高熵合金薄膜制备、微结构和性能研究进展

曹庆平*, 杨超范, 王晓东, 蒋建中

浙江大学材料科学与工程学院, 杭州 310027

* E-mail: caoqp@zju.edu.cn

收稿日期: 2020-11-17; 接受日期: 2021-03-03; 网络版发表日期: 2021-07-07

国家重点研发计划(编号: 2016YFB0700201, 2016YFB0701203)和国家自然科学基金(批准号: 51871198, 51671170)资助项目

摘要 高熵合金是近年来涌现出的一种新型金属材料, 由多种元素以近等原子比例组成, 具有在结构上类似有序晶体材料, 但是在化学成分上无序排列的结构特征, 在物理、化学和机械性能等方面表现出许多不同于传统合金的独特优异性能。高熵合金薄膜是在高熵合金的基础上发展出的一种新型薄膜材料, 不仅继承了高熵合金的优良性能, 甚至部分性能还得到进一步提升。改变高熵合金薄膜的组成元素以及薄膜制备参数均会对其性能产生极大的影响, 由此可以获得阻碍扩散、耐腐蚀、高温稳定或生物相容等不同性质的高熵合金薄膜。近年来, 高熵合金薄膜在各个领域快速发展, 引起广泛的关注, 已经成为新的研究热点。本文主要综述高熵合金薄膜的基本特点、制备方法、微结构及性能, 回顾高熵合金薄膜近期研究进展, 并对未来高熵合金薄膜的研究进行简单展望。

关键词 高熵合金薄膜, 制备, 磁控溅射, 微结构, 性能

1 引言

1.1 高熵合金理论基础

高熵合金是指由五种或五种以上元素形成的均匀分布式置换固溶体合金, 并且要求合金各个组元接近等摩尔比, 元素百分比在5%~35%之间^[1]。高熵合金的特点是宏观上元素分布是均匀的, 微观上各元素原子以等效原子的形式随机堆积成晶体相。如图1^[2]所示, 各原子随机分布, 不分彼此。通常高熵合金晶体相为面心立方晶格(fcc)、体心立方晶格(bcc)和六方最密堆积(hcp)^[1]。根据玻尔兹曼对熵的统计热力学定义 $S=k\ln\Omega$, 可以推导出元素等摩尔比高熵合金的结构熵为 $S=nR\ln N$, 其中 n 为高熵合金的物质的量, R 为普适气

体常数, N 为合金中含有的不同元素数量。由此可见, 与常见的二元合金相比, 含有五种以上元素且均匀分布的高熵合金具有较大的结构熵, 这便是高熵合金名称的由来, 但是高熵合金的独特之处并不止于它的名字。

高熵合金的高熵效应使得这样一个均匀的置换固溶体相具有成为稳定结构的可能, 但并不是任意选取五种金属元素就能形成高熵合金式固溶体, 这是因为影响吉布斯自由能的因素还有焓、非结构熵以及温度, 如果多种元素之间存在一种金属间化合物或间隙式固溶体等, 并且这种相的形成过程有着较大的焓变或者非结构熵变化, 那么最终得到的就有可能是一种杂糅了金属间化合物、普通固溶相等不同相的混合

引用格式: 曹庆平, 杨超范, 王晓东, 等. 高熵合金薄膜制备、微结构和性能研究进展. 中国科学: 技术科学, 2022, 52: 359–374

Cao Q P, Yang C F, Wang X D, et al. Research progress on the synthesis, microstructure, and properties of high-entropy alloy thin films (in Chinese). Sci Sin Tech, 2022, 52: 359–374, doi: 10.1360/SST-2020-0458

图 1 (网络版彩图) 四元高熵合金NbMoTaW原子排列的图示^[2]

Figure 1 (Color online) Diagrammatic representation of the atomic arrangement of the quaternary high-entropy alloy NbMoTaW [2].

物。因此, 高熵合金对内部元素的相容性存在一定的要求。另外, 非晶相往往伴随高熵合金的形成而出现, 这也是难以避免的^[3]。Hume-Rothery曾经在研究固溶体合金固溶条件时提出了以下经验规则^[4]: (1) 如果合金元素的原子半径之差超过14%~15%, 则固溶度十分有限; (2) 如果合金组元的电负性相差较大, 固溶度就极小, 容易形成中间相; (3) 两个给定元素的相互固溶度与它们各自的原子价有关, 且高价元素在低价元素中的固溶度大于低价元素在高价元素中的固溶度; (4) 价电子浓度是决定固溶度的一个重要因素, 达到一定的电子浓度就不能溶入更多的溶质; (5) 两组元形成无限固溶体的必要条件是它们具有相同的晶体结构。Hume-Rothery规则主要针对二元合金, 但其在高熵合金方面也具有一定的引申意义, 也有相关研究人员对Hume-Rothery规则进行扩展, 提出了一些参数, 期望通过计算确定高熵合金式固溶体能否形成以及高熵合金的相结构。但是, 这些参数大多是出于对现有高熵合金的归纳总结, 难免会遗漏一些特殊的个例。所以究竟在怎样的条件下才能形成高熵合金式固溶体以及高熵合金的相形成规律仍然是一个值得研究的问题。

高熵合金有四个核心效应^[5]: (1) 高熵效应; (2) 晶格畸变效应; (3) 扩散迟缓效应; (4) 鸡尾酒效应。高熵效应源于它的结构, 在将多主元合金中所有金属原子都视为等径硬球的情况下, 各个金属原子随机出现在合金内部任意位置, 形成原子微观随机分布, 元素宏观均匀分布, 这无疑是统计热力学角度系统熵最高的情况, 而这对应的就是高熵合金的结构, 说明高熵合

金是具有热力学稳定性依据的。晶格畸变效应的产生是由于不同的金属元素原子组成晶格, 尽管Hume-Rothery规则要求合金元素半径差要小于15%, 但是各原子半径还是存在一定差异, 这就导致晶格畸变, 同时也意味着晶格常数并非一个定值, 这一现象体现在XRD图谱上不明显的衍射峰。扩散迟缓效应也是高熵合金一个十分重要的效应, 常见的合金通常有一种“溶剂”金属, 即在合金中占据主导地位的金属元素, 合金的性能往往是在“溶剂”金属的性能附近浮动, 因此常见的合金往往具有较好的扩散性能。但是对于高熵合金来说, 并不存在所谓的“溶剂”金属, 元素电负性的差距也导致高熵合金并不能视作金属离子晶格和电子云的组合, 高熵合金的高熵效应导致热稳定性提升, 也使其扩散激活能较大, 这都导致了高熵合金中扩散难以进行。但是也有学者认为高熵合金的扩散系数与合金的元素组成有着密切的关系, 扩散迟缓效应并不能算作高熵合金的特征。关于高熵合金扩散性能的相关研究还需要进一步深入。鸡尾酒效应指的是高熵合金中各个金属元素能够形成协同效应, 这种协同效应往往会使高熵合金的某一性能要优于系统中任一金属或合金, 比如硬度和杨氏模量。这四个核心效应将高熵合金的结构和性能联系起来, 也为高熵合金的相关研究指明方向。

目前高熵合金研究多选用五元合金, 方便我们通过调整元素种类及含量控制高熵合金中的相组成, 虽然增加高熵合金中的元素会提升高熵合金的结构熵, 但是与此同时高熵合金中会更容易出现金属间化合物等相。另外, 还有很多研究将研究方向从高熵合金方向转移到中熵合金, 即近等摩尔比三元合金, Cao等人^[6]研究了CoNiCr三元中熵合金强度及韧性都优于FeCoNiCrMn五元高熵合金的原因, 最后得出的结论是三元中熵合金中更多的(111)纳米孪晶起到关键作用。这一研究不仅指出了纳米孪晶在合金中强化的重要作用, 还说明了中熵合金的性能并不一定比高熵合金的性能差, 同样具有研究价值。目前高熵合金不再特指近等摩尔比多元合金组成的均匀固溶体, 大多情况下高熵合金指的是以均匀固溶体为基体, 存在着金属间化合物、非晶、纳米沉淀析出相, 这一现象出现的原因是因为其他相的出现会对高熵合金产生增强、增韧效果, 使高熵合金具有更好的性能。

目前对于块体高熵合金, 研究方向主要集中于高

熵合金材料的强韧化, 期望克服强度和韧性之间的矛盾, 通过成分调控, 实现材料强度及韧性的全面提高. 2018年, 北京科技大学吕昭平团队^[7]在等原子比TiZrHfNb高熵合金中添加适量氧元素, 实现了强度和塑性的同步提高. 同时, 发现氧倾向于占据富(Ti, Zr)的间隙位置, 从而形成富(O, Zr, Ti)的纳米有序氧复合体, 这是一种介于常规随机间隙原子和陶瓷相之间的全新闻隙原子存在状态. 氧原子处于合金的间隙位置, 合金强度的提高仍然主要来源于间隙固溶强化. 传统的间隙固溶强化提高强度, 但是降低塑性. 有序氧复合体与基体完全共格, 且对位错有强烈的钉扎效应, 使得位错的滑移方式从易于产生应力集中的平面滑移转变为以交滑移为主的波浪滑移, 促进位错增殖和增加位错密度, 从而改善合金的加工硬化能力, 提高拉伸塑性. 有序氧复合体这一合金强韧化手段为难以通过调节层错能(孪晶变形)和调控相变实现强韧化的合金体系提供了一种全新的强韧化途径. 2018年, 香港城市大学刘锦川团队^[8]通过在等原子比FeCoNi高熵合金中同时添加Al和Ti元素, 在基体中引入高密度、高强度、高韧性的多组元金属间化合物纳米颗粒, 实现了高熵合金的强韧化. 2019年, 浙江大学余倩团队^[9]利用原子级分辨的化学图谱表征发现在FeCoNiCrPd合金中, Pd的加入引起了所有元素浓度波起伏的加剧. 由于浓度波的波幅大大增加, 室温下材料塑性变形方式从传统的不全位错滑移、全位错滑移、孪晶变形等转变为罕见的大量均匀分布的交滑移为主导的变形方式. 同时, 原子内应力分布发生变化, 引起极小空间尺度的晶格阻力振荡显著加剧, 在晶格中造出丘陵的地貌, 这是大量交滑移出现的本质原因, 也使得材料的力学性能与FeCoNiCrMn合金相比, 在保证相当水平的塑性变形能力的情况下, 强度显著提高. 与传统的界面调控(包括晶界、相界、第二相界面等)以及团簇等精细结构调控相比, 高熵合金中独特的浓度波调控具有连续性的特点, 是一种可控和高效的材料强韧化方法. 2020年, Du等人^[10]制备得到了室温和低温下强度和韧性都十分优秀的CoNiCrAlTi高熵合金, 室温屈服应力(yield strength, YS)为1.12 GPa, 极限拉伸应力(ultimate tensile strength, UTS)为1.4 GPa, 拉伸均匀伸长率(uniform elongation, UE)为36%; 而在77 K的低温下, 该高熵合金的屈服应力、极限拉伸应力、拉伸伸长率分别为1.3 GPa, 1.8 GPa和53%. 根据对合金微结构的表征,

合金中形成了由fcc结构相、hcp结构相和L1₂结构相组成的复杂微观结构, 其中L1₂结构相是一种低密度的沉淀相, 而fcc结构相和hcp结构相成分较为相似, 并且纳米层状或微小块状hcp结构相在fcc结构相中分散分布. 屈服应力的增加是由于固溶强化、细晶强化、析出强化和第二相强化的作用, 其中细晶强化以及hcp相在fcc相中的第二相强化起到了关键作用. 该合金还展现出了优越的延展性, 对变形后的合金进行表征后发现在塑性形变过程中发生了相转变(从fcc相变化为了bcc相), 应变诱导相转变扩大了应变硬化的范围, 有效改善了全局塑性. 2019年, Liu等人^[11]发现低温下的FeCoNiCr高熵合金具有较好的延展性, 在4.2 K下, 该合金的伸长率还可以达到62%. FeCoNiCr高熵合金较低的堆垛层错能(3.5 mJ/m²)有利于高熵合金在低温下发生变形孪生, 而该体系中fcc相向hcp相的转变有利于储存缺陷和孪生变形, 大量孪生变形的存储有助于应变硬化, 维持足够高的延展性. 2019年, Shi等人^[12]探究了AlCoCrFeNi_{2.1}共晶高熵合金的优异强韧性原因(屈服强度达到1.4 GPa, 拉伸率达到14%), 结果表明双相片层状微结构(fcc相片层和B2相片层)起到了至关重要的作用, 高屈服强度的原因是较软的fcc片层被弹性较好的B2片层束缚, 不能发生自由的塑性形变, 这就意味着在两相的边界处存在塑性应变梯度, 而这个梯度就可以存储大量位错, 形成背应力, 保证fcc相在B2相屈服变形前不会发生塑性形变. 该合金优异的延展性也与背应力硬化效应有着密切的关系. 该高熵合金系统分层组织由两部分组成: 精细的双相层片状区域和粗糙的双相非层片状区域. 这种层次化结构可以提供实质性的域边界, 分隔不同硬度的区域, 因此特别有利于背应力硬化, 因此具有很大的韧性. 为了推进块体高熵合金的应用, 2020年, Liu等人^[13]研究了一种具有“自锐”性能的WFeNiMo高熵合金. 自锐是指材料在穿透过程中保持其尖锐头部形状的能力, 是穿甲对材料要求很高的一个属性. 该研究发现WFeNiMo高熵合金基体为fcc相, 存在bcc枝晶和菱方结构的 μ 沉淀相. 结果表明, 多相结构, 特别是微细化超强相 μ 沉淀相析出的存在, 促进了变形的不均匀性, 并导致沉淀相与fcc基体之间存在较大的应变梯度. 在穿透过程中, 储存的能量表现为与应变梯度相关的高密度位错, 驱动了动态再结晶软化, 有助于形成剪切带并由此产生了自锐化行为. 具有自锐性能的高熵合金将会在反装甲

导弹材料上得到广泛的研究和应用。

1.2 高熵合金薄膜的研究与进展

人类对合金的研究由来已久, 在高熵合金的概念被提出之前, 人们对于合金的研究主要集中于单质金属、掺杂微量其他元素的二元和多元合金, 以及具有特殊原子排列结构的准晶、非晶合金。2004年, 台湾清华大学Yeh等人^[14]首次提出高熵合金的概念, 指出近等摩尔比的多主元合金在理论上具有较大的结构熵, 这就意味着此类合金在热力学上有可能是稳定的。同年, Cantor等人^[15]也证明了以FeCoNiCrMn为代表的等摩尔比多主元合金可以形成单相的均匀固溶体合金, FeCoNiCrMn高熵合金自此也被称为Cantor合金, 这也是为数不多的可以通过经典冶金工艺获得的高熵合金。2013年, Otto等人^[16]指出尽管高熵效应能够为高熵合金提供热力学稳定的理论基础, 但是对高熵合金进行简单的相似元素替换并不能维持高熵合金固溶体相的稳定性, 这也就意味着结构熵是不足以起到决定性作用的, 对于合金来说, 形成某些金属间化合物或非晶可能具有更大的非结构熵变化, 或者焓变。以上研究说明了高熵合金并不能通过简单的元素混搭得到, 很多相关研究人员都提出了类似Hume-Rothery规则的经验法则, 尝试去解释究竟什么样的元素搭配关系可以形成高熵合金固溶体相以及形成怎样的相^[17~22], 然而这些法则总是存在一定的盲区或偏差, 所以高熵合金固溶体相的形成规则仍然是一个值得研究的方向。

高熵合金薄膜的研究最早可以追溯到2005年, Chen等人^[23]成功使用磁控溅射的方法制备了FeCo-NiCrCuAlMn和FeCoNiCrCuAl_{0.5}高熵合金的氮化物薄膜, 实验还指出氮气流量会对薄膜的相组成及性能产生一定的影响, 体现为非晶含量的增加、合金表面粗糙度的提高以及硬度的提高。在此之后, 关于高熵合金薄膜的研究愈发广泛, 2008年, Tsai等人^[24]首次将AlMoNbSiTaTiVZr高熵合金薄膜作为高温扩散屏障应用于Cu和Si晶片之间, Cu/AlMoNbSiTaTiVZr/Si能够在700℃下30 min内有效地阻止Cu和Si之间的互扩散。此外, 高熵合金薄膜中特定元素比例对高熵合金相结构及性能的影响也是高熵合金薄膜研究的重点方向。2020年, Fang等人^[25]研究了FeCoNiCrMnV_x高熵合金薄膜的微结构和机械性能, 实验表明高熵合金中V元

素含量会影响高熵合金的相结构及机械性能, 当 $x < 0.3$ 时, 高熵合金主体为fcc结构; 当 $x \geq 0.3$ 时, 高熵合金中会出现非晶相, 而在 $x < 0.3$ 的情况下增加V元素的含量有利于提升高熵合金薄膜的硬度及屈服强度。另外该文献还提到高熵合金薄膜的性能要优于块体高熵合金这一现象, 并指出是由于薄膜中的超细晶粒和大量纳米孪晶的共同作用。2020年, Hsu等人^[26]采取射频共溅射的方法制备高熵合金薄膜, 研究了FeCoNiCrMnAl_x中Al含量对微结构及机械性能的影响, 结果表明Al含量的增加使得高熵合金的相结构从fcc结构转变为bcc结构, 当Al的摩尔比为0.6时, 薄膜的屈服强度达到最高3.91 GPa, 此时高熵合金对应的结构为fcc与bcc的混合结构; 当Al的摩尔比为1.3时, 薄膜的断裂强度达到最高5.83 GPa, 此时高熵合金对应的结构为单相bcc结构。

关于制备实验参数对高熵合金薄膜影响的研究也十分广泛, 研究人员主要就以下几个方面进行研究: 溅射电流(直流/射频)^[27]、功率^[28]、基板偏压^[29]、基板温度^[30]等。对于高熵合金氮化膜的制备, 气流比例(N₂/Ar)也会高熵合金薄膜的相结构及机械性能有较大的影响^[31]。日前高熵合金薄膜的研究逐渐拓宽及深入, 通过调控成分, 可以得到机械性能好、高温抗氧化性能好、耐腐蚀性能好的高熵合金薄膜。丰富广泛的高熵合金种类及可调控的性能使得高熵合金薄膜具有广阔的前景, 未来必将在众多领域起到重要的作用。

2 高熵合金薄膜制备

2.1 磁控溅射

磁控溅射是高熵合金薄膜制备的最常用方法之一, 分为直流磁控溅射^[27,23,32]和射频磁控溅射^[33~36]两种。磁控溅射的原理是溅射效应, 即靶材上的原子在高速粒子(通常为电离出的Ar离子)的轰击下向阳极基板移动, 最终在基板上形成薄膜。其中磁场及电场的共同作用使得溅射过程中的二次电子被束缚在靶材表面, 增强溅射效率, 避免基底因电子轰击产生升温效应^[37]。直流磁控溅射与射频磁控溅射的区别在于电流模式, 直流磁控溅射适用于导电的靶材, 若靶材在溅射过程中表面发生了氧化等现象致使靶材导电性下降, 则会发生靶中毒, 严重时甚至会导致溅射停止; 而射频磁控溅射则适用于任何靶材, 因为其溅射过程中有一小部分时间用于冲抵靶上积累的电荷^[38]。2019年,

Dedoncker等人^[39]研究了FeCoNiCrCu高熵合金薄膜在O₂/Ar中的活性溅射,指出当O₂的流速高于3 sccm时,高熵合金薄膜出现中毒现象,此时薄膜中氧原子浓度接近50 at.%,并且沉积速度急剧降低,而同等流速的N₂/Ar活性溅射,N在薄膜中的比例仅为10 at.%,作者将这一现象归结于O与N元素的电负性差异,认为O更容易与金属进行结合,而笔者认为有一种可能是这一实验现象可能与靶中毒有关,O₂在溅射过程中与靶材反应,降低了靶材的溅射活性,使得溅射速率降低,并且O元素在薄膜中大量出现,若将实验改在射频磁控溅射的条件下进行,则可以验证Dedoncker等人的结论是否合理。

磁控溅射法制备高熵合金薄膜过程中通常使用的靶材是合金靶材,靶材是通过电弧熔炼法或粉末冶金法等其他方法得到的,如果高熵合金中各元素的熔点差距较大,则更适合使用粉末冶金法进行制备.2013年,Feng等人^[40]使用多靶材(TiW合金靶、TaNb合金靶及Zr金属靶)共溅射的方法制备了ZrNbTaTiW高熵合金薄膜,研究了Zr的比例对整个高熵合金薄膜结构的影响.同时,他们指出常规的单靶材溅射会因为各元素的溅射速率不同致使高熵合金薄膜中的原子比不可控,而多靶材溅射可以通过调控每个靶材的功率轻松调控高熵合金薄膜中各个元素的比例,有利于观察某种元素在高熵合金薄膜系统中比例的变化对薄膜微结构及性能的影响.也有学者采用高熵合金靶和单质金属靶并用的方法来研究某一元素对整个合金体系的影响,比如,Fang等人^[25]采用FeCoNiCrMn高熵合金靶及V金属靶共溅射的方法制备了FeCoNiCrMnV_x高熵合金薄膜,并探究了V的含量对整个高熵合金薄膜的影响.2017年,Kauffmann等人^[41]制作了一种特殊的Fe-CoNiCrMn靶材,圆形靶材像披萨一般被分为五等份,而每“一角披萨”则代表一种单质金属.由于各元素的溅射速率不同,最终得到的薄膜并不是FeCoNiCrMn高熵合金单相固溶体,甚至连高熵合金固溶体相都不能算作主要相,而是多种二元及多元金属间化合物的混合相.Kauffmann这样做的目的是为了研究面心立方固溶体周围的相场,实验得到的所有晶格参数都与文献数据一致,中心形成的高熵合金薄膜区域也与一般高熵合金薄膜具有结构相似性,这一实验方法或许能为高熵合金薄膜研究工作者们提供一定的启发。

磁控溅射的优点是沉积速度快、基底升温慢、控

制薄膜厚度容易、薄膜致密性好^[29].但是磁控溅射也存在一定的缺点,一方面是环状磁场处是溅射最严重区域,此处会出现环形的沟槽,使得靶材的利用率较低;另一方面是薄膜的厚度不宜过厚,通常在1 μm以下,过厚会恶化薄膜的性能,增加内应力致使薄膜开裂。

2.2 激光熔覆

激光熔覆^[42~46]是高熵合金薄膜/涂层制备中另一种常用的工艺,激光熔覆技术是指用高功率且快速的激光将金属粉末熔化,使合金层与基体以冶金的方式结合,激光熔覆技术分为两种方式,分别称为预粉送料和同步送料^[37].2016年,Zhang等人^[46]研究了激光熔覆制备高熵合金薄膜过程中核壳结构的形成.实验通过机械混合Al, Co, Cr, Cu, Fe, Ni和Si的金属粉末,得到了FeCoNiCrAlCuSi_{0.5}的预混合高熵合金粉末.CuFe-Ni是常见的高熵合金体系,Si则是有助于激光熔覆过程进行的元素.实验还对照了含有孕育剂Y₂O₃(直径80 nm)及不含孕育剂的高熵合金粉末,实验证明液相分离只会发生在含有孕育剂的高熵合金粉末中,并且形成了核壳结构,而这一现象并未发生在没有孕育剂的对照组高熵合金粉末中.同时,激光熔覆过程中凝固速度及凝固顺序都会对高熵合金薄膜/涂层的结构及性能产生重要的影响。

相比于磁控溅射法,激光熔覆法制备高熵合金薄膜/涂层也存在它的优点及缺点.优点是熔覆形成的晶粒小且均匀、薄膜与基体之间存在冶金结合、可以得到较厚的薄膜(mm级别);缺点是激光熔覆过程容易产生各种缺陷、影响薄膜致密度以及激光熔覆获得的薄膜表面平整度较差^[37]。

2.3 其他制备方法

高熵合金薄膜的制备方法还包括以下几种:电化学沉积法^[47,48]、电子束蒸发沉积法^[49]、电弧热喷涂法^[50~53]等,接下来将举例介绍电化学沉积法在高熵合金薄膜制备方面的应用。

2008年,Yao等人^[54]研究了BiFeCoNiMn高熵合金薄膜的电化学制备及磁学性能,实验选用的电解液为DMF(*N,N*-二甲基甲酰胺)-CH₃CN(乙腈)(体积比为4:1),电解质为Bi(NO₃)₃, FeCl₂, CoCl₂, NiCl₂, MnCl₂, LiClO₄,通过电化学沉积在铜基板上电沉积得到多主

元合金薄膜并验证了薄膜的结构, 实验发现不同的槽电压(2.4和2.0 V)会影响多主元合金薄膜的元素组成比例, 以2.0 V下得到的 $\text{Bi}_{19.3}\text{Fe}_{20.7}\text{Co}_{18.8}\text{Ni}_{22.0}\text{Mn}_{19.2}$ 作为研究对象, X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)图谱显示除了Cu基底的信号, 并没有其他的衍射峰, 以此推断得到的多主元合金薄膜为非晶结构, 但是薄膜在673 K下经过退火后, 便得到了fcc结构的高熵合金薄膜, 这一点是经XRD、选区电子衍射(selected area electron diffraction, SAED)验证过的。另外, Yao等人^[54]还对薄膜的磁学性能进行了研究, 发现沉积得到的非晶合金薄膜表现为软磁性, 而经过退火处理得到的高熵合金薄膜为硬磁各向异性。通过上述例子我们发现, 电沉积制备高熵合金薄膜是存在可行性的。电沉积制备的优缺点如下: 优点是对基底的热影响小、制备厚度不受限制; 缺点是高熵合金薄膜的成分比例难以控制、薄膜的表面平整度较差、薄膜可能存在杂质等, 同时要求基底必须为导电材料。

高熵合金薄膜的制备方法多种多样, 我们可以根据自己的特殊需求来选用不同的制备方法。研究人员在制备方法上开拓思维, 以创新的方式进行高熵合金薄膜的相关研究, 未来高熵合金薄膜方面的研究还需要更多的努力及创新。鉴于磁控溅射法是目前制备高熵合金薄膜最常用的方法及技术, 之后讨论的高熵合金薄膜都是以磁控溅射方法制备得到的。

3 高熵合金薄膜的微结构

3.1 高熵合金固溶体相

通常制备得到的高熵合金往往是混合相, 而我们关注并赋予概念的是其中置换固溶体相, 即前文所述结构熵高、元素分布均匀的固溶体相, 我们称之为高熵合金固溶体相, 其往往在高熵合金薄膜中承担基体相这一角色。通常高熵合金固溶体相有三类结构, 分别是fcc结构、bcc结构以及hcp结构, 其中又以fcc和bcc为主要结构。这两种结构相较而言, fcc晶格往往具有低强度及高韧性, 而bcc晶格往往具有高强度和低韧性^[55]。制备得到的高熵合金固溶体相结构是fcc晶格还是bcc晶格抑或是少见的hcp晶格, 与高熵合金中的元素相关, 这本质上涉及元素的种类、元素之间的关系、元素所占比例等, 但是这些信息并不能帮助我们预测得到一种高熵合金固溶体相的结构。Guo等人^[56]

认为高熵合金固溶体相的结构与高熵合金中的平均价电子浓度(valence electron concentration, VEC)存在一定的对应关系: 当 $\text{VEC} > 8$ 时, fcc晶格会成为高熵合金固溶体相的稳定结构; 当 $\text{VEC} < 6.87$ 时, 稳定结构是bcc晶格; 当 $6.87 < \text{VEC} < 8$ 时, fcc晶格和bcc晶格两相混合的情况就会发生; 当 $\text{VEC} < 3$ 时, 少见的hcp才会成为稳定相^[5]。图2鲜明地展现了实际高熵合金相结构受晶格畸变和价电子浓度影响的规律。实验中, 我们或许会发现这些数字并不准确, 但是这一规律却能较好地解释高熵合金固溶体相结构中元素含量的变化对相结构的影响。对于晶格畸变程度和高熵合金相结构的关系, Wang^[57]通过对比FeCoNiCr (fcc), FeCoNiCrMn (fcc), FeCoNiCrAl (bcc), FeCoNiCrAlCu (bcc)四种FeCoNiCr基高熵合金的晶格畸变程度, 指出bcc结构的高熵合金往往比fcc结构的具有更大的晶格畸变程度, 这与图2的结果也相互契合, 但是这一现象的原因并不是bcc结构偏向于在晶格畸变量大的时候形成, 而是因为相似体系下bcc结构晶格常数更小, 对晶格畸变更加敏感。

2020年, Hsu等人^[26]研究了FeCoNiCrMnAl_x中Al对微结构的影响, 实验选取了Al的六个比例点, 分别为 $x=0\sim 1.3$ 。通过XRD图谱及SAED花样, 实验表明Al含量的增加使得高熵合金薄膜的相结构从fcc结构部分转变为bcc结构, 在该体系当中, Al的价电子数要少于其他任意一种过渡金属元素, 所以随着Al比例的增加,

图2 (网络版彩图)晶格畸变程度及价电子浓度对高熵合金相结构影响^[5]

Figure 2 (Color online) Effect of lattice distortion degree and valence electron concentration on the phase structure of high-entropy alloys ^[5].

高熵合金薄膜的平均价电子数在减少, 因此高熵合金固溶体相逐渐从fcc结构向bcc结构进行转变, 该实验结果与VEC理论相互印证。

不仅仅是高熵合金中金属元素含量的变化会影响高熵合金的相结构, 对高熵合金进行氮化、氧化时, 也会改变高熵合金固溶体相中的相结构。2020年, Feng等人^[28]研究了 $(\text{CrTaNbMoV})\text{N}_x$ 的化学状态、结构及机械性能。实验发现, 随着 N_2/Ar 气流量比例上升, 原本为bcc结构的高熵合金薄膜转变成了fcc结构的高熵合金氮化膜。首先CrTaNbMoV高熵合金薄膜中各元素单质金属均为bcc结构, 并且按照VEC规则, CrTaNbMoV高熵合金薄膜也理应为bcc结构, 而N元素属于非金属元素, 不能应用VEC规则, 那么之所以CrTaNbMoV高熵合金氮化膜为fcc结构, 是因为Cr, Ta, Nb, Mo, V这些元素形成的氮化物均为fcc结构。

令人惊奇的是, 高熵合金薄膜还存在着一种特殊的相变。2018年, Cao等人^[58]研究了多层CoCrNi/Ti镀层的微结构和机械性能。实验采取直流磁控溅射的方法, 在基底上溅射150 nm左右的单质Ti金属, 再在Ti金属薄膜表面溅射1 μm 左右的CoCrNi中熵合金, 逐层溅射, 重复两遍, 即可得到多层结构的CoCrNi/Ti/CoCrNi/Ti/CoCrNi/Ti镀层, 溅射过程中没有进行任何的加热。这一系统中存在三种不同位置的CoCrNi中熵合金薄膜, 按照相对于基底的位置, 可以分为底层、中层和顶层。实验中发现三层CoCrNi中熵合金的结构不尽相同, 其中顶层CoCrNi为fcc结构, 而底层及中层的CoCrNi均为bcc结构与fcc结构的混合相。Cao等人^[58]指出底层及中层CoCrNi发生了fcc结构向bcc结构的相转变过程, 这是一种可以被位错激活的马氏体相变, 底层及中层CoCrNi相较于顶层的CoCrNi, 不仅积累了磁控溅射过程中的应力, 还受到Ti金属层对其产生的应力影响, 因此导致底层及中层CoCrNi发生了fcc向bcc的相转变过程。

高熵合金薄膜中的固溶体相均较为简单, 无非是fcc结构、bcc结构、hcp结构以及这三种相的混合。但是影响高熵合金固溶体相结构的因素较多, 相转变的发生条件还需要进一步研究。

3.2 非晶相

高熵合金的多组元成分特点使得在制备高熵合金薄膜的过程中非晶相常作为副产物存在, 并且很难避免。2016年, Braeckman等人^[59]研究了Ge和In添加对Fe-

CoNiCrCu高熵合金薄膜的影响。通过调整Ge和In的添加比例发现, 随着两种元素含量分别超过某一临界值, 高熵合金薄膜的XRD图谱上衍射强度出现了衰减。于是, Braeckman通过描绘衍射峰半高宽随Ge, In元素含量的变化、高熵合金薄膜理论原子间距与实际原子间距的差异、高熵合金与非晶的吉布斯自由能随Ge, In元素含量的变化证明: 当Ge和In的元素含量超过其临界值时, 会使高熵合金薄膜中的fcc结构晶体相减少, 而非晶相含量增多。

2019年, Chen等人^[60]研究了VNbMoTaW高熵合金薄膜的高温导电性能及抗氧化性能, 发现VNbMoTaW高熵合金薄膜在800°C下进行氧化后, 薄膜表面出现了直径约10 μm 的孔洞。为探究薄膜氧化物与孔洞之中氧化物的区别, 对表面进行EDS分析^[60], 得到的结论是高熵合金在高温氧化的情况下发生破碎, 如图3所示, 不仅暴露出来的不锈钢基体发生了氧化, Cr元素的分布也发生了变化。根据TEM图像以及SADE花样, 高熵合金薄膜在500°C下氧化1 h后, 在薄膜最表面会出现一层大约50 nm厚的非晶氧化膜, 并且发生了相分离, 这一现象直接导致了不锈钢基体的暴露。

3.3 孪晶

孪晶是指两个晶体沿着同一晶面构成镜面对称的位向关系, 其本质与堆垛层错有关。晶体生长过程中, 作为一种晶体位向关系, 孪晶结构并不与上述的相结构相矛盾。孪晶是高熵合金薄膜中经常出现的结构, 通常认为孪晶界的出现大大增强了高熵合金薄膜的纳米压痕硬度。

2020年, Fang等人^[25]在研究FeCoNiCrMnV_x高熵合金薄膜时, 通过TEM原位观察, 发现纳米压痕测试过程中, 纳米孪晶的去孪化过程起到至关重要的作用, 可以认为纳米孪晶的去孪化过程为高熵合金薄膜的应变硬化作出了主要贡献。这也是FeCoNiCrMnV_x高熵合金薄膜的机械性能都要优于相同成分块体高熵合金的原因。图4中, $x=0, 0.07$ 和 0.3 时的SADE花样证明了纳米孪晶的存在。Feng等人^[61]在研究纳米孪晶对FeCoNiCrAl_x高熵合金薄膜机械性能影响的过程中, 强调孪晶起到的作用受其本身的尺寸影响。在纯Cu体系中, 孪晶厚度为15 nm时Cu的强度最高^[62], 而当这个尺寸向上或者向下变动时, 得到的强度都会降低, 此外, 更小的孪生厚度或更高的孪生密度都会导致强度再次明

图 3 (网络版彩图)VNbMoTaW高熵合金薄膜800°C高温氧化后空洞附近的元素分布^[60]

Figure 3 (Color online) Elemental distribution near cavities in VNbMoTaW high-entropy alloy films after high temperature oxidation at 800°C [60].

图 4 FeCoNiCrMnV_x高熵合金薄膜的TEM图像, 插图为V₀ (a), V_{0.07} (b), V_{0.3} (c), V_{0.7} (d), V_{1.1} (e)相应的SAED花样^[25]

Figure 4 TEM images of FeCoNiCrMnV_x high-entropy alloy films with insets of (a) V₀, (b) V_{0.07}, (c) V_{0.3}, (d) V_{0.7}, (e) V_{1.1} corresponding SAED patterns [25].

显提高. 对于纳米尺寸孪晶, Feng等人认为极小尺寸的纳米晶一方面使材料软化, 另一方面也增强了应变速率的敏感性.

3.4 制备参数对薄膜微结构的影响

在制备高熵合金薄膜的过程中, 即使对实验参数

进行微小的调整, 也会对高熵合金薄膜的组成结构及性能造成影响. 接下来以磁控溅射法制备高熵合金薄膜为例, 简述实验参数对薄膜微结构的影响.

2020年, Khan等人^[35]研究了FeCoNiCrAlCu_{0.5}高熵合金薄膜的微结构和化学组成, 以及溅射功率对高熵合金薄膜的影响. 实验测试了溅射功率为200, 250,

300 W条件下制备得到FeCoNiCrAlCu_{0.5}高熵合金薄膜的结晶度、表面形貌、组成成分、机械性能等。结果表明高熵合金薄膜始终是fcc结构和bcc结构的复合相组织,但是随着溅射功率提高,高熵合金薄膜的结晶度也得到了提高,晶粒也变得更粗大。原因是溅射功率的提高也意味着溅射原子动能的提高,那么在原子沉积之后,原子还会拥有额外的动能进行表面扩散和迁移,于是为了降低整体表面能就会发生晶体的形成以及整体晶界的收缩,这一系列影响的最终结果就是结晶度提高及晶粒变得粗大。不过即使溅射功率达到了300 W,高熵合金薄膜中依然有未转化为晶体的非晶相。与结构对应,晶粒粗化会导致硬度降低,这符合金属的强化理论,不过功率增加导致的Al元素含量减少也对硬度产生了一定的影响,不能单纯地认为是晶粒粗化或Al元素含量减少单一因素导致的硬度下降。

2020年,Zhang等人^[63]探究了纳米结构的非晶和高熵合金薄膜的可控制备。结果表明FeCoNiNb_{0.5}高熵合金薄膜的相结构也会受到溅射功率的影响,但是与Khan等人^[35]得到的结果相反,Zhang等人^[63]发现XRD上FeCoNiNb_{0.5}高熵合金薄膜的结晶峰强度随着功率的提升(100~500 W)逐渐降低。之所以出现这种现象,是因为高功率意味着溅射原子携带的能量更高,而高能量粒子的强烈碰撞会导致原子团簇的形成,这一点是在简单金属的沉积实验中报道过的,纳米级原子团簇的积累最终就展现为非晶的相结构。为此,Zhang等人^[63]还建立了一个判断高熵合金薄膜相结构的物理模型,为高熵合金薄膜的热力学计算提供了一条思路。其结果与Khan得到的结论^[35]不一致的原因是:一方面,除了实验采取的溅射功率,高熵合金成分及温度等其他实验参数均有所不同;另一方面,Khan的溅射功率范围是较低的^[35],而对于Zhang等人^[63]的实验,其溅射功率达到了很高,因此可能会对高熵合金薄膜产生不同的影响。

2020年,Wang等人^[29]研究了基板偏压对(AlCrSiNbZr)_{N_x}高熵合金氮化物薄膜微结构及性能的影响。结果表明随着基板偏压的升高,结晶度(fcc)出现先升高再降低的现象,并且晶体生长取向也从(111)取向转变为(200)取向。硬度及弹性模量随着基板偏压的提高也在增加。另外,fcc晶体相和非晶相的比例也发生变化,如图5所示。这是因为在基板偏压从0 V增加为-50 V的过程中,吸附原子在薄膜表面迁移效率增加

图5 (网络版彩图)不同基底偏压下沉积(AlCrSiNbZr)_{N_x}薄膜的相组成比例^[29]

Figure 5 (Color online) Phase composition ratios of (AlCrSiNbZr)_{N_x} films deposited under different substrate bias pressures ^[29].

且薄膜的氧含量也发生了减小;而在基板偏压从-50 V增加为-100 V时,高能粒子轰击带来的晶格缺陷及离子增强效应造成了非晶相比比例的增加。

此外,溅射室压力、基板温度、溅射速度等都会影响高熵合金薄膜的微结构^[53]。在实验过程中,应当谨慎选择实验条件,以获得满足相应需求的高熵合金薄膜。

4 高熵合金薄膜的性能

4.1 力学性能

高熵合金薄膜往往都具有十分优异的力学性能,这其中一方面原因是高熵合金自身的晶格畸变效应和扩散迟滞效应能够有效地阻碍位错在高熵合金内部运动,其他方面原因包括孪晶、晶粒细小、多相结构等。由于高熵合金薄膜难剥离及厚度过薄,不方便使用大型仪器检测其力学性能,研究人员往往聚焦于测试高熵合金薄膜的纳米压痕硬度及杨氏模量。

2019年,Cai等人^[64]通过界面合金化的方式制备了高硬度双相高熵合金FeCoNiCrCuAl_x。他们首先在硅片上交替溅射一定厚度的FeCoNiCrCu高熵合金和Al单质,形成多层结构以方便下一步合金化的进行,然后将样品放在550℃的真空炉中退火1 h,再将样品取出,即得到了fcc和bcc双相结构的高熵合金。FeCoNiCrCuAl_x双相高熵合金的微观组成是尺寸为40 nm的分散等轴

晶. 测得样品的纳米压痕显微硬度为10.4 GPa, 远高于常见的金属及合金薄膜, 其中的强化机制涉及到固溶强化、相界面强化、晶界强化等. 2016年, Dou等人^[65]通过磁控溅射制备了不同厚度的FeCoNiAlCuV高熵合金薄膜. 在固定溅射功率为150 W的情况下, 调整溅射时长, 结果表明高熵合金薄膜均为fcc结构, 薄膜的力学性能随着溅射时间的延长, 呈现出先增强再减弱的趋势, 其中溅射20 min的薄膜性能最优: 硬度为19.7 GPa, 杨氏模量为189 GPa. 上述现象可以这样解释: 沉积时间的适当延长有助于原子扩散至晶格位点, 减少薄膜中非晶的比例, 达到增强薄膜的效果; 而沉积时间过长则会使晶粒粗化, 薄膜表面出现缝隙, 致使薄膜性能下降. 此外, 这些镀层都展现了优于201不锈钢的酸性耐腐蚀能力.

实际情况中人们往往对高熵合金薄膜进行氮化或氧化等后处理以增强其力学性能, 获得更高的硬度和更高的杨氏模量. 2020年, Feng等人^[28]研究了(CrTaNbMoV) N_x 高熵合金氮化物薄膜的化学状态、结构及机械性能. 实验表明氮气占气流总流量的20%($R_N=20\%$)时氮化物薄膜的性能表现最优异, 这是因为N元素的增多有利于氮化物的形成, 从而增强薄膜, 但是当 N_2 占据比例过大时, 晶粒的外形会发生变化, 导致结构松散以及出现微孔. 图6为不同氮气比例下的薄膜力学性能, 可以看到, 当氮气占气流总流量为20%时, 高熵合金氮化物薄膜的硬度为21.6 GPa, 杨氏模量为241.5 GPa. 2018年, Gorban'等人^[66]研究了 $Ti_{30}Zr_{25}Nb_{20}$ -

$Hf_{15}Ta_{10}Y_5$ 高熵合金薄膜以及氮化物薄膜的结构状态及力学性能. $Ti_{30}Zr_{25}Nb_{20}Hf_{15}Ta_{10}Y_5$ 高熵合金薄膜本身的硬度为4.1 GPa, 弹性模量为100 GPa; 而将气氛改为氮气+氩气后, 得到的氮化物薄膜硬度为50 GPa, 弹性模量为350 GPa, 极大改善薄膜力学性能. 2020年, Xu等人^[67]通过高功率脉冲磁控溅射技术制备得到了一种纳米硬度高达41.3 GPa的高熵合金氮化物薄膜, 成分为(AlZrTiVZr)N. Xu发现氮元素的加入使原本为非晶态的AlZrTiVZr薄膜转变为了fcc结构. 对于其高硬度, Xu指出一方面是晶粒尺寸带来的Hall-Petch效应使薄膜硬化, 另一方面是氮的掺入带来了晶格畸变和位错, 产生了残余应力, 从而增加硬度.

4.2 高温热稳定性能

高熵合金的元素多样性使得其可以从多个角度进行设计, 可以将高熵合金的元素分为两类: 基本元素和功能元素, 基本元素是指依靠相近的原子半径及相似的相结构, 能够为高熵合金提供框架使其稳定存在的基础元素. 功能元素则依靠自身较为特殊的性质, 为高熵合金贡献一种优良的性能. 对于高熵合金薄膜来说, 高温热稳定性能就是这样一种需要通过别的元素引入的性能. 合金的高温热稳定性能体现在不易氧化、不形成其他相, 高熵合金的扩散迟缓效应有助于阻止氧原子在薄膜中的扩散以及新相的形成.

2019年, Hung等人^[68]研究了VNbMoTaW和VNbMoTaWCrB的耐腐蚀性能, 并测试了两种高熵合金在300°C~800°C空气环境下的热稳定性、相结构转变及机械性能, 图7^[69]展示了不同成分高熵合金薄膜经历不同温度后的横截面形貌, 其中HEA1为VNbMoTaW, HEA2为VNbMoTaWCr_{0.5}B, HEA3为VNbMoTaWCrB₂, HEA4为VNbMoTaWCr_{1.5}B_{2.75}. 结果表明, 当氧化温度提升至500°C时, HEA1, HEA2和HEA3薄膜的厚度增加了约45%, 18%和14%, 而HEA4薄膜的厚度变化较小, 仅为33 nm左右. 在800°C氧化后, 可以观察到所有涂层的厚度急剧增加, 大约是镀层厚度的1.8~2.8倍. HEA2涂层的增厚率最高, 为2.8倍. 涂层表面呈现出大量针状氧化物. 另外三种含硼HEA涂层均有颗粒状组织. 这就说明了四种薄膜在800°C下均会发生严重的氧化, 而在500°C下, VNbMoTaWCr_{1.5}B_{2.75}薄膜的高温稳定性最为优良, 基本保持稳定. 经过TEM观察, 发现HEA3和HEA4薄膜中主要存在的是非

图6 在不同 R_N 下沉积的CrTaNbMoV高熵合金氮化物薄膜的硬度和杨氏模量^[28]

Figure 6 Hardness and Young's modulus of CrTaNbMoV high-entropy alloy nitride films deposited at different R_N [28].

图 7 沉积态高熵合金薄膜和高温氧化高熵合金薄膜的截面SEM图^[69]

Figure 7 Cross-sectional SEM images of deposited state high entropy alloy films and high temperature oxidized high entropy alloy films [69].

晶, Hung等人认为在500°C下当B在高熵合金中的含量大于22%时, 薄膜的稳定相为非晶态, 相较于晶态, 非晶态能够有效降低氧化速率, 这就是VNbMoTaWCr_{1.5}-B_{2.75}(HEA4)展现出良好高温稳定性的原因。

4.3 抗腐蚀性能

耐腐蚀性能与高温热稳定性能相似, 需要在高熵合金薄膜中引入其他元素来得到提升。2016年, Dinu等人^[70]研究了三种碳化高熵合金薄膜的耐腐蚀性能, 三种碳化高熵合金薄膜分别是(HfNbTaTiSi)C, (HfTaTiZrSi)C, (NbTaTiZrSi)C。将Hf, Nb, Ta, Ti, Zr这些具有生物亲和性的金属作为高熵合金薄膜的基本成分, 期待将高熵合金薄膜应用于生物医学领域。采用电化学腐蚀测试技术测试了这三种高熵合金碳化物薄膜在37°C模拟体液中的耐腐蚀性能, 实验结果表明, (HfNbTaTiSi)C薄膜和(NbTaTiZrSi)C薄膜的开路电位都没有随着浸泡时间发生变化, 如图8所示, 而(HfTa-

TiZrSi)C和作为基底的316L不锈钢的电位则发生了明显变化。这说明了在电化学腐蚀过程中, 两种薄膜都形成了能够阻止腐蚀继续的钝化膜。另外, 从横截面的扫描电镜图片上可以看到(NbTaTiZrSi)C薄膜和(HfTaTiZrSi)C薄膜的结构十分相似, 而(HfNbTaTiSi)C薄膜的结构较前二者而言更为疏松, 最终实验结果也证明开路电位高、结构更为致密的薄膜在37°C模拟体液中的耐腐蚀性能最为优异。2017年, Gao等人^[69]研究了CoCrFeNiAl_{0.3}高熵合金薄膜的微结构、机械性能和耐腐蚀性能。相较于304不锈钢, CoCrFeNiAl_{0.3}高熵合金薄膜在3.5 wt.% NaCl溶液中具有更好的耐腐蚀性能, 这是因为合金薄膜表面的纳米颗粒结构有助于形成致密的氧化膜, 另外Co, Cr, Ni本身就具有良好的耐腐蚀性, 这对于合金的耐腐蚀性也有所贡献。

4.4 其他物理性能

高熵合金及高熵合金薄膜往往显示出低的电导

图8 高熵合金碳化物薄膜在浸泡液中的开路电位变化^[70]
Figure 8 Open-circuit potential variation of high-entropy alloy carbide films in immersion solution^[70].

率, 这是由于晶格畸变效应致使电子在晶格内的迁移十分困难^[71]。另外, 温度系数也是材料电学性能的重要组成部分, 它决定了电器元件受温度影响的大小, 温度系数越接近零则代表元器件的电阻越不易受温度影响。2018年, Chen等人^[72]研究了NiCrMnYNb共溅射高熵合金薄膜的电阻率及温度系数。对比不同的退火温度, 发现NiCrMnY高熵合金薄膜经过300°C退火后的温度系数最接近0(为+30 ppm/°C), 此时薄膜的电阻率大约为480 $\mu\Omega$ cm, 这是薄膜退火后形成的非晶相和高熵合金相的综合影响。另外, 向NiCrMnY高熵合金中加入不同含量的Nb或调整高熵合金的退火温度, 都会影响高熵合金薄膜的温度系数。随着Nb含量的增加, 薄膜的温度系数会逐渐减小, 而退火温度的提升会使温度系数增加, 这也与非晶的晶化转变和氧化物的生成有关系。最终得到具有最小(绝对值最小)温度系数的薄膜是经过300°C退火得到的NiCrMnYNb合金, 且其中Nb的质量分数为14%, 此时薄膜的温度系数为+5 ppm/°C, 电阻率约为585 $\mu\Omega$ cm。

另外, 通过向高熵合金中加入磁性元素, Assaf等人^[73]和Yao等人^[54]还研究了高熵合金薄膜形成过程中的磁性变化, 以及退火后的磁性变化。2016年, Lin等人^[74]研究了FeCoNiAlSi高熵合金薄膜的软磁性。结果表明FeCoNiAlSi高熵合金薄膜有着优秀的软磁性能, 另外, 在不同温度(100°C~500°C)进行磁化过程时发现高熵合金薄膜的晶粒大小基本一致, 这也说明了FeCoNiAlSi高熵合金薄膜具有一定的热稳定性。磁学性能实验测得FeCoNiAlSi高熵合金薄膜在200°C下磁化后

的饱和磁化强度 $M_s=9.13 \times 10^5$ A/m; 矫顽力 $H_c=19.6$ A/m; 各向异性场 $H_k=1.59 \times 10^3$ A/m。关于高熵合金薄膜在其他物理性能方面的研究还在继续, 高熵合金的成分多样性为它的性能提供了更多的可能性, 期待着高熵合金薄膜能给我们带来一些惊喜。

5 高熵合金薄膜的研究展望与总结

以前的高熵合金研究工作主要关注块体晶态高熵合金的结构与性能, 通过细化晶粒尺寸、引入双相、强化第二相弥散颗粒等强韧化手段改善合金性能。但到目前为止, 常规变形+再结晶退火方法并不能将高熵合金的晶粒尺寸细化到纳米尺度, 只能达到微米尺度, 性能提升并不显著。磁控溅射方法制备薄膜样品可以将微结构尺寸减小到10 nm以下, 因此尝试利用物理气相沉积来制备高熵合金晶态薄膜是一种有可能进一步细化晶粒尺寸的方法。

高熵合金严重的点阵畸变, 阻碍原子迁移, 导致高熵合金的扩散速率低。在薄膜的生长过程中, 表面扩散是影响薄膜的形核、生长以及形貌的最重要因素。众所周知, 温度决定扩散能力, 因此在不同基底温度下, 高熵合金晶态薄膜材料的生长行为是否会明显不同于其他普通合金薄膜? 这是一个值得关注的科学问题。除了基底温度之外, 气压和工作距离变化也会显著影响沉积原子的表面扩散能力, 进而改变形核、生长模式以及微观形貌演化。基底粗糙度、倾斜角度和沉积速率的改变会诱发所谓的“阴影效应”, 抵消沉积原子表面扩散效应, 可能导致柱状结构界面的变化, 诱发薄膜物理、化学和力学性能改变。目前为止, 这些溅射参数是如何调制高熵合金晶态薄膜材料在原子、纳米和微米尺度的微观结构的, 国内外还未见报道。

高熵合金薄膜通过其成分多样性向我们展现出了广泛的研究范围, 高熵合金薄膜的研究可以主要集中在以下几个方面: (1) 探究基底温度等参数对高熵合金晶态薄膜生长行为、表面粗化和组织结构的影响; (2) 采用原位探测技术, 研究高熵合金晶态薄膜的原位形核、生长机理。从原子构型变化的角度, 深入了解高熵合金晶态薄膜材料性能变化的结构起源; (3) 揭示化学成分、晶格类型(fcc/bcc/hcp)、熔点等特征参量以及基底温度等溅射参数对高熵合金晶态薄膜微观结构

和性能的影响规律, 构建高熵合金晶态薄膜的结构区域模型. 高熵合金拓宽了人们对于合金的认识, 随着

高熵合金研究的继续, 高熵合金薄膜作为新型合金材料的潜能也会被慢慢发掘出来.

参考文献

- Li W, Liu P, Liaw P K. Microstructures and properties of high-entropy alloy films and coatings: A review. *Mater Res Lett*, 2018, 6: 199–229
- Zou Y, Ma H, Spolenak R. Ultrastrong ductile and stable high-entropy alloys at small scales. *Nat Commun*, 2015, 6: 7748
- Xing Q W, Zhang Y. Amorphous phase formation rules in high-entropy alloys. *Chin Phys B*, 2017, 26: 018104
- Hume-Rothery W. The Engel-Brewer theories of metals and alloys. *Prog Mater Sci*, 1968, 13: 229–265
- Nutor R K, Cao Q P, Wang X D, et al. Phase selection, lattice distortions, and mechanical properties in high-entropy alloys. *Adv Eng Mater*, 2020, 22: 2000466
- Cao F, Munroe P, Zhou Z, et al. Medium entropy alloy CoCrNi coatings: Enhancing hardness and damage-tolerance through a nanotwinned structuring. *Surf Coatings Tech*, 2018, 335: 257–264
- Lei Z, Liu X, Wu Y, et al. Enhanced strength and ductility in a high-entropy alloy via ordered oxygen complexes. *Nature*, 2018, 563: 546–550
- Yang T, Zhao Y L, Tong Y, et al. Multicomponent intermetallic nanoparticles and superb mechanical behaviors of complex alloys. *Science*, 2018, 362: 933–937
- Ding Q, Zhang Y, Chen X, et al. Tuning element distribution, structure and properties by composition in high-entropy alloys. *Nature*, 2019, 574: 223–227
- Du X H, Huo X F, Chang H T, et al. Superior strength-ductility combination of a Co-rich CoCrNiAlTi high-entropy alloy at room and cryogenic temperatures. *Mater Res Express*, 2020, 7: 034001
- Liu J, Guo X, Lin Q, et al. Excellent ductility and serration feature of metastable CoCrFeNi high-entropy alloy at extremely low temperatures. *Sci China Mater*, 2019, 62: 853–863
- Shi P, Ren W, Zheng T, et al. Enhanced strength-ductility synergy in ultrafine-grained eutectic high-entropy alloys by inheriting microstructural lamellae. *Nat Commun*, 2019, 10: 489
- Liu X F, Tian Z L, Zhang X F, et al. “Self-sharpening” tungsten high-entropy alloy. *Acta Mater*, 2020, 186: 257–266
- 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. *Adv Eng Mater*, 2004, 6: 299–303
- Cantor B, Chang I T H, Knight P, et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Mater Sci Eng-A*, 2004, 375–377: 213–218
- Otto F, Yang Y, Bei H, et al. Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys. *Acta Mater*, 2013, 61: 2628–2638
- Yang X, Zhang Y. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys. *Mater Chem Phys*, 2012, 132: 233–238
- Ye Y F, Wang Q, Lu J, et al. Design of high entropy alloys: A single-parameter thermodynamic rule. *Scripta Mater*, 2015, 104: 53–55
- Singh A K, Kumar N, Dwivedi A, et al. A geometrical parameter for the formation of disordered solid solutions in multi-component alloys. *Intermetallics*, 2014, 53: 112–119
- Wang Z, Huang Y, Yang Y, et al. Atomic-size effect and solid solubility of multicomponent alloys. *Scripta Mater*, 2015, 94: 28–31
- Moreen H A, Taggart R, Polonis D H. A model for the prediction of lattice parameters of solid solutions. *Metall Trans*, 1971, 2: 265–268
- Ye Y F, Liu C T, Yang Y. A geometric model for intrinsic residual strain and phase stability in high entropy alloys. *Acta Mater*, 2015, 94: 152–161
- Chen T K, Shun T T, Yeh J W, et al. Nanostructured nitride films of multi-element high-entropy alloys by reactive DC sputtering. *Surf Coatings Tech*, 2004, 188–189: 193–200
- Tsai M H, Yeh J W, Gan J Y. Diffusion barrier properties of AlMoNbSiTaTiVZr high-entropy alloy layer between copper and silicon. *Thin Solid Films*, 2008, 516: 5527–5530
- Fang S, Wang C, Li C L, et al. Microstructures and mechanical properties of CoCrFeMnNiV high entropy alloy films. *J Alloys Compd*, 2020, 820: 153388

- 26 Hsu Y C, Li C L, Hsueh C H. Effects of Al addition on microstructures and mechanical properties of CoCrFeMnNiAl_x high entropy alloy films. [Entropy](#), 2020, 22: 2
- 27 Chang K S, Chen K T, Hsu C Y, et al. Growth (AlCrNbSiTiV)N thin films on the interrupted turning and properties using DCMS and HIPIMS system. [Appl Surf Sci](#), 2018, 440: 1–7
- 28 Feng X G, Zhang K F, Zheng Y G, et al. Chemical state, structure and mechanical properties of multi-element (CrTaNbMoV)N_x films by reactive magnetron sputtering. [Mater Chem Phys](#), 2020, 239: 121991
- 29 Wang J J, Chang S Y, Ouyang F Y. Effect of substrate bias on the microstructure and properties of (AlCrSiNbZr)N_x high entropy nitride thin film. [Surf Coatings Tech](#), 2020, 393: 125796
- 30 Liu Z, Hsu C Y, Wu M C, et al. The effect of substrate temperature on the properties of (AlCrNbSiTiV)N films deposited by HIPIMS. [Int J Adv Manuf Technol](#), 2019, 104: 4509–4516
- 31 Lai C H, Lin S J, Yeh J W, et al. Preparation and characterization of AlCrTaTiZr multi-element nitride coatings. [Surf Coatings Tech](#), 2006, 201: 3275–3280
- 32 El Garah M, Achache S, Michau A, et al. Structural and mechanical properties of AlTiTaZr(N) medium entropy films (MEF) obtained by DC magnetron sputtering in dynamic mode. [Surf Coatings Tech](#), 2020, 396: 125941
- 33 Lee C T, Cho W H, Shiao M H, et al. Effects of DC bias on the microstructure, residual stress and hardness properties of TiVCrZrTaN films by reactive RF magnetron sputtering. [Procedia Eng](#), 2012, 36: 316–321
- 34 Jhong Y S, Huang C W, Lin S J. Effects of CH₄ flow ratio on the structure and properties of reactively sputtered (CrNbSiTiZr)C_x coatings. [Mater Chem Phys](#), 2018, 210: 348–352
- 35 Khan N A, Akhavan B, Zhou C, et al. RF magnetron sputtered AlCoCrCu_{0.5}FeNi high entropy alloy (HEA) thin films with tuned microstructure and chemical composition. [J Alloys Compd](#), 2020, 836: 155348
- 36 Xing Q, Wang H, Chen M, et al. Mechanical properties and corrosion resistance of NbTiAlSiZrN_x high-entropy films prepared by RF magnetron sputtering. [Entropy](#), 2019, 21: 396
- 37 Yan X H, Li J S, Zhang W R, et al. A brief review of high-entropy films. [Mater Chem Phys](#), 2018, 210: 12–19
- 38 Kelly P J, Arnell R D. Magnetron sputtering: A review of recent developments and applications. [Vacuum](#), 2000, 56: 159–172
- 39 Dedoncker R, Radnóczy G, Abadías G, et al. Reactive sputter deposition of CoCrCuFeNi in oxygen/argon mixtures. [Surf Coatings Tech](#), 2019, 378: 124362
- 40 Feng X, Tang G, Sun M, et al. Structure and properties of multi-targets magnetron sputtered ZrNbTaTiW multi-elements alloy thin films. [Surf Coatings Tech](#), 2013, 228: S424–S427
- 41 Kauffmann A, Stüber M, Leiste H, et al. Combinatorial exploration of the high entropy alloy system Co-Cr-Fe-Mn-Ni. [Surf Coatings Tech](#), 2017, 325: 174–180
- 42 Cui Z, Qin Z, Dong P, et al. Microstructure and corrosion properties of FeCoNiCrMn high entropy alloy coatings prepared by high speed laser cladding and ultrasonic surface mechanical rolling treatment. [Mater Lett](#), 2020, 259: 126769
- 43 Chen L, Zhang X, Wang Y, et al. Microstructure and elastic constants of AlTiVMoNb refractory high-entropy alloy coating on Ti6Al4V by laser cladding. [Mater Res Express](#), 2019, 6: 116571
- 44 Cui G, Han B, Yang Y, et al. Sulfurizing of CoCrFeNiSi_{0.4} and CoCrFeMoNi high entropy alloys fabricated by laser cladding. [Surf Coatings Tech](#), 2020, 381: 125182
- 45 Li Y, Shi Y. Phase assemblage and wear resistance of laser-cladding Al_{0.8}FeCoNiCrCu_{0.5}Si_x high-entropy alloys on aluminum. [Mater Res Express](#), 2020, 7: 086504
- 46 Zhang H, Wu W, He Y, et al. Formation of core-shell structure in high entropy alloy coating by laser cladding. [Appl Surf Sci](#), 2016, 363: 543–547
- 47 Soare V, Burada M, Constantin I, et al. Electrochemical deposition and microstructural characterization of AlCrFeMnNi and AlCrCuFeMnNi high entropy alloy thin films. [Appl Surf Sci](#), 2015, 358: 533–539
- 48 Karlsdottir S N, Geambazu L E, Csaki I, et al. Phase evolution and microstructure analysis of CoCrFeNiMo high-entropy alloy for electro-spark-deposited coatings for geothermal environment. [Coatings](#), 2019, 9: 406
- 49 Niu X L, Julius J, Zhou D, et al. Microstructure and corrosion properties of Al_xFeCoCrNiCu (x=0.25, 0.5, 1.0) thin coatings on steel substrates deposited by electron beam evaporation. [Rare Metal Mater Eng](#), 2017, 46: 3621–3625
- 50 Hsu W L, Yang Y C, Chen C Y, et al. Thermal sprayed high-entropy NiCo_{0.6}Fe_{0.2}Cr_{1.5}SiAlTi_{0.2} coating with improved mechanical properties and

- oxidation resistance. *Intermetallics*, 2017, 89: 105–110
- 51 Gulyaev I P, Kuzmin V I, Kornienko E E. Advanced functional coatings deposited using supersonic atmospheric plasma spraying. *J Phys-Conf Ser*, 2019, 1393: 012085
 - 52 Tian L H, Wang J C, Zhang Q, et al. Microstructure characterization of AlCoCrFeNiTi high-entropy alloy coating produced by atmospheric plasma spraying. *Mater Res Express*, 2019, 6: 116416
 - 53 Anupam A, Kottada R S, Kashyap S, et al. Understanding the microstructural evolution of high entropy alloy coatings manufactured by atmospheric plasma spray processing. *Appl Surf Sci*, 2020, 505: 144117
 - 54 Yao C Z, Zhang P, Liu M, et al. Electrochemical preparation and magnetic study of Bi-Fe-Co-Ni-Mn high entropy alloy. *Electrochim Acta*, 2008, 53: 8359–8365
 - 55 Lu J, Zhang H, Chen Y, et al. Y-doped AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high-entropy alloy with excellent oxidation resistance and structure stability at 1000°C and 1100°C. *Corrosion Sci*, 2021, 180: 109191
 - 56 Guo S, Ng C, Lu J, et al. Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys. *J Appl Phys*, 2011, 109: 103505
 - 57 Wang S Q. Atomic structure modeling of multi-principal-element alloys by the principle of maximum entropy. *Entropy*, 2013, 15: 5536–5548
 - 58 Cao F Y, Munroe P, Zhou Z F, et al. Microstructure and mechanical properties of a multilayered CoCrNi/Ti coating with varying crystal structure. *Surf Coatings Tech*, 2018, 350: 596–602
 - 59 Braeckman B R, Misják F, Radnóczy G, et al. The influence of Ge and In addition on the phase formation of CoCrCuFeNi high-entropy alloy thin films. *Thin Solid Films*, 2016, 616: 703–710
 - 60 Chen Y Y, Hung S B, Wang C J, et al. High temperature electrical properties and oxidation resistance of V-Nb-Mo-Ta-W high entropy alloy thin films. *Surf Coatings Tech*, 2019, 375: 854–863
 - 61 Feng X B, Fu W, Zhang J Y, et al. Effects of nanotwins on the mechanical properties of Al_xCoCrFeNi high entropy alloy thin films. *Scripta Mater*, 2017, 139: 71–76
 - 62 Lu L, Chen X, Huang X, et al. Revealing the maximum strength in nanotwinned copper. *Science*, 2009, 323: 607–610
 - 63 Zhang J Y, Ding Z Y, Li F C, et al. Controlled synthesis of nanostructured glassy and crystalline high entropy alloy films. *Nanotechnology*, 2020, 31: 045601
 - 64 Cai Y P, Wang G J, Ma Y J, et al. High hardness dual-phase high entropy alloy thin films produced by interface alloying. *Scripta Mater*, 2019, 162: 281–285
 - 65 Dou D, Li X C, Zheng Z Y, et al. Coatings of FeAlCoCuNiV high entropy alloy. *Surf Eng*, 2016, 32: 766–770
 - 66 Gorban' V F, Andreev A O, Karpets M V, et al. Structural state and properties of nitride coatings based on the highly entropic alloy Ti₃₀Zr₂₅Nb₂₀Hf₁₅Ta₁₀Y₅. *J Superhard Mater*, 2018, 40: 21–25
 - 67 Xu Y, Li G, Xia Y. Synthesis and characterization of super-hard AlCrTiVZr high-entropy alloy nitride films deposited by HiPIMS. *Appl Surf Sci*, 2020, 523: 146529
 - 68 Hung S B, Wang C J, Chen Y Y, et al. Thermal and corrosion properties of V-Nb-Mo-Ta-W and V-Nb-Mo-Ta-W-Cr-B high entropy alloy coatings. *Surf Coatings Tech*, 2019, 375: 802–809
 - 69 Gao L, Liao W, Zhang H, et al. Microstructure, mechanical and corrosion behaviors of CoCrFeNiAl_{0.3} high entropy alloy (HEA) films. *Coatings*, 2017, 7: 156
 - 70 Dinu M, Pana I, Braic V, et al. In vitro corrosion resistance of Si containing multi-principal element carbide coatings. *Mater Corrosion*, 2016, 67: 908–914
 - 71 Tsau C H, Yang Y C, Lee C C, et al. The low electrical resistivity of the high-entropy alloy oxide thin films. *Procedia Eng*, 2012, 36: 246–252
 - 72 Chen W J, Liu T Y, Lee H Y, et al. Ni-Cr-Mn-Y-Nb resistive thin film prepared by co-sputtering. *Mater Chem Phys*, 2018, 210: 327–335
 - 73 Assaf E, Portavoce A, Patout L, et al. Structural and magnetic properties of MnCoGe ferromagnetic thin films produced by reactive diffusion. *Appl Surf Sci*, 2019, 488: 303–315
 - 74 Lin P C, Cheng C Y, Yeh J W, et al. Soft magnetic properties of high-entropy Fe-Co-Ni-Cr-Al-Si thin films. *Entropy*, 2016, 18: 308

Research progress on the synthesis, microstructure, and properties of high-entropy alloy thin films

CAO QingPing, YANG ChaoFan, WANG XiaoDong & JIANG JianZhong

School of Materials Science & Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

High-entropy alloys represent a new type of metallic materials that have emerged in recent years. These alloys are composed of various elements with nearly equal atomic proportions and have structural features similar to those of ordered crystalline material in terms of packing but a disordered arrangement in terms of chemical composition. Such alloys show unique properties that differ from those of traditional alloys and excellent physical, chemical, and mechanical performance. High-entropy alloy film is a new type of film developed from high-entropy alloy; these films not only inherit the favorable properties of high-entropy alloys but also exhibit a number of improved properties. The constituent elements of high-entropy alloy films and film preparation parameters exert an important influence on the properties of the resulting films. Alteration of these factors yields high-entropy alloy films with different properties, such as diffusion resistance, corrosion resistance, high temperature stability, and biocompatibility. The technology of high-entropy alloy thin films for various applications has rapidly developed. Thus, these films have attracted wide attention and become a new research hotspot. This article describes the basic characteristics, preparation methods, microstructures, and properties of high-entropy alloy thin films, reviews the recent research progress on these films, and provides a brief summary of their future prospects.

high entropy alloy thin films, preparation, magnetron sputtering, microstructure, properties

doi: [10.1360/SST-2020-0458](https://doi.org/10.1360/SST-2020-0458)