

Пленки высокоэнтропийных сплавов. Обзор

В. И. Шаповалов

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
«ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

vishapovalov@mail.ru

Аннотация. Данная статья представляет собой краткий обзор исследований о пленках и покрытиях из высокоэнтропийных сплавов и твердых растворов их простых соединений. Новый подход к разработке этих материалов основан на смешивании пяти и более основных элементов Периодической таблицы в эквимольных или близких к ним соотношениях. Основная их особенность заключается в высокой конфигурационной энтропии смешения. Вследствие этого при кристаллизации в них возникает тенденция формирования только простых фаз твердого раствора, главным образом с кубической кристаллической структурой (гранецентрированные – ГЦК и объемноцентрированные – ОЦК). Цель статьи состоит в формировании у читателя общих представлений о новом направлении материаловедения, открывающем неограниченные перспективы поиска материалов, обладающих сверхвысокими механическими, термическими, коррозионными и другими полезными свойствами.

Ключевые слова: высокоэнтропийный сплав, энергия Гиббса, энтропия, металл, твердый раствор, пленка, магнетронное распыление

Для цитирования: Шаповалов В. И. Пленки высокоэнтропийных сплавов. Обзор // Изв. СПбГЭТУ «ЛЭТИ». 2024. Т. 17, № 8. С. 13–30. doi: 10.32603/2071-8985-2024-17-8-13-30.

Review article

Films of High Entropy Alloys. A Review

V. I. Shapovalov

Saint Petersburg Electrotechnical University, Saint Petersburg, Russia

vishapovalov@mail.ru

Abstract. A brief review of research publications on films and coatings made of high-entropy alloys and solid solutions of their simple compounds is presented. A new approach to developing these materials is based on mixing five or more basic elements of the Periodic Table in equimolar or similar ratios. These materials are characterized by a high configurational entropy of mixing. As a result, during crystallization, these materials tend to form solely simple solid solution phases, mainly with a cubic crystal structure (face-centered – FCC and body-centered – BCC). This review is aimed at forming a general understanding of this new direction of materials science, which opens up unlimited prospects in the search for materials with ultra-high mechanical, thermal, corrosion, and other useful properties.

Keywords: high entropy alloy, Gibbs energy, entropy, metal, solid solution, film, magnetron sputtering

For citation: Shapovalov V. I. Films of High Entropy Alloys. A Review // LETI Transactions on Electrical Engineering & Computer Science. 2024. Vol. 17, no. 8. P. 13–30. doi: 10.32603/2071-8985-2024-17-8-13-30.

Введение. Прошрое столетие иногда с полным правом называют веком кремния [1]. Именно во второй половине XX в. появился кремниевый транзистор [2], который дал старт бурному развитию электроники, которая в свою очередь стала

залогом успеха во многих областях науки и отраслях промышленности. Это, однако, не уменьшило значение металлов в жизни человечества. Развивая применение металлов в течение нескольких тысячелетий, пройдя через бронзовый

век и вступив в век железа, человеческая цивилизация освоила огромный круг металлов и их сплавов с широким спектром свойств и характеристик. Интересно отметить, что уже к 70-м гг. XX в. были разработаны почти все традиционные сплавы, основой которых стали железо, алюминий, медь, титан и пр. [3]. Однако усложнение условий эксплуатации показало, что многие сплавы оказались неудовлетворительными в агрессивных средах, при повышенных температурах и высоких механических нагрузках. Поэтому за последние четыре десятилетия было приложено много усилий по разработке новых металлических материалов. Для этого выбраны три пути: создание новых композиций, новых процессов и их комбинирование [1]. Так, были предложены и исследованы интерметаллиды [4], [5], металло-матричные композиты [6], металлические стекла [7]–[9], высокоэнтропийные сплавы [1], термомеханическая обработка, быстрая кристаллизация и т. д. [1]. Параллельно с изучением высокоэнтропийных сплавов в объемном исполнении проводят исследование влияния их пленок и покрытий на свойства поверхности различных материалов [10]–[12]. Несмотря на это, все еще существует множество узких мест, которые необходимо преодолеть. Данная статья направлена на формирование у читателя основных представлений о высокоэнтропийных сплавах и их применение в виде пленок для модифицирования поверхности материалов. Преследуемая цель достигается с помощью краткого анализа публикаций на избранную тему.

Сплавы. Традиционные сплавы чаще всего содержат один основной металл. Сплавы, которые в своей основе содержат их более трех [13], [14], встречаются редко. Например, основной металл для стали – железо; интерметаллиды основаны на соединениях Ni-Al, Ti-Al или Fe-Al и т. д.; металло-матричные композиты на основе Ni, Ti или Al; металлические стекла имеют несколько различных основ: Ti, Cu, Fe, Zr и др. [15]. Немногим более 20 лет назад возникла новая концепция в конструировании сплавов [16]. Сплавы этой группы получили название «высокоэнтропийные» и приобрели аббревиатуру ВЭС. Во многих публикациях пионерскими работами о ВЭС называют статьи 2004 г. [14], [17]. Внимание, возникшее в мире к этим материалам, иллюстрирует рис. 1 – количество статей по этой теме неуклонно увеличивается.

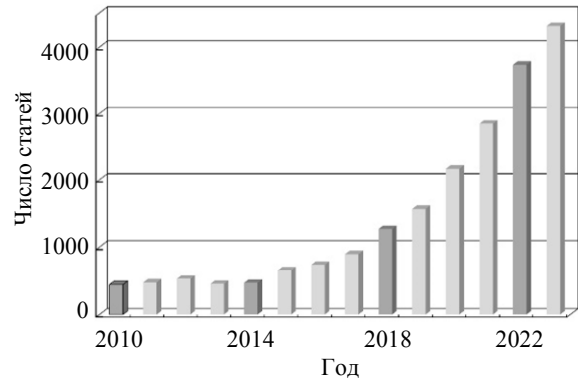


Рис. 1. Публикации о высокоэнтропийных сплавах (по данным базы Scopus)

Fig. 1. Publications on high-entropy alloys (according to the Scopus database)

Первый однофазный эквиатомный сплав CrMnFeCoNi [17] стал эталонным материалом и формирует основу большей части нынешнего фундаментального понимания поведения таких сплавов. Поскольку эта область развивается в сторону более широкого изучения сложных сплавов, а количество доступных в литературе данных растет в геометрической прогрессии, фундаментальный вопрос остается неизменным: насколько особенные эти новые материалы? В потоке публикаций на эту тему появились обзоры, освещающие результаты исследований, выполненных разными авторами [18]–[32]. Среди последних можно отметить [29]–[32]. В них можно найти обширные списки публикаций об исследовании различных ВЭС. Новый подход к разработке сплавов первоначально был основан на смешивании пяти и более основных элементов Периодической таблицы в эквимольярных или близких к ним соотношениях. В течение многих десятилетий эта идея не получала развития исключительно благодаря опыту создания бинарных и тройных сплавов. В них наблюдали несколько интерметаллических соединений, образующих сложную кристаллическую структуру, что создавало трудности в обработке сплавов из-за их хрупкости.

Однако оказалось, что в твердых растворах с множеством основных элементов упрощается структура, что делает их более стабильными. На рис. 2 для примера приведены данные рентгенофазового анализа эквимольярных сплавов, содержащих от двух до семи элементов из ряда Cu-Ni-Al-Co-Cr-Fe-Si [33]. Из рис. 2 видно, что даже для семиэлементных сплавов развиваются только простые фазы с кубической гранцентрированной (ГЦК) и объемноцентрированной (ОЦК) решетками.

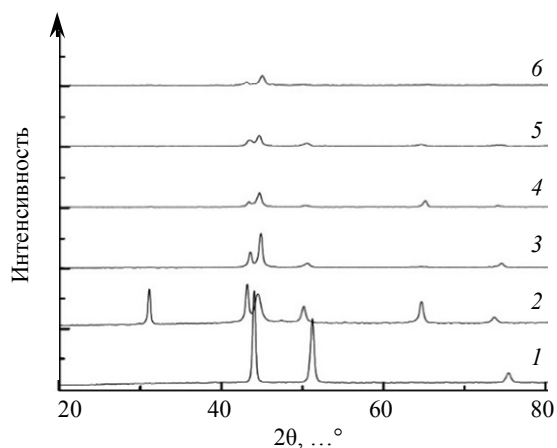


Рис. 2. Рентгенограммы эквимольных сплавов, содержащих от двух до семи элементов: 1 – CuNi (ГЦК); 2 – CuNiAl (ГЦК + ОЦК); 3 – CuNiAlCo (ГЦК + ОЦК); 4 – CuNiAlCoCr (ГЦК + ОЦК); 5 – CuNiAlCoCrFe (ГЦК + ОЦК); 6 – CuNiAlCoCrFeSi (ГЦК + ОЦК)

Fig. 2. X-ray patterns of equimolar alloys containing from two to seven elements: 1 – CuNi (FCC); 2 – CuNiAl (FCC + BCC); 3 – CuNiAlCo (FCC + BCC); 4 – CuNiAlCoCr (FCC + BCC); 5 – CuNiAlCoCrFe (FCC + BCC); 6 – CuNiAlCoCrFeSi (FCC + BCC)

Интересно, что количество возникающих фаз Φ значительно меньше максимального числа фаз, предсказанного правилом фаз Гиббса. Если термодинамическая система без химических реакций содержит K компонентов и в ней существует Φ фаз, то в ней число термодинамических степеней свободы [34]

$$C = 2 + K - \Phi. \quad (1)$$

Число 2 в (1) учитывает давление и температуру в качестве независимых степеней свободы. Правило фаз, выраженное (1), задает максимальное количество фаз, но оно не определяет их минимального числа. Поскольку число степеней свободы не может быть отрицательным ($C \geq 0$), то для числа фаз можно записать

$$\Phi \leq 2 + K. \quad (2)$$

Таким образом, законы термодинамики, как указывает неравенство (2), не запрещают образование даже однофазного стабильного сплава, содержащего сколь угодно большое число компонентов.

Общепринято, что для высокоэнтропийных сплавов характерны четыре фундаментальных свойства [21]:

- высокая конфигурационная энтропия смешения;
- деформация кристаллической решетки;
- медленная диффузия;
- эффект перемешивания (эффект коктейля).

Рассмотрим их более подробно. Энтропия сплава ΔS может содержать несколько компонентов. К ним относятся конфигурационная энтропия смешения $\Delta S_{\text{смеш}}$, энтропия фононов $\Delta S_{\text{фон}}$, энтропия энергетического состояния электронов $\Delta S_{\text{эл}}$ и энтропия магнитных моментов атомов $\Delta S_{\text{ат}}$ [21]:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{смеш}} + \Delta S_{\text{фон}} + \Delta S_{\text{эл}} + \Delta S_{\text{ат}}. \quad (3)$$

В статистической физике установлено [34], что энтропия (3) сложной системы, как и ее компоненты, пропорциональна натуральному логарифму числа W возможных микросостояний, соответствующих данному макроскопическому состоянию системы:

$$\Delta S = k \ln W, \quad (4)$$

где $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана. Если использовать (4) для конфигурационной энтропии, то для сплава, содержащего K компонентов, можно получить простое выражение [22]:

$$\Delta S_{\text{смеш}} = R \ln K, \quad (5)$$

где $R = 8.314$ Дж/(моль · К) – универсальная газовая постоянная. В результате величина (5), например, для эквимольных сплавов с 2, 5 и 7 элементами принимает значения $0.69R$, $1.61R$ и $1.95R$ соответственно. При увеличении K величина (5) возрастает, как показано на рис. 3. Вместо множества интерметаллических фаз ВЭС имеют тенденцию образовывать простые фазы твердого раствора. В ВЭС атомы разных элементов случайным образом занимают узлы кристаллической решетки, образуя разупорядоченный эквимольный твердый раствор замещения. Такое расположение атомов в решетке увеличивает $\Delta S_{\text{смеш}}$ в (5).

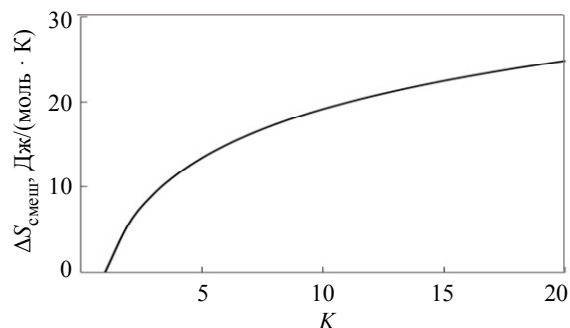


Рис. 3. Зависимость конфигурационной энтропии смешения от количества компонентов эквимольного сплава

Fig. 3. Dependence of the configurational entropy of mixing on the number of components of an equimolar alloy

Ко второму типичному свойству ВЭС относят деформацию кристаллической решетки. Ее значительные искажения возникают из-за различий в размерах атомов составляющих элементов. При формировании ВЭС объединяются элементы с разными размерами атомов, энергиями связи и кристаллическими структурами, что приводит к значительной деформации и решетки. Этот эффект приводит к заметным последствиям для физических и механических характеристик ВЭС [34].

Следующее свойство ВЭС – замедленная диффузия. Установлено [35], что диффузия в новых сплавах происходит медленнее, чем в обычных. Возможно, это происходит из-за флуктуаций химических связей внутри кристаллической решетки. Замедленная диффузия влечет за собой несколько существенных последствий. Она препятствует росту зерен и ограничивает фазовые превращения.

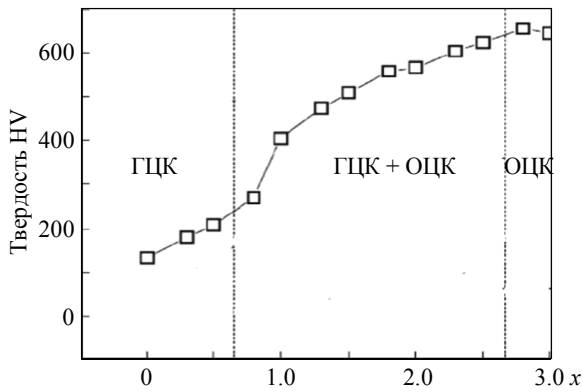


Рис. 4. Твердость по Виккерсу сплавов CuCoNiCrFeAl_x с кубической решеткой
Fig. 4. Vickers hardness of CuCoNiCrFeAl_x alloys with a cubic lattice

Можно считать, что последнее из указанных свойств, названное «коктейльный эффект», состоит в возможности управлять свойствами сплавов в широких диапазонах за счет изменения их состава. На рис. 4 для примера показано влияние на кристаллическую структуру и твердость сплава CuCoNiCrFeAl_x концентрации алюминия [22]. Увеличение стехиометрического коэффициента x изменяет кристаллическую структуру сплава. При $x \approx 0.7$ наряду с фазой ГЦК в сплаве возникает фаза ОЦК. При $x \approx 2.7$ фаза ГЦК полностью исчезает. Во всем диапазоне изменения x твердость сплава увеличивается.

Учитывая, что в Периодической таблице Менделеева содержится более 80 металлов, легко представить себе огромное количество возможных вариантов ВЭС. Для примера, если взять 15 элементов, смешивая их в эквимоллярных соот-

ношениях в различных сочетаниях по 5 (например, $\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Al}_{0.2}$) и более элементов, то из них можно получить $N = 30\,827$ сплавов:

$$N = \sum_{i=5}^{15} C_{15}^i = 30\,827, \quad (6)$$

где C_{15}^i – число сочетаний из 15 по $i = 5, 6, \dots, 15$ элементов. (6) показывает, какой простор для творчества представляет собой новая концепция конструирования сплавов.

В настоящее время принято, что ВЭС могут содержать не менее пяти основных элементов, доля каждого из которых составляет от 5 до 35 ат. % [36]. В [1] предложено разделить все сплавы на три группы так, как показано на рис. 5. Традиционные низкоэнтропийные сплавы содержат один основной элемент с некоторым количеством легирующих добавок. Высокоэнтропийные включают не менее пяти элементов, которые кристаллизуются в разупорядоченный эквимоллярный твердый раствор замещения. Среднеэнтропийные содержат от двух до четырех элементов и могут кристаллизоваться в различные простые фазы [37].

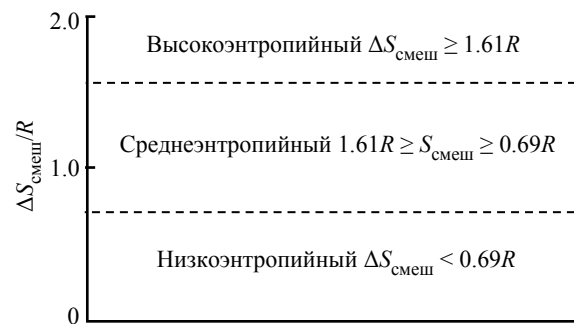


Рис. 5. Типы эквимоллярных сплавов
Fig. 5. Types of equimolar alloys

В потоке публикаций отсутствует обоснованная методика подбора состава ВЭС с заданными физическими свойствами. Однако общепринята оценка способности элементов к образованию твердых растворов. Она основана на различии размеров атомов в K -элементном сплаве [36], [38]–[50]:

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^K c_i (1 - r_i/\bar{r})^2} \cdot 100 \%, \quad (7)$$

где c_i и r_i – атомная концентрация и атомный радиус i -го компонента сплава соответственно;

$$\bar{r} = \sum_{i=1}^K c_i r_i \quad (8)$$

– средний атомный радиус.

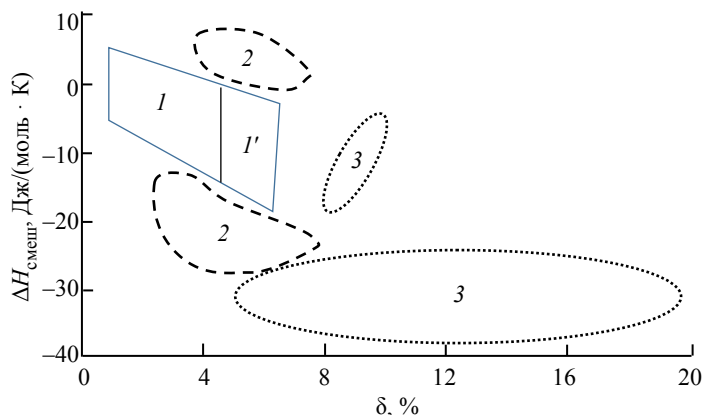


Рис. 6. Области типичных многокомпонентных объемных металлических сплавов на плоскости $(\Delta H_{\text{смеш}}, \delta)$: 1 – ВЭС; 1' – ВЭС с незначительным выделением фазы упорядоченного твердого раствора; 2 – интерметаллиды; 3 – металлические стекла
 Fig. 6. Areas of typical multicomponent bulk metal alloys on a plane $(\Delta H_{\text{смеш}}, \delta)$: 1 – HEAs; 1' – HEAs with a slight precipitation of an ordered solid solution phase; 2 – intermetallic compounds; 3 – metal glasses

Во многих публикациях установлено, что образование кристаллических фаз можно оценить, если к параметру (7) с учетом (8) добавить конфигурационную энтропию смешения $\Delta S_{\text{смеш}}$ (5) и энтальпию смешения [36]:

$$\Delta H_{\text{смеш}} = \sum_{i=1, i \neq j}^K \Omega_{ij} c_i c_j, \quad (9)$$

где $\Omega_{ij} = 4\Delta H_{\text{смеш}ij}$ – параметр взаимодействия в расплаве между i -м и j -м элементами, $\Delta H_{\text{смеш}ij}$ – их энтальпия смешения в жидкой фазе [41].

Эксперименты, выполненные для многих сплавов, позволили оценить значения параметров (7) и (9) при которых в многокомпонентных сплавах могут формироваться различные фазы. Эти результаты представлены на рис. 6 [36].

В области 1 формируется ВЭС только в виде разупорядоченного эквимольного твердого раствора замещения. В ней величина (7) относительно невелика, поэтому атомы компонентов имеют одинаковую вероятность занять узлы решетки с образованием твердого раствора. В области 1' в основной фазе разупорядоченного раствора появляется незначительное количество упорядоченного твердого раствора. При значениях величин (7) и (9), лежащих в областях 2, в многокомпонентных сплавах выпадают фазы интерметаллидов. Для формирования металлических стекол, которые не содержат кристаллических фаз, характерны области 3.

Таким образом, предложенные критерии могут оказаться полезными при проектировании

новых высокоэнтропийных сплавов. В [39] авторы обсуждают параметр, обозначенный буквой Ω , который включает величины (5) и (9):

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{\text{смеш}}}{|\Delta H_{\text{смеш}}|}. \quad (10)$$

Здесь

$$T_m = \sum_{i=1}^K c_i T_{mi}, \quad (11)$$

– средняя температура плавления многокомпонентного сплава, где T_{mi} – температура плавления i -го компонента сплава.

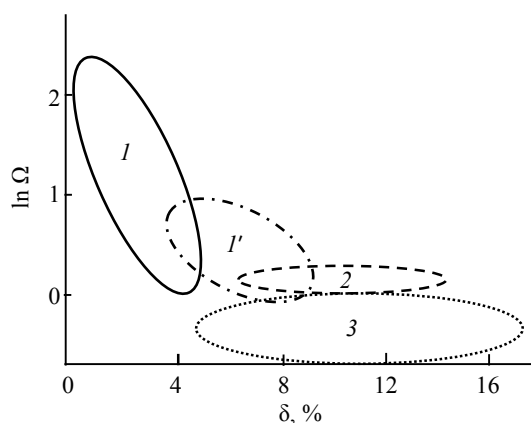


Рис. 7. Области типичных многокомпонентных объемных металлических сплавов на плоскости (Ω, δ) : 1 – ВЭС; 1' – ВЭС с фазой интерметаллидов; 2 – интерметаллиды; 3 – металлические стекла
 Fig. 7. Regions of typical multicomponent bulk metal alloys on a plane (Ω, δ) : 1 – HEAs; 1' – HEAs with a phase of intermetallic compounds; 2 – intermetallic compounds; 3 – metal glasses

Структура и параметры типичных ВЭС
Structure and parameters of typical high-entropy alloys (HEA)

Сплав	Структура	$\delta, \%$	$\Delta S_{\text{смеш}},$ Дж · К ⁻¹ · моль ⁻¹	T_m, K	Ω
CoCrFeNiAl	ОЦК	5.25	13.38	1675	1.83
CoCrFeNiCu	ГЦК	1.07	13.38	1760	7.36
CoCrFeNiCuAl _{0,3}	ГЦК	3.15	14.43	1715	15.85
CoCrFeNiCuAl _{0,5}	ГЦК	3.82	14.70	1685	16.29
CoCrFeNiCuAl _{1,3}	ОЦК	5.19	14.85	1590	3.78
CoCrFeNiCuAl _{2,3}	ОЦК	5.84	14.35	1500	2.29

Анализ экспериментальных результатов позволил авторам [42] установить характерные области значений параметров (10) с учетом (11) и (7), при которых в многокомпонентных сплавах формируются фазы разупорядоченного твердого раствора. Эти области отмечены на рис. 7 цифрами 1 и 1'. При меньших значениях величины Ω и больших значениях δ в сплавах формируются фазы металлов или металлических стекол. Сведения о параметрах некоторых типичных ВЭС сведены в таблицу. В [42] можно найти данные о нескольких десятках сплавов, содержащих 5–7 элементов.

Еще один критерий определения фазового состава ВЭС и его устойчивости предложен в [51]. В нем учтена концентрация валентных электронов. Существуют два определения этого параметра:

1) среднее количество валентных электронов на атом e_a ;

$$e_a = \sum_{i=1}^K c_i e_{ai},$$

где e_{ai} – количество валентных электронов в атоме i -го элемента сплава;

2) среднее количество электронов на атом, включая валентные и d -электроны, которые тоже могут участвовать в образовании валентных связей. В англоязычной литературе этот параметр обозначен аббревиатурой VEC (Valence Electron Concentration):

$$\text{VEC} = \sum_{i=1}^K c_i (\text{VEC})_i,$$

где $(\text{VEC})_i$ – концентрация электронов i -го элемента. Установлено [52], что при $\text{VEC} \geq 8.0$ в сплаве формируется одна фаза ГЦК, при $6.87 \leq \text{VEC} \leq 8.0$ к ней добавляется фаза ОЦК, при $\text{VEC} \leq 6.8$ ГЦК-фазу в сплаве не обнаруживают.

Первоначальные исследования, сосредоточенные на металлических сплавах, получили раз-

витие при конструировании твердых растворов оксидов [18], [43], [44]. Было показано, что новые материалы полезны для самых разных применений, включая термобарьерные покрытия, термоэлектрики, катализаторы, батареи, а также в качестве износостойких и коррозионностойких покрытий. Некоторые из них продемонстрировали колоссальную диэлектрическую проницаемость [45]. Появление оксидов стимулировало развитие конструирования других видов высокоэнтропийных материалов. К ним следует отнести бориды [46]–[48]; карбиды [49], [50]; нитриды [10], [53], [54]; силициды [55], [56] и сульфиды [57].

Обратим далее внимание на публикации, которые посвящены конструированию высокоэнтропийных материалов в виде пленок и покрытий. В связи с необъятными возможностями формирования пленок высокоэнтропийных сплавов (см. (6)) остановимся здесь только на самых характерных особенностях в этой области, демонстрируя их на отдельных примерах.

Пленки. Прежде, чем начать обсуждение результатов исследования различных авторов, уточним основные термины. Под пленками будем понимать нанесенный на подложку материал толщиной от единиц нанометров до единиц микрометров. В таком виде материал используется в качестве элемента устройства в связи с его электрическими, магнитными или оптическими свойствами. Пленки ВЭС часто обладают уникальными магнитными и электрическими свойствами. В отличие от этого, покрытие может иметь толщину от единиц до сотен микрометров. Покрытия особенно значимы для увеличения долговечности машин и механизмов. Срок службы любой детали технического устройства в различных условиях эксплуатации во многом зависит от качества ее поверхности. Нанесение специального покрытия на поверхность детали – это эффективный метод повышения ее функциональных и механических свойств. Пленки и покрытия ВЭС благодаря сво-

им выдающимся свойствам в различных средах приобретают все большее значение, вытесняя традиционные. Эти привлекательные свойства включают в себя высокие твердость, вязкость, прочность, а также стойкость к высокотемпературному окислению и к горячей коррозии. Например, в [18] приведен перечень пленок и покрытий ВЭС, объединенных в группы по заданному свойству. К износ- и коррозионно-стойким отнесены твердые растворы нитридов $(\text{AlCrTaTiZr})\text{N}$, $(\text{AlCrSiTiV})\text{N}$, $(\text{AlCrMoSiTi})\text{N}$ и $(\text{AlCrNbSiTiV})\text{N}$. Среди термически стойких указаны покрытия из твердых растворов оксидов $(\text{MgCoNiCuZn})\text{O}$ и $\text{Ba}(\text{ZrSnTiHfNb})\text{O}_3$. Кроме этого пленки некоторых ВЭС способны играть роль диффузионных барьеров в микроэлектронике: $(\text{AlMoNbSiTaTiVZr})\text{N}$, $(\text{AlCrTaTiZr})\text{N}$, $(\text{AlCrRuTaTiZr})\text{N}$, $(\text{CrHfTiVZr})\text{N}$. Другие $(\text{HfNbTaTiZr})\text{C}$, $(\text{HfNbTaTiZr})\text{N}$, $(\text{NbSiTaTiZr})\text{C}$, обладая биосовместимостью, могут стать полезными в приложении к медицине. Далее для упрощения отбросим термин «покрытие», предоставляя читателю право решать, какой термин более корректен в его работе.

За последние 20 лет интерес к пленкам ВЭС возрастал экспоненциально (рис. 8). Этому, конечно, способствовало развитие исследований самих сплавов, что иллюстрирует рис. 1. Однако пять лет назад относительный рост числа публикаций о сплавах уступил место пленкам (рис. 9). Это замечание не следует относить к суммарному числу статей. Как видно из рис. 1 и 8, это число за последние годы более чем в двадцать раз превышает количество публикаций о пленках.

Можно выделить два направления исследований. К первому отнесем работы о пленках металлических ВЭС [58]–[66]. Вторую группу составляют пленки, которые не совсем корректно в некоторых публикациях называют керамическими. К ним относят нитридные [10], [22], [53], [54], [67]–[71], оксидные [72]–[74] и прочие пленки, представляющие собой простые химические соединения металлов с азотом, кислородом и иными элементами.

Интерес представляют периодически появляющиеся обзорные публикации [1], [75]–[77]. Они полезны не только обобщающим анализом исследований, выполненных разными авторами. Они обычно содержат обширные списки статей, в которых читатель может найти подробности выполненных экспериментов. Такие обзоры публиковались и в последние годы [11], [12], [33], [47], [78], [79].

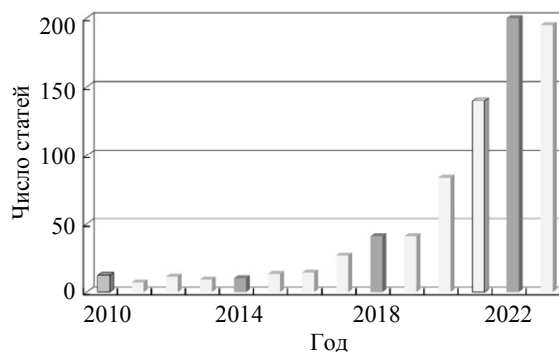


Рис. 8. Публикации о пленках высокоэнтропийных сплавов (по данным базы Scopus)

Fig. 8. Publications on films of high-entropy alloys (according to the Scopus database)

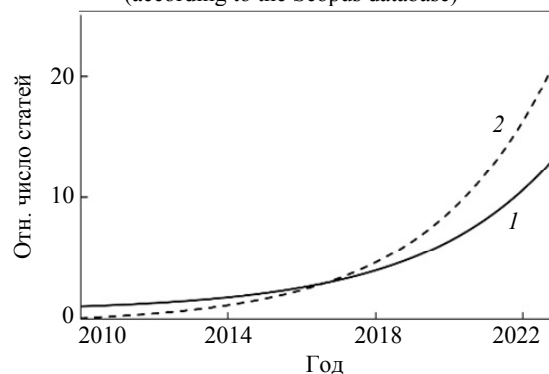


Рис. 9. Относительное изменение числа публикаций:

1 – ВЭС; 2 – пленки

Fig. 9. Relative change in the number of publications: 1 – HEA; 2 – films

Пленки наследуют свойства, если можно так выразиться, материнского материала в объемной форме. Но нельзя не учитывать, во-первых, размерный эффект, во-вторых, особенность технологии осаждения и, наконец, в-третьих, влияние на них материала подложки.

Для осаждения пленок металлических ВЭС успешно применяют различные методы, в том числе вакуумно-дугового испарения [22], [28], [61], магнетронного распыления [80]–[86], лазерной наплавки [87].

Последний имеет многочисленные преимущества перед другими методами. Среди них отметим широкие возможности управления процессом для достижения заданных свойств, отличную адгезию, высокую скорость осаждения, низкую температуру осаждения и простоту технической реализации. Принцип физического распыления материалов ионами инертных газов лежит в основе несколько разновидностей современных методов осаждения пленок. Во всех случаях процесс распыления происходит в тлеющем разряде, инициированном в скрещенных электрическом и магнитном полях. Техническое устройство, применяемое при

этом, называют магнетроном. Практически для осаждения пленок металлических ВЭС используют магнетронное распыление на постоянном (MS dc) и переменном (MS rf) токе [59], высокомогущное импульсное магнетронное распыление (HiPIMS) [64], [65], [82] и высокомогущное пульсирующее магнетронное распыление (HPPMS) [62].

Главным элементом магнетрона является распыляемая мишень, которая служит источником материала при осаждении пленки. Пленки металлических ВЭС должны содержать не менее пяти компонентов, – в сторону увеличения этого количества никаких ограничений нет. Это влечет за собой проблему для конструктора системы распыления. Очевидный путь ее преодоления – это изготовление магнетрона с одиночной мишенью из сплава заданного для пленки состава [58], [82]. Другим путем служит создание секционированной мишени [63], [80]. Более сложная система распыления содержит как минимум два магнетрона с мишенями разного состава [59], [66], [81]. Метод осаждения пленки с помощью такой системы называют сораспылением.

Далее рассмотрим примеры влияния режимов осаждения различных пленок на их структуру, состав и свойства. В [62] пленки CuNiTiNbCr осаждали методом HPPMS. На рис. 10 представлены рентгенограммы пленок, осажденных при различном давлении. Пленки во всех образцах двухфазные. Дифракционные пики при 41.0 и 71.5° относятся к плоскостям (111) и (200) фазы ГЦК, а пики при 43.3 , 63.1 и 80.2° соответствуют плоскостям (110), (200) и (211) фазы ОЦК соответственно. Судя по значительной ширине дифракционных пиков фазы ГЦК, ее кристаллиты очень мелкие, что близко к аморфной структуре. Как видно из рис. 10, давление не влияет на кристаллическую структуру пленок CuNiTiNbCr. Но авторы [62] отметили, что по мере увеличения рабочего давления твердость, вязкость и коррозионная стойкость пленок уменьшаются, что связано с их рыхлой структурой.

В [63] пленки тугоплавкого ВЭС ZrNbTiMo осаждали методом MS dc. Авторы тоже отнесли их к ВЭС, поскольку экспериментально в пленках была обнаружена только одна ОЦК-фаза (рис. 11). Авторы установили значимое влияние отрицательного смещения U на подложке на кристаллическую структуру, состав и механические свойства пленок. Как видно из рис. 12, увеличение значения U приводит к уменьшению в составе пленок циркония и титана. При этом доли молибдена и ниобия

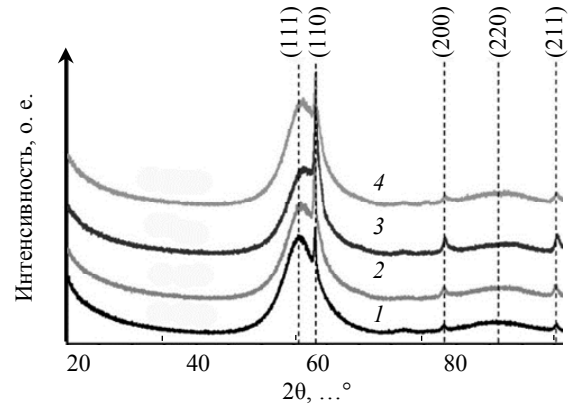


Рис. 10. Рентгенограммы пленок, осажденных при разных давлениях (Па): 1 – 0.4; 2 – 0.8; 3 – 1.5; 4 – 2.5
Fig. 10. X-ray diffraction patterns of films deposited at different pressures (Pa): 1 – 0.4; 2 – 0.8; 3 – 1.5; 4 – 2.5

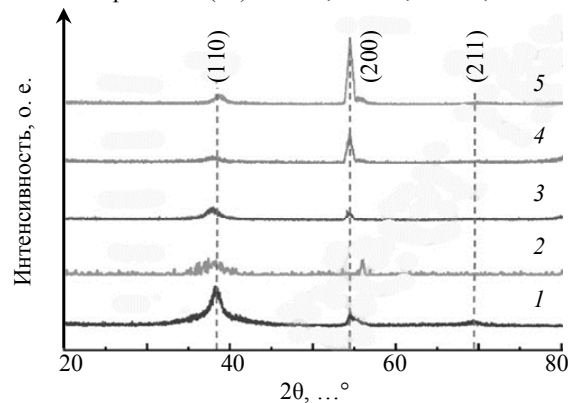


Рис. 11. Рентгенограммы пленок, осажденных при отрицательных напряжениях смещения на подложке (В): 1 – 0; 2 – 50; 3 – 100; 4 – 150; 5 – 200

Fig. 11. X-ray diffraction patterns of films deposited at negative bias voltages on the substrate (V): 1 – 0; 2 – 50; 3 – 100; 4 – 150; 5 – 200

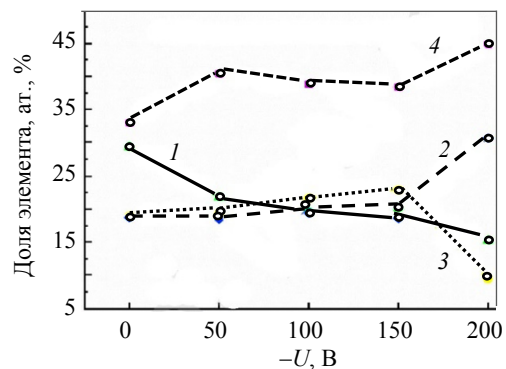


Рис. 12. Доля элемента в пленке ZrNbTiMo: 1 – Zr; 2 – Nb; 3 – Ti; 4 – Mo

Fig. 12. Element fraction in the ZrNbTiMo film: 1 – Zr; 2 – Nb; 3 – Ti; 4 – Mo

возрастают. При этом в кристаллической структуре сохраняется только один набор дифракционных пиков (110), (200) и (211), соответствующих фазе ОЦК (рис. 11). Но текстура в пленке изменяется от (100) к (200). Как следует из рис. 13, твердость пленок при указанных изменениях состава и кристаллической структуры возрастает.

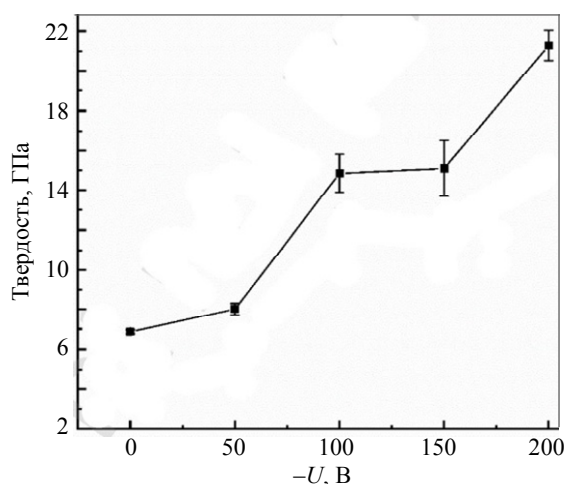


Рис. 13. Твердость по Бринеллю пленок ВЭС ZrNbTiMo
Fig. 13. Brinell hardness of ZrNbTiMo HEA films

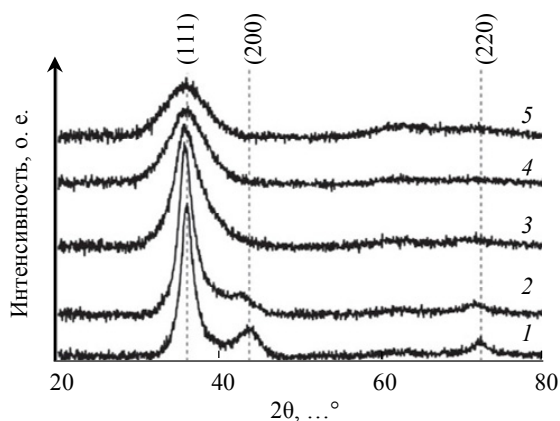


Рис. 14. Рентгенограммы пленок ВЭС $Nb_xCoCrCuFeNi$
при значениях x : 1 – 0; 2 – 0.05; 3 – 0.10; 4 – 0.15;
5 – 0.23

Fig. 14. X-ray diffraction patterns of $Nb_xCoCrCuFeNi$
HEA films at x values:
1 – 0; 2 – 0.05; 3 – 0.10; 4 – 0.15; 5 – 0.23

В [77] представлены результаты исследования структурной эволюции пленок $Nb_xCoCrCuFeNi$, осажденных магнетронным распылением MS dc, с переменной концентрации ниобия x (рис. 14). Обнаружено, что пленки изменили кристаллическую структуру твердого раствора с ГЦК решеткой без ниобия на аморфную (или нанокристаллическую) для более высокого его содержания 23 %.

Много статей посвящено пленкам ВЭС, которые принято называть керамическими. Среди них внимание уделяют нитридам [53], оксидам [72], силицидам [84], карбидам [88], боридам [89], сульфидам [90] и другим аналогичным простым соединениям. Их рассматривают как твердые растворы простых соединений металлов, составляющих ВЭС.

Основная масса публикаций на эту тему содержит сведения о пленках нитридов [10], [53],

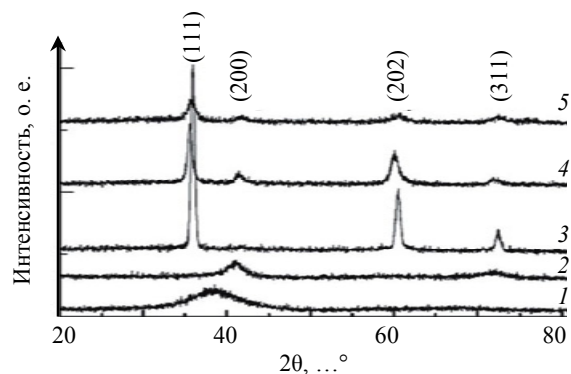


Рис. 15. Рентгенограммы пленок (AlCrTaTiZr)N
при доле азота во входном потоке смеси газов (%):
1 – 0; 2 – 9; 3 – 14; 4 – 25; 5 – 50

Fig. 15. X-ray diffraction patterns of (AlCrTaTiZr)N films
with the proportion of nitrogen in the input gas mixture
flow (%): 1 – 0; 2 – 9; 3 – 14; 4 – 25; 5 – 50

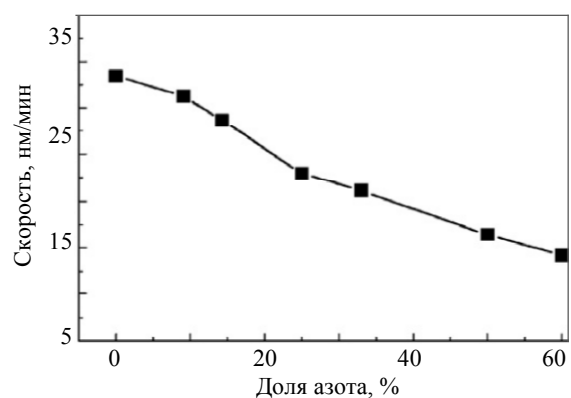


Рис. 16. Скорость осаждения пленок (AlCrTaTiZr)N
Fig. 16. Film deposition rate (AlCrTaTiZr)N

[54], [67]–[69], [77], [83], [89]–[97], которые привлекают все большее внимание благодаря их высокой твердости, высокой износостойкости и привлекательным физическим свойствам. Азот в пленках оказывает сильное влияние на структуру и механические характеристики нитридов.

Многие авторы применяют для осаждения пленок нитридов ВЭА методы реактивного распыления, проводимые в газовой среде $Ar + N_2$. Среди них распыление на постоянном (RMS dc) [61], [94], [95] и переменном (RMS rf) токе [68], [89]–[91], высокомоощное распыление (RHiPIMS) [54], [69], [71], [80]. При этом, как и при осаждении пленок металлических сплавов, используют сплавные [67], [68] [89] [90] или секционированные [71], [80] мишени из ВЭС. Применяют и методы сораспыления [97].

Следует обратить внимание на то, что во многих работах пленки, осажденные при очень малом потоке азота или без него, имеют аморфную структуру. На соответствующих рентгенограммах видно только аморфное гало (рис. 15, рентгено-

граммы 1, 2). Это связывают с высокой скоростью осаждения пленок, которая по мере увеличения потока азота может уменьшаться в два раза и более (рис. 16). При увеличении потока N_2 формируются нитридные пленки с простой ГЦК-структурой (рис. 15, рентгенограммы 3–5). Аналогичные результаты наблюдали при осаждении пленок $(AlCrMoTaTiZr)N$ [89], $(AlCrNbSiTiV)N$ [90], $(TiVCrAlZr)N$ [91], $(AlCrTaTiZr)N$ [92], $(TiVCrZrHf)N$ [93] и др.

При исследовании пленок нитридов ВЭС основное внимание уделяют их твердости и упругости (модулю Юнга). Рис. 17 отражает типичные зависимости этих свойств пленок от условий их осаждения. Увеличение доли азота в газовой среде приводит к увеличению, как твердости, так и упругости. Это, в свою очередь, как видно из рис. 18, связано с увеличением доли азота в пленке.

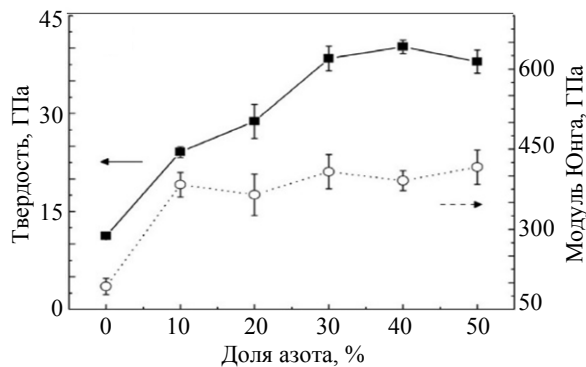


Рис. 17. Свойства пленок $(AlCrMoTaTiZr)N_x$
Fig. 17. Properties of $(AlCrMoTaTiZr)N_x$ films

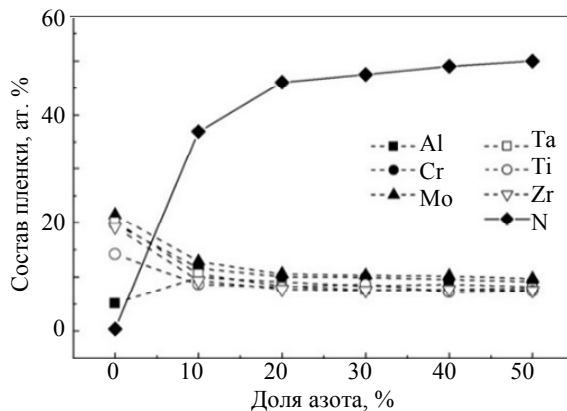


Рис. 18. Состав пленок $(AlCrMoTaTiZr)N_x$
Fig. 18. Film composition $(AlCrMoTaTiZr)N_x$

Другие результаты получают при осаждении пленок оксидов ВЭС [72]–[74], [98], [99]. Например, пленки $(ZnSnCuTiNb)_{1-x}O_x$, осажденные методом реактивного магнетронного распыления, не содер-

жали кристаллических фаз (рис. 19) [99]. Электрические и оптические свойства пленок тоже зависели от концентрации кислорода. К примеру, пленка $(ZnSnCuTiNb)_{1-x}O_x$, содержащая 50.3 ат. % кислорода, была непрозрачным проводником, однако когда содержание кислорода достигло в ней 59.2 ат. %, пленка стала прозрачным изолятором.

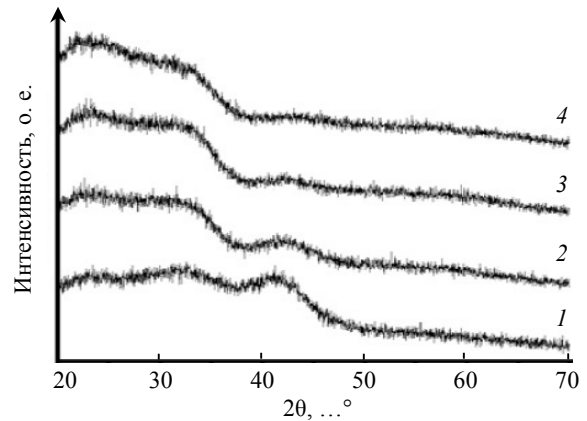


Рис. 19. Рентгенограммы пленок $(ZnSnCuTiNb)_{1-x}O_x$ при концентрации кислорода (ат. %): 1 – 50.3; 2 – 51.6; 3 – 56.0; 4 – 59.2
Fig. 19. X-ray diffraction patterns of $(ZnSnCuTiNb)_{1-x}O_x$ films at oxygen concentration (at. %): 1 – 50.3; 2 – 51.6; 3 – 56.0; 4 – 59.2

В другом случае [99] оксидные пленки на основе ВЭС $AlCoCrCu_{0.5}NiFe$ имели простую кристаллическую структуру. Бескислородные пленки, которые осаждали распылением мишени из $AlCoCrCu_{0.5}NiFe$ в аргоне, были аморфными. При содержании кислорода в газовой смеси от 10 до 50 % получали оксидные пленки с кристаллической фазой ГПУ (гексагональная с плотной упаковкой), которая не наблюдалась в пленках ВЭС и их нитридов. Отжиг оксидных пленок не приводил к образованию новых фаз.

Завершая краткое описание результатов, полученных за годы развития новой концепции создания ВЭС и пленок на их основе, отметим следующее. Пленки ВЭС как разновидность нового класса материалов на протяжении более двух десятилетий демонстрируют исключительные свойства. Им присущи превосходные механические свойства, включая высокий модуль упругости, твердость и износостойкость. Кроме того, у них выявлены биосовместимость, термическая устойчивость, стойкость к окислению, уникальная коррозионная стойкость, высокая фазовая стабильность и желаемые магнитные, электрические и биосовместимые свойства. Новые материалы неисчерпаемы для творческого поиска.

Список литературы

1. High-entropy alloys – A New era of exploitation / J. W. Yeh, Y. L. Chen, S. J. Lin, S. K. Chen // *Mater. Sci. Forum*. 2007. Vol. 560. P. 1–9. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.560.1.
2. Morris P. R. A History of the world semiconductor industry // *IEE History of technology series 12*. London: IET, 1990. 171 p.
3. Солнцев Ю. П., Пряхин Е. И. *Материаловедение*. СПб.: Химиздат, 2007. 445 с.
4. Yartys V. A., Lototsky M. V. Laves type intermetallic compounds as hydrogen storage materials: A review // *J. of Alloys and Comp.* 2022. Vol. 916. P. 165219. doi: 10.1016/j.jallcom.2022.165219.
5. Tong L., Fan L., Liang H.-W. Platinum intermetallic nanoparticle cathode catalysts for proton-exchange-membrane fuel cells: Synthesis and ordering effect // *J. Art. Curr. Opin. in Electrochem.* 2023. Vol. 39. P. 101281. doi: 10.1016/j.coelec.2023.101281.
6. Design and selection of metal matrix composites reinforced with high entropy alloys – Functionality appraisal and applicability in service: A critical review / S. A. Kareem, J. U. Anaele, E. O. Aikulola, T. A. Adewole, M. O. Bodunrin, K. K. Alaneme // *J. Alloys Metall. Syst.* 2024. Vol. 5(2). P. 100057. doi: 10.1016/j.jalmes.2024.100057.
7. Mesoporous copper-based metal glass as current collector for Li metal anode / D. Liu, Y. Wang, T. Tong, G. Luo, J. Shen, X. Cai // *Chem. Engin. J.* 2023. Vol. 451(29). P. 138910. doi: 10.1016/j.cej.2022.138910.
8. Zhou Y., Wang T. High stability and high corrosion resistance of a class of Co–Cr–Mo–Nb–B high-entropy metallic glasses // *J. Mater. Res. Technol.* 2024. Vol. 30. P. 256–266. doi: 10.1016/j.jmrt.2024.03.035.
9. Improved mechanical properties and corrosion resistance of Zr-Cu-Al-Ni-Ti bulk metallic glasses by Co addition / Y. Xu, Y. Hong, H. Shi, J. Chen, T. Tang, M. Li, // *J. of Non-Crystall. Solids.* 2024. Vol. 632. P. 122937. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2024.122937.
10. Refractory high entropy metal sublattice nitride thin films as diffusion barriers in Cu metallizations / G. C. Gruber, S. Wurster, M. J. Cordill, R. Franz // *Surf. Coat. Technol.* 2023. Vol. 473. P. 130016. doi: 10.1016/j.surfcoat.2023.130016.
11. Kumar S. Comprehensive review on high entropy alloy-based coating // *Surf. Coat. Technol.* 2024. Vol. 477(8). P. 130327. doi: 10.1016/j.surfcoat.2023.130327.
12. Nitriding high entropy alloy films: Opportunities and challenges / X. Wu, X. Xu, Y. Jiang, C. Chen, H. Han, L. Zhao, J. Xu, L. Yu // *Surf. and Coat. Technol.* 2024. Vol. 476(3). P. 130157. doi: 10.1016/j.surfcoat.2023.130157.
13. Ranganathan S. Alloyed pleasures: Multimetallic cocktails // *Current Sci.* 2003. Vol. 85, no. 5. P. 1404–1406. <http://eprints.iisc.ac.in/6189> (дата обращения: 15.06.2024).
14. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes / J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-Y. Gan, T.-S. Chin, T.-T. Shun, C. H. Tsau, S.-Y. Chang // *Adv. Eng. Mater.* 2004. Vol. 6, no. 5. P. 299–303. doi: 10.1002/adem.200300567.
15. Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys // *Acta Materialia*. 2000. Vol. 48(1). P. 279–306. doi: 10.1016/s1359-6454(99)00300-6.
16. Pat. № US20020159914 A1. High-entropy multielement alloys / J.-W. Yeh. From 29.04.2002; publ. 31.10.2002.
17. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys / B. Cantor, I. T. Chang H., P. Knight, A. J. B. Vincent // *Mater. Sci. and Eng.* 2004. Vol. 375–377. P. 213–218. doi: 10.1016/j.msea.2003.10.257.
18. Oses C., Toher C., Curtarolo S. High-entropy ceramics // *Nature Reviews Materials*. 2020. Vol. 5. P. 295–309. doi: 10.1038/s41578-019-0170-8.
19. Обзор исследований сплавов, разработанных на основе энтропийного подхода / Э. Б. Батаева, А. А. Руктуев, И. В. Иванов, А. Б. Юргин, И. А. Батаев // *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*. 2021. Т. 23, № 2. С. 116–146. doi: 10.17212/1994-6309-2021-23.2-116-146.
20. Miracle D. B., Senkov O. N. A critical review of high entropy alloys and related concepts // *Acta Materialia*. 2017. Vol. 122. P. 448–511. doi: 10.1016/j.actamat.2016.08.081.
21. Рогачев А. С. Структура, стабильность и свойства высокоэнтропийных сплавов // *Физика металлов и материаловедение*. 2020. Т. 121, № 8. С. 807–841. doi: 10.31857/S0015323020080094.
22. Microstructures and properties of high-entropy Alloys / Y. Zhang, T. T. Zuo, Z. Tang, M. C. Gao, K. A. Dahmen, P. K. Liaw, Z. P. Lu // *Progr. Mater. Sci.* 2014. Vol. 61. P. 1–93. doi: 10.1016/j.pmatsci.2013.10.001.
23. Shi Y., Yang B., Liaw P. K. Corrosion-Resistant High-Entropy Alloys: A Review // *Metals*. 2017. Vol. 7(2). P. 43. doi: 10.3390/met7020043.
24. Tsai M.-H., Yeh J.-W. High-entropy alloys: A critical review // *Mater. Res. Lett.* 2014. Vol. 2(3). P. 107–123. doi: 10.1080/21663831.2014.912690.
25. High-entropy alloy: challenges and prospects / Y. F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C. T. Liu, Y. Yang // *Mater. Today*. 2016. Vol. 19, iss. 6. P. 349–362. doi: 10.1016/j.mattod.2015.11.026.
26. Kumar D. Recent advances in tribology of high entropy alloys: A critical review // *Progress Mater. Sci.* 2023. Vol. 136(3). P. 101106. doi: 10.1016/j.pmatsci.2023.101106.
27. George E. P., Curtin W. A., Tazan C. C. High entropy alloys: A focused review of mechanical properties and deformation mechanisms // *Acta Mater.* 2020. Vol. 188. P. 435–474. doi: 10.1016/j.actamat.2019.12.015.
28. Recent progress on the microstructure and properties of high entropy alloy coatings prepared by laser processing technology: A review / P. Zhang, Z. Li, H. Liu, Y. Zhang, H. Li, C. Shi, P. Liu, D. J. Yan // *Manufact. Proc.* 2022. Vol. 76. P. 397–411. doi: 10.1016/j.jmapro.2022.02.006.
29. Kumar D., Seetharam R., Ponappa K. A review on microstructures, mechanical properties and processing

of high entropy alloys reinforced composite materials // *J. Alloys Comp.* 2024. Vol. 972. P. 172732. doi: 10.1016/j.jallcom.2023.172732.

30. Corrosion resistance and mechanism of high-entropy alloys: A review / J. Liang, W. Wang, Z. Cao, J. Guo, Z. Sun, Y. Ha // *Mater. Corr.* 2024. Vol.75, iss. 4. P. 424–432. doi: 10.1002/maco.202313975.

31. Salifu S., Olubambi P. A. Effects of fabrication techniques on the mechanical properties of high entropy alloys: A review // *Intern. J. Light. Mater. and Manuf.* 2024. Vol. 7, iss. 1. P. 97–121. doi: 10.1016/j.ijlmm.2023.08.001.

32. El Garah M., Soubane D., Sanchette F. Review on mechanical and functional properties of refractory high-entropy alloy films by magnetron sputtering // *Emergent Mater.* 2024. Vol. 7, iss. 5. P. 77–101. doi: 10.1007/s42247-023-00607-8.

33. Yeh J. W. Recent progress in high-entropy alloys // *Ann. de Chim. Sci. Mater.* 2006. Vol. 31. P. 633–648. doi: 10.3166/acsm.31.633-648.

34. Барыбин А. А., Томилин В. И., Шаповалов В. И. Физико-технологические основы макро-, микро- и нанoeлектроники. М.: Физматлит, 2011. 784 с.

35. Tsai K.-Y., Tsai M.-H., Yeh J.-W. Sluggish diffusion in Co–Cr–Fe–Mn–Ni high-entropy alloys // *Acta Mater.* 2013. Vol. 61(13). P. 4887–4897. doi: 10.1016/j.actamat.2013.04.058.

36. Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys / Y. Zhang, Y. J. Zhou, J. P. Lin, G. L. Chen, P. K. Liaw // *Adv. Engin. Mater.* 2008. Vol. 10, iss. 6. P. 534–538. doi: 10.1002/adem.200700240.

37. FCC-to-HCP Phase Transformation in CoCrNi_x Medium-Entropy Alloys / J.-Q. Zhao, H. Tian, Z. Wang, X.-J. Wang, J.-W. Qiao // *Acta Metall. Sinica (Engl. Lett.)* 2020. Vol. 33, iss. 8. P. 1151–1158. doi: 10.1007/s40195-020-01080-6.

38. Guo S., Liu C. T. Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase // *Prog. Nat. Sci.: Mater. Intern.* 2011. Vol. 21, iss. 6. P. 433–446. doi: 10.1016/s1002-0071(12)60080-x.

39. Zhang Y., Yang X., Liaw P. K. Alloy Design and Properties Optimization of High-Entropy Alloys // *JOM*.2012. Vol. 64, iss. 7. P. 830–838. doi: 10.1007/s11837-012-0366-5.

40. Performance of amorphization AlCrTiZrMo high entropy alloy barrier for copper metallization / S. Chen, Y. Zhang, L. Chen, X. Ouyang, B. Liao // *J. Mater. Res. Technol.* 2024. Vol. 28, iss. 5. P. 2868–2875. doi: 10.1016/j.jmrt.2023.12.145.

41. Takeuchi A., Inoue A. Quantitative evaluation of critical cooling rate for metallic glasses // *Mater. Sci. Engin.: A*. 2001. Vol. 304–306, iss. 1. P. 446–451. doi: 10.1016/s0921-5093(00)01446-5.

42. Yang X., Zhang Y. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys // *Mater. Chem. Phys.* 2012. Vol. 132(2–3). P. 233–238. doi: 10.1016/j.matchemphys.2011.11.021.

43. Colossal dielectric constant in high entropy oxides / D. Bérardan, S. Franger, D. Dragoë, A. K. Meena, N. Dragoë // *Phys. Stat. Solidi Rapid Res. Lett.* 2016. Vol. 10, iss. 4. P. 328–333. doi: 10.1002/pssr.201600043.

44. Entropy-stabilized oxides / C. M. Rost, E. Sachtel, T. Borman A., Moballegh, E. C. Dickey, D. Hou, J. L. Jones, S. Curtarolo, J.-P. Maria // *Nature Commun.* 2015. Vol. 6(1). P. 8485. doi: 10.1038/ncomms9485.

45. Colossal permittivity materials as superior dielectrics for diverse applications / Y. Wang, W. Jie, C. Yang, X. Wei, J. Hao // *Adv. Func. Mater.* 2019. Vol. 29(27). P. 1808118. doi: 10.1002/adfm.201808118.

46. Ablation behavior of high-entropy boride (Hf-Zr-Ta-Ti)B₂ coating fabricated via supersonic atmospheric plasma spraying for carbon/carbon composites / J. Lv, W. Li, T. Li, L. Guo, Y. Fu, J. Li, J. Zhang, Y. Zhang // *Compos. Part B: Engin.* 2024. Vol. 270. P. 111137. doi: 10.1016/j.compo-sitesb.2023.111137.

47. Dube T. C., Zhang J. Underpinning the relationship between synthesis and properties of high entropy ceramics: A comprehensive review on borides, carbides and oxides // *J. Europ. Ceram. Soc.* 2024. Vol. 44(5). P. 1335–1350. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2023.10.023.

48. Novel processing route for the fabrication of bulk high-entropy metal diborides / G. Tallarita, R. Licheri, S. Garroni, R. Orrù, G. Cao // *Scripta Mater.* 2019. Vol. 158. P. 100–104. doi: 10.1016/j.scriptamat.2018.08.039.

49. (Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})C high-entropy ceramics with low thermal conductivity / X. Yan, L. Constantin, Y. Lu, J.-F. Silvain, M. Nastasi, B. Cui // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2018. Vol. 101, iss. 10. P. 4486–4491. doi: 10.1111/jace.15779.

50. Sun W.-W., Yang Y., Wang Y.-W. High entropy carbide (ZrNbTiCr)C ceramic composite coating with fine grains fabricated by plasma spraying // *Surf. Coat. Technol.* 2024. Vol. 478(5). P. 130459. doi: 10.1016/j.surfcoat.2024.130459.

51. Phase formation rules / Y. Zhang, S. Guo, C. T. Liu, X. Yang // *High-Entropy Alloys*. 2016. P. 21–49. doi: 10.1007/978-3-319-27013-5_2.

52. Effect of Cr on Microstructure and properties of WVTaTiCr_x refractory high-entropy alloy laser cladding / Z. Xu, Z. Sun, C. Li, Z. Wang // *Materials*. 2023. Vol. 16(8). P. 3060. doi: 10.3390/ma16083060.

53. Phase formation and unusual interstitial solid-solution strengthening behavior of (CoCrFeMnNi)_{N_x} high-entropy ceramic films / X. Yan, B. Zhu, Y. Zhang, S. Guo, H. Qiu // *Surf. Coat. Technol.* 2024. Vol. 477. P. 130392. doi: 10.1016/j.surfcoat.2024.130392.

54. High-entropy transition metal nitride thin films alloyed with Al: Microstructure, phase composition and mechanical properties / A. V. Pshyk, A. Vasylenko, B. Bakhit, L. Hultman, P. Schweizer, T. E. J. Edwards, J. Michler, G. Greczynski // *Mater. Design*. 2022. Vol. 219(24). P. 110798. doi: 10.1016/j.matdes.2022.110798.

55. Zhang L., Li H., Xiao Z. Criteria of predicting phase formation for MSi₂-type high-entropy refractory metal silicides // *Mater. Des.* 2023. Vol. 231(10). P. 112060. doi: 10.1016/j.matdes.2023.112060.

56. A high-entropy silicide: (Mo_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}Ti_{0.2}W_{0.2})Si₂ / J. Gild, J. Braun, K. Kaufmann, E. Marin, T. Harrington, P. Hopkins, K. Vecchio, J. Luo // *J. Materiom.* 2019. Vol. 5, iss. 3. P. 337–343. doi: 10.1016/j.jmat.2019.03.002.

57. A novel high-entropy sulfide (ZnCoMnFeAlMg)₉S₈ as a low potential and long life electrocatalyst for overall water splitting in experiments and DFT analysis / S. Li, L. Tong, Z. Peng, B. Zhang, X. Fu // *Green Chem.* 2024. Vol. 26, iss. 1. P. 384–395. doi: 10.1039/d3gc03800a.
58. Nanocrystalline high-entropy alloy (CoCrFeNiAl_{0.3}) thin-film coating by magnetron sputtering / W. Liao, S. Lan, L. Gao, H. Zhang, S. Xu, J. Song, X. Wang, Y. Lu // *Thin Solid Films* 2017. Vol. 638(5). P. 383–388. doi: 10.1016/j.tsf.2017.08.006.
59. Peng H.-W., Hsueh C.-H. Effects of silicon and neodymium additions on microstructures and mechanical properties of CoCrNi medium entropy alloy films // *Surf. Coat. Technol.* 2024. Vol. 476(Pt. 3). P. 130206. doi: 10.1016/j.surfcoat.2023.130206.
60. Xe-ion-irradiation-induced structural transitions and elemental diffusion in high-entropy alloy and nitride thin-film multilayers / J. Wang, R. Shu, J. Chai, S. G. Rao, A. Febvrier, H. Wu, Y. Zhu, C. Yao, L. Luo, W. Li, P. Gao, P. Eklund // *Mater. Design.* 2022. Vol. 219(16). P. 110749. doi: 10.1016/j.matdes.2022.110749.
61. High-throughput screening solar-thermal conversion films in a pseudobinary (Cr, Fe, V)–(Ta, W) system / Q. Xing, J. Ma, C. Wang, Y. Zhang // *ACS Comb. Sci.* 2018. Vol. 20(11). P. 602–610. doi:10.1021/acscmbosci.8b00055.
62. Nano dual-phase CuNiTiNbCr high entropy alloy films produced by high-power pulsed magnetron sputtering / Y. Li, C. Wang, D. Ma, X. Zeng, M. Liu, X. Jiang, Y. X. Leng // *Surf. Coat. Technol.* 2021. Vol. 420. P. 127325. doi: 10.1016/j.surfcoat.2021.127325.
63. Effect of substrate bias on the microstructure and mechanical and tribological properties of ZrNbTiMo refractory high entropy alloy film / J. Wang, X. Liu, Y. Zhang, W. Cai, L. Wang, L. Tang // *Surf. Coat. Technol.* 2023. Vol. 455. P. 129214. doi: 10.1016/j.surfcoat.2022.129214.
64. HiPIMS deposition of CuNiTiNbCr high – entropy alloy films: Influence of the pulse width on structure and properties / M. Liu, X. M. Chen, Y. T. Li, X. K. Zeng, X. Jiang, Y. X. Leng // *Vacuum.* 2023. Vol. 217. P. 112546. doi: 10.1016/j.vacuum.2023.112546.
65. Tuning microstructure and properties of MoNbTaWZr high entropy alloy films by adjusting the parameters in high power impulse magnetron sputtering / G. C. Gruber, A. Lassnig, S. Wurster, C. Gammer, M. J. Cordill, R. Franz // *Thin Solid Films.* 2023. Vol. 786. P. 140100. doi: 10.1016/j.tsf.2023.140100.
66. Micro-scale tribological study of a Ni-Cr-Fe-Ti-Al-V high entropy alloy thin film by magnetron co-sputtering of Inconel-718 and Ti-6Al-4V / S.-Y. Tsai, Y.-A. Chen, J.-D. You, J. P. Chu, P. Yiu // *Surf. Coat. Technol.* 2023. Vol. 464(4). P. 129481. doi: 10.1016/j.surfcoat.2023.129481.
67. Strong amorphization of high-entropy AlBCrSiTi nitride film / C.-W. Tsai, S.-W. Lai, K.-H. Cheng, M.-H. Tsai, A. Davison, C.-H. Tsau, J.-W. Yeh // *Thin Solid Films.* 2012. Vol. 520(7). P. 2613–2618. doi: 10.1016/j.tsf.2011.11.025.
68. Mechanical properties, deformation behaviors and interface adhesion of (AlCrTaTiZr)N_x multi-component coatings / S.-Y. Chang, S.-Y. Lin, Y.-C. Huang, C.-L. Wu // *Surf. Coat. Technol.* 2010. Vol. 204, iss. 20. P. 3307–3314. doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.03.041.
69. Multiple transition temperature enhancement in superconducting TiNbMoTaW high entropy alloy films through tailored N incorporation / G. Pristas, G. C. Gruber, M. Orendac, J. Backai, J. Kacmarčík, F. Kosuth, S. Gabani, P. Szabo, C. Mitterer, K. Flachbart // *Acta Mater.* 2024. Vol. 262. P. 119428. doi: 10.1016/j.actamat.2023.119428.
70. Synthesis and characterization of the ceramic refractory metal high entropy nitride thin films from Cr-Hf-Mo-Ta-W system / T. Stasiak, P. Souček, V. Buršíková, N. Koutná, Z. Czigány, K. Balázs, P. Vašina // *Surf. Coat. Technol.* 2022. Vol. 449(18). P. 128987. doi: 10.1016/j.surfcoat.2022.128987.
71. Mechanical performance of high-entropy (AlCrNbSiTi)N films fabricated by high-power impulse magnetron sputtering over a wide compositional window / C.-Y. Lee, P.-H. Chen, S.-J. Lin, J.-W. Yeh // *Ceram. Intern.* 2023. Vol. 49, iss. 23, part A. P. 38392–38397. doi: 10.1016/j.ceramint.2023.09.119.
72. Thin films made by reactive sputtering of high entropy alloy FeCoNiCuGe: Optical, electrical and structural properties / J. Mayandi, T. G. Finstad, Ø. Dahl, P. Vajeeston, M. Schrade, O. M. Løvvik, S. Diplas, P. A. Carvalho // *Thin Solid Films.* 2022. Vol. 744(4). P. 139083. doi: 10.1016/j.tsf.2022.139083.
73. Oxidation influences on the microstructure and mechanical properties of W-Nb-Mo-Ta-V-O refractory high-entropy alloy films / W.-B. Liao, C.-H. Xu, T.-L. Wang, C.-S. Feng, M. A. Khan, G. Yasin // *Vacuum.* 2023. Vol. 207(14). P. 111586. doi: 10.1016/j.vacuum.2022.111586.
74. Microstructure, hardness, resistivity and thermal stability of sputtered oxide films of AlCoCrCu_{0.5}NiFe high-entropy alloy / Y.-S. Huang, L. Chen, H.-W. Lui, M.-H. Cai, J.-W. Yeh // *Mater. Sci. Engin.: A.* 2007. Vol. 457, iss. 1–2. P. 77–83. doi: 10.1016/j.msea.2006.12.001.
75. The structure and properties of high-entropy alloys and nitride coatings based on them / A. D. Pogrebnjak, A. A. Bagdasaryan, I. V. Yakushchenko, V. M. Beresnev // *Russ. Chem.* 2014. Vol. 83(11). P. 1027–1061. doi: 10.1070/rcr4407.
76. Tribological Behavior of High Entropy Alloy Coatings: A Review / D. Luo, Q. Zhou, Z. Huang, Y. Li, Y. Liu, Q. Li, Y. He, H. Wang // *Coatings.* 2022. Vol. 12(10). P. 1428. doi: 10.3390/coatings12101428.
77. Lia W., Liua P., Liaw P. K. Microstructures and properties of high-entropy alloy films and coatings: a review // *Mater. Res. Lett.* 2018. Vol. 6, iss. 4. P. 199–229. doi: 10.1080/21663831.2018.1434248.
78. Sputtering of high entropy alloys thin films: An overview / S. S. Oladijo, E. T. Akinlabi, F. M. Mwema, T. C. Jen, O. P. Oladijo // *Engin. Solid Mechan.* 2024. Vol. 12(2). P. 177–194. doi: 10.5267/j.esm.2023.9.002.
79. Multi-component thin films and coatings / Y. Zhu, J. Cui, X. Guo, J. Ren // *Mater. Design.* 2024. Vol. 238(5). P. 112664. doi: 10.1016/j.matdes.2024.112664.
80. Enhancing wear resistance: In-situ ceramic phase precipitation for strengthening and toughening FeCo-NiCrN_x high-entropy alloy films / W. Liu, C. T. Wang,

- S. C. Zhao, L. Chen, Y. T. Li, X. Jiang, Y. X. Leng // Surf. Coat. Technol. 2024. Vol. 478. P. 130466. doi: 10.1016/j.surfcoat.2024.130466.
81. Yan X., Zhang Y. Functional properties and promising applications of high entropy alloys // Scripta Mater. 2020. Vol. 187. P. 188–193. doi: 10.1016/j.scriptamat.2020.06.017.
82. Synthesis and structure of refractory high entropy alloy thin films based on the MoNbTaW system / G. C. Gruber, A. Lassnig, S. Zak, C. Gammer, M. J. Cordill, R. Franz // Surf. Coat. Technol. 2022. Vol. 439. P. 128446. doi: 10.1016/j.surfcoat.2022.128446.
83. Effects of nitrogen content on microstructures and mechanical properties of (AlCrTiZrHf)N high-entropy alloy nitride films / P. Cui, W. Li, P. Liu, K. Zhang, F. Ma, X. Chen, R. Feng, P. K. Liaw // J. Alloys Comp. 2020. Vol. 834. P. 155063. doi: 10.1016/j.jallcom.2020.155063.
84. Formation and oxidation behavior of refractory high-entropy silicide (NbMoTaW)Si₂ coating / J. Kuang, P. Zhang, Q. Wang, Z. Hu, X. Liang, B. Shen // Corr. Sci. 2022. Vol. 198. P. 110134. doi: 10.1016/j.corsci.2022.110134.
85. Electrochemical pseudocapacitance performance of high entropy carbide (FeCoCrMnNi)C film by magnetron sputtering technology / B. Chen, X.-L. Zhang, W.-B. Zhang, Y. Yin, J. Feng, X.-Y. Liu, F. Yang, K. Yang, X.-J. Ma // Ceram. Intern. 2024. Vol. 50(13). P. 23302–23314. doi: 10.1016/j.ceramint.2024.04.054.
86. The collaborative effect of carbon-borides and the redistribution of Ni, Cr and Mo on the corrosion and wear resistance of NiCrMoCB coatings / X. Zhao, H. Cui, D. Jiang, X. Song, H. Chen, G. Ma, Z. Yin, Y. Zhu, H. Niu, J. Cui // Vacuum. 2023. Vol. 212. P. 111981. doi: 10.1016/j.vacuum.2023.111981.
87. Effects of Nb content on the microstructure and properties of CoCrFeMnNiNb_x high-entropy alloy coatings by laser cladding / M. Feng, T. Lin, G. Lian, C. Chen, X. Huang // J. Mater. Res. Technol. 2024. Vol. 28. P. 3835–3848. doi: 10.1016/j.jmrt.2024.01.002.
88. Corrosion behaviour of HVOF developed Mo-based high entropy alloy coating and selected hard coatings for high temperature geothermal applications / G. O. Boakye, E. O. Straume, B. G. Gunnarsson, D. Kovalov, S. N. Karlsdottir // Mater. Design. 2023. Vol. 35. P. 112431. doi: 10.1016/j.matdes.2023.112431.
89. Structural and mechanical properties of multi-element (AlCrMoTaTiZr)N_x coatings by reactive magnetron sputtering / K.-H. Cheng, C.-H. Lai, S.-J. Lin, J.-W. Yeh // Thin Solid Films. 2011. Vol. 519, iss. 10. P. 3185–3190. doi: 10.1016/j.tsf.2010.11.034.
90. Huang P.-K., Yeh J.-W. Effects of nitrogen content on structure and mechanical properties of multielement (AlCrNbSiTiV)N coating // Surf. Coat. Tech. 2009. Vol. 203, iss. 13. P. 1891–1896. doi: 10.1016/j.surfcoat.2009.01.016.
91. Characteristics of TiVCrAlZr multi-element nitride films prepared by reactive sputtering / Z.-C. Chang, S.-C. Liang, S. Han, Y.-K. Chen, F.-S. Shieu // NuclInstrum Meth. B. 2010. Vol. 268, iss. 16. P. 2504–2509. doi: 10.1016/j.nimb.2010.05.039.
92. Preparation and characterization of AlCrTaTiZr multi-element nitride coatings / C.-H. Lai, S.-J. Lin, J.-W. Yeh, S.-Y. Chang // Surf. Coat. Tech. 2006. Vol. 201, iss. 6. P. 3275–3280. doi: 10.1016/j.surfcoat.2006.06.048.
93. Structural and mechanical properties of multi-element (TiVCrZrHf)N coatings by reactive magnetron sputtering / S.-C. Liang, D.-C. Tsai, Z.-C. Chang, H.-S. Sung, Y.-C. Lin, Y.-J. Yeh, M.-J. Deng, F.-S. Shieu // Appl. Surf. Sci. 2011. Vol. 258, iss. 1. P. 399–403. doi: 10.1016/j.apsusc.2011.09.006.
94. Ren B., Shen Z., Liu Z. Structure and mechanical properties of multi-element (AlCrMnMoNiZr)N_x coatings by reactive magnetron sputtering // J. Alloys and Compd. 2013. Vol. 560. P. 171–176. doi: 10.1016/j.jallcom.2013.01.148.
95. Dense and smooth amorphous films of multi-component FeCoNiCuVZrAl highentropy alloy deposited by direct current magnetron sputtering / L. Liu, J. B. Zhu, C. Hou, J. C. Li, Q. Jiang // Mater. Design. 2013. Vol. 46. P. 675–679. doi: 10.1016/j.matdes.2012.11.001.
96. Strong amorphization of high-entropy AlBCrSiTi nitride film / C.-W. Tsai, S.-W. Lai, K.-H. Cheng, M.-H. Tsa, A. Davison, C.-H. Tsau, J.-W. Yeh // Thin Solid Films. 2012. Vol. 520, iss. 7. P. 2613–2618. doi: 10.1016/j.tsf.2011.11.025.
97. Characteristics of multi-element (ZrTaNbTiW)N films prepared by magnetron sputtering and plasma based ion implantation / X. Feng, G. Tang, X. Ma, M. Sun, L. Wang // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. 2013. Vol. 301. P. 29–35. doi: 10.1016/j.nimb.2013.03.001.
98. The low electrical resistivity of the high-entropy alloy oxide thin films / C.-H. Tsau, Y.-C. Yang, C.-C. Lee, L.-Y. Wu, H.-J. Huang // Procedia Eng. 2012. Vol. 36. P. 246–252. doi: 10.1016/j.proeng.2012.03.037.
99. Structure and optoelectronic properties of multi-element oxide thin film / R.-S. Yu, C.-J. Huang, R.-H. Huang, C.-H. Sun, F.-S. Shieu // Appl. Surf. Sci. 2011. Vol. 257(14). P. 6073–6078. doi: 10.1016/j.apsusc.2011.01.139.

Информация об авторе

Шаповалов Виктор Иванович – д-р техн. наук, профессор кафедры физической электроники и технологии СПбГЭТУ «ЛЭТИ». Почетный работник высшего профессионального образования РФ.
E-mail: vishapovalov@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-2196-6851>

References

1. High-Entropy Alloys – A New Era of Exploitation / J. W. Yeh, Y. L. Chen, S. J. Lin, S. K. Chen // Mater. Sci. Forum. 2007. Vol. 560. P. 1–9. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.560.1.

2. Morris P. R. A History of the world semiconductor industry // IEE History of technology series 12. London: IET, 1990. 171 p.
3. Solncev Ju. P., Prjahnin E. I. Materialovedenie. SPb.: Himizdat, 2007. 445 s. (In Russ.).
4. Yartys V. A., Lototsky M. V. Laves type intermetallic compounds as hydrogen storage materials: A review // J. of Alloys and Comp. 2022. Vol. 916. P. 165219. doi: 10.1016/j.jallcom.2022.165219.
5. Tong L., Fan L., Liang H.-W. Platinum intermetallic nanoparticle cathode catalysts for proton-exchange-membrane fuel cells: Synthesis and ordering effect // J. Art. Curr. Opin. in Electrochem. 2023. Vol. 39. P. 101281. doi: 10.1016/j.coelec.2023.101281.
6. Design and selection of metal matrix composites reinforced with high entropy alloys – Functionality appraisal and applicability in service: A critical review / S. A. Kareem, J. U. Anaele, E. O. Aikulola, T. A. Adewole, M. O. Bodunrin, K. K. Alaneme // J. Alloys Metall. Syst. 2024. Vol. 5(2). P. 100057. doi: 10.1016/j.jalmes.2024.100057.
7. Mesoporous copper-based metal glass as current collector for Li metal anode / D. Liu, Y. Wang, T. Tong, G. Luo, J. Shen, X. Cai // Chem. Engin. J. 2023. Vol. 451(29). P. 138910. doi: 10.1016/j.cej.2022.138910.
8. Zhou Y., Wang T. High stability and high corrosion resistance of a class of Co–Cr–Mo–Nb–B high-entropy metallic glasses // J. Mater. Res. Technol. 2024. Vol. 30. P. 256–266. doi: 10.1016/j.jmrt.2024.03.035.
9. Improved mechanical properties and corrosion resistance of Zr–Cu–Al–Ni–Ti bulk metallic glasses by Co addition / Y. Xu, Y. Hong, H. Shi, J. Chen, T. Tang, M. Li // J. of Non-Crystall. Solids. 2024. Vol. 632. P. 122937. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2024.122937.
10. Refractory high entropy metal sublattice nitride thin films as diffusion barriers in Cu metallizations / G. C. Gruber, S. Wurster, M. J. Cordill, R. Franz // Surf. Coat. Technol. 2023. Vol. 473. P. 130016. doi: 10.1016/j.surfcoat.2023.130016.
11. Kumar S. Comprehensive review on high entropy alloy-based coating // Surf. Coat. Technol. 2024. Vol. 477(8). P. 130327. doi: 10.1016/j.surfcoat.2023.130327.
12. Nitriding high entropy alloy films: Opportunities and challenges / X. Wu, X. Xu, Y. Jiang, C. Chen, H. Han, L. Zhao, J. Xu, L. Yu // Surf. and Coat. Technol. 2024. Vol. 476(3). P. 130157. doi: 10.1016/j.surfcoat.2023.130157.
13. Ranganathan S. Alloyed pleasures: Multimetallic cocktails // Current Sci. 2003. Vol. 85, no. 5. P. 1404–1406. <http://eprints.iisc.ac.in/6189> (data obrashhenija: 15.06.2024).
14. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes / J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-Y. Gan, T.-S. Chin, T.-T. Shun, C. H. Tsau., S.-Y. Chang // Adv. Eng. Mater. 2004. Vol. 6, no. 5. P. 299–303. doi: 10.1002/adem.200300567.
15. Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys // Acta Materialia. 2000. Vol. 48(1). P. 279–306. doi: 10.1016/s1359-6454(99)00300-6.
16. Pat. № US20020159914 A1. High-entropy multielement alloys / J.-W. Yeh. From 29.04.2002; publ. 31.10.2002.
17. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys / B. Cantor, I. T. Chang H., P. Knight, A. J. B. Vincent // Mater. Sci. and Engg. 2004. Vol. 375–377. P. 213–218. doi: 10.1016/j.msea.2003.10.257.
18. Oses C., Toher C., Curtarolo S. High-entropy ceramics // Nature Reviews Materials. 2020. Vol. 5. P. 295–309. doi: 10.1038/s41578-019-0170-8.
19. Obzor issledovanij splavov, razrabotannyh na osnove jentropijnogo podhoda / Z. B. Bataeva, A. A. Ruktuev, I. V. Ivanov, A. B. Jurgin, I. A. Bataev // Obrabotka metallov (tehnologija, oborudovanie, instrumenty). 2021. T. 23, № 2. S. 116–146. doi: 10.17212/1994-6309-2021-23-2-116-146. (In Russ.).
20. Miracle D. B., Senkov O. N. A critical review of high entropy alloys and related concepts // Acta Materialia. 2017. Vol. 122. P. 448–511. doi: 10.1016/j.actamat.2016.08.081.
21. Rogachev A. S. Struktura, stabil'nost' i svoystva vysokojentropijnyh splavov // Fizika metallov i metallove-denie. 2020. T. 121, № 8. S. 807–841. doi: 10.31857/S0015323020080094. (In Russ.).
22. Microstructures and properties of high-entropy Alloys / Y. Zhang, T. T. Zuo, Z. Tang, M. C. Gao, K. A. Dahmen, P. K. Liaw, Z. P. Lu // Progr. Mater. Sci. 2014. Vol. 61. P. 1–93. doi: 10.1016/j.pmatsci.2013.10.001.
23. Shi Y., Yang B., Liaw P. K. Corrosion-Resistant High-Entropy Alloys: A Review // Metals. 2017. Vol. 7(2). P. 43. doi: 10.3390/met7020043.
24. Tsai M.-H., Yeh J.-W. High-Entropy Alloys: A Critical Review // Mater. Res. Lett. 2014. Vol. 2(3). P. 107–123. doi: 10.1080/21663831.2014.912690.
25. High-entropy alloy: challenges and prospects / Y. F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C. T. Liu, Y. Yang // Mater. Today. 2016. Vol. 19, iss. 6. P. 349–362. doi: 10.1016/j.mattod.2015.11.026.
26. Kumar D. Recent advances in tribology of high entropy alloys: A critical review // Progress Mater. Sci. 2023. Vol. 136(3). P. 101106. doi: 10.1016/j.pmatsci.2023.101106.
27. George E. P., Curtin W. A., Tسان C. C. High entropy alloys: A focused review of mechanical properties and deformation mechanisms // Acta Mater. 2020. Vol. 188. P. 435–474. doi: 10.1016/j.actamat.2019.12.015.
28. Recent progress on the microstructure and properties of high entropy alloy coatings prepared by laser processing technology: A review / P. Zhang, Z. Li, H. Liu, Y. Zhang, H. Li, C. Shi, P. Liu, D. J. Yan // Manufact. Proc. 2022. Vol. 76. P. 397–411. doi: 10.1016/j.jmapro.2022.02.006.
29. Kumar D., Seetharam R., Ponappa K. A review on microstructures, mechanical properties and processing of high entropy alloys reinforced composite materials // J. Alloys Comp. 2024. Vol. 972. P. 172732. doi: 10.1016/j.jallcom.2023.172732.
30. Corrosion resistance and mechanism of high-entropy alloys: A review / J. Liang, W. Wang, Z. Cao, J. Guo, Z. Sun, Y. Ha // Mater. Corr. 2024. Vol. 75, iss. 4. P. 424–432. doi: 10.1002/maco.202313975.
31. Salifu S., Olubambi P. A. Effects of fabrication techniques on the mechanical properties of high entropy

alloys: A review // *Intern. J. Light. Mater. and Manuf.* 2024. Vol. 7, iss. 1. P. 97–121. doi: 10.1016/j.ijlmm.2023.08.001.

32. El Garah M., Soubane D., Sanchette F. Review on mechanical and functional properties of refractory high-entropy alloy films by magnetron sputtering // *Emergent Mater.* 2024. Vol. 7, iss. 5. P. 77–101. doi: 10.1007/s42247-023-00607-8.

33. Yeh J. W. Recent progress in high-entropy alloys // *Ann. de Chim. Sci. Mater.* 2006. Vol. 31. P. 633–648. doi: 10.3166/acsm.31.633-648.

34. Barybin A. A., Tomilin V. I., Shapovalov V. I. *Fiziko-technologicheskie osnovy makro-, mikro- i nanojelektro-niki. M.: Fizmatlit, 2011. 784 s. (In Russ.)*.

35. Tsai K.-Y., Tsai M.-H., Yeh J.-W. Sluggish diffusion in Co–Cr–Fe–Mn–Ni high-entropy alloys // *Acta Mater.* 2013. Vol. 61(13). P. 4887–4897. doi: 10.1016/j.actamat.2013.04.058.

36. Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys / Y. Zhang, Y. J. Zhou, J. P. Lin, G. L. Chen, P. K. Liaw // *Adv. Engin. Mater.* 2008. Vol. 10, iss. 6. P. 534–538. doi: 10.1002/adem.200700240.

37. FCC-to-HCP Phase Transformation in CoCrNiX Medium-Entropy Alloys / J.-Q. Zhao, H. Tian, Z. Wang, X.-J. Wang, J.-W. Qiao // *Acta Metall. Sinica (Engl. Lett.)* 2020. Vol. 33, iss. 8. P. 1151–1158. doi: 10.1007/s40195-020-01080-6.

38. Guo S., Liu C. T. Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase // *Prog. Nat. Sci.: Mater. Intern.* 2011. Vol. 21, iss. 6. P. 433–446. doi: 10.1016/s1002-0071(12)60080-x.

39. Zhang Y., Yang X., Liaw P. K. Alloy Design and Properties Optimization of High-Entropy Alloys // *JOM*. 2012. Vol. 64, iss. 7. P. 830–838. doi: 10.1007/s11837-012-0366-5.

40. Performance of amorphizationAlCrTiZrMo high entropy alloy barrier for copper metallization / S. Chen, Y. Zhang, L. Chen, X. Ouyang, B. Liao // *J. Mater. Res. Technol.* 2024. Vol. 28, iss. 5. P. 2868–2875. doi: 10.1016/j.jmrt.2023.12.145.

41. Takeuchi A., Inoue A. Quantitative evaluation of critical cooling rate for metallic glasses // *Mater. Sci. Engin.: A.* 2001. Vol. 304–306, iss. 1. P. 446–451. doi: 10.1016/s0921-5093(00)01446-5.

42. Yang X., Zhang Y. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys // *Mater. Chem. Phys.* 2012. Vol. 132(2–3). P. 233–238. doi: 10.1016/j.matchemphys.2011.11.021.

43. Colossal dielectric constant in high entropy oxides / D. Bérandan, S. Franger, D. Dragoé, A. K. Meena, N. Dragoé // *Phys. Stat. Solidi Rapid Res. Lett.* 2016. Vol. 10, iss. 4. P. 328–333. doi: 10.1002/pssr.201600043.

44. Entropy-stabilized oxides / C. M. Rost, E. Sacht, T. Borman A., Moballeggh, E. C. Dickey, D. Hou, J. L. Jones, S. Curtarolo, J.-P. Maria // *Nature Commun.* 2015. Vol. 6(1). P. 8485. doi: 10.1038/ncomms9485.

45. Colossal permittivity materials as superior dielectrics for diverse applications / Y. Wang, W. Jie, C. Yang, X. Wei, J. Hao // *Adv. Func. Mater.* 2019. Vol. 29(27). P. 1808118. doi: 10.1002/adfm.201808118.

46. Ablation behavior of high-entropy boride (Hf–Zr–Ta–Ti)B₂ coating fabricated via supersonic atmospheric plasma spraying for carbon/carbon composites / J. Lv, W. Li, T. Li, L. Guo, Y. Fu, J. Li, J. Zhang, Y. Zhang // *Compos. Part B: Engin.* 2024. Vol. 270. P. 111137. doi: 10.1016/j.compo-sitesb.2023.111137.

47. Dube T. C., Zhang J. Underpinning the relationship between synthesis and properties of high entropy ceramics: A comprehensive review on borides, carbides and oxides // *J. Europ. Ceram. Soc.* 2024. Vol. 44(5). P. 1335–1350. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2023.10.023.

48. Novel processing route for the fabrication of bulk high-entropy metal diborides / G. Tallarita, R. Licheri, S. Garroni, R. Orrù, G. Cao // *Scripta Mater.* 2019. Vol. 158. P. 100–104. doi: 10.1016/j.scriptamat.2018.08.039.

49. (Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})C high-entropy ceramics with low thermal conductivity / X. Yan, L. Constantin, Y. Lu, J.-F. Silvain, M. Nastasi, B. Cui // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2018. Vol. 101, iss. 10. P. 4486–4491. doi: 10.1111/jace.15779.

50. Sun W.-W., Yang Y., Wang Y.-W. High entropy carbide (ZrNbTiCr)C ceramic composite coating with fine grains fabricated by plasma spraying // *Surf. Coat. Technol.* 2024. Vol. 478(5). P. 130459. doi: 10.1016/j.surfcoat.2024.130459.

51. Phase formation rules / Y. Zhang, S. Guo, C. T. Liu, X. Yang // *High-Entropy Alloys*. 2016. P. 21–49. doi: 10.1007/978-3-319-27013-5_2.

52. Effect of Cr on microstructure and properties of WVTaTiCr_x refractory high-entropy alloy laser cladding / Z. Xu, Z. Sun, C. Li, Z. Wang // *Materials*. 2023. Vol. 16(8). P. 3060. doi: 10.3390/ma16083060.

53. Phase formation and unusual interstitial solid-solution strengthening behavior of (CoCrFeMnNi)N_x high-entropy ceramic films / X. Yan, B. Zhu, Y. Zhang, S. Guo, H. Qiu // *Surf. Coat. Technol.* 2024. Vol. 477. P. 130392. doi: 10.1016/j.surfcoat.2024.130392.

54. High-entropy transition metal nitride thin films alloyed with Al: Microstructure, phase composition and mechanical properties / A. V. Pshyk, A. Vasylenko, B. Bakhit, L. Hultman, P. Schweizer, T. E. J. Edwards, J. Michler, G. Greczynski // *Mater. Design.* 2022. Vol. 219(24). P. 110798. doi: 10.1016/j.matdes.2022.110798.

55. Zhang L., Li H., Xiao Z. Criteria of predicting phase formation for MSi₂-Type High-Entropy refractory metal silicides // *Mater. Des.* 2023. Vol. 231(10). P. 112060. doi: 10.1016/j.matdes.2023.112060.

56. A high-entropy silicide: (Mo_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}Ti_{0.2}W_{0.2})Si₂ / J. Gild, J. Braun, K. Kaufmann, E. Marin, T. Harrington, P. Hopkins, K. Vecchio, J. Luo // *J. Materiom.* 2019. Vol. 5, iss. 3. P. 337–343. doi: 10.1016/j.jmat.2019.03.002.

57. A novel high-entropy sulfide (ZnCoMnFeAlMg)₉S₈ as a low potential and long life electrocatalyst for overall water splitting in experiments and DFT analysis / S. Li, L. Tong, Z. Peng, B. Zhang, X. Fu // *Green Chem.* 2024. Vol. 26, iss. 1. P. 384–395. doi: 10.1039/d3gc03800a.

58. Nanocrystalline high-entropy alloy (CoCrFeNiAl_{0.3}) thin-film coating by magnetron sputtering / W. Liao,

- S. Lan, L. Gao, H. Zhang, S. Xu, J. Song, X. Wang, Y. Lu // *Thin Solid Films* 2017. Vol. 638(5). P. 383–388. doi: 10.1016/j.tsf.2017.08.006.
59. Peng H.-W., Hsueh C.-H. Effects of silicon and neodymium additions on microstructures and mechanical properties of CoCrNi medium entropy alloy films // *Surf. Coat. Technol.* 2024. Vol. 476(Pt. 3). P. 130206. doi: 10.1016/j.surfcoat.2023.130206.
60. Xe-ion-irradiation-induced structural transitions and elemental diffusion in high-entropy alloy and nitride thin-film multilayers / J. Wang, R. Shu, J. Chai, S. G. Rao, A. Febvrier, H. Wu, Y. Zhu, C. Yao, L. Luo, W. Li, P. Gao, P. Eklund // *Mater. Design.* 2022. Vol. 219(16). P. 110749. doi: 10.1016/j.matdes.2022.110749.
61. High-throughput screening solar-thermal conversion films in a pseudobinary (Cr, Fe, V)–(Ta, W) system / Q. Xing, J. Ma, C. Wang, Y. Zhang // *ACS Comb. Sci.* 2018. Vol. 20(11). P. 602–610. doi:10.1021/acscombsci.8b00055.
62. Nano dual-phase CuNiTiNbCr high entropy alloy films produced by high-power pulsed magnetron sputtering / Y. Li, C. Wang, D. Ma, X. Zeng, M. Liu, X. Jiang, Y. X. Leng // *Surf. Coat. Technol.* 2021. Vol. 420. P. 127325. doi: 10.1016/j.surfcoat.2021.127325.
63. Effect of substrate bias on the microstructure and mechanical and tribological properties of ZrNbTiMo refractory high entropy alloy film / J. Wang, X. Liu, Y. Zhang, W. Cai, L. Wang, L. Tang // *Surf. Coat. Technol.* 2023. Vol. 455. P. 129214. doi: 10.1016/j.surfcoat.2022.129214.
64. HiPIMS deposition of CuNiTiNbCr high – entropy alloy films: Influence of the pulse width on structure and properties / M. Liu, X. M. Chen, Y. T. Li, X. K. Zeng, X. Jiang, Y. X. Leng // *Vacuum.* 2023. Vol. 217. P. 112546. doi: 10.1016/j.vacuum.2023.112546.
65. Tuning microstructure and properties of MoNbTaWZr high entropy alloy films by adjusting the parameters in high power impulse magnetron sputtering / G. C. Gruber, A. Lassnig, S. Wurster, C. Gammer, M. J. Cordill, R. Franz // *Thin Solid Films.* 2023. Vol. 786. P. 140100. doi: 10.1016/j.tsf.2023.140100.
66. Micro-scale tribological study of a Ni-Cr-Fe-Ti-Al-V high entropy alloy thin film by magnetron co-sputtering of Inconel-718 and Ti-6Al-4V / S.-Y. Tsai, Y.-A. Chen, J.-D. You, J. P. Chu, P. Yiu // *Surf. Coat. Technol.* 2023. Vol. 464(4). P. 129481. doi: 10.1016/j.surfcoat.2023.129481.
67. Strong amorphization of high-entropy AlBCrSiTi nitride film / C.-W. Tsai, S.-W. Lai, K.-H. Cheng, M.-H. Tsai, A. Davison, C.-H. Tsau, J.-W. Yeh // *Thin Solid Films.* 2012. Vol. 520(7). P. 2613–2618. doi: 10.1016/j.tsf.2011.11.025.
68. Mechanical properties, deformation behaviors and interface adhesion of (AlCrTaTiZr) N_x multi-component coatings / S.-Y. Chang, S.-Y. Lin, Y.-C. Huang, C.-L. Wu // *Surf. Coat. Technol.* 2010. Vol. 204, iss. 20. P. 3307–3314. doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.03.041.
69. Multiple transition temperature enhancement in superconducting TiNbMoTaW high entropy alloy films through tailored N incorporation / G. Pristas, G. C. Gruber, M. Orendac, J. Backai, J. Kacmarcik, F. Kosuth, S. Gabani, P. Szabo, C. Mitterer, K. Flachbart // *Acta Mater.* 2024. Vol. 262. P. 119428. doi: 10.1016/j.actamat.2023.119428.
70. Synthesis and characterization of the ceramic refractory metal high entropy nitride thin films from Cr-Hf-Mo-Ta-W system / T. Stasiak, P. Souček, V. Buršíková, N. Koutná, Z. Czígány, K. Balázsi, P. Vašina // *Surf. Coat. Technol.* 2022. Vol. 449(18). P. 128987. doi: 10.1016/j.surfcoat.2022.128987.
71. Mechanical performance of high-entropy (AlCrNbSiTi)N films fabricated by high-power impulse magnetron sputtering over a wide compositional window / C.-Y. Lee, P.-H. Chen, S.-J. Lin, J.-W. Yeh // *Ceram. Intern.* 2023. Vol. 49, iss. 23, part A. P. 38392–38397. doi: 10.1016/j.ceramint.2023.09.119.
72. Thin films made by reactive sputtering of high entropy alloy FeCoNiCuGe: Optical, electrical and structural properties / J. Mayandi, T. G. Finstad, Ø. Dahl, P. Vajeeston, M. Schrade, O. M. Løvvik, S. Diplas, P. A. Carvalho // *Thin Solid Films.* 2022. Vol. 744(4). P. 139083. doi: 10.1016/j.tsf.2022.139083.
73. Oxidation influences on the microstructure and mechanical properties of W-Nb-Mo-Ta-V-O refractory high-entropy alloy films / W.-B. Liao, C.-H. Xu, T.-L. Wang, C.-S. Feng, M. A. Khan, G. Yasin // *Vacuum.* 2023. Vol. 207(14). P. 111586. doi: 10.1016/j.vacuum.2022.111586.
74. Microstructure, hardness, resistivity and thermal stability of sputtered oxide films of AlCoCrCu_{0.5}NiFe high-entropy alloy / Y.-S. Huang, L. Chen, H.-W. Lui, M.-H. Cai, J.-W. Yeh // *Mater. Sci. Engin.: A.* 2007. Vol. 457, iss. 1–2. P. 77–83. doi: 10.1016/j.msea.2006.12.001.
75. The structure and properties of high-entropy alloys and nitride coatings based on them / A. D. Pogrebnjak, A. A. Bagdasaryan, I. V. Yakushchenko, V. M. Beresnev // *Russ. Chem.* 2014. Vol. 83(11). P. 1027–1061. doi: 10.1070/rcr4407.
76. Tribological behavior of high entropy alloy coatings: A review / D. Luo, Q. Zhou, Z. Huang, Y. Li, Y. Liu, Q. Li, Y. He, H. Wang // *Coatings.* 2022. Vol. 12(10). P. 1428. doi: 10.3390/coatings12101428.
77. Lia W., Liua P., Liaw P. K. Microstructures and properties of high-entropy alloy films and coatings: a review // *Mater. Res. Lett.* 2018. Vol. 6, iss. 4. P. 199–229. doi: 10.1080/21663831.2018.1434248.
78. Sputtering of high entropy alloys thin films: An overview / S. S. Oladijo, E. T. Akinlabi, F. M. Mwema, T. C. Jen, O. P. Oladijo // *Engin. Solid Mechan.* 2024. Vol. 12(2). P. 177–194. doi: 10.5267/j.esm.2023.9.002.
79. Multi-component thin films and coatings / Y. Zhu, J. Cui, X. Guo, J. Ren // *Mater. Design.* 2024. Vol. 238(5). P. 112664. doi: 10.1016/j.matdes.2024.112664.
80. Enhancing wear resistance: In-situ ceramic phase precipitation for strengthening and toughening FeCoNiCrN_x high-entropy alloy films / W. Liu, C. T. Wang, S. C. Zhao, L. Chen, Y. T. Li, X. Jiang, Y. X. Leng // *Surf. Coat. Technol.* 2024. Vol. 478. P. 130466. doi: 10.1016/j.surfcoat.2024.130466.
81. Yan X., Zhang Y. Functional properties and promising applications of high entropy alloys // *Scripta Mater.* 2020. Vol. 187. P. 188–193. doi: 10.1016/j.scriptamat.2020.06.017.
82. Synthesis and structure of refractory high entropy alloy thin films based on the MoNbTaW system /

G. C. Gruber, A. Lassnig, S. Zak, C. Gammer, M. J. Cordill, R. Franz // *Surf. Coat. Technol.* 2022. Vol. 439. P. 128446. doi: 10.1016/j.surfcoat.2022.128446.

83. Effects of nitrogen content on microstructures and mechanical properties of (AlCrTiZrHf)N high-entropy alloy nitride films / P. Cui, W. Li, P. Liu, K. Zhang, F. Ma, X. Chen, R. Feng, P. K. Liaw // *J. Alloys Comp.* 2020. Vol. 834. P. 155063. doi: 10.1016/j.jallcom.2020.155063.

84. Formation and oxidation behavior of refractory high-entropy silicide (NbMoTaW)Si₂ coating / J. Kuang, P. Zhang, Q. Wang, Z. Hu, X. Liang, B. Shen // *Corr. Sci.* 2022. Vol. 198. P. 110134. doi: 10.1016/j.corsci.2022.110134.

85. Electrochemical pseudocapacitance performance of high entropy carbide (FeCoCrMnNi)C film by magnetron sputtering technology / B. Chen, X.-L. Zhang, W.-B. Zhang, Y. Yin, J. Feng, X.-Y. Liu, F. Yang, K. Yang, X.-J. Ma // *Ceram. Intern.* 2024. Vol. 50(13). P. 23302–23314. doi: 10.1016/j.ceramint.2024.04.054.

86. The collaborative effect of carbon-borides and the redistribution of Ni, Cr and Mo on the corrosion and wear resistance of NiCrMoCB coatings / X. Zhao, H. Cui, D. Jiang, X. Song, H. Chen, G. Ma, Z. Yin, Y. Zhu, H. Niu, J. Cui // *Vacuum.* 2023. Vol. 212. P. 111981. doi: 10.1016/j.vacuum.2023.111981.

87. Effects of Nb content on the microstructure and properties of CoCrFeMnNiNb_x high-entropy alloy coatings by laser cladding/ M. Feng, T. Lin, G. Lian, C. Chen, X. Huang // *J. Mater. Res. Technol.* 2024. Vol. 28. P. 3835–3848. doi: 10.1016/j.jmrt.2024.01.002.

88. Corrosion behaviour of HVOF developed Mo-based high entropy alloy coating and selected hard coatings for high temperature geothermal applications / G. O. Boakye, E. O. Straume, B. G. Gunnarsson, D. Kovalov, S. N. Karlsdottir // *Mater. Design.* 2023. Vol. 35. P. 112431. doi: 10.1016/j.matdes.2023.112431.

89. Structural and mechanical properties of multi-element (AlCrMoTaTiZr)N_x coatings by reactive magnetron sputtering / K.-H. Cheng, C.-H. Lai, S.-J. Lin, J.-W. Yeh // *Thin Solid Films.* 2011. Vol. 519, iss. 10. P. 3185–3190. doi: 10.1016/j.tsf.2010.11.034.

90. Huang P.-K., Yeh J.-W. Effects of nitrogen content on structure and mechanical properties of multielement

(AlCrNbSiTiV)N coating // *Surf. Coat. Tech.* 2009. Vol. 203, iss. 13. P. 1891–1896. doi: 10.1016/j.surfcoat.2009.01.016.

91. Characteristics of TiVCrAlZr multi-element nitride films prepared by reactive sputtering / Z.-C. Chang, S.-C. Liang, S. Han, Y.-K. Chen, F.-S. Shieu // *NuclInstrum Meth. B.* 2010. Vol. 268, iss. 16. P. 2504–2509. doi: 10.1016/j.nimb.2010.05.039.

92. Preparation and characterization of AlCrTaTiZr multi-element nitride coatings / C.-H. Lai, S.-J. Lin, J.-W. Yeh, S.-Y. Chang // *Surf. Coat. Tech.* 2006. Vol. 201, iss. 6. P. 3275–3280. doi: 10.1016/j.surfcoat.2006.06.048.

93. Structural and mechanical properties of multi-element (TiVCrZrHf)N coatings by reactive magnetron sputtering / S.-C. Liang, D.-C. Tsai, Z.-C. Chang, H.-S. Sung, Y.-C. Lin, Y.-J. Yeh, M.-J. Deng, F.-S. Shieu // *Appl. Surf. Sci.* 2011. Vol. 258, iss. 1. P. 399–403. doi: 10.1016/j.apsusc.2011.09.006.

94. Ren B., Shen Z., Liu Z. Structure and mechanical properties of multi-element (AlCrMnMoNiZr)N_x coatings by reactive magnetron sputtering // *J. Alloys and Compd.* 2013. Vol. 560. P. 171–176. doi: 10.1016/j.jallcom.2013.01.148.

95. Dense and smooth amorphous films of multi-component FeCoNiCuVZrAl highentropy alloy deposited by direct current magnetron sputtering / L. Liu, J. B. Zhu, C. Hou, J. C. Li, Q. Jiang // *Mater. Design.* 2013. Vol. 46. P. 675–679. doi: 10.1016/j.matdes.2012.11.001.

96. Strong amorphization of high-entropy AlBCrSiTi nitride film / C.-W. Tsai, S.-W. Lai, K.-H. Cheng, M.-H. Tsa, A. Davison, C.-H. Tsau, J.-W. Yeh // *Thin Solid Films.* 2012. Vol. 520, iss. 7. P. 2613–2618. doi: 10.1016/j.tsf.2011.11.025.

97. Characteristics of multi-element (ZrTaNbTiW)N films prepared by magnetron sputtering and plasma based ion implantation / X. Feng, G. Tang, X. Ma, M. Sun, L. Wang // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B.* 2013. Vol. 301. P. 29–35. doi: 10.1016/j.nimb.2013.03.001.

98. The low electrical resistivity of the high-entropy alloy oxide thin films / C.-H. Tsau, Y.-C. Yang, C.-C. Lee, L.-Y. Wu, H.-J. Huang // *Procedia Eng.* 2012. Vol. 36. P. 246–252. doi: 10.1016/j.proeng.2012.03.037.

99. Structure and optoelectronic properties of multi-element oxide thin film / R.-S. Yu, C.-J. Huang, R.-H. Huang, C.-H. Sun, F.-S. Shieu // *Appl. Surf. Sci.* 2011. Vol. 257(14). P. 6073–6078. doi: 10.1016/j.apsusc.2011.01.139.

Information about the author

Viktor I. Shapovalov – Dr Sci. (Eng.), Professor of the Department of Physical Electronics and Technology, Saint Petersburg Electrotechnical University. Honorary Worker of Higher Professional Education of the Russian Federation.

E-mail: vishapovalov@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0003-2196-6851>

Статья поступила в редакцию 21.05.2024; принята к публикации после рецензирования 13.07.2024; опубликована онлайн 24.10.2024.

Submitted 21.05.2024; accepted 13.07.2024; published online 24.10.2024.