

# 高熵陶瓷薄膜和涂层的研究进展

郑伟萍, 王静静, 刘平, 马迅, 张柯, 马凤仓, 李伟

(上海理工大学 材料与化学学院, 上海 200093)

**摘要:** 具有 5 种或 5 种以上阳离子的高熵陶瓷由于其各种结构和功能应用中的优异性能, 引起了人们的极大关注。在引入熵稳定概念后, 人们开始做出重大努力来增加熵, 使吉布斯自由能最小化, 并实现稳定的单相高熵陶瓷。本文综述了近年来高熵陶瓷薄膜和涂层的最新研究进展。首先从高熵陶瓷薄膜和涂层中的高熵概念出发, 介绍了其微观结构; 然后概述了高熵陶瓷薄膜和涂层的制备方法, 并详细总结了其优异性能的研究成果; 最后在此基础上对高熵陶瓷薄膜和涂层进行展望。

**关键词:** 高熵陶瓷薄膜和涂层; 微观结构; 制备方法; 性能

**中图分类号:** TG174.4

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X (2023)12-4284-11

金属材料是人类社会文明发展的基础, 所占据的地位非常的重要。多组分材料通常被理解为具有至少 5 个主要组分的材料<sup>[1]</sup>。在过去的 10 年里, 人们对这类材料的兴趣迅速增加。高熵合金(high-entropy alloys, HEAs)的概念引发了人们的兴趣, 该概念于 2004 年由我国台湾地区的 Yeh 等<sup>[2]</sup>和牛津大学的 Cantor 等<sup>[3]</sup>学者最早提出, 该合金是由 5 种或 5 种以上的金属或非金属元素以等摩尔或近摩尔比率组成, 每种元素的含量在 5%~35%之间<sup>[4-5]</sup>。

高熵陶瓷(high-entropy ceramics, HECs)的研究是由高熵合金的发展而来的, 2015 年, 美国北卡罗莱纳州立大学的 Rost、Maria 和杜克大学的 Curtarolo<sup>[6]</sup>等首先合作报道的一种岩盐结构的熵稳定氧化物陶瓷, 即高熵陶瓷。与高熵合金类似, 高熵陶瓷被定义为具有高构型熵的 5 个或 5 个以上阳离子或阴离子亚晶格的固体<sup>[7]</sup>。高熵陶瓷的成功开发是人类在无机非金属材料领域的重大突破。高熵陶瓷同样具有高熵合金的四大核心效应: 热力学上的高熵效应、结构上的晶格畸变效应、动力学上的迟滞扩散效应和性能上的“鸡尾酒”效应。得益于这四大效应, 高熵陶瓷拥有高强度、高硬度、高耐蚀性、良好的抗氧化性以及高电阻率等性能<sup>[8-13]</sup>。高熵陶瓷所包含的种类十分广泛, 按照化学成分分类, 主要分为两类, 一类是高熵氧化物陶瓷, 另一类是高熵非氧化物陶瓷。高熵非氧化物陶瓷主要包括高熵氮化物、碳化物、硼化物陶瓷等<sup>[14]</sup>。

高熵陶瓷材料一般有 3 种形态分别是薄膜、块体

和粉体。高熵陶瓷薄膜是一种全新的功能薄膜, 该薄膜的相关概念是由相关学者在高熵合金设计理念的基础上提出<sup>[15]</sup>。在低成本金属基底上制备高性能高熵陶瓷薄膜和涂层的研究引起了研究人员和工程师越来越多的关注。高熵陶瓷薄膜通常定义为具有多组分的薄膜。薄膜是一层厚度从纳米(单层)到几微米不等的材料层, 而涂层是一种覆盖物, 它通常比薄膜厚。然而, 从科学和应用方面来看, 薄膜与涂层有许多重叠<sup>[4]</sup>。

本文以高熵合金的概念为出发点, 系统地总结了近十几年来高熵陶瓷薄膜和涂层的研究进展。目前, 有关高熵陶瓷薄膜和涂层的综述相对较少, 本文根据当前高熵陶瓷薄膜和涂层的发展状况, 综述了高熵陶瓷薄膜和涂层的微观结构、制备方法和性能, 为未来新材料的研究提供了新思路。

## 1 高熵概念和高熵陶瓷薄膜和涂层的微观结构

### 1.1 高熵概念

熵是一个热力学函数, 它表示材料混乱或无序的程度。熵受温度、成分中元素的数量和每个元素原子分数的影响。元素的原子分数和混合熵之间的关系由式(1)表示:

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum_1^n x_i \ln x_i \quad (1)$$

式中,  $R$  是气体常数,  $x_i$  是第  $i$  个元素的原子分数,  $n$  是元素的总数。基于该方程, 当元素数量较高且原子

收稿日期: 2023-06-19

基金项目: 国家自然科学基金(51971148)

作者简介: 郑伟萍, 女, 1998 年生, 硕士生, 上海理工大学材料与化学学院, 上海 200093, E-mail: weipingzheng\_19@126.com

分数相等时,特定数量元素的混合熵达到最大值<sup>[5]</sup>。对于具有等原子组成的混合物,混合熵可以简单地通过式(2)表示:

$$\Delta S_{\text{mix}} = R \ln n \quad (2)$$

式中,  $n$  是等原子比的元素数。从  $n=6$  开始,混合熵变得高于大多数金属间化合物的混合熵,这导致高熵合金更容易形成固溶体相。

对于合金系统,混合的吉布斯自由能可用式(3)表示:

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T \Delta S_{\text{mix}} \quad (3)$$

式中,  $\Delta G_{\text{mix}}$ 、 $\Delta H_{\text{mix}}$ 、 $\Delta S_{\text{mix}}$  分别表示混合吉布斯自由能、混合焓、混合熵,  $T$  是绝对温度<sup>[16]</sup>。根据式(3)可知,降低混合焓或者提高混合熵,均可以降低吉布斯自由能,特别是在高温下,自由能可以达到最低值。自由能的降低将增强多组分系统的热力学稳定性,使得固溶体更加稳定<sup>[5,17]</sup>。

## 1.2 高熵陶瓷薄膜和涂层的微观结构

高熵陶瓷薄膜和涂层的晶体结构对其性能有重要影响。高熵陶瓷薄膜和涂层的元素一般是由 5 种金属和类金属元素组成,如碳、氮、硼和氧,通常也容易形成简单的 fcc 或 bcc 结构<sup>[18]</sup>。关于高熵陶瓷薄膜和涂层的微观结构,主要分为两部分进行概述,一部分是高熵氧化物陶瓷薄膜和涂层的微观结构,另外一部分是高熵非氧化物陶瓷薄膜和涂层的微观结构。

### 1.2.1 高熵氧化物陶瓷薄膜和涂层的微观结构

目前,关于高熵氧化物薄膜和涂层的研究相对较少,高熵氧化物薄膜和涂层最典型的晶体结构包括岩盐型结构、钙钛矿型结构、尖晶石型结构<sup>[19]</sup>。

立方岩盐结构可以在包括高熵氧化物薄膜和涂层在内的各种氧化物中观察到。大多数具有岩盐结构的高熵氧化物薄膜和涂层是基于 Mg-Co-Ni-Cu-Zn。具有岩盐结构的 Mg-Co-Ni-Cu-Zn-O<sup>[6]</sup>陶瓷从不同角度受到关注,包括导电性、结构特征、催化、磁学和机械性能等。具有钙钛矿结构的高熵氧化物是另一组流行的高熵陶瓷。钙钛矿型高熵氧化物薄膜和涂层一般具有立方、正交或六方晶体结构,应包含至少 2 个  $ABO_3$  形式的阳离子亚晶格,其中  $A$  和  $B$  显示出 2 种不同的阳离子基团。 $ABO_3$  型钙钛矿结构由 6 倍配位的  $B$  型阳离子、12 倍配位中的  $A$  型阳离子和八面体氧阴离子组成<sup>[20]</sup>。尖晶石型磁性氧化物或铁氧体的一般分子式为  $AB_2O_4$ , 其中  $A$  阳离子为二价,如 Mg、Zn、Mn 和 Co、 $B$  阳离子为三价,如 Fe、Cr 和 Al。向尖晶石铁氧体中添加  $Al^{3+}$  是控制磁性能的有效策略<sup>[21]</sup>。Nguyen 等<sup>[22]</sup>制备了  $(MgZnMnCoNi)_xO_x$  薄膜,观察到  $(MgZnMnCoNi)_xO_x$  样品形成了尖晶石结构。

### 1.2.2 高熵非氧化物陶瓷薄膜和涂层的微观结构

高熵氮化物薄膜和涂层形成非晶或晶体结构<sup>[23-24]</sup>。当合成过程中的氮活性足够时,可以稳定晶体结构。大多数具有固溶体结晶形式的高熵氮化物具有 fcc 型结构。高熵氮化物的一般公式是  $(TM)(PE)N$ , 其中  $TM$  代表具有形成氮化物能力的过渡金属(Y、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Mo、Mn、Fe、Ru、Co、Ni 和 Cu),  $PE$  代表具有 p 轨道的元素(Al、Si、C 和 B)与氮元素通过共价键的方式键合。高熵氮化物薄膜和涂层的微观结构如图 1 所示<sup>[1]</sup>。

制备高熵碳化物薄膜和涂层的最终目的是通过固溶实现性能的有效提升,其过渡金属元素种类一般在 5 种及以上<sup>[25]</sup>。典型的碳化物结构是一个简单的金属晶格中的间隙碳排列。在许多情况,高熵碳化物具有立方岩盐或六方结构,碳含量在一定范围内存在特定的结构相。正因如此,点缺陷(特别是碳空位和间隙物),可以对材料性能产生巨大的影响<sup>[10]</sup>。目前的多组分金属碳化物仍然保持面立方结构,其中 C 原子占据 fcc 子晶格中的一个,金属原子随机分布在阳离子子晶格中。Wang 等<sup>[26]</sup>通过反应射频磁控溅射成功地沉积了  $(CrNbSiTiZr)C$  薄膜,其晶体结构示意图见图 2。

高熵硼化物薄膜和涂层的晶体结构为六方晶体结构,例如,  $Zr_{0.2}Ti_{0.2}Hf_{0.2}V_{0.2}Ta_{0.2}B_2$ <sup>[27]</sup>, 如图 3 所示。5 种主元元素分别在晶格表面随机分布,整体形成了二维的刚性硼网和金属阳离子层交替的叠层结构<sup>[28]</sup>。目前,高熵硼化物体系主要有高熵金属二硼化物、高熵金属一硼化物和稀土高熵六硼化物等 3 个陶瓷体系,研究较广的是高熵金属二硼化物陶瓷。

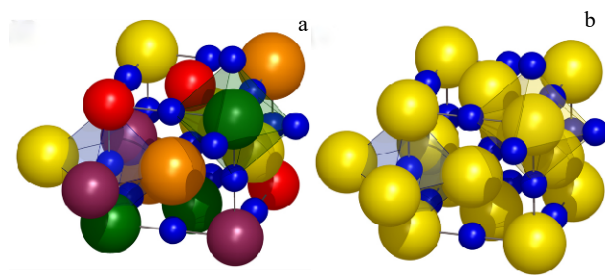


图 1 具有岩盐型(B1)晶体结构和五种金属在一个子晶格上的固溶体的多成分氮化物的原子结构示意图及与二元(单金属)氮化物的比较

Fig.1 Schematic diagram of the atomic structure of a multi-component nitride with a rock-salt type (B1) crystal structure and a solid solution of five metals on one sub-lattice (a); comparison to a binary (single-metal) nitride (b) (blue indicates nitrogen; other colors indicate metallic elements)<sup>[1]</sup>

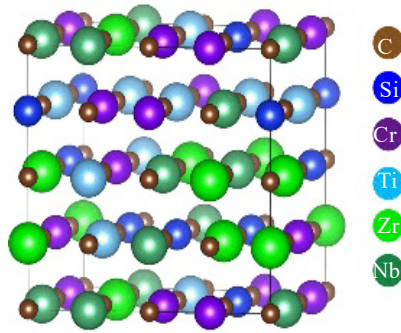


图 2 HEAs (CrNbSiTiZr)C 的结构

Fig.2 Structure of the HEAs (CrNbSiTiZr)C<sup>[26]</sup>

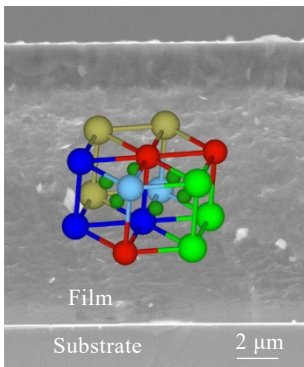


图 3 Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.2</sub>Hf<sub>0.2</sub>V<sub>0.2</sub>Ta<sub>0.2</sub>B<sub>2</sub> 晶体结构

Fig.3 Crystal structure of Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.2</sub>Hf<sub>0.2</sub>V<sub>0.2</sub>Ta<sub>0.2</sub>B<sub>2</sub><sup>[27]</sup>

## 2 制备方法

高熵陶瓷薄膜和涂层的合成方法在其发展中起着重要作用。高熵陶瓷薄膜和涂层因其具有高硬度、良好的摩擦学性能、耐蚀性以及优异的抗高温氧化性等综合性能，有望成为性能优良的保护涂层。合成路线

的选择基于以下方面：相稳定性、元素分布、产物形状、产物尺寸、所需性质和应用。在选择合成工艺时还应考虑一些其它参数，如时间、温度和工艺复杂性。目前，常用的合成高熵陶瓷薄膜和涂层的工艺包括真空阴极电弧沉积法、磁控溅射沉积法、脉冲激光沉积、雾化喷雾热解等。

### 2.1 真空阴极电弧沉积法

真空阴极电弧沉积法的原理是利用电弧放电，靶材表面由于电弧高温，蒸发出的原子与低压气体产生碰撞形成离子。在负偏压的作用下，离子获得能量沉积到基底上。该方法具有较高的离化率、高等离子体密度、设备操作方法简单、沉积时间短、沉积出的薄膜具有较好的膜/基结合力、便于工业化生产等优点。

真空阴极电弧沉积法的工艺参数对高熵陶瓷薄膜和涂层的微观结构和性能有一定的影响，主要考虑的工艺参数有衬底偏压和工作气体压力。Bagdasaryan 等<sup>[29]</sup>在不同偏压下合成了 (TiZrNbTaHf)N/MoN 纳米复合涂层，该涂层由高熵合金氮化物和二元氮化物组成。研究发现当偏压从 -90 V 变化到 -280 V 的时候，薄膜的硬度有轻微的下降。硬度降低的原因主要是点缺陷的消失和相对较软的金属共晶相的析出。Pogrebnyak 等<sup>[30]</sup>采用阴极真空电弧气相沉积法制备了 (TiHfZrNbVTa)N 涂层。研究表明：涂层的晶体结构从低气压的非晶转变成为了高压下的纳米晶，提高了涂层的力学性能。Pogrebnyak 等<sup>[31]</sup>也采用真空电弧沉积技术成功制备了 (ZrTiNbCrSi)N 涂层。系统研究表明：通过应用更高的沉积参数(衬底偏压和氮气压力)，制备的涂层粘附性得到了改善。表 1 总结了近年来使用真空阴极电弧沉积法制备的高熵陶瓷薄膜和涂层的晶体结构及性能<sup>[12,30-35]</sup>。

表 1 使用真空阴极电弧沉积法制备的高熵陶瓷薄膜和涂层的晶体结构及性能

Table 1 Crystal structure and properties high-entropy ceramic films and coating materials prepared by vacuum cathodic arc deposition<sup>[12,30-35]</sup>

High-entropy ceramics	Crystal structure	Properties description	Year	Ref.
(TiHfZrNbVTa)N	fcc	Irradiation resistance	2016	[30]
(TiZrHfVNbTa)N	bcc, fcc	$H=45.32$ GPa, $E=313.67$ GPa	2016	[30]
(ZrTiNbCrSi)N	fcc	$H=24-29$ GPa	2017	[31]
Al-Ti-Fe-Cr-Ni-N	-	Corrosion resistance	2021	[32]
(HfNbTiVZr)N	-	$H=32.7$ GPa, $E=386-448$ GPa	2022	[33]
(AlCrTaTiZr)N	-	$H=35.5$ GPa, $E=340-424$ GPa	2022	[33]
(AlCrMoSiTi)N <sub>x</sub>	fcc	$H=41.6$ GPa	2022	[12]
(AlTiVCrMo)N <sub>x</sub>	bcc	Corrosion resistance, Conductivity	2022	[34]
(AlCrMoTiV)N <sub>x</sub>	bcc	Corrosion resistance	2023	[35]

## 2.2 磁控溅射沉积法

磁控溅射沉积法是物理气相沉积的一种并且是制备薄膜和涂层的常规方法。该方法的衬底(如硅片)和靶材都位于真空室中。为了制备氮化物、氧化物和碳化物高熵陶瓷薄膜和涂层,将 $N_2$ 、 $O_2$ 或 $CH_4$ 等气体通入真空室中,与元素反应,并在衬底表面上形成沉积物<sup>[15]</sup>。磁控溅射沉积法的优点主要有沉积速度快、工艺参数容易控制、溅射所获得的薄膜与基片的结合性较好。由于磁控溅射沉积法同时具有基片温度低和溅射效率高,并且制备的薄膜与基片间附着力较大、多晶取向倾向大等优点,已广泛地用于制备金属、合金、非金属薄膜以及多层膜。但是也存在等离子体不稳定、靶材的利用率较低、不能实现强磁性材料的低温高速溅射等缺点。

通入的气体流量、衬底偏压、衬底温度等工艺参数的改变都会对高熵陶瓷薄膜和涂层的微观结构和性能有显著的影响。首先,就气体流量而言,对于高熵氮化物薄膜和涂层,在 $(AlCrTiZrHf)N_x^{[36]}$ 、 $(AlCrTiZrV)N_x^{[37]}$ 、 $(TiNbZrTa)N_x^{[38]}$ 、 $AlCrNbYZrN^{[39]}$ 等高熵氮化物薄膜和涂层中,随着涂层中氮气含量的增加,相结构从非晶结构转变为单面心立方结构。高熵氮化物薄膜和涂层从非晶变为 fcc 结构,与高混合熵效应有关,高混合熵效应增强了组成元素的互溶性和缓慢的长程扩散,有助于保持固溶体结构。然而,除强氮化物形成元素外,还有一些非氮化物形成元素,如 Co、Cu、Fe、Ni、Mn,这些元素很难与氮元素结合形成金属相,这会扰乱晶体结构的形成并导致非晶化的转变<sup>[40]</sup>。对于高熵碳化物薄膜和涂层,随着通入 $CH_4$ 或者 $C_2H_2$ 气体流量的增加,由于这些薄膜和涂层中的碳含量显著增加,即薄膜和涂层中获得了太多的碳原子,最终导致薄膜和涂层形成无定形结构<sup>[41]</sup>。其次,对于基板偏压,薄膜和涂层随着基板偏压的增加而变得更加光滑和致密的原因是离子能量与基板偏压成比例,离子轰击能量增加,一方面提升了原子迁移率,表面原子更易获得足够的能量由不稳定位置迁至稳定位置或空隙处;另一方面再溅镀效应增强,将表面结合比较弱的颗粒反溅出来,留下与基板结合比较牢固的部分<sup>[29]</sup>。最后,就衬底温度而言, $(TiVCrNbSiTaBY)N^{[42]}$ 、 $(AlCrNbSiTiV)N^{[43]}$ 等高熵氮化物薄膜和涂层中,随着衬底温度的升高,晶粒尺寸明显减小随后增大,这可能与衬底温度的升高、原子迁移率增加有很大关系。

采用磁控溅射沉积制备不同的高熵陶瓷薄膜和涂层只需要向真空室中通入不同的气体,从而实现不同性能产物的制备。该方法主要用于制备高熵氮化物、氧化

物和碳化物薄膜和涂层。Chang 等<sup>[44]</sup>向真空室中通入 Ar 和  $N_2$  制备了 $(CrTaTiVZr)N_x$  涂层。研究表明,当基板偏压在-100 V 甚至更高时,涂层达到了 35~37 GPa 的高硬度值、131~149  $\mu\Omega\cdot cm$  的低电阻率和在 2000 nm 附近的 74% 高光反射率。涂层的优异物理性能是由于在较高基板偏压下形成了更致密的结构。Minouci 等<sup>[45]</sup>首次在 Ar+ $O_2$  气氛中对磁控溅射薄膜进行热处理,制备了 $(CrMnFeCoNi)_3O_4$  高熵尖晶石薄膜。在氧化过程中形成了 2 种双尖晶石结构,最里面的富铬尖晶石和最外面的贫铬尖晶石。铬的含量越高形成的尖晶石结构对性能越有利,富含铬的尖晶石可以大幅度降低晶体场稳定性。Kao 等<sup>[46]</sup>向真空室中通入 Ar 和  $C_2H_2$ ,在 WC 衬底上沉积了 TaNbSiZrCr 碳化物涂层, $C_2H_2$  的流速范围为 0~23 mL/min。在碳含量比较低( $C_2H_2$  流量低于 8 mL/min)时,退火涂层具有高硬度(>34.1 GPa)。随着  $C_2H_2$  流量的升高,涂层形成了具有粗晶粒或团簇的无定形碳结构,从而导致硬度下降。表 2<sup>[9,27,39-40,45-60]</sup>总结了近年来关于使用磁控溅射沉积法制备的高熵陶瓷薄膜和涂层的晶体结构及性能。

## 2.3 脉冲激光沉积

脉冲激光沉积是一种物理气相沉积技术,利用激光对物体进行轰击,然后将轰击出来的物质沉淀在不同的衬底上,从而得到薄膜。其原理是非常复杂的物理现象,原理如下:高能量脉冲辐射冲击冷凝材料,导致目标表面一小部分的温度快速升高并超过蒸发温度。在激光-靶相互作用期间,材料以等离子羽状物的形式从靶表面去除,等离子羽状物包含原子和离子成分。羽状物迅速膨胀进入真空,然后在附近衬底的表面上再冷凝,形成氧化膜<sup>[61]</sup>。该方法具有工艺参数任意调节、对靶材的种类没有限制、沉积速率高、衬底温度要求低、制备的薄膜均匀等优点。

用脉冲激光沉积可以制备出可控结晶度、纳米尺度形貌、单相生长的高熵氧化物薄膜,因此被用于合成具有电化学、介电、铁电、磁性和高温超导领域的高熵氧化物薄膜。Meisenheimer<sup>[62]</sup>和Kotsonis<sup>[63]</sup>等制备了 $(Mg_{0.25(1-x)}Co_xNi_{0.25(1-x)}Cu_{0.25(1-x)}Zn_{0.25(1-x)})O$ 和 $Mg_xNi_xCo_xCu_xZn_xSc_xO$ 。实验使用压制和烧结氧化物的混合物作为靶材,并使用 248 nm KrF 激光束进行烧蚀。在制备 $(Mg_{0.25(1-x)}Co_xNi_{0.25(1-x)}Cu_{0.25(1-x)}Zn_{0.25(1-x)})O$ 薄膜中,随着 Co 的浓度的增加,沿[110]方向的磁各向异性增加。Guo 等<sup>[61]</sup>使用了脉冲激光沉积法从岩盐 $(Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Mg_{0.2}Zn_{0.2})O$ 靶合成具有可调纳米尺度孔隙率和形貌的高熵氧化物薄膜。Yamashita 等<sup>[64]</sup>采用脉冲激光沉积法成功制备了高熵 RE 位点的 $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (RE123, RE: 稀土)。获得了单相和 c 轴取向生长的薄膜。Sharma 等<sup>[65]</sup>

合成了具有钙钛矿结构的外延特性的单晶薄膜。脉冲激光沉积用于在SrTiO<sub>3</sub>和MgO衬底上外延生长了结构无序的ABO<sub>3</sub>钙钛矿Ba(Zr<sub>0.2</sub>Sn<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.2</sub>Hf<sub>0.2</sub>Nb<sub>0.2</sub>)O<sub>3</sub>薄膜。研究表明,这种材料的热导率比构型有序的BaTiO<sub>3</sub>低1个数量级,在单晶形式下接近BaTiO<sub>3</sub>的非晶极限,尽管它具有完全构型有序的A位子晶格。Patel等<sup>[66]</sup>在NdGaO<sub>3</sub>衬底上制备了具有光滑表面的单晶(La<sub>0.2</sub>Pr<sub>0.2</sub>Nd<sub>0.2</sub>Sm<sub>0.2</sub>Eu<sub>0.2</sub>)NiO<sub>3</sub>薄膜。(ZrHfNbTaMoW)O<sup>[67]</sup>薄膜是在具有不同的氧分压的非晶相中用脉冲激光沉积法制备的,该薄膜首次被证明是用于价变存储器的开关材料。

2.4 雾化喷雾热解

雾化喷雾热解是一种沉积薄膜氧化物的化学方法。在该方法中,使用超声波发生器将元素的盐(通常是硝酸盐)在室内雾化(转化为喷雾),然后进行热解。为了使用该方法生产高熵氧化物薄膜,盐溶液与氧气混合并流入热壁反应器,在高温下发生热解。热解后,高熵氧化物由过滤器式收集器收集,最后压实成薄膜并通过热处理烧结。通过使用相关控制阀控制氧气压

力和温度来调节反应速率和氧气浓度<sup>[5,68]</sup>。

通过用雾化喷雾热解可以制备出具有纳米晶单相岩盐结构和应用于电池负极材料的薄膜。Wang等<sup>[69]</sup>用雾化喷雾热解制备(Co<sub>0.2</sub>Cu<sub>0.2</sub>Mg<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.2</sub>Zn<sub>0.2</sub>)O。在第1次循环中获得了446 mAh·g<sup>-1</sup>的比放电容量,即使在50次循环后仍保持在300 mAh·g<sup>-1</sup>。构建了总容量为2.5 mAg·h<sup>-1</sup>的袋式电池,并成功用作向32个LED供电的电源。(Co<sub>0.2</sub>Cu<sub>0.2</sub>Mg<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.2</sub>Zn<sub>0.2</sub>)O已被成功地用作具有LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>阴极的全电池中的负极材料。Sarkar等<sup>[70]</sup>也采用雾化喷雾热解制备了具有纳米晶单相岩盐结构的(Co,Cu,Mg,Ni,Zn)O薄膜。

2.5 其他制备方法

等离子体注入技术一般会与磁控溅射沉积方法结合使用,一般是先使用磁控溅射沉积法制备一层高熵合金薄膜,然后再用等离子体注入技术将碳、氮等元素注入薄膜中<sup>[71]</sup>。马铭等<sup>[72]</sup>通过磁控溅射沉积和等离子体注入技术注入氮的方法制备出了高硬度和高耐腐蚀性的(AlCrWTaTiNb)N薄膜,有希望进一步拓宽生物医学保护性涂层的研究。此外,还有通过在高熵合

表 2 使用磁控溅射沉积法制备的高熵陶瓷薄膜和涂层的晶体结构及性能

Table 2 Crystal structure and properties of HEC films and coating materials prepared by magnetron sputtering deposition<sup>[9, 27, 39-40, 45-60]</sup>

HEC	Crystal structure	Properties description	Year	Ref.
(Al <sub>x</sub> CoCrCuFeNi)O	Cubic spinel phase	$H=(25.7\pm 2.3)$ GPa	2008	[47]
NbTiAlSiW <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	fcc, bcc	$H=20.5$ GPa, $E=206.8$ GPa	2016	[48]
(AlCrNbSiTiV)N	fcc	$E=2415\times 9.8$ MPa	2018	[49]
(ZrTiHfVTa)B <sub>2</sub>	-	$H=(47.2\pm 1.8)$ GPa	2018	[27]
(Hf-Nb-Ti-V-Zr)N	fcc	Electrical resistivity =231-286 μΩ·cm	2018	[50]
(CrTaNbMoV)Zr <sub>x</sub>	bcc	$H=11.6$ GPa, $E=215.6$ GPa	2019	[51]
NbTiAlSiZrN <sub>x</sub>	Amorphous	$H=12.4$ GPa, $E=169$ GPa	2019	[52]
(AlCoCrCu <sub>0.5</sub> FeNi)N	fcc, bcc	$H=9.8$ GPa, $E=149$ GPa, (112) water contact angle	2020	[40]
(CrTaNbMoV)N <sub>x</sub>	bcc, fcc	$H=21.6$ GPa, $L_c=31$ mN	2020	[9]
(AlCrSiNbZr)N <sub>x</sub>	-	Electrical resistivity	2020	[53]
Al-Cr-Nb-Y-Zr-N	fcc	$H=30$ GPa	2020	[39]
(TaNbSiZrCr)C	fcc	$H>34.1$ GPa	2021	[46]
(AlCoCrCu <sub>0.5</sub> FeNi)O	fcc, spinel	$H=11$ GPa, WCA=111	2021	[54]
(Al,Cr,Nb,Ta,Ti)N	fcc	$H=35$ GPa, $E=350$ GPa	2021	[55]
(CrMnFeCoNi) <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Dual spinel	$H=13.2$ GPa, $E=255$ GPa Ferrimagnetic nanomaterial	2022	[45]
(AlCrWTiMo)N	fcc	$L_c=16.06$ N, $H=24.5$ GPa, $E=263$ GPa	2022	[56]
AlTiZrTaHf(-N)	fcc	$H=27.67$ GPa, $E=205.56$ GPa	2022	[57]
(AlCrNbTiVCe)N	-	COF=0.34	2023	[58]
(TiTaZrHfW)N	Rock-salt	$H=29$ GPa, $H=257$ GPa	2023	[59]
(TiAlTaCrZr)N	Columnar crystal	$H=25.8$ GPa	2023	[60]



金衬底原位氮化或氧化来的方法制备高熵陶瓷薄膜和涂层。Li 等<sup>[73]</sup>在 0.1 MPa  $N_2$  和空气中制备了  $(Ti_{0.2}Zr_{0.2}V_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})N$  和  $(Ti_{0.2}Zr_{0.2}V_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})O_2$  薄膜。厚度约为 5.5  $\mu m$  的多孔膜  $(Ti_{0.2}Zr_{0.2}V_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})O_2$  的硬度为 19.8 GPa、模量为 378 GPa、临界载荷值为 55.3 mN。厚度约为 850 nm 的  $(Ti_{0.2}Zr_{0.2}V_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})N$  薄膜相对来说更致密,表现出 90.8 mN 的临界载荷值、36.7 GPa 的硬度和 635 GPa 的模量,获得高硬度和高弹性模量的原因很可能是晶粒细化和固溶强化效应。

### 3 性能

#### 3.1 力学性能

##### 3.1.1 硬度和弹性模量

高转速下刀具的热量会急剧上升,并有可能对刀具产生严重的磨损破坏。高硬度和高弹性模量是很多涂层都要满足的先决条件。因此,开发硬质刀具保护涂层是提高刀具性能、延长刀具寿命的有效解决方案。

材料的硬度取决于几个因素,例如薄膜密度、晶粒度、纹理、元素偏析、应力以及强化作用等。首先,高熵陶瓷薄膜和涂层是一种超固溶体,具有较强的强化作用<sup>[74-76]</sup>。Chang 等<sup>[77]</sup>通过反应直流磁控溅射制备了  $(AlCrNbSiTiV)N$  涂层,研究了不同基底温度(室温、100、200、300、400  $^{\circ}C$ )对金属陶瓷刀具的结构、机械性能和切削性能的影响。研究表明,随着衬底温度的升高,薄膜硬度(HV)增加,在 100  $^{\circ}C$  时达到 24431.4 MPa 的最大值,然后随着衬底温度进一步升高而降低。薄膜的高硬度主要与多组分元素有关,这是因为涂层不仅是饱和氮化物膜,而且对岩盐型氮化物产生显著的固溶强化。同样,通过控制  $N_2:Ar$  的流量比制备出了具有高硬度和高弹性模量的  $(AlCrTiZrHf)N$ <sup>[36]</sup>薄膜。当  $N_2:Ar$  的流量比为 5:4 时,薄膜的硬度和弹性模量分别达到 33.1 GPa 和 347.3 GPa。强化效果主要归因于饱和金属氮化物相的形成和各种元素的固溶强化。其次,通过调节衬底偏压和温度等工艺参数,可以获得晶粒尺寸小和致密化程度高的薄膜和涂层,从而制备出具有高硬度和高弹性模量的薄膜和涂层。Lin 等<sup>[78]</sup>通过调整衬底温度和偏压等工艺参数,制备了硬度高达 35 GPa、 $H^3/E^2$  高达 0.52 的  $(Cr_{0.35}Al_{0.25}Nb_{0.12}Si_{0.08}V_{0.20})N$  涂层。高硬度的实现主要是致密化和压缩残余应力的增加,如图 4 所示。增加衬底上的偏压,  $(TiHfZVNb)N$ <sup>[8]</sup>涂层显微硬度从 24.8 GPa 增加到 27.4 GPa。离子轰击效应促进了薄膜致密化和形成更大的压缩应力,从而使硬度得到提高。Feng 等<sup>[9]</sup>采用直流磁控溅射 CrTaNbMoV 镶嵌合金靶,

在不同的  $N_2/(Ar+N_2)$  流量比下,制备了 CrTaNbMoV 氮化物薄膜。在  $R_N=20\%$  沉积的氮化物薄膜显示出最高的硬度为 21.6 GPa。这可归因于比其他薄膜更小的晶粒尺寸和更致密的柱状结构。

##### 3.1.2 摩擦磨损性能

在工业制造的各个过程中,摩擦学失效行为的产生严重影响着设备的使用寿命和工作效率。严重的磨损会导致零件迅速失效,造成巨大的资源消耗和经济损失。表面涂层技术的发展与零件的使用寿命和耐磨性密切相关<sup>[27]</sup>。在过去几十年中,许多研究人员专注于具有良好耐磨性的高熵陶瓷涂层的研究。

光滑的表面结构、添加适当厚度的 NiTi 金属层、调整衬底偏压和添加润滑性的元素都可以提高高熵陶瓷薄膜和涂层材料的耐磨性能。Jhong 等<sup>[41]</sup>在含  $CH_4$  的 Ar 气流下,使用等摩尔 CrNbSiTiZr 合金靶材,通过反应射频磁控溅射制备的高熵  $(CrNbSiTiZr)C_x$  涂层。当碳的含量较高为 87.8% 时,涂层具有优异的耐磨性,其摩擦系数和磨损率分别为  $0.07 \times 10^{-7}$  和  $2.0 \times 10^{-7} mm^3 \cdot (N \cdot m)^{-1}$ ,摩擦系数如此之低与光滑的薄膜表面有关,如图 5 所示。之后,有研究者证明了超弹性  $Ni_{51.3}Ti_{48.7}$  金属层厚度对  $(Cr_{0.35}Al_{0.25}Nb_{0.12}Si_{0.08}V_{0.20})N$ <sup>[79]</sup>涂层粘附强度和耐磨性的影响。结果表明:添加适当厚度的 NiTi 金属层可以提高高熵氮化物涂层的耐磨性。同样也可以通过调

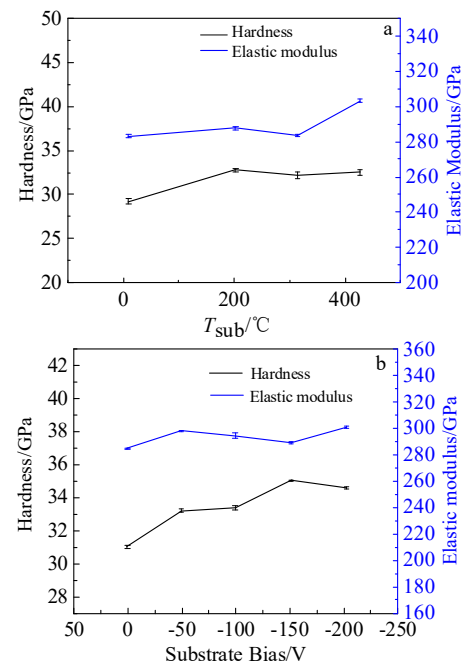


图 4 在不同条件下沉积的涂层的硬度和弹性模量与基材温度及基材偏差的关系

Fig.4 Variations of hardness and elastic modulus for coatings deposited under various conditions<sup>[78]</sup>

整彻底偏压来改善高熵涂层的摩擦学性能，(AlCrNbSiTiMo)<sub>N</sub><sup>[80]</sup>涂层在 700 °C 的磨损试验中，-100 V 下沉积的薄膜显示约  $1.2 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$  的最低磨损率。使用钼掺杂，在高温磨损过程中，在表面上观察到 MoO<sub>3</sub> 相，并且由于润滑表面，高温下的摩擦系数显著降低。在 700 °C 的磨损试验中，涂层的平均摩擦系数值为 0.48。

### 3.2 抗氧化性能

在高速和干式加工过程中，刀具的严重磨损和快速消耗通常由切削刀具的软化和氧化引起<sup>[11]</sup>。目前工业上的普遍趋势是减少冷却剂的使用，以降低成本和保护环境。然而，如果不使用冷却剂，加工过程中工具和工件之间接触点的局部温度可能高达 1100 °C。因此，保护涂层的抗氧化性变得越来越重要<sup>[11]</sup>。

现有研究表明，添加 Al、Cr、Y、Ta、Si 等元素可以提高高熵陶瓷薄膜和涂层的抗氧化性能，研究比较多的是较厚 Al 的氧化物和 Si 的非晶状网络的形成对高熵陶瓷薄膜和涂层抗氧化性能的影响。Shen 等<sup>[11]</sup>研究了 (Al<sub>0.34</sub>Cr<sub>0.22</sub>Nb<sub>0.11</sub>Si<sub>0.11</sub>Ti<sub>0.22</sub>)<sub>50</sub>N<sub>50</sub> 的抗氧化行为。在 900 °C 退火 50 h 后，涂层表面上的氧化物层为 290 nm。温度升到 1300 °C 后的质量增加仅为  $0.015 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。高抗氧化性归因于厚的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面层和内部富 Si 的非晶状网络。Tsai 等<sup>[81]</sup>研究了 Si 的浓度对涂层抗氧化性能的影响，在 Si 衬底上制备了各种 (AlCrMoTaTi)-Si<sub>x</sub>-N 涂层。在 1173 K 下，Si 原子分数低至 7.51% 的涂层表现出比无 Si 涂层低 1 个数量级的氧化速率。说明 Si 的浓度显著影响了涂层的抗氧化性能，涂层中 Si 的含量越高，其抗氧化性能越好。另外，学者们研究了 Al 的浓度对涂层抗氧化性能的影响。Hsieh 等<sup>[82]</sup>制备 (Al<sub>23.1</sub>Cr<sub>30.8</sub>Nb<sub>7.7</sub>Si<sub>7.7</sub>Ti<sub>30.7</sub>)N<sub>50</sub> 和 (Al<sub>29.1</sub>Cr<sub>30.8</sub>Nb<sub>11.2</sub>Si<sub>7.7</sub>Ti<sub>21.2</sub>)N<sub>50</sub> 2 种薄膜都表现出优异抗氧化性。900 °C 退火 2 h 后，(Al<sub>23.1</sub>Cr<sub>30.8</sub>Nb<sub>7.7</sub>Si<sub>7.7</sub>Ti<sub>30.7</sub>)N<sub>50</sub> 氧化层的厚度为 100 nm，(Al<sub>29.1</sub>Cr<sub>30.8</sub>Nb<sub>11.2</sub>Si<sub>7.7</sub>Ti<sub>21.2</sub>)N<sub>50</sub> 的氧化层厚度为 80 nm。后者由于其较高的 Al 含量而具有更好的抗氧化性。说明，当硅含量一定时，涂层中 Al 的含量越高，越容易形成更多的铝的氧化物，从而提高了薄膜和涂层的抗氧化性能。

### 3.3 耐腐蚀性能

不锈钢具有优异的塑性、韧性和热稳定性，广泛应用于石化、航海和航空等工业领域。但这种材料有一个致命的弱点：在氯离子的存在下，它容易受到严重腐蚀。表面涂层技术是提高不锈钢耐腐蚀性的有效手段之一。高熵陶瓷薄膜和涂层倾向于形成简单的面心立方或体心立方固溶体相。多个主元素的加入会导致晶格严重畸变，从而导致固溶强化，使涂层获得优异的力学性能和耐腐蚀性能。

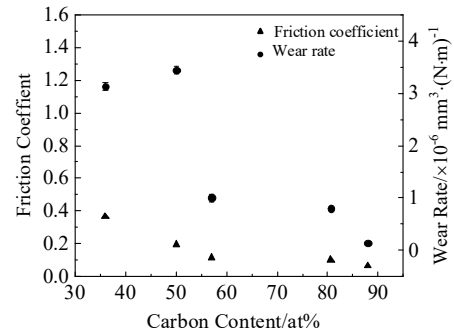


图 5 CrNbSiTiZr 硬质合金涂层的摩擦系数和磨损率与碳含量的关系

Fig.5 Friction coefficient and wear rate of the CrNbSiTiZr carbide coatings as functions of carbon content<sup>[41]</sup>

影响耐腐蚀性能的主要因素有成分、微观结构、局部缺陷和与基板的结合等。在薄膜沉积过程中沿着晶界形成空隙将作为腐蚀介质的快速扩散通道，从而加速涂层的失效。因此，薄膜结构的致密性是腐蚀性中的一个重要问题<sup>[83]</sup>。Malinovskis 等<sup>[74]</sup>制备了不同金属含量的 (CrNbTaTiW)C 多组分碳化物薄膜。腐蚀研究表明，多组分薄膜在 1.0 mol/L HCl 中表现出优异的耐腐蚀性，优于超双相不锈钢。与参考材料相比，所有碳化物膜都表现出更高的腐蚀电位和更低的氧化电流密度。设计的多组分碳化物薄膜可能具有作为硬质耐磨涂层的潜在用途，并具有极高的耐腐蚀性。Zhang 等<sup>[84]</sup>使用磁控共溅射技术在 N36 衬底上沉积 AlCrMoNbZr/(AlCrMoNbZr)N 多层涂层，当厚度为 50 nm 时可以阻止勃姆石相的形成，从而获得优异的耐腐蚀性。该涂层可以增强钎合金在发生冷却剂损失事故时的耐腐蚀性。Chen 等<sup>[85]</sup>通过溅射 V-Al-Ti-Cr-Mo 拼接靶制备了 (VAITiCrMo)<sub>N<sub>x</sub></sub> 涂层。随着氮流量的增加，涂层的非金属性不仅由于高氮含量而增强，而且由于柱状生长方式的改变而变得更加致密。因此，提高了高熵涂层的硬度、弹性模量和耐腐蚀性。当 N<sub>2</sub> 流量为 800 mL/min 时，合成的 (VAITiCrMo)<sub>N<sub>x</sub></sub> 涂层表现出优化的机械性能和更高的耐蚀性。Si 等<sup>[86]</sup>采用反应磁控溅射法制备了 TiVCrZrWN<sub>x</sub> 高熵陶瓷涂层。随着氮气流量 (24 mL/min) 的增加，涂层硬度达到 21.27 GPa，涂层的耐腐蚀性也不断提高。根据阻抗谱和极化曲线的结果，涂层的电荷转移电阻值随着氮含量的增加而逐渐增加，电流密度随着电势的增加而迅速减小到最小，这可能与涂层的高结晶度有关。

### 3.4 扩散阻滞效应

随着微电子集成电路的快速改进，对电路密度和

电阻电容延迟的需求日益增长。Si 衬底上的 Cu 通常用于减少电阻电容延迟问题。然而, 由于 Si 中 Cu 的高扩散率, 这种互连会产生硅化铜并损坏微电子器件。由于强结合增强了阻挡层的化学稳定性, 所以在合金设计中使用了强氮化物形成元素。鉴于其热力学稳定的固溶体结构和严重的晶格畸变, 高熵氮化物被认为具有作为铜金属化的有效扩散阻挡层的潜在应用<sup>[5]</sup>。

Cu 互连的高熵氮化物薄膜和涂层大部分在 800 °C 及以下温度退火可以有效地阻止 Cu 和 Si 之间的扩散, 在 900 °C 退火后, 薄膜和涂层的扩散阻滞效应失效。Tsai 等<sup>[87]</sup>采用反应磁控溅射法制备了 15 nm 厚的 (TiVCrZrHf)N 涂层, 该涂层可以用作潜在扩散阻挡层。(TiVCrZrHf)N 阻挡层在 900 °C 退火后失效。观察到 Si 和 Cu 通过层的严重相互扩散, 并形成了大量的铜硅化物。金属化结构的失效可归因于非晶结构的结晶以及 Cr 和 Si 的优选扩散反应。之后, Li 等<sup>[88]</sup>研究了总厚度约为 10 nm 的多组分 AlCrTaTiZrMo 氮化物薄膜作为铜金属化的扩散阻挡层。在 800 °C 下退火, 该层仍然保持非晶态, 具有纳米晶特征, 有效地阻止了 Cu 和 Si 之间的相互扩散, 而没有形成任何铜硅化物。在 900 °C 退火后, 铜硅化合物以岛状表面的形式形成, 表明 Cu 和 Si 之间发生了相互扩散。结果表明: 在 900 °C 退火之前, (AlCrTaTiZrMo)N 层具有优异的扩散阻挡性能。其高扩散阻挡性能和热稳定性可能归因于具有纳米晶体特征的非晶结构、简单的固溶体结构、多元素效应以及没有快速扩散路径的高堆叠密度。Li 等<sup>[89]</sup>通过直流反应磁控溅射制备了非晶 (AlCrTaTiZrMo)N 薄膜作为铜互连的单层阻挡材料。在 600 °C 退火后持续 7 h 内, (AlCrTaTiZrMo)N 抑制 Cu 扩散并保持其无任何晶界的非晶结构, 并且在表面上没有发现大的块状团聚或孔洞。高熔点多主元素的添加有效地降低了晶格扩散速率, 从而提高了扩散阻挡性能。

### 3.5 其他性能

高熵陶瓷薄膜和涂层除了具有上述优异的性能之外, 同时也具有一些其他优异的物理性能, 主要包括热学、电学、光学和磁学性能。

高熵陶瓷薄膜和涂层在热容和热导率等热学性能方面研究的相对较少, 目前发现高熵陶瓷薄膜和涂层的热学性能主要应用于热障涂层材料。Braun 等<sup>[90]</sup>研究了基于五主元的 (Mg<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.2</sub>Cu<sub>0.2</sub>Zn<sub>0.2</sub>)O 体系的热导率, 分别向其中按照各元素等摩尔比掺入了 Sc、Sb、Sn、Cr、Ge 中的一种, 得到了 5 种不同的高熵氧化物薄膜并测试了热导率。结果表明, 高熵氧化物薄膜在保持相对较高弹性模量的同时具有极低的热导系数, 可供开发新型热障涂层材料。Rost 等<sup>[10]</sup>表征

Hf<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.2</sub>Ta<sub>0.2</sub>Mo<sub>0.2</sub>W<sub>0.2</sub>C<sub>1-x</sub> 和 Hf<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.2</sub>Ta<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.2</sub>Nb<sub>0.2</sub>C<sub>1-x</sub> 新型高熵碳化物薄膜的热导率, 以及它们对碳化学计量 x 的依赖性。随着高熵陶瓷和涂层中碳的含量的增加, 材料的热导率降低。

由于高熵氧化物薄膜和涂层具有较高的电池理论比容量, 可显著提高电池的储存容量和循环稳定性, 所以, 高熵氧化物薄膜和涂层在电学方面有着广泛的应用。Guo 等<sup>[61]</sup>合成了 (Co<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.2</sub>Cu<sub>0.2</sub>Mg<sub>0.2</sub>Zn<sub>0.2</sub>)O 薄膜。纳米多孔高熵氧化物薄膜可以作为电化学反应界面, 具有可调节的表面积和优异的相稳定性。(Co<sub>0.2</sub>Cu<sub>0.2</sub>Mg<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.2</sub>Zn<sub>0.2</sub>)O<sup>[69]</sup>薄膜也可以用作电池中的负极材料。

高熵陶瓷, 特别是高熵氮化物薄膜和涂层, 由于其独特的结构特性, 具有良好的光学性能, 在太阳能吸收涂层方面有着广泛的应用。He 等<sup>[91]</sup>通过选择合适的元素组成, 使用单层 AlCrTaTiZrN 开发了一种简单、可扩展且高效的太阳能选择性吸收涂层。后来, He 等<sup>[92]</sup>通过调整氮含量, 引入高熵陶瓷 AlCrWTaNbTiN 作为有效吸收层, 设计和制造出了超薄多层太阳能吸收涂层, 该涂层在 82 °C 时具有 93% 的高太阳能吸收率和 6.8% 的低发射率。Zhao 等<sup>[93]</sup>制备了 AlTiZrHfNbN 涂层, 涂层通过协同本征吸收和破坏性干涉特性实现了在 300~3220 nm 的超宽波长范围内表现出高吸收率 ( $\alpha=0.95$ )。

高熵氧化物薄膜和涂层的磁性性能受其化学成分、结构和自旋电子态的影响。由于晶格各向异性和具有不同电子/离子配置的磁性原子的随机排列, 所以对于高熵氧化物薄膜和涂层磁性的评估相当复杂<sup>[5]</sup>。Jin 等<sup>[94]</sup>制备出的不同厚度的 (CrMnFeCoNi)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 薄膜都表现出负泊松比行为, 并在室温下表现出铁磁性行为, 在绝缘氧化物与自旋电子学集成方面具有潜在的应用前景。Sharma 等<sup>[95]</sup>制备了具有相等原子浓度的 3d 过渡金属阳离子的单晶外延钙钛矿 La(Cr<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>-Fe<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.2</sub>)O<sub>3</sub> 薄膜。结果表明, 该薄膜具有优异的结晶度、光滑的薄膜表面以及整个 B 位亚晶格中 3d 过渡金属阳离子均匀混合。磁学性能强烈依赖于衬底诱导的晶格各向异性, 并表明在这些异常无序的材料中存在长程磁序。

## 4 未来发展方向

目前, 高熵陶瓷薄膜和涂层凭借其优异的物理性能, 已经引起了广泛的研究。高熵陶瓷薄膜和涂层的发展前景依旧非常广泛, 未来高熵陶瓷薄膜和涂层的发展方向可以概括为以下几点:

1) 目前关于高熵陶瓷体系的研究大多针对氮化



物、氧化物、碳化物等，其它复合高熵陶瓷新体系有待开发。

2) 对于各类高熵陶瓷薄膜和涂层的研究主要集中在等物质的量的五组分研究，但是有的研究显示非等物质的量五组分或更多组分的高熵陶瓷薄膜和涂层表现出更优异的性能<sup>[96]</sup>。例如，Lin等<sup>[78]</sup>采用射频磁控溅射，通过调节衬底温度和偏压等工艺参数，制备了硬度为35 GPa、 $H^3/E^2$ 为0.52的(Cr<sub>0.35</sub>Al<sub>0.25</sub>Nb<sub>0.12</sub>Si<sub>0.08</sub>-V<sub>0.20</sub>)N涂层。Sharma等<sup>[97]</sup>使用熵辅助合成方法在衬底上制备了单晶(Mg<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>Cu<sub>0.2</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>薄膜。这些薄膜和涂层在室温下表现出光滑的表面、高电阻率和强磁响应。所以，非等物质的量组分的高熵陶瓷薄膜和涂层仍是探索方向。

3) 关于高熵陶瓷薄膜和涂层的一些新的结构概念的提出，比如纳米多层薄膜。纳米多层膜结构的提出，在工程上顺应了高性能保护性涂层对高熵陶瓷薄膜和涂层提出的迫切需求，通过插入纳米层对薄膜和涂层性能进一步优化和提升，对提升高熵陶瓷薄膜和涂层在实际工程的服役能力具有重要的理论指导价值。对含有纳米插入层的高熵陶瓷薄膜和涂层的研究有待进一步探索。

## 5 结束语

本文总结了近年来高熵陶瓷薄膜和涂层的研究现状，包括概念、微观结构、制备方法和性能，并对高熵陶瓷薄膜和涂层的发展方向进行总结和展望。

首先，高熵陶瓷薄膜和涂层的微观结构分为高熵氧化物和高熵非氧化物陶瓷薄膜和涂层2部分进行介绍。高熵氧化物陶瓷薄膜和涂层的微观结构主要包括岩盐型结构、钙钛矿型结构、尖晶石型结构；高熵非氧化物陶瓷薄膜和涂层的微观结构主要介绍了高熵氮化物、碳化物、硼化物陶瓷薄膜和涂层。

其次，高熵陶瓷薄膜和涂层的制备方法主要有真空阴极电弧沉积法、磁控溅射沉积法、脉冲激光沉积法、雾化喷雾热解法等。其中，磁控溅射制备方法的工艺参数如气体流量、衬底偏压、衬底温度等会对高熵陶瓷薄膜和涂层的微观结构和性能产生影响。高熵陶瓷薄膜和涂层具有优异的物理性能，如高硬度、高弹性模量、高耐磨性、高耐腐蚀性和优异的抗氧化性能等。

最后，对高熵陶瓷薄膜和涂层的研究发展方向进行了展望。

## 参考文献 References

[1] Erik L. *Journal of Applied Physics*[J], 2020, 127(16): 16 090

- [2] Chen T K, Shun T T, Yeh J W *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2004, 188-189: 193
- [3] Cantor B, Chang I, Knight P *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 375-377: 213
- [4] Li W, Liu P, Liaw P K. *Materials Research Letters*[J], 2018, 6(4): 199
- [5] Akrami S, Edalati P, Fuji M *et al. Materials Science and Engineering R: Reports*[J], 2021, 146: 100 644
- [6] Rost C M, Sachet E, Borman T *et al. Nature Communications*[J], 2015, 6(11): 8485
- [7] Toher C, Oses C, Hicks D *et al. Computational Materials*[J], 2019, 5(1): 69
- [8] Pogrebnjak A D, Yakushchenko I V, Bagdasaryan A A *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2014, 147(3): 1079
- [9] Feng X G, Zhang K F, Zheng Y G *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2020, 239: 121 991
- [10] Rost C M, Borman T, Hossain M D *et al. Acta Materialia*[J], 2020, 196: 231
- [11] Shen W J, Tsai M H, Tsai K Y *et al. Journal of the Electrochemical Society*[J], 2013, 160(11): C531
- [12] Zhao Y M, Chen S N, Chen Y J *et al. Vacuum*[J], 2022, 195: 110 685
- [13] Alat E, Motta A T, Comstock R J *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2015, 281: 133
- [14] Lv Zihao(吕自豪), Gu Huazhi(顾华志), Yang Shuang(杨爽). *Refractories & Lime(耐火与石灰)*[J], 2022, 47(1): 5
- [15] Zhang Y, Yan X H, Liao W B *et al. Entropy*[J], 2018, 20(9):624
- [16] Gu Junfeng(顾俊峰), Zou Ji(邹冀), Zhang Fan(张帆) *et al. Materials China(中国材料进展)*[J], 2019, 38(9): 855
- [17] Yeh J W, Chen Y L, Lin S J *et al. Materials Science Forum*[J], 2007, 560: 1
- [18] Xu W J, Liao M D, Liu X H *et al. Ceramics International*[J], 2021, 47(17): 24 752
- [19] Chen Kepi(陈克丕), Li Zemin(李泽民), Ma Jinxu(马金旭) *et al. Journal of Ceramics(陶瓷学报)*[J], 2020, 41(2): 157
- [20] Jiang S C, Hu T, Gild J *et al. Scripta Materialia*[J], 2018, 142: 116
- [21] Wang D D, Liu Z J, Du S Q *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2019, 7(42): 24 211
- [22] Nguyen T X, Su Y H, Hattrick-Simpers J *et al. ACS Combinatorial Science*[J], 2020, 22(12): 858
- [23] Pshyk A V, Vasylenko A, Bakhit B *et al. Materials & Design*[J], 2022, 219: 110 798
- [24] Hahn R, Kirnbauer A, Bartosik M *et al. Materials Letters*[J], 2019, 251: 238

- [25] Yu Duo(于多), Yin Jie(殷杰), Zhang Buhao(张步豪) *et al. Aeronautical Manufacturing Technology*(航空制造技术)[J], 2019, 62(19): 53
- [26] Wang J J, Zhang H L, Yu X *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2021, 421: 127 468
- [27] Mayrhofer P H, Kirnbauer A, Ertelthaler P *et al. Scripta Materialia*[J], 2018, 149: 93
- [28] Gong Yubo(龚雨波), Zhao Shixin(赵世鑫), Wei Xuguang(位旭光) *et al. Journal of Ceramics*(陶瓷学报)[J], 2022, 43(4): 567
- [29] Bagdasaryan A A, Pshyk A V, Coy L E *et al. Composites Part B: Engineering*[J], 2018, 229: 364
- [30] Pogrebniak A D, Yakushchenko I V, Bondar O V *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 679: 155
- [31] Pogrebniak A D, Bagdasaryan A A, Beresnev V M *et al. Ceramics International*[J], 2017, 43(1): 771
- [32] Latushkina S, Kuis D, Posylkina O *et al. Materials Letters*[J], 2021, 303: 130 527
- [33] Kuczyk M, Krülle T, Zawischa M *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2022, 448: 128 916
- [34] Yan W Q, Zhao Y M, Zhang Y F *et al. Journal of Power Sources*[J], 2022, 527: 23 127
- [35] Zhao Y M, Yan W Q, Chen Y J *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2023, 459: 129 366
- [36] Cui P P, Li W, Liu P *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 834: 155 063
- [37] Chen L Q, Li W, Liu P *et al. Vacuum*[J], 2020, 181: 109 706
- [38] Shu R, Paschalidou E M, Rao S G *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 404: 126 485
- [39] Fieandt K V, Riekehr L, Osinger B *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 389: 125 614
- [40] Khan N A, Akhavan B, Zhou C F *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 402: 126 327
- [41] Jhong Y S, Huang C W, Lin S J. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2018, 210: 348
- [42] Liang S C, Chang Z C, Tsai D C *et al. Applied Surface Science*[J], 2011, 257(17): 7709
- [43] Huang P K, Yeh J W. *Thin Solid Films*[J], 2009, 518(1): 180
- [44] Chang Z C, Tsai D C, Chen E C. *Materials Science in Semiconductor Processing*[J], 2015, 39: 30
- [45] Minouei H, Kheradmandfard M, Saboktakin R M *et al. Applied Surface Science*[J], 2022, 576(1): 151 719
- [46] Kao W H, Su Y L, Horng J H *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2021, 268: 124 741
- [47] Chen T K, Wong M S. *Surface and Coatings Technology*[J], 2008, 203(5-7): 495
- [48] Sheng W J, Yang X, Wang C *et al. Entropy*[J], 2016, 18(6): 226
- [49] Chang C H, Yang C B, Sung C C *et al. Thin Solid Films*[J], 2018, 668: 63
- [50] Johansson K, Riekehr L, Fritze S *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2018, 349: 529
- [51] Feng X G, Zhang K F, Zheng Y G *et al. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*[J], 2019, 457: 56
- [52] Xing Q, Wang H, Chen M *et al. Entropy*[J], 2019, 21(4): 396
- [53] Wang J J, Chang S Y, Ouyang F Y. *Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 393: 125 796
- [54] Khan N A, Akhavan B, Zheng Z *et al. Applied Surface Science*[J], 2021, 553: 149 491
- [55] Kretschmer A, Kirnbauer A, Moraes V *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2021, 416: 127 162
- [56] Wang Y X, He N K, Wang C T *et al. Applied Surface Science*[J], 2022, 574: 151 677
- [57] Garah M E, Touaibia D E, Achache S *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2022, 432: 128 051
- [58] Chang Weihang(畅为航), Lei Xianqing(雷贤卿), Cai Haichao(蔡海潮) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(2): 527
- [59] Bouissil A, Achache S, Touaibia D E *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2023, 462: 129 503
- [60] Li Chao(李超), Du Feifei(杜菲菲), Lü Wenzhang(吕汶璋) *et al. Rare Metal Materials And Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(6): 2141
- [61] Guo H M, Wang X, Dupuy A D *et al. Journal of Materials Research*[J], 2022, 371: 124
- [62] Meisenheimer P B, Kratoofil T J, Heron J T. *Scientific Reports*[J], 2017, 71: 13 344
- [63] Kotsonis G N, Rost C M, Harris D T *et al. MRS Communications*[J], 2018, 83: 1371
- [64] Yamashita A, Hashimoto K, Suzuki S *et al. Japanese Journal of Applied Physics*[J], 2022, 61(5): 50 905
- [65] Sharma Y, Musico B L, Gao X *et al. Physical Review Materials*[J], 2018, 2(6): 60 404
- [66] Patel R K, Ojha S K, Kumar S *et al. Applied Physics Letters*[J], 2020, 116: 71 601
- [67] Minhyung A, Yongmo P, Hwan L S *et al. Advanced Electronic Materials*[J], 2021, 7(5): 2 001 258
- [68] Djenadic R, Botros M, Benel C *et al. Solid State Ionics*[J], 2014, 263: 49
- [69] Wang Qingsong, Sarkar Abhishek, Li Zhenyou *et al. Electrochemistry Communications*[J], 2019, 100: 121

- [70] Sarkar A, Djenadic R, Usharani N J *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2017, 372: 747
- [71] Cai Z B, Wang Z, Hong Y *et al. Tribology International*[J], 2001, 163: 107 195
- [72] Ma Ming(马 铭), Ren Ying(任 瑛), Hou Xiaoduo(侯晓多) *et al. Journal of Dalian University of Technology*(大连理工大学学报)[J], 2019, 59(1): 28
- [73] Li F, Cui W, Shao Y *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2022, 287: 126 365
- [74] Malinovskis P, Fritze S, Riekehr L *et al. Materials & Design*[J], 2018, 149: 51
- [75] Huang P K, Yeh J W. *Scripta Materialia*[J], 2010, 62(2): 105
- [76] Hsieh T H, Hsu C H, Wu C Y *et al. Current Applied Physics*[J], 2018, 185: 512
- [77] Chang C H, Li P W, Wu Q Q *et al. Materials Technology*[J], 2018, 34(6): 343
- [78] Lin Y C, Hsu S Y, Song R W *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 403: 126 417
- [79] Huang T C, Hsu S Y, Lai Y T *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2021, 425: 127 713
- [80] Lo W L, Hsu S Y, Lin Y C *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 401: 126 247
- [81] Tsai D C, Deng M J, Chang Z C *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 647: 179
- [82] Hsieh M H, Tsai M H, Shen W J *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2013, 221: 118
- [83] Hsueh H T, Shen W J, Tsai M H *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2012, 206(19-20): 4106
- [84] Zhang W, Tang R, Yang Z B *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2018, 512: 15
- [85] Chen R, Cai Z B, Pu J B *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 827: 153 836
- [86] Si Y X, Wang G G, Wen M *et al. Ceramics International*[J], 2022, 48(7): 9342
- [87] Tsai D C, Chang Z C, Kuo B H *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2014, 240: 160
- [88] Li R B, Qiao B W, Shang H *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 748: 258
- [89] Li R B, Li M X, Jiang C X *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 773: 482
- [90] Braun J L, Rost C M, Lim M *et al. Advanced Materials*[J], 2018, 30(51): 1 805 004
- [91] He C Y, Gao X H, Yu D M *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2021, 910: 6413
- [92] He C Y, Gao X H, Qiu X L *et al. Solar RRL*[J], 2021, 5(4): 2 000 790
- [93] Zhao S S, He C Y, Chen K *et al. Journal of Materials Chemistry C*[J], 2022, 10: 9266
- [94] Jin F, Wu D J, Pan Z Z *et al. Ceramics International*[J], 2023, 49(11): 16 625
- [95] Sharma Y, Zheng Q, Mazza A R. *et al. Physical Review Materials*[J], 2020, 4(1): 14 404
- [96] Xie Hongxiang(谢鸿翔) Xiang Houzheng(项厚政), Ma Ruiqi(马瑞奇) *et al. Materials Reports*(材料导报)[J], 2022, 36(6): 61
- [97] Sharma Y, Mazza A R, Musico B L *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2021, 13(15): 17 971

## Research Progress of High-Entropy Ceramic Films and Coatings

Zheng Weiping, Wang Jingjing, Liu Ping, Ma Xun, Zhang Ke, Ma Fengcang, Li Wei

(School of Materials and Chemistry, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

**Abstract:** High-entropy ceramics with five or more cations have attracted great attention due to their excellent properties in various structural and functional applications. After the introduction of the concept of entropic stability, significant efforts have been made to increase the entropy, minimize the Gibbs free energy, and achieve stable single-phase high-entropy ceramics. This paper reviewed the recent research progress on high-entropy ceramic films and coatings. Firstly, the microstructure of high-entropy ceramic films and coatings was introduced from the concept of high entropy; then, the preparation methods of high-entropy ceramic films and coatings were outlined, and the research results on their excellent properties were summarized; finally, the prospects of high-entropy ceramic films and coatings were presented.

**Key words:** high-entropy ceramic films and coatings; microstructure; preparation methods; properties

Corresponding author: Li Wei, Ph. D., Professor, School of Materials and Chemistry, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, P. R. China, Tel: 0086-21-55271670, E-mail: liwei176@usst.edu.cn