由五种或者五种以上的元素以(近)等原子比组成的新型多主元合金材料, 拥有众多优异的力学、物理和电学方面的性能, 引起了科技工作者的极大关注。高熵合金薄膜是一种低维度形态(微米级)的高熵合金材料, 不仅展现出与块体高熵合金相似的优异性能, 而且在某些性能(如硬度)上甚至优于块体高熵合金, 在诸多领域里展现出良好的应用前景。从高熵合金的设计理念出发, 简述了高熵合金薄膜材料的发展历程和主要分类, 介绍了近年来高熵合金薄膜的主要制备方法, 并论述了这些方法的原理及其优缺点。阐述了高熵合金薄膜材料具有简单晶体结构的原因以及影响晶体结构的主要因素。重点描述了高熵合金薄膜的力学性能、摩擦磨损性能、耐高温和抗氧化性能以及耐腐蚀性能的特点及研究进展, 总结了高熵合金薄膜拥有众多优异性能的原因和影响因素。表明了高熵合金薄膜材料在耐热、耐磨、耐蚀等涂层领域的潜在应用, 并对未来高熵合金薄膜在计算模拟、相形成规律等方面以及在特殊条件下使用的薄膜材料的研发方面进行了展望。

关键词: 高熵合金薄膜; 制备方法; 晶体结构; 摩擦; 耐高温; 抗氧化; 耐腐蚀

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)01-0117-13

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.01.009

Research Status and Prospects of High-entropy Alloy Thin Film

ZHANG Yi-yong^{1,2}, ZHANG Zhi-bin², YAO Wen², LIANG Xiu-bing²

(1.School of Aeronautics and Astronautics, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2.National Innovation Institute of Defense Technology, Academy of Military Science PLA China, Beijing 100071, China)

ABSTRACT: High-entropy alloy is an emerging multi-component alloy material composed of five or more elements with (near) equal atomic ratio, which has attracted great attention of scientific workers due to many excellent mechanical, physical and electrical properties. High-entropy alloy thin film is a kind of low-dimensional (micron scale) high-entropy alloy material, which not only exhibits the similar excellent properties of bulk high-entropy alloy, but also is even better than bulk alloy in some properties (such as hardness), showing a good application prospect in many fields. Starting from the design concept of

收稿日期: 2020-05-12; 修订日期: 2020-11-29

Received: 2020-05-12; Revised: 2020-11-29

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1902400); 国家自然科学基金项目(51975582)

Fund: Supported by the National Key R&D Program of China (2018YFC1902400), the National Natural Science Foundation of China (51975582)

作者简介: 张毅勇(1989—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为高熵合金薄膜。

Biography: ZHANG Yi-yong (1989—), Male, Doctor, Research focus: high-entropy alloy thin films.

通讯作者: 梁秀兵(1974—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为新型功能材料设计与研究。邮箱: liangxb_d@163.com

Corresponding author: LIANG Xiu-bing (1974—), Male, Doctor, Researcher, Research focus: design and research of new functional materials. E-mail: liangxb_d@163.com

引文格式: 张毅勇, 张志彬, 姚雯, 等. 高熵合金薄膜研究现状与展望[J]. 表面技术, 2021, 50(1): 117-129.

ZHANG Yi-yong, ZHANG Zhi-bin, YAO Wen, et al. Research status and prospects of high-entropy alloy thin film[J]. Surface technology, 2021, 50(1): 117-129.

high-entropy alloy, the development process and main classification of high-entropy alloy thin film material were firstly reviewed. Then the main preparation methods of high-entropy alloy thin film in recent years as well as the principles, advantages and disadvantages of these methods were introduced. The reasons for the simple crystal structures of high-entropy alloy thin film material and the main important factors affecting the crystal structures were also elaborated. Moreover, the characteristics and research progress of the mechanical properties, tribological properties, high temperature resistance, oxidation resistance and corrosion resistance of the high entropy alloy film were described in detail. The reasons and affecting factors for the excellent properties of high-entropy alloy film were summarized. The potential applications of the high-entropy alloy films in the fields of heat resistance, wear resistance and corrosion resistance were also presented. On this basis, some development directions, such as computational simulation, formation laws of phases and thin films under special conditions, were put forward for the future development of these thin films.

KEY WORDS: high-entropy alloy thin film; preparation methods; crystal structures; tribological properties; high temperature resistance; oxidation resistance; corrosion resistance

随着对材料研究的深入,科研工作者发现提高材料的“熵”值,也可以获得新的材料体系,并提升材料的综合性能。基于此,Yeh等学者^[1-4]于2004年正式提出了多主元合金的设计理念:即新的合金由五种或五种以上的等原子比或者近似等原子比的元素组成,各元素的原子数分数在5%~35%之间.这一类合金称之为高熵合金。与传统合金不同,高熵合金成分复杂,各元素的原子随机地占据晶格位置,展现出四大独特效应,即热力学的高熵效应、动力学的缓慢扩散效应、晶格结构的严重畸变效应和性能上的鸡尾酒效应^[1]。在多种机制的协同作用下,相比于传统金属材料,高熵合金拥有众多出色的性能,如较高的强度和硬度,优异的抗氧化、耐摩擦、耐腐蚀和软磁性能。由于高熵合金在力学、物理和电学等方面的出色表现,使其成为21世纪潜在的重要结构和功能材料之一,受到了国际上众多学者的密切关注。

高熵合金薄膜是一种低维度形态(通常厚度在几十微米以内)的高熵合金材料,即一种多组元、高混合熵的合金薄膜。2004年,Chen等人^[5]首次利用磁控溅射技术以FeCoNiCrCuAlMn和FeCoNiCrCuAl_{0.5}块体高熵合金作为靶材,成功制备了高熵合金金属薄膜和氮化物薄膜,并探究了其晶体结构、电阻率、表面粗糙度等的变化。2006年,Lai等人^[6]采用反应射频磁控溅射法制备了AlCrTaTiZr高熵合金氮化物薄膜,并研究了氮气流量对薄膜化学成分、微观结构和力学性能的影响。同年,Huang等人^[7]采用磁控溅射法制备了AlCoCrCu_{0.5}NiFe高熵合金氧化物薄膜,并研究了氧含量对薄膜成分、微观组织结构、热稳定性及电阻率的影响。随后,Yao等人^[8]于2008年采用恒电位电沉积法制备了BiFeCoNiMn高熵合金金属薄膜,并研究了薄膜的磁性能。Tsai等人^[9-10]于2008年和2011年先后研究了AlMoNbSiTaTiVZr和NbSiTaTiZr两种高熵合金金属薄膜作为扩散阻挡层的使用性能。2009年,Dolique等人^[11]以单晶硅为溅射基底,采用直流磁控溅射的方法制备了

AlCoCrCuFeNi高熵合金金属薄膜,并研究了溅射功率对薄膜成分和微观结构的影响。2010年,Braic等人^[12]在Ar+CH₄的气氛中,采用反应磁控溅射的方法成功制备了(TiAlCrNbY)C高熵合金碳化物薄膜,研究了薄膜的化学成分、相组成、化学结合状态、织构、形貌、残余应力、粗糙度、硬度和摩擦磨损行为。随着人们对高熵合金薄膜综合性能的不断发掘,该类材料的体系不断丰富。按照高熵合金薄膜材料的成分组成,可以分为两类:一类是完全由纯金属元素组成的金属薄膜,如研究较多的AlCoCrFeNi系^[13-14]和NbSiTaTiZr^[10]等;另一类是加入C、N等非金属元素形成的氮化物、碳化物等化合物薄膜,如(AlCrTaTiZr)N^[6]、(TiAlCrSiV)N^[15]、(TiAlCrNbY)C^[12]和(CuSiTiYZr)C^[16]等。高熵合金薄膜材料不仅展现出与高熵合金块体材料相似的优异性能,甚至在一些性能上优于合金块体材料,例如高的硬度、强度和弹性模量等。Liao等人^[14]报道了CoCrFeNiAl_{0.3}高熵合金薄膜的硬度大约是相同成分块体合金的四倍。因此,高熵合金薄膜材料在许多领域都展示出了良好的应用前景。本文系统地总结了高熵合金薄膜的制备方法、晶体结构、性能特点、应用前景和未来发展方向。

1 高熵合金薄膜的制备方法

薄膜的本质是原子、分子或离子沉积在基底表面形成的二维材料,其厚度一般为微米或者纳米级别。随着研究的深入,逐步发展出了多种不同的薄膜材料制备方法。对于微米或纳米尺度的高熵合金薄膜,其主要的制备方法是物理气相沉积法(Physical Vapor Deposition, PVD)和电化学沉积法(Electrochemical Deposition, ED)。物理气相沉积技术是指先将材料通过某种物理方式高能气化,产生气相原子、分子或者离子,再输运至基底表面沉积形成金属、非金属或化合物薄膜的过程,例如溅射沉积、真空蒸发镀膜和离子镀膜等。电化学沉积技术是指在电场作用下,在一

定的电解质溶液中通过发生氧化还原反应,使溶液中的离子沉积到阴极表面而得到薄膜。

溅射沉积 (Sputtering Deposition, SD) 是高熵合金薄膜最常用的制备方法,主要包括磁控溅射、反应溅射和脉冲激光沉积等。其中,磁控溅射 (Magnetron Sputtering, MS) 工艺是目前制备高熵合金薄膜材料最广泛使用的方法,其工艺原理如图 1a 所示。根据靶材数量,高熵合金薄膜磁控溅射沉积方法可分为单靶溅射和多靶溅射。单靶溅射的靶材可以是合金靶、复合靶或者镶嵌靶。例如, Khan 等人^[13]采用单靶射频磁控溅射法制备 $\text{AlCoCrCu}_{0.5}\text{FeNi}$ 高熵合金薄膜时,使用的靶材即为高纯度的相同成分的高熵合金块体材料,该靶材通过真空电弧熔炼制备而成。Braeckman 等人^[17]也同样采用单靶磁控溅射法制备 AlCoCrCuFeNi 高熵合金薄膜,靶材同样是相同成分的高熵合金块体材料。但该靶材是通过粉末冶金的方法制备的,选用的原材料均为高纯度的合金粉末,在称量及混合后,经过冷压成形制备而成。多靶溅射则采用多个靶材共同溅射。根据组元的物理性质、原子半径等特点,可以是纯金属靶,也可以是二元或者多元合金靶材。例如, Feng 等人^[18]在利用多靶磁控溅射方法制备 ZrNbTaTiW 难熔高熵合金薄膜时,采用了三个靶材共沉积的方式,其中两个为合金靶材,一个为纯锆靶材。多靶共溅射的制备方式使磁控溅射工艺变得更加灵活,克服了某些多主元合金靶材不易制备的困难,并且可以通过调节靶材的功率、位置和组合,达到调整薄膜化学成分的目的。

反应溅射 (Reactive Sputtering, RS) 是在溅射镀膜过程中,引入某些活性反应性气体与溅射粒子进行化学反应,生成不同于靶材的化合物薄膜。对于高熵合金化合物薄膜 (主要是氮化物、碳化物和氧化物薄膜),大多数都采用反应磁控溅射进行制备。例如, Lai 等人^[6]采用反应射频磁控溅射法制备了 AlCrTaTiZr 高熵合金氮化物薄膜,并研究了氮气流量对薄膜化学成分、微观结构和力学性能的影响。Braic 等人^[12]在 $\text{Ar}+\text{CH}_4$ 的气氛中,采用反应磁控溅射的方法成功制备了 $(\text{TiAlCrNbY})\text{C}$ 高熵合金碳化物薄膜。

脉冲激光沉积 (Pulsed Laser Deposition, PLD) 是近年来一种新的溅射沉积制备高熵合金薄膜的方法,其工艺原理如图 1b 所示。脉冲激光沉积法是一种真空物理沉积工艺,是将高功率脉冲激光聚焦于靶材表面,使其产生高温及烧蚀,形成高温高压等离子体,等离子体定向局域膨胀发射,并在基底上沉积形成薄膜。Lu 等人^[19]采用脉冲激光沉积法制备 $\text{CoCrFeNiAl}_{0.3}$ 高熵合金薄膜,通过研究发现薄膜表面存在少量纳米尺度颗粒,并且薄膜材料与块状合金相比,具有较高的纳米硬度和较低的弹性模量。

真空蒸发镀膜 (Vacuum Evaporation, VE) 是在真空条件下用蒸发器加热待蒸发物质,使其气化并向基底输运,在基底上冷凝形成固态薄膜的过程。Bagdasaryan 等人^[20]采用真空蒸发镀膜的方法制备了 $(\text{TiZrNbHfTa})\text{N}/\text{WN}$ 多主元多层结构薄膜,研究了基底偏压对薄膜的力学性能和晶体结构的影响。

离子镀膜 (Ion Plating, IP) 是在真空条件下,应用气体放电或被蒸发材料的电离,在气体离子或被蒸发物离子的轰击下,将蒸发物或反应物沉积在基底上形成薄膜。Pogrebnjak 等人^[21]采用阴极真空电弧气相沉积法制备了 $(\text{TiHfZrNbVTa})\text{N}$ 高熵合金氮化物薄膜,研究了薄膜的表面形貌、粗糙度、元素和相组成、微观结构和力学性能。

此外,高熵合金薄膜也可以通过其他方法 (如电化学沉积法) 制备。电化学沉积不需要复杂的设备和昂贵的原料,可以在较低的加工温度和较低的能耗下进行,且能在具有复杂几何形状的基底表面实现低成本制备高熵合金薄膜,还可以通过改变沉积参数实现控制薄膜的成分、形貌和厚度。Soare 等人^[22]采用恒电位电化学沉积法制备了 AlCrFeMnNi 和 AlCrCuFeMnNi 两种均呈现非晶结构的高熵合金薄膜。

表 1 总结了溅射沉积、真空蒸发镀膜、离子镀膜和电化学沉积法的工艺特点^[8,13,17-25]。溅射沉积是薄膜类材料最常用的制备方法,其中磁控溅射可以制备大部分的金属、合金甚至陶瓷材料,例如硬质保护层 TiN 和 AlN 等。磁控溅射沉积也是目前高熵合金薄膜制备最广泛采用的方法。由于高熵合金主元众

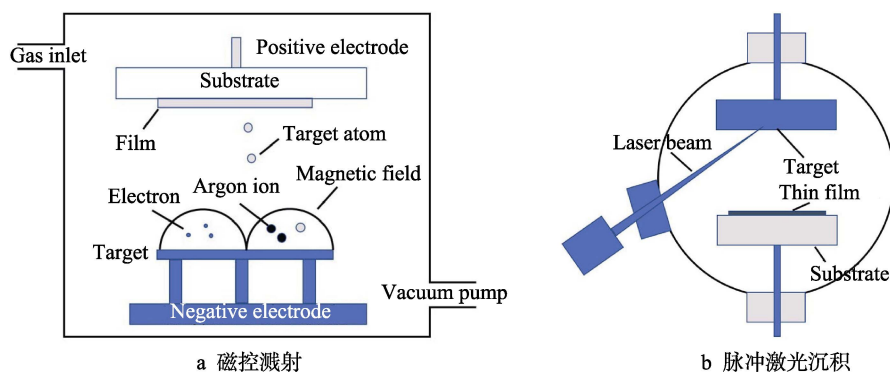


图 1 溅射沉积工艺原理示意图

Fig.1 Schematic diagram of sputtering deposition principle: a) magnetron sputtering; b) pulsed laser deposition

表 1 溅射沉积、真空蒸发镀膜、离子镀膜和电化学沉积技术的特点^[8,13,17-25]
 Tab.1 Characteristics of SD, VE, IP and ED techniques^[8,13,17-25]

Methods	Advantages	Defects
Sputtering deposition	1) The composition and performance of the thin films can be flexibly controlled by changing the process parameters and target composition 2) The thin film is with uniform composition, good density and properties 3) High deposition rate and good bonding strength with substrate 4) The nitride thin films can be achieved by inletting reactive gas	1) Low target utilization 2) Limited film thickness
Vacuum evaporation	1) The equipment is relatively simple and easy to operate 2) The prepared film has high purity and fast film formation rate 3) The growth mechanism of the film is simple, easy to control and simulate	1) It is not easy to obtain a thin film with a crystalline structure 2) The adhesion of the deposited thin film to the substrate is poor
Ion plating	1) Good film adhesion 2) High film density 3) High deposition rate 4) It is conducive to the formation of compound films 5) Many types of materials can be plated	1) The defect density in the film is higher, and the transition zone between the film and the substrate is wider 2) Higher gas content remains in the film
Electrochemical deposition	1) The films can be evenly deposited on a substrate with a complex structure 2) The thickness and composition of the films can be easily controlled with controlling process parameters 3) The process is simple and easily operated with low economic cost	1) It is difficult to prepare ideal and complicatedly compositional thin films 2) The parameters, such as current and voltage, are easy to fluctuate, resulting in poor uniformity of the deposited layer

多、成分复杂,因此在磁控溅射沉积过程中保证薄膜中每个元素的百分比几乎等于靶材,对于精确制备高熵合金薄膜非常重要。由于磁控溅射靶材的成分均匀性直接影响沉积薄膜的成分,所以靶材成分的均匀性对于保证薄膜的成分至关重要。制备其他纯金属或者二元合金的靶材相对简单,但是高熵合金成分众多,因此高熵合金靶材制备相对来说较为困难。高熵合金靶材一般采用电弧熔炼或粉末冶金的方法制备。采用电弧熔炼制备高熵合金靶材时,合金锭一般至少熔炼五次,以保证靶材成分的均匀性;采用粉末冶金制备高熵合金靶材时,则需高能球磨和机械混合来保证靶材成分的均匀性。另外,由于高熵合金靶材中不同元素的溅射率不同,也造成了高熵合金薄膜的成分比传统金属薄膜的成分更不容易控制。为了克服高熵合金单一靶材制备的困难,可以采用多靶溅射,通过调节靶材的功率有效改变薄膜的成分含量。

脉冲激光沉积是一种广泛用于沉积金属、合金和其他化合物薄膜的技术。该技术特别适用于多元素薄膜的沉积^[26],因为它具有在单个步骤中将材料整体从靶材转移到薄膜的能力。与磁控溅射沉积相比,脉冲激光沉积薄膜的成分与靶材成分具有更好的一致性,并且沉积能量直接来自真空室,确保不引入杂质,因此脉冲激光溅射沉积在高熵合金薄膜制备方面具有

很大的发展前景^[19]。与磁控溅射沉积类似,靶材制备仍然是脉冲激光沉积制备高熵合金薄膜最重要的环节。值得关注的是,由于激光能量较高,在制备高熵合金薄膜和其他类型薄膜时,金属液滴的飞溅容易在薄膜表面沉积形成小颗粒,影响薄膜表面质量。

电化学沉积制备高熵合金薄膜已经取得了成功,但目前应用还比较少。电化学沉积在制备纯金属薄膜方面已经实现大规模的工业化生产,例如铁、镍、锌和铜等。采用电化学沉积法制备高熵合金薄膜的主要难点是寻找合适的络合剂,使多种离子同时溶解于溶液中,然后通过阴极放电的方式,使金属离子得到电子,进而沉积为薄膜。另外,由于高熵合金至少含有五种不同种类的元素,这些不同的金属原子的还原电位差异很大,也导致了很难用电化学沉积技术制备出均匀的高熵合金薄膜。但由于电化学沉积法在复杂形状表面镀膜具有优势,同时得到的薄膜的致密度、与基底的结合强度一般要优于磁控溅射法等气相沉积法,因而电化学沉积法在高熵合金薄膜制备方面仍然具有潜力。

综上所述,磁控溅射在制备高熵合金金属薄膜和化合物薄膜方面已经取得了很大的发展,且脉冲激光沉积和电化学沉积制备高熵合金薄膜方面仍然具有较大的发展潜力。

2 高熵合金薄膜的晶体结构

由于同样具有高熵效应和缓慢扩散效应，高熵合金薄膜材料的晶体结构也通常表现为简单的固溶体结构或者非晶结构，而较难形成金属间化合物相。另外，高熵合金薄膜的厚度通常在几十微米以内，其制备过程可以提供较高的凝固速率，使得薄膜中的元素没有足够的时间充分地扩散，晶粒形核和长大过程受到抑制，即具有“快速淬火”效应^[27]，这也使得高熵合金薄膜更容易形成简单结构。但是，这些薄膜材料的晶体结构一般对于其组成元素、制备工艺等因素都较为敏感。

高熵合金薄膜的晶体结构首先受到元素之间相互作用的影响。例如，Braeckman 等人^[28-30]研究了 Nb、Ge 和 In 三种元素对 CoCrCuFeNi 高熵合金薄膜相转变的影响，发现随着三种元素含量的增加，薄膜材料均发生了从晶态到非晶态的转变。另外，Zr 元素对 CoCrFeNi 系高熵合金薄膜的晶体结构也有类似的影响^[30]。此外，非金属元素 C、N 和 O 等的加入，也会影响薄膜的晶体结构。Braic 等人^[12]在 Ar+CH₄ 的气氛中，采用反应磁控溅射的方法成功制备了 (TiAlCrNbY)C 高熵合金碳化物薄膜，发现不含碳的薄膜显示出纯 FCC 固溶体结构，但表现为接近非晶的晶体结构，而碳浓度较高的薄膜则呈现非晶结构。通常不含氮元素的高熵合金薄膜具有非晶结构，而随着氮含量的增加，薄膜晶体结构逐渐转变为 FCC 固溶体结构，例如 TiVCrAlZr^[31]、AlCrMoTaTiZr^[32]、AlCrNbSiTiV^[33] 等高熵薄膜体系。Yu 等人^[34]利用反应磁控溅射工艺制备 (ZnSnCuTiNb)_{1-x}O_x 高熵合金氧化物薄膜，发现所有的 (ZnSnCuTiNb)_{1-x}O_x 薄膜均是非晶结构。

高熵合金薄膜的晶体结构还容易受到制备工艺的影响，例如基底温度和基底偏压等。Fritze 等人^[35]

研究了基底温度对高熵合金薄膜晶体结构的影响，发现：室温沉积得到的 HfNbTiVZr 高熵合金薄膜为非晶态；随着基底温度的升高（275 ℃），薄膜结构从非晶转变为单相体心立方（BCC）固溶体；在基底温度为 450 ℃ 时形成了 C14 或 C15 Laves 相。Malinovskis 等人^[36]也研究了不同基底温度下制备的 (CrNbTaTiW)C 高熵合金碳化物薄膜的晶体结构，发现当基底温度小于 600 ℃ 时，薄膜均呈现立方 B1 晶体结构，但在 600 ℃ 沉积的富 Ta 和 W 的薄膜呈现四方畸变。Lai 等人^[37]则研究了基底偏压对 (AlCrTiTaZr)N 高熵合金氮化物薄膜晶体结构的影响。如图 2 所示，所有薄膜均具有 NaCl 型 FCC 固溶体结构，但是基底偏压强烈影响薄膜的择优取向。随着基底偏压的增加，择优取向从混合的 (111) 和 (200) 变为单一的 (111)。

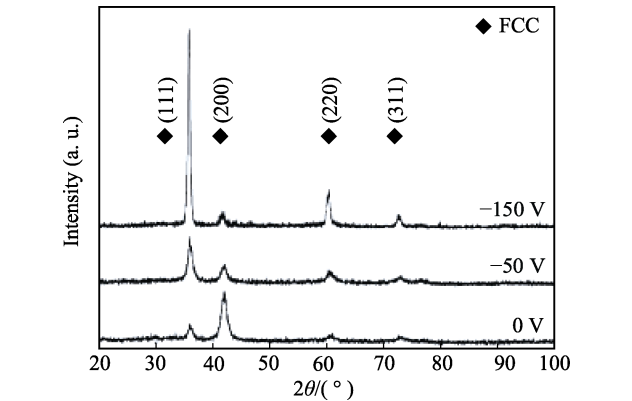


图 2 不同基底偏压沉积的 (AlCrTaTiZr)N 高熵薄膜的 XRD 图^[37]
Fig.2 XRD patterns of the (AlCrTaTiZr)N high-entropy film deposited at different substrate bias voltages^[37]

基底偏压和基底温度是溅射镀膜中最重要的两个工艺参数，表 2 总结了这两个工艺参数对磁控溅射制备的高熵合金薄膜晶体结构的影响。从表 2 中可以

表 2 工艺参数对高熵合金薄膜晶体结构的影响
Tab.2 Influence of process parameters on the crystal structure of high-entropy alloy thin film

Composition	Process parameters	Crystalline structure	Method	Ref.
(AlCrTaTiZr)N	Substrate bias	0 V	FCC with (200) orientation	[37]
		-150 V	FCC with (111) orientation	[38]
		0 V	FCC with (111) orientation	
(AlCrNbSiTiV)N	Substrate bias	-25 V	FCC with (111) orientation	[39]
		-100 V	FCC with (200) orientation	
		0 V	FCC with (111) orientation	
(Al _{1.5} CrNb _{0.5} Si _{0.5} Ti)N	Substrate bias	-50 V	FCC with (111) orientation	[40]
		-200 V	FCC with (200) orientation	
		0 V	FCC with (111) orientation	
TaNbHfZr	Substrate temperature	RT	Amorphous	[41]
		500 ℃	Amorphous	
		700 ℃	BCC	
HfNbTiVZr	Substrate temperature	RT	Amorphous	[35]
		275 ℃	BCC	
		450 ℃	BCC with laves phase	

Remarks: DC—direct current, RF—radio frequency, RT—room temperature

看出,基底偏压不影响高熵合金薄膜的晶体结构,但显著影响薄膜的择优取向。随着基底偏压的增加,薄膜的择优取向发生改变。(AlCrTaTiZr)N^[37-38]和(AICrNbSiTiV)N^[39]高熵合金薄膜虽然同属于NaCl型FCC结构,但随着基底偏压的增加,薄膜的择优取向却呈现出不同的变化规律。对于择优取向的变化与任何特定沉积参数之间的关系仍然没有明确的共识,这种分散的结果部分归因于沉积过程本身的复杂性,部分归因于沉积设施之间可能存在的差异^[40]。高熵合金薄膜的择优取向显著影响高熵合金的硬度等力学性能,因此有必要系统地研究基底偏压与高熵合金薄膜择优取向之间的关系^[6,38]。基底温度则显著影响高熵合金薄膜的晶体结构。例如,TaNbHfZr^[41]和HfNbTiVZr^[35]高熵合金薄膜在室温下沉积时均为非晶结构,随着基底温度的升高,这两种薄膜均逐渐晶化,甚至析出了第二相。因此,基底温度对于设计合适的晶体结构的薄膜具有重要的意义。综上所述,薄膜制备工艺参数的合适选择对于制备高质量的高熵合金薄膜至关重要。但是目前现有制备技术的工艺参数与高熵合金薄膜的微观结构之间的关系还需要进一步进行探索,需总结出相应的规律,以此对薄膜的制备起指导作用。

3 高熵合金薄膜的性能特点

3.1 力学性能

大量的研究表明,高熵合金薄膜材料具有优异的力学性能,例如较高的硬度、强度和弹性模量等,吸引了众多科研工作者的兴趣。如图3所示,与传统的合金和非晶材料相比,高熵合金薄膜在硬度和杨氏模量方面展现出了明显的优势^[42]。分析其原因,可归纳为四个方面。

第一,该类材料的晶体结构较为稳定。由于高熵

效应和“快速淬火”效应,高熵合金薄膜容易形成较为简单的固溶体结构或者非晶结构。例如,Braeckman等人^[30]探究了Nb元素对CoCrCuFeNi高熵合金薄膜晶体结构与力学性能之间的关系。发现随着Nb含量的增加(0%~24%),薄膜的晶体结构从FCC固溶体结构过渡到非晶结构。在中等Nb含量(5%~15%)时,形成了一种纳米复合结构,该结构由嵌入非晶态基体中的纳米微晶组成,这种纳米复合结构提高了薄膜的硬度。基于此,他们提出了新的晶态-非晶态双相结构的高熵合金薄膜结构设计原则。

第二,固溶强化作用显著。高熵合金薄膜中引入B、C和N等间隙元素,填充薄膜的间隙位置,起到固溶强化的作用。Liang等人^[43]采用反应磁控溅射法制备了(TiVCrZrHf)N高熵合金氮化物薄膜,研究了不同氮气流量对薄膜的成分、结构和机械性能的影响。研究发现,当氮气流量达到4 mL/min时,高熵合金薄膜的硬度和弹性模量均达到最大值,分别为(23.8±0.8) GPa和(267.3±4.0) GPa。

第三,细晶强化作用明显。高熵合金薄膜具有的晶格畸变效应以及通过控制制备工艺参数,可以使高熵合金薄膜获得细小的晶粒,起到细晶强化作用。Liao等人^[14]采用磁控溅射法制备CoCrFeNiAl_{0.3}高熵合金薄膜,并研究了该薄膜材料的力学性能。研究发现,该薄膜表面光滑均匀,相结构为细小的FCC纳米晶以及少量的NiAl有序相。该种薄膜材料的弹性模量与相应的块体合金类似,但是硬度大约是块体高熵合金的四倍,原因是薄膜中形成了非常细小的纳米晶结构。

第四,残留应力和致密度的影响。采用磁控溅射工艺制备的高熵合金薄膜一般具有残留压应力,并且结构致密,有利于薄膜硬度的提高。Li等人^[44]通过直流磁控溅射沉积获得FeAlCuCrCoMn高熵合金薄膜,并研究了薄膜的微观结构以及机械性能。研究发现,采用磁控溅射法可以获得致密光滑的薄膜。随着沉积时间的增加,薄膜表现出单一的FCC固溶体,硬度和杨氏模量分别为17.5 GPa和186 GPa。Braic等人^[12]采用反应磁控溅射制备了TiAlCrNbY高熵合金金属薄膜和碳化物薄膜。研究发现,金属薄膜中存在残留拉应力,碳化物薄膜中存在残留压应力。残留压应力有利于提高薄膜的硬度,当残留压应力为-1.95 GPa时,碳化物薄膜具有最高的硬度,为22.6 GPa。

表3总结了部分高熵合金薄膜的硬度和弹性模量。从表3中可以看出,相比于高熵合金金属薄膜,高熵合金化合物薄膜的硬度和模量整体呈现出升高趋势,例如(TiAlCrNbY)C^[12]和(TiAlCrSiV)N^[15]等。由氮化物和氮化物形成元素共同组成的高熵合金氮化物薄膜的最高硬度都低于20 GPa,例如(FeCoNiCrCuAl_{0.5})N^[5]、(AlCrMoNiTi)N^[45]。但是,非

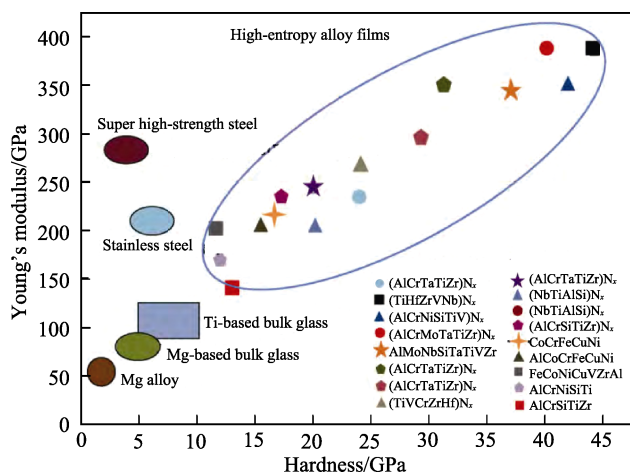


图3 高熵合金薄膜与其他材料的力学性能比较^[42]

Fig.3 Comparison of high-entropy thin film and other materials in mechanical properties^[42]

表 3 高熵合金薄膜的硬度和弹性模量
Tab.3 Hardness and elastic modulus of high-entropy alloy thin film

Composition	Hardness/GPa	Modulus/GPa	Method	Ref.
CoCrCuFeNi	6.3	87.9	DC Magnetron sputtering	[47]
CoCrFeNiZr _{0.5}	6.7	—	DC magnetron sputtering	[30]
CoCrFeNiAl _{0.3}	7.66	150.35	Pulsed laser deposition	[19]
HfNbTiVZr	9.2	118	DC magnetron sputtering	[35]
(FeCoNiCrCuAl _{0.5})N	10.4	—	Reactive DC magnetron sputtering	[5]
(TiVCrAlZr)N	11	151	Reactive magnetron sputtering	[31]
ZrNbTaTiW	11.5	190.4	Magnetron sputtering	[18]
(AlCrMnMoNiZr)N	11.9	202	Reactive DC magnetron sputtering	[48]
AlCoCrCu _{0.5} FeNi	13	204	RF magnetron sputtering	[13]
AlMoNbSiTaTiVZr	13.5	340	DC magnetron sputtering	[40]
Al _{2.5} CoCrCuFeNi	15.4	203.8	DC Magnetron sputtering	[47]
(AlCrMoNiTi)N	15.4	200	Reactive RF magnetron sputtering	[45]
FeAlCuCrCoMn	17.5	186	DC magnetron sputtering	[44]
(AlCrMoZrTi)N	19.6	236	Reactive RF magnetron sputtering	[45]
(CrTaNbMoV)N	21.6	241.5	Reactive DC magnetron sputtering	[49]
(TiAlCrNbY)C	22.6	—	Reactive DC magnetron sputtering	[12]
(TiVCrZrHf)N	23.8	267.3	Reactive magnetron sputtering	[43]
(CuSiTiYZr)C	29.5	—	Reactive magnetron sputtering	[16]
(TiAlCrSiV)N	31.2	350	Reactive RF magnetron sputtering	[15]
(TiVCrZrHf)N	31.4	316.6	Reactive RF magnetron sputtering	[50]
(AlCrTaTiZr)N	32	368	Reactive RF magnetron sputtering	[6]
(CrNbTaTiW)C	36	487	DC magnetron sputtering	[36]
(AlCrTaTiZr)N	36.9	—	Reactive RF magnetron sputtering	[37]
(AlMoNbSiTaTiVZr)N	37	260	Reactive DC magnetron sputtering	[40]
(AlCrMoTaTiZr)N	40.2	400	Reactive RF magnetron sputtering	[32]
(AlCrNbSiTiV)N	41	360	Reactive RF magnetron sputtering	[33]
(TiVZrNbHf)N	66	612	Vacuum arc deposition	[46]

氮化物和碳化物形成元素对于高熵合金氮化物和碳化物薄膜力学性能的影响少有研究。值得注意的是，制备方法对于高熵合金薄膜的硬度也有一定的影响。例如，采用真空电弧沉积法制备的(TiVZrNbHf)N^[46]高熵合金氮化物薄膜的硬度高达 66 GPa，这是因为真空电弧沉积制备的薄膜致密度好，与基底的结合力强，同时由于高能离子的轰击作用在薄膜表面产生压应力，使得薄膜具有很高的硬度。直流磁控溅射沉积的薄膜质量相对较差，而且存在较多缺陷，硬度相对较低；射频磁控溅射沉积的薄膜组织较为致密、表面光滑、质量较好，因此薄膜硬度较高。另外，磁控溅射中基底偏压的增加也有利于提高薄膜的硬度，这是由于基底偏压的增加，不仅使薄膜的致密度提高，同时增大了薄膜中的残留压应力，从而提高了薄膜的硬度，例如(AlCrTaTiZr)N^[6,37]。从表 3 中可以看出，高熵合金薄膜中硬度大于 40 GPa 的薄膜种类仍然较少，因此超高硬度高熵合金薄膜具有很大的发展潜力，可以采用掺杂间隙元素 C 和 N 等、选择合适的

制备方法、调节工艺参数，来制备具有超高硬度的高熵合金薄膜。

3.2 摩擦磨损性能

对于薄膜类材料来说，磨损是工业应用中比较常见的现象，与零件的使用寿命息息相关，因此对于薄膜摩擦磨损性能的研究非常重要。影响薄膜材料摩擦磨损性能的因素有很多，例如化学成分、制备工艺、表面粗糙度以及与基底之间的结合强度等。

元素种类及其含量对于薄膜的摩擦磨损性能影响显著。例如，Braic 等人^[12]研究了 TiAlCrNbY 高熵合金金属薄膜和不同碳含量的碳化物薄膜的摩擦学和耐磨性能。研究发现，碳化物薄膜的摩擦系数显著低于金属薄膜，并且随着碳含量的增加而降低，原因可能是富碳的表面层可以起到润滑相的作用，这一现象也同样存在于(CuSiTiYZr)C_x高熵合金碳化物薄膜中^[16]。Ren 等人^[45]采用射频磁控溅射技术制备了(AlCrMoNiTi)N_x和(AlCrMoZrTi)N_x两种高熵合金氮

氮化物薄膜,并研究了其摩擦磨损性能。研究发现,氮化物薄膜的耐磨性能优于金属薄膜,原因是氮化物薄膜有更好的机械性能。 $(\text{AlCrMoZrTi})\text{N}_x$ 薄膜的摩擦磨损性能优于 $(\text{AlCrMoNiTi})\text{N}_x$ 薄膜,其原因是由于Zr元素的原子半径较大,并且是强氮化物形成元素,其显著提高了含Zr元素的氮化物薄膜的力学性能。

制备工艺对薄膜材料的摩擦磨损性能也有较大影响。例如,Lai等人^[37]系统地研究了基底偏压对 $(\text{AlCrTaTiZr})\text{N}$ 高熵合金氮化物薄膜耐磨性能的影响。研究发现,随着基底偏压的增加,磨损率逐渐降低,在-150 V的基底偏压下,薄膜有最小的磨损率($3.65 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$)。其原因是随着基底偏压的增加,薄膜结构更加致密,力学性能得到改善,使其磨损率逐渐降低。Tüten等人^[51]采用射频磁控溅射法在生物医学材料Ti-6Al-4V表面成功沉积制备了TiTaHfNbZr高熵合金薄膜。该薄膜形成了均匀致密的组织结构,具有较高的硬度和弹性模量,因此耐磨性能得到增强。

薄膜的摩擦系数和磨损率一般随着表面粗糙度的增加而增大,这是因为粗糙的表面具有更小的接触面积和更高的接触压力,会导致更高的摩擦系数和磨损损失,因此较小的表面粗糙度可以使薄膜的摩擦系数降低,有利于耐磨性能的改善。Feng等人^[49]系统地研究了氮气流率($R_n = N_2/(N_2 + \text{Ar})$)对CrNbTaMoV高熵合金氮化物薄膜摩擦磨损性能的影响。研究发现,氮化物薄膜的摩擦系数和磨损率均低于金属薄膜,原因是氮化物薄膜有着更低的表面粗糙度和较高的硬度,有利于减小摩擦系数,并降低磨损率。

薄膜与基底之间的结合强度也是影响薄膜耐磨性能的一个重要因素,结合强度越高,则耐磨性能越好。Cheng等人^[52]为了改善 $(\text{AlCrTaTiZr})\text{N}$ 高熵合金氮化物薄膜与基底之间的结合情况,在沉积薄膜之前,在基底预先沉积一层中间层材料,并研究了不同的中间层材料和中间层厚度对薄膜与基底的结合强度和摩擦磨损性能的影响。研究发现,氮化物薄膜在摩擦学试验过程中由于结合性能差,容易发生磨损,通过添加中间层可以改善结合性能,提高耐磨性。

相比于传统薄膜,高熵合金薄膜由于独特的组成、结构和性质,具有优异的耐磨性能,使其成为非常具有发展潜力的硬质涂层材料。由以上叙述可知,元素成分、制备工艺、薄膜材料的力学性能等都是影响高熵合金薄膜摩擦磨损性能的重要因素,因此在设计具有优异的耐磨性能的高熵合金薄膜时,需要综合考虑上述方面。但是目前对于高熵合金摩擦磨损性能的研究大部分都在室温环境下完成,对于耦合其他环境,例如海洋环境、化工腐蚀、高温和低温下的高熵合金薄膜的摩擦磨损性能,少有人进行研究。随着航空航天、核工业和海洋工业的快速发展,对于在极端环境条件下的耐磨涂层的需求也快速增加。因此,针

对未来的高熵合金薄膜耐磨性能方面的研究,耦合多种环境介质下的摩擦磨损机理以及开发具有超级耐磨性能的高熵合金薄膜应该是一大研究热点。

3.3 耐高温和抗氧化性能

一般情况下,高熵合金薄膜普遍具有优异的耐高温和抗氧化性能,在高温条件下依然能维持相结构的稳定和较好的抗氧化性能。原因可简单归纳如下。

1) 由于高熵合金的高熵效应和缓慢扩散效应,使得高熵合金薄膜的元素在退火过程中也具有较低的扩散速率,即使在高温下也难以进行再分布。Tsai等人^[50]采用磁控溅射制备的 $(\text{TiVCrZrHf})\text{N}$ 高熵合金氮化物薄膜展示出了优异的热稳定性,薄膜经1173 K/2 h退火后,晶体结构保持不变。Wu等人^[47]采用磁控溅射法制备 $\text{Al}_x\text{CoCrFeNiCu}$ 高熵合金薄膜,研究了该薄膜材料的相结构、力学性能以及热稳定性。研究发现,该薄膜经高温退火后,相结构仍然保持稳定。Sheng等人^[53]采用磁控溅射法制备了NbTiAlSiN和NbTiAlSiWN两种氮化物薄膜,所制备的薄膜均呈非晶态结构,在700 °C下能稳定24 h以上。Firstov等人^[46]采用真空电弧沉积法制备了 $(\text{TiVZrNbHf})\text{N}$ 高熵合金氮化物薄膜,研究了该薄膜的耐高温性能,发现该薄膜在1100 °C退火10 h后,薄膜的晶体结构没有发生变化,薄膜硬度仍可保持44 GPa,表现出极好的强韧性和高温稳定性。

2) Al、Cr和Si等元素的加入可以形成致密的氧化膜,Ti和W等元素则可以提高薄膜致密度,改善薄膜的高温抗氧化性能。Tsai等人^[54]采用反应磁控溅射法制备 $(\text{AlCrMoTiTa})\text{Si}_x\text{-N}$ 高熵合金氮化物薄膜,系统地研究了硅含量对薄膜氧化行为的影响。研究发现,硅元素可以显著改善 $(\text{AlCrMoTiTa})\text{N}$ 薄膜的抗氧化性能。含硅薄膜具有良好的抗高温氧化性能是因为,在薄膜表面形成了外层为非晶 Al_2O_3 氧化层和内层为非晶 SiO_2 氧化层的双层结构,共同阻止了氧元素进一步向氮化物薄膜的扩散。Feng等人^[55]研究了TaNbTiW高熵合金薄膜的高温抗氧化性能。研究发现,在900 °C退火后,高Ti和W含量的薄膜具有较好的抗高温氧化性能,原因是W-O之间的混合焓比Ta-O和Nb-O的大,W含量越多,抗氧化性能越好;并且Ti和W的加入使其结构致密,改善了抗氧化性能。Shen等人^[56]采用反应磁控溅射法制备了 $(\text{Al}_{0.34}\text{Cr}_{0.22}\text{Nb}_{0.11}\text{Si}_{0.11}\text{Ti}_{0.22})_{50}\text{N}_{50}$ 高熵合金氮化物薄膜,并研究了该薄膜的抗氧化性能。研究发现,该高熵合金氮化物薄膜具有优异的抗高温氧化性能,在900 °C退火50 h后,其氧化层厚度仅为290 nm。这与该薄膜形成独特的8个氧化层结构有关,如图4所示,顶层为致密的 Al_2O_3 层,第2、3、5、7层则为致密的非晶相层,构成了网状分布,共同阻止了氧原子的向内扩散。

3)严重的晶格畸变抑制退火过程中晶粒的长大,有利于在高温下保持晶体结构稳定。Tsai 等人^[57]采用反应磁控溅射法制备了多主元(AlMoNbSiTaTiVZr)₅₀N₅₀高熵合金氮化物薄膜。研究发现,沉积态薄膜为非晶结构,经 850 °C/30 min 退火后,薄膜晶体结构没有发生变化。原因是严重的晶格畸变效应减少了元素的扩散动力,并且主元数较多导致了很高的堆积密度,没有足够的自由体积空间进行扩散。Zou 等人^[58]通过磁控溅射制备了 NbMoTaW 高熵合金薄膜,证明了这种高熵合金薄膜在高温、长时间条件下(1100 °C/3 d)能显示出较强的高温相结构稳定性。原因是该高熵薄

膜形成了纳米晶结构,内部晶粒高度无序化,不是完美晶体结构,晶界能小于纯金属,因此高熵合金的晶界迁移的驱动力较小,导致结构粗化缓慢。

由以上叙述可知,高熵合金由于其独特的高熵效应和缓慢扩散效应,相对于传统薄膜材料,在耐高温性能方面具有较大的优势。表 4 总结了高熵合金薄膜的耐高温性能以及其高温下稳定存在的晶体结构。从表 4 中可以看出,目前对于高熵合金薄膜耐高温的研究大部分都在 900 °C 以下,含有高熔点金属的高熵合金薄膜(难熔高熵合金薄膜),例如(TiVCrZrHf)N^[50]、NbMoTaW^[58]、(TiVZrNbHf)N^[46], 具有比较高的

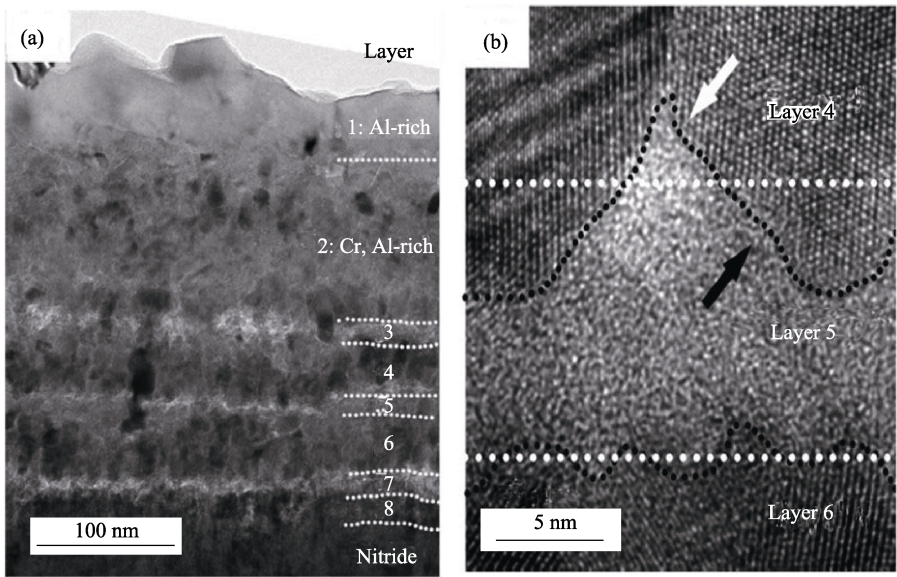


图 4 ($\text{Al}_{0.34}\text{Cr}_{0.22}\text{Nb}_{0.11}\text{Si}_{0.11}\text{Ti}_{0.22}$)₅₀N₅₀ 高熵合金薄膜的氧化层结构 TEM 图^[56]
Fig.4 TEM images of the oxide layer structure of ($\text{Al}_{0.34}\text{Cr}_{0.22}\text{Nb}_{0.11}\text{Si}_{0.11}\text{Ti}_{0.22}$)₅₀N₅₀ high-entropy alloy thin film^[56]

表 4 高熵合金薄膜的耐高温性能
Tab.4 High temperature resistance of high-entropy alloy thin film

Composition	Temperature/Time	Phase structure	Method	Ref.
CoCrCuFeNi	500 °C/20 min (vacuum)	FCC	magnetron sputtering	[47]
Al _{2.5} CoCrCuFeNi	600 °C/20 min (vacuum)	BCC	magnetron sputtering	[47]
TiVCrZrHf	600 °C/30 min (vacuum)	Amorphous	DC magnetron sputtering	[59]
(AlCrTaTiZr)N	700 °C/30 min (vacuum)	Amorphous	Reactive RF magnetron sputtering	[60]
AlMoNbSiTaTiVZr	700 °C/30 min (vacuum)	Amorphous	DC magnetron sputtering	[9]
(NbTiAlSi)N	700 °C/24 h (vacuum)	Amorphous	Reactive DC magnetron sputtering	[53]
(NbTiAlSiW)N	700 °C/24 h (vacuum)	Amorphous	Reactive DC magnetron sputtering	[53]
NbSiTaTiZr	800 °C/30 min (vacuum)	Amorphous	Magnetron sputtering	[10]
AlCrRuTaTiZr	800 °C/30 min (N ₂ /H ₂)	Amorphous	RF magnetron sputtering	[61]
(AlCrRuTaTiZr)N _{0.5}	800 °C/30 min (N ₂ /H ₂)	Amorphous	Reactive RF magnetron sputtering	[61]
(AlCrTaTiZr)O	800 °C/1 h (vacuum)	Amorphous	Reactive DC magnetron sputtering	[62]
(AlCrMoTaTiSi)N	800 °C/2 h (air)	FCC	RF magnetron sputtering	[54]
(AlMoNbSiTaTiVZr) ₅₀ N ₅₀	850 °C/30 min (vacuum)	Amorphous	Reactive DC magnetron sputtering	[57]
NbMoTaW	900 °C/90 min (vacuum)	BCC	Magnetron sputtering	[55]
(TiVCrZrHf)N	900 °C/2 h (vacuum)	FCC	Reactive RF magnetron sputtering	[50]
(TiVZrNbHf)N	1100 °C/10 h (vacuum)	FCC	Vacuum arc deposition	[46]
NbMoTaW	1100 °C/3 day (Ar)	BCC	DC magnetron sputtering	[58]

使用温度。但是耐热高熵合金薄膜仍然有很大的发展空间,温度超过 1000 °C 的耐热高熵合金薄膜仍然较少,因此可以从以下几个方面进行设计研发:1)选择合适的金属元素,难熔高熵合金薄膜由于所含元素熔点较高,在高温下使用具有很大的优势;2)设计合适的成分,晶格畸变和缓慢扩散效应有利于提高高熵合金薄膜的耐高温性能,可以考虑设计非等原子比的高熵合金薄膜,增加高熵合金的晶格畸变程度;3)选择合适的制备方法,以提高高熵合金薄膜的质量。

3.4 耐腐蚀性能

高熵合金薄膜因具有优异的耐腐蚀性能,可作为耐腐蚀涂层广泛使用。影响高熵合金薄膜耐腐蚀性能的因素主要有以下三方面:

1) 由于高熵效应和“快速淬火”效应,高熵合金薄膜大多具有简单的单一固溶体结构或者非晶结构。单一的固溶体结构使成分分布均匀,可以减少原电池的形成,降低腐蚀倾向;而非晶结构由于不存在晶界,所以在腐蚀性介质中更加稳定。Dou 等人^[47]研究了 FeAlCoCuNiV 高熵合金薄膜在 3.5%NaCl、5%NaOH 和 10%H₂SO₄ 电解液中的耐腐蚀性能。研究发现,所有薄膜均具有较好的耐腐蚀性能,且耐腐蚀性能优于 201 不锈钢。该高熵合金薄膜具有优异的耐腐蚀性能的原因是其结构简单,为 FCC 固溶体且不存在元素偏析。

2) 高熵合金薄膜的耐腐蚀性能也受到化学成分的影响。高熵合金薄膜大多含有 Ni、Co、Cr、Al 等耐蚀元素,促进了钝化膜的形成,因此表现出优异的耐蚀性能。另外 C 元素的加入可以使组织致密,减少气孔率,同样可以提高耐腐蚀性能。Lu 等人^[19]采用脉冲激光溅射法制备了 CoCrFeNiAl_{0.3} 高熵合金薄膜,研究了薄膜的耐腐蚀性能。研究发现在 NaCl 溶液中,该高熵合金薄膜比 316L 不锈钢具有更好的耐腐蚀性能。Braic 等人^[16]研究了碳含量对高熵合金碳化物(CuSiTiYZr)_x薄膜在 3.5%NaCl 电解液中的腐蚀行为的影响。研究发现,薄膜展现了优异的耐腐蚀性能,并且随着碳含量的增加,耐腐蚀性能提高。原因是碳含量的增加,在高熵薄膜中形成了非晶相的自由碳,可以阻止碳化物微晶的形成,使薄膜组织细化致密,减少气孔率。

3) 采用磁控溅射制备的高熵合金薄膜大都结构致密,同样有利于耐蚀性能的提高。Hsueh 等人^[48]采用直流反应磁控溅射制备了 (AlCrSiTiZr)_{100-x}N_x 高熵合金薄膜,研究了氮气流量和基底偏压对合金薄膜耐腐蚀性能的影响。在不施加基底偏压的条件下,氮气流率为 30% 时的高熵合金薄膜具有最佳的耐蚀性能。当基底偏压为 -100 V 时, (AlCrSiTiZr)_xN 非晶薄膜的耐蚀性能得到有效提高,这可能是由于基底偏压

引起的薄膜致密化效应和薄膜存在的压应力所致。

综上所述,由于晶体结构单一、成分均匀、结构致密,高熵合金薄膜具有较好的耐腐蚀性能。但是,目前对于高熵合金薄膜耐腐蚀性能的研究仍然较少,未来对于高熵合金薄膜耐腐蚀性能的研究可以从以下两个方面出发:1) 元素对高熵合金薄膜耐腐蚀性能影响的规律目前还缺乏系统的研究,特别是非耐蚀元素对高熵合金薄膜的耐腐蚀性能的影响。2) 制备工艺及参数对高熵合金薄膜耐腐蚀性能的影响还有待进一步研究,如何制备致密度好、成分均匀、结构稳定的耐腐蚀高熵合金薄膜将是今后的重点研究方向之一。

由于耐蚀涂层应用广泛,具有优异耐腐蚀性能的高熵合金薄膜将拥有很大的发展潜力,因此设计具有超级耐腐蚀性的高熵合金薄膜将是未来的研究热点。对未来的研究建议如下:1) 成分设计,可以考虑添加 Al、Cr 等耐蚀元素和 C、N 和 Si 等非金属元素,并且设计非等原子比的高熵合金薄膜;同时可以结合计算模拟等方法,预测高熵合金薄膜的相组成和耐腐蚀性能,降低研发成本。2) 采用新的制备工艺,例如采用激光脉冲沉积法和真空电弧沉积制备的高熵合金薄膜的致密性更好,可拥有较好的耐腐蚀性能,从而建立起制备高质量的高熵合金薄膜的稳定工艺制度。3) 研究在特殊条件下的高熵合金薄膜的耐腐蚀性能,例如高温和应力存在情况下的高熵合金薄膜的耐腐蚀机理。

4 结语

高熵合金薄膜具有很高的硬度和弹性模量、较好的高温稳定性、良好的耐蚀性,在很多领域均展现出了非常大的发展潜力。其潜在的应用有以下几个方面:1) 由于在高温下具有良好的热稳定性和抗氧化性能,高熵合金薄膜可以作为耐热涂层使用,例如航空发动机和能源领域的涡轮叶片耐热涂层^[46];2) 由于具有优异的力学性能和耐磨性能,高熵合金薄膜可以作为切削刀具的硬质耐磨涂层^[37];3) 由于晶体结构为单一或者是非晶结构,同时含有 Cr 等耐蚀元素,高熵合金薄膜具有优异的耐腐蚀性能,可以作为腐蚀环境中的耐腐蚀涂层^[63];4) 由于高熵合金的缓慢扩散效应和晶格畸变效应,元素在高熵合金薄膜中扩散缓慢,即使其厚度仅有数十纳米,也可以作为微电子电路中的扩散阻挡层使用^[50,61];5) 如果控制成分中不含毒性元素,则可以作为生物相容性涂层使用,如高熵合金碳化物和氮化物薄膜^[51,65];6) 一些结构简单的高熵合金薄膜具有较强的耐辐射能力,在强辐射环境中的航天器、反应堆等结构材料领域中具有较大的应用潜力^[25,66]。

但是,当前对于高熵合金薄膜系统化的研究时间

较短, 距离其工业化应用尚有差距。未来对于高熵合金薄膜的研究趋势主要集中于以下几个方面:

1) 薄膜成分设计的优化发展。目前有关成分对于薄膜综合性能影响机制的研究缺乏系统性的归纳总结, 因此有必要基于材料集成计算和机器学习技术, 建立高熵合金薄膜成分精确设计方法, 提高成分设计的高效性, 降低新材料开发成本。

2) 薄膜晶体结构形成规律的研究。目前对于高熵合金薄膜的研究主要集中于力学性能、物理性能等方面, 对于薄膜晶体结构形成规律的研究相对较少。对于高熵块体合金, 已有一些参数可以在一定程度上预测合金的相组成^[67-71], 但对于高熵合金薄膜适用性却较低。此外, 现有制备技术的工艺参数与高熵合金薄膜的晶体结构之间的关系还需要进一步探索。因此有必要研究高熵合金薄膜相形成的规律, 这对于高熵合金薄膜的设计与应用具有指导作用。

3) 设计和研发具有超高硬度的薄膜。可以采用结合掺杂间隙元素 C 和 N, 选择合适的制备方法, 调节工艺参数, 制备超细晶等方法, 获得超高硬度高熵合金薄膜。

4) 开发可以在更宽温度范围内工作的薄膜。高熵合金薄膜已显示出优异的耐高温性能, 但在更高温度 (超过 1000 °C) 下工作的薄膜仍然较为有限。另外, 块体高熵合金 (例如合金 $\text{FeCoNiCrTi}_{0.2}$ ^[72] 和 $\text{Ni}_{30}\text{Co}_{30}\text{Fe}_{13}\text{Cr}_{15}\text{Al}_6\text{Ti}_6$ ^[73]) 在极低温的环境 (液氮温度) 中展现了比在室温环境下更优异的力学拉伸性能。但对于在极低温下工作的高熵合金薄膜的研究还未见报道。因此, 开展高熵合金薄膜在更宽服役温度范围内的相关研究, 对于深空探测领域装备性能提升与延寿方面具有十分重要的作用。

5) 复杂环境下高熵合金薄膜耐磨性能和耐腐蚀性能的研究。针对未来的高熵合金薄膜耐磨性能方面的研究, 耦合多种环境介质, 例如海洋环境、化工腐蚀、高温和低温下的摩擦磨损机理, 以及开发具有超级耐磨性能的高熵合金薄膜, 应该是一大研究热点。同样, 开展在特殊工况条件下的高熵合金薄膜的耐腐蚀性能研究也具有十分重要的意义。

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: 213-218.
- [3] YE H J W. Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys[J]. *Jom*, 2013, 65(12): 1759-1771.
- [4] ZHOU Y J, ZHANG Y, WANG Y L, et al. Microstructure and compressive properties of multicomponent $\text{Al}_x(\text{TiVCrMnFeCoNiCu})_{100-x}$ high-entropy alloys[J]. *Materials science and engineering A*, 2007, 454: 260-265.
- [5] CHEN T K, SHUN T T, YE H J W, et al. Nanostructured nitride films of multi-element high-entropy alloys by reactive DC sputtering[J]. *Surface and coatings technology*, 2004, 188: 193-200.
- [6] LAI C H, LIN S J, YE H J W, et al. Preparation and characterization of AlCrTaTiZr multi-element nitride coatings[J]. *Surface and coatings technology*, 2006, 201(6): 3275-3280.
- [7] HUANG Y S, CHEN L, LUI H W, et al. Microstructure, hardness, resistivity and thermal stability of sputtered oxide films of $\text{AlCoCrCu}_{0.5}\text{NiFe}$ high-entropy alloy[J]. *Materials science and engineering A*, 2007, 457(1-2): 77-83.
- [8] YAO C Z, ZHANG P, LIU M, et al. Electrochemical preparation and magnetic study of Bi-Fe-Co-Ni-Mn high entropy alloy[J]. *Electrochimica acta*, 2008, 53(28): 8359-8365.
- [9] TSAI M H, YE H J W, GAN J Y. Diffusion barrier properties of AlMoNbSiTaTiVZr high-entropy alloy layer between copper and silicon[J]. *Thin solid films*, 2008, 516(16): 5527-5530.
- [10] TSAI M H, WANG C W, TSAI C W, et al. Thermal stability and performance of NbSiTaTiZr high-entropy alloy barrier for copper metallization[J]. *Journal of the electrochemical society*, 2011, 158(11): H1161-H5.
- [11] DOLIQUE V, THOMANN A L, BRAULT P, et al. Complex structure/composition relationship in thin films of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy[J]. *Materials chemistry and physics*, 2009, 117(1): 142-147.
- [12] BRAIC M, BRAIC V, BALACEANU M, et al. Characteristics of $(\text{TiAlCrNbY})\text{C}$ films deposited by reactive magnetron sputtering[J]. *Surface and coatings technology*, 2010, 204(12-13): 2010-2014.
- [13] 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.
- [14] LIAO W, LAN S, GAO L, et al. Nanocrystalline high-entropy alloy $(\text{CoCrFeNiAl}_{0.3})$ thin-film coating by magnetron sputtering[J]. *Thin solid films*, 2017, 638: 383-388.
- [15] LIN C H, DUH J G, YE H J W. Multi-component nitride coatings derived from Ti-Al-Cr-Si-V target in RF magnetron sputter[J]. *Surface and coatings technology*, 2007, 201(14): 6304-6308.
- [16] BRAIC M, BALACEANU M, VLADESCU A, et al. Deposition and characterization of multi-principal-element $(\text{CuSiTiYzr})\text{C}$ coatings[J]. *Applied surface science*, 2013, 284: 671-678.
- [17] BRAECKMAN B R, BOYDENS F, HIDALGO H, et al. High entropy alloy thin films deposited by magnetron sputtering of powder targets[J]. *Thin solid films*, 2015, 580: 71-76.

- [18] FENG X, TANG G, SUN M, et al. Structure and properties of multi-targets magnetron sputtered ZrNbTaTiW multi-elements alloy thin films[J]. Surface and coatings technology, 2013, 228: S424-S427.
- [19] LU T W, FENG C S, WANG Z, et al. Microstructures and mechanical properties of CoCrFeNiAl_{0.3} high-entropy alloy thin films by pulsed laser deposition[J]. Applied surface science, 2019, 494: 72-79.
- [20] BAGDASARYAN A A, PSHYK A V, COY L E, et al. Structural and mechanical characterization of (TiZrNbHfTa)N/WN multilayered nitride coatings[J]. Materials letters, 2018, 229: 364-367.
- [21] POGREBNJAK A D, YAKUSHCHENKO I V, BONDAR O V, et al. Irradiation resistance, microstructure and mechanical properties of nanostructured (TiZrHfVNBa)N coatings[J]. Journal of alloys and compounds, 2016, 679: 155-163.
- [22] SOARE V, BURADA M, CONSTANTIN I, et al. Electrochemical deposition and microstructural characterization of AlCrFeMnNi and AlCrCuFeMnNi high entropy alloy thin films[J]. Applied surface science, 2015, 358: 533-539.
- [23] POGREBNJAK A D, BERESNEV V M, KAVIRIN M V, et al. Investigation of (Ti-Zr-Hf-V-Nb)N multicomponent nanostructured coatings before and after thermal annealing by nuclear physics methods of analysis[J]. Russian physics journal, 2013, 56(5): 532-541.
- [24] POGREBNJAK A D, YAKUSHCHENKO I V, BAGDASARYAN A A, et al. Microstructure, physical and chemical properties of nanostructured (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N coatings under different deposition conditions[J]. Materials chemistry and physics, 2014, 147(3): 1079-1091.
- [25] KOMAROV F F, POGREBNYAK A D, KONSTANTINOV S V. Radiation resistance of high-entropy nanostructured (Ti,Hf,Zr,V,Nb)N coatings[J]. Technical physics, 2015, 60(10): 1519-1524.
- [26] WILLMOTT P R, HUBER J R. Pulsed laser vaporization and deposition[J]. Reviews of modern physics, 2000, 72(1): 315-328.
- [27] LI W, LIU P, LIAW P K. Microstructures and properties of high-entropy alloy films and coatings: A review[J]. Materials research letters, 2018, 6(4): 199-229.
- [28] RAECKMAN B R, MISJAK F, RADNOCZI G, et al. The influence of Ge and in addition on the phase formation of CoCrCuFeNi high-entropy alloy thin films[J]. Thin solid films, 2016, 616: 703-710.
- [29] BRAECKMAN B R, DEPLA D. Structure formation and properties of sputter deposited Nb_x-CoCrCuFeNi high entropy alloy thin films[J]. Journal of alloys and compounds, 2015, 646: 810-815.
- [30] BRAECKMAN B R, MISJAK F, RADNOCZI G, et al. The nanostructure and mechanical properties of nanocomposite Nb_x-CoCrCuFeNi thin films[J]. Scripta materialia, 2017, 139: 155-158.
- [31] CHANG Z C, LIANG S C, HAN S, et al. Characteristics of TiVCrAlZr multi-element nitride films prepared by reactive sputtering[J]. Nuclear instruments and methods in physics research section B, 2010, 268(16): 2504-2509.
- [32] 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[J]. Thin solid films, 2011, 519(10): 3185-3190.
- [33] HUANG P K, YEH J W. Effects of nitrogen content on structure and mechanical properties of multi-element (AlCrNbSiTiV)N coating[J]. Surface and coatings technology, 2009, 203(13): 1891-1896.
- [34] YU R S, HUANG C J, HUANG R H, et al. Structure and optoelectronic properties of multi-element oxide thin film [J]. Applied surface science, 2011, 257(14): 6073-6078.
- [35] FRITZE S, KOLLER C M, VONFIEANDT L, et al. Influence of deposition temperature on the phase evolution of HfNbTiVZr high-entropy thin films[J]. Materials, 2019, 12(4): 587-594.
- [36] MALINOVSKIS P, FRITZE S, RIEKEHR L, et al. Synthesis and characterization of multicomponent (CrNbTaTiW)C films for increased hardness and corrosion resistance[J]. Materials and design, 2018, 149: 51-62.
- [37] LAI C H, CHENG K H, LIN S J, et al. Mechanical and tribological properties of multi-element (AlCrTaTiZr)N coatings[J]. Surface and coatings technology, 2008, 202(15): 3732-3738.
- [38] LAI C H, LIN S J, YEH J W, et al. Effect of substrate bias on the structure and properties of multi-element (AlCrTaTiZr)N coatings[J]. Journal of physics D: Applied physics, 2006, 39(21):4628.
- [39] HUANG P K, YEH J W. Effects of substrate bias on structure and mechanical properties of (AlCrNbSiTiV)N coatings[J]. Journal of physics D: Applied physics, 2009, 42(11): 115401.
- [40] SHEN W J, TSAI M H, CHANG Y S, et al. Effects of substrate bias on the structure and mechanical properties of (Al_{1.5}CrNb_{0.5}Si_{0.5}Ti)N_x coatings[J]. Thin solid films, 2012, 520(19): 6183-6188.
- [41] SONG B, LI Y, CONG Z, et al. Effects of deposition temperature on the nanomechanical properties of refractory high entropy TaNbHfZr films[J]. Journal of alloys and compounds, 2019, 797: 1025-1030.
- [42] 闫薛卉, 张勇. 高熵薄膜和成分梯度材料[J]. 表面技术, 2019, 48(6): 98-106.
- YAN X H, ZHANG Y. High-entropy films and compositional gradient materials[J]. Surface technology, 2019, 48(6): 98-106.
- [43] 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.
- [44] LI X, ZHENG Z, DOU D, et al. Microstructure and properties of coating of FeAlCuCrCoMn high entropy alloy deposited by direct current magnetron sputtering[J]. Materials research, 2016, 19(4): 802-806.

- [45] REN B, YAN S Q, ZHAO R F, et al. Structure and properties of $(\text{AlCrMoNiTi})\text{N}_x$ and $(\text{AlCrMoZrTi})\text{N}_x$ films by reactive RF sputtering[J]. Surface and coatings technology, 2013, 235: 764-772.
- [46] FIRSTOV S A, DANILENKO N I, KARPETS M V, et al. Thermal stability of superhard nitride coatings from high-entropy multicomponent Ti-V-Zr-Nb-Hf alloy[J]. Powder metallurgy and metal ceramics, 2014, 52(9-10): 560-566.
- [47] WU Z F, WANG X D, CAO Q P, et al. Microstructure characterization of $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ ($x=0$ and 2.5) high-entropy alloy films[J]. Journal of alloys and compounds, 2014, 609: 137-142.
- [48] REN B, SHEN Z, LIU Z. Structure and mechanical properties of multi-element $(\text{AlCrMnMoNiZr})\text{N}_x$ coatings by reactive magnetron sputtering[J]. Journal of alloys and compounds, 2013, 560: 171-176.
- [49] FENG X G, ZHANG K F, ZHENG Y G, et al. Chemical state, structure and mechanical properties of multi-element $(\text{CrTaNbMoV})\text{N}_x$ films by reactive magnetron sputtering [J]. Materials chemistry and physics, 2020, 239: 121991.
- [50] TSAI D C, CHANG Z C, KUO B H, et al. Interfacial reactions and characterization of $(\text{TiVCrZrHf})\text{N}$ thin films during thermal treatment[J]. Surface and coatings technology, 2014, 240: 160-166.
- [51] TUTEN N, CANADINC D, MOTALLEBZADEH A, et al. Microstructure and tribological properties of TiTaHfNbZr high entropy alloy coatings deposited on Ti-6Al-4V substrates[J]. Intermetallics, 2019, 105: 99-106.
- [52] CHENG K H, WENG C H, LAI C H, et al. Study on adhesion and wear resistance of multi-element $(\text{AlCrTaTiZr})\text{N}$ coatings[J]. Thin solid films, 2009, 517(17): 4989-4993.
- [53] SHENG W, YANG X, WANG C, et al. Nano-crystallization of high-entropy amorphous $\text{NbTiAlSiW}_x\text{N}_y$ films prepared by magnetron sputtering[J]. Entropy, 2016, 18(6): 226-231.
- [54] TSAI D C, DENG M J, CHANG Z C, et al. Oxidation resistance and characterization of $(\text{AlCrMoTaTi})\text{-Si}_x\text{-N}$ coating deposited via magnetron sputtering[J]. Journal of alloys and compounds, 2015, 647: 179-188.
- [55] FENG X, TANG G, GU L, et al. Preparation and characterization of TaNbTiW multi-element alloy films[J]. Applied surface science, 2012, 261: 447-453.
- [56] SHEN W J, TSAI M H, TSAI K Y, et al. Superior oxidation resistance of $(\text{Al}_{0.34}\text{Cr}_{0.22}\text{Nb}_{0.11}\text{Si}_{0.11}\text{Ti}_{0.22})_{50}\text{N}_{50}$ high-entropy nitride[J]. Journal of the electrochemical society, 2013, 160(11): C531-C535.
- [57] TSAI M H, WANG C W, LAI C H, et al. Thermally stable amorphous $(\text{AlMoNbSiTaTiVZr})_{50}\text{N}_{50}$ nitride film as diffusion barrier in copper metallization[J]. Applied physics letters, 2008, 92(5): 52109.
- [58] ZOU Y, MA H, SPOLENAK R. Ultrastrong ductile and stable high-entropy alloys at small scales[J]. Nature communications, 2015, 6: 7748.
- [59] PENG X, CHEN L. Effect of high entropy alloys TiVCrZrHf barrier layer on microstructure and texture of Cu thin films[J]. Materials letters, 2018, 230: 5-8.
- [60] CHANG S Y, CHEN M K. High thermal stability of AlCrTaTiZr nitride film as diffusion barrier for copper metallization[J]. Thin solid films, 2009, 517(17): 4961-4965.
- [61] CHANG S Y, LI C E, CHIANG S C, et al. 4-nm thick multilayer structure of multi-component $(\text{AlCrRuTaTiZr})\text{N}_x$ as robust diffusion barrier for Cu interconnects[J]. Journal of alloys and compounds, 2012, 515: 4-7.
- [62] LIN M I, TSAI M H, SHEN W J, et al. Evolution of structure and properties of multi-component $(\text{AlCrTaTiZr})\text{O}_x$ films[J]. Thin solid films, 2010, 518(10): 2732-2737.
- [63] DOU D, LI X C, ZHENG Z Y, et al. Coatings of FeAlCoCuNiV high entropy alloy[J]. Surface engineering, 2016, 32(10): 766-770.
- [64] 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 $(\text{AlCrSiTiZr})_{100-x}\text{N}_x$ [J]. Surface and coatings technology, 2012, 206(19): 4106-4112.
- [65] VLADESCU A, TITORENCU I, DEKHTYAR Y, et al. In vitro biocompatibility of Si alloyed multi-principal element carbide coatings[J]. Plos one, 2016, 11(8): 161151.
- [66] NAGASE T, RACK P D, NOH J H, et al. In-situ TEM observation of structural changes in nano-crystalline CoCrCuFeNi multicomponent high-entropy alloy (HEA) under fast electron irradiation by high voltage electron microscopy (HVEM)[J]. Intermetallics, 2015, 59: 32-42.
- [67] FENG R, GAO M C, LEE C, et al. Design of light-weight high-entropy alloys[J]. Entropy, 2016, 18(9): 333-353.
- [68] GUO S, HU Q, NG C, et al. More than entropy in high-entropy alloys: forming solid solutions or amorphous phase[J]. Intermetallics, 2013, 41: 96-103.
- [69] GUO S, LIU C T. Phase stability in high entropy alloys: formation of solid-solution phase or amorphous phase[J]. Progress in natural science: materials international, 2011, 21(6): 433-446.
- [70] ZHANG Y, YANG X, LIAW P K. Alloy design and properties optimization of high-entropy alloys[J]. JOM, 2012, 64(7): 830-838.
- [71] ZHANG Y, ZHOU Y J, LIN J P, et al. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys[J]. Advanced engineering materials, 2008, 10(6): 534-538.
- [72] TONG Y, CHEN D, HAN B, et al. Outstanding tensile properties of a precipitation-strengthened $\text{FeCoNiCrTi}_{0.2}$ high-entropy alloy at room and cryogenic temperatures[J]. Acta materialia, 2019, 165: 228-240.
- [73] YANG T, ZHAO Y L, LUAN J H, et al. Nanoparticles-strengthened high-entropy alloys for cryogenic applications showing an exceptional strength-ductility synergy [J]. Scripta materialia, 2019, 164: 30-35.