

NAGYENTRÓPIÁS ÖTVÖZET-VÉKONYRÉTEGEK SZERKEZETE

Radnóczy György,¹ Bert Braeckman,² Diederik Depla,² Misják Fanni¹

¹MTA Energiakutató Központ, Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézet

²Department of Solid State Sciences, Ghent University, Belgium

A kutatás és az ipar is új szerkezeti anyagok iránt érdeklődik, amelyek főleg az energiaipar és a közlekedés területén (beleértve a repülés- és űrtechnikát) terjeszthetik ki az alkalmazások körét. Ezen alkalmazások magas szilárdsági mutatók mellett egyidejűleg igénylik a magas hőmérsékleti alkalmazás lehetőségét és a kis fajsúlyú (könnyű) szerkezeti anyagokat. Az ilyen alkalmazásokban jelenleg elterjedten használt fém alapú ötvözetanyagok (Al-, Ti- vagy Ni-alapú ötvözetek) mind egy vagy két főkomponenssel rendelkeznek, ami jelentősen lecsökkenti a szóba jövő ötvözet típusok számát, ezzel is korlátot állítva a fejlesztések és tulajdonságkombinációk sokszínűsége elé.

Az újdonságnak számító, nagy entrópiával jellemezhető (High Entropy Alloys, HEA) ötvözetanyagok [1, 2] minimum öt összetevőből állnak, amelyek mennyisége az ötvözetben 5–35 at% között van. Az anyagra jellemző nagy keveredési entrópia biztosítja a rendszer stabilitását és viszonylag egyszerű kristályszerkezeteket is eredményez. A HEA-anyagok kutatásának legfontosabb motivációja, hogy ezek olyan, összetételükben komplex ötvözetek, amelyek korábban nem kerültek a kutatások látókörébe. Ebben benne foglaltatik a lehetséges ötvözetek óriási száma, ami sok újdonságot ígér mind a tudományos kutatások, mind a gyakorlati alkalmazások számára. Több fő

komponens alkalmazása esetén azonban hiányzik a kellő háttértudás: például gyakran nem áll rendelkezésre megfelelő fázisdiagram, és a kialakuló, sokszor a nanométeres méretskálán is bonyolult szerkezeteket sem könnyű értelmezni. Kérdéseket vet fel a rétegek szerkezeti és tulajdonságbeli stabilitása is.

A tömbi HEA-ötvözetek fontosabb jellemzői közül említésre méltó a kiváló szilárdsági mutatók megőrzése az olvadáspont 60%-ig, egyes esetekben akár 1000 °C-ig. Jellemző a jó deformálhatóság és törési szilárdság (szobahőmérsékleten), a környezeti hatásokkal – különösen a korrózióval (oxidációval) – szembeni ellenálló képesség, a hosszú távú szerkezeti stabilitás és ezzel együtt a tartós ellenállás a kúszási és fáradási igénybevételek esetében. Az egyfázisú szerkezetek külön előnye, hogy nem kell bonyolult technológiai folyamatokkal beállítani a tulajdonságokat hordozó, bonyolultabb többfázisú szerkezeteket, és ez a technológiák költségeiben is előnyösen mutatkozhat. Ugyanakkor a szilárd oldatok jelenlétéből eredő keménység-növekedés akár tízszerese is lehet a kétfázisú ötvözetekben tapasztaltnak.

A HEA-ötvözetek vékonyrétegformában is ígéretesek. Kiemelkedő mechanikai tulajdonságaik és korrózióállóságuk révén kemény és kopásálló bevonatok formájában alkalmazhatók. Ezen túlmenően a HEA-szerkezetekben a diffúziós mozgékonyág erősen korlátozott, így akár diffúziós barrierként is szóba jöhetnek.

Az írás az Eötvös Loránd Fizikai Társulat szegedi Vándorgyűlésén elhangzott előadás kibővített, frissített változata.



Radnóczy György (1946) mérnök-fizikus, az MTA doktora, professzor emeritus, 1971 óta az MTA Energiakutató Központjának és jogelődjeinek munkatársa. Tudományterülete a vékonyrétegek és más nanoszerkezetek kialakulása és növekedési mechanizmusának vizsgálata, a szerkezet és fizikai tulajdonságok közötti kapcsolatok feltárása. Fő vizsgálati módszere a transzmissziós elektronmikroszkópia.



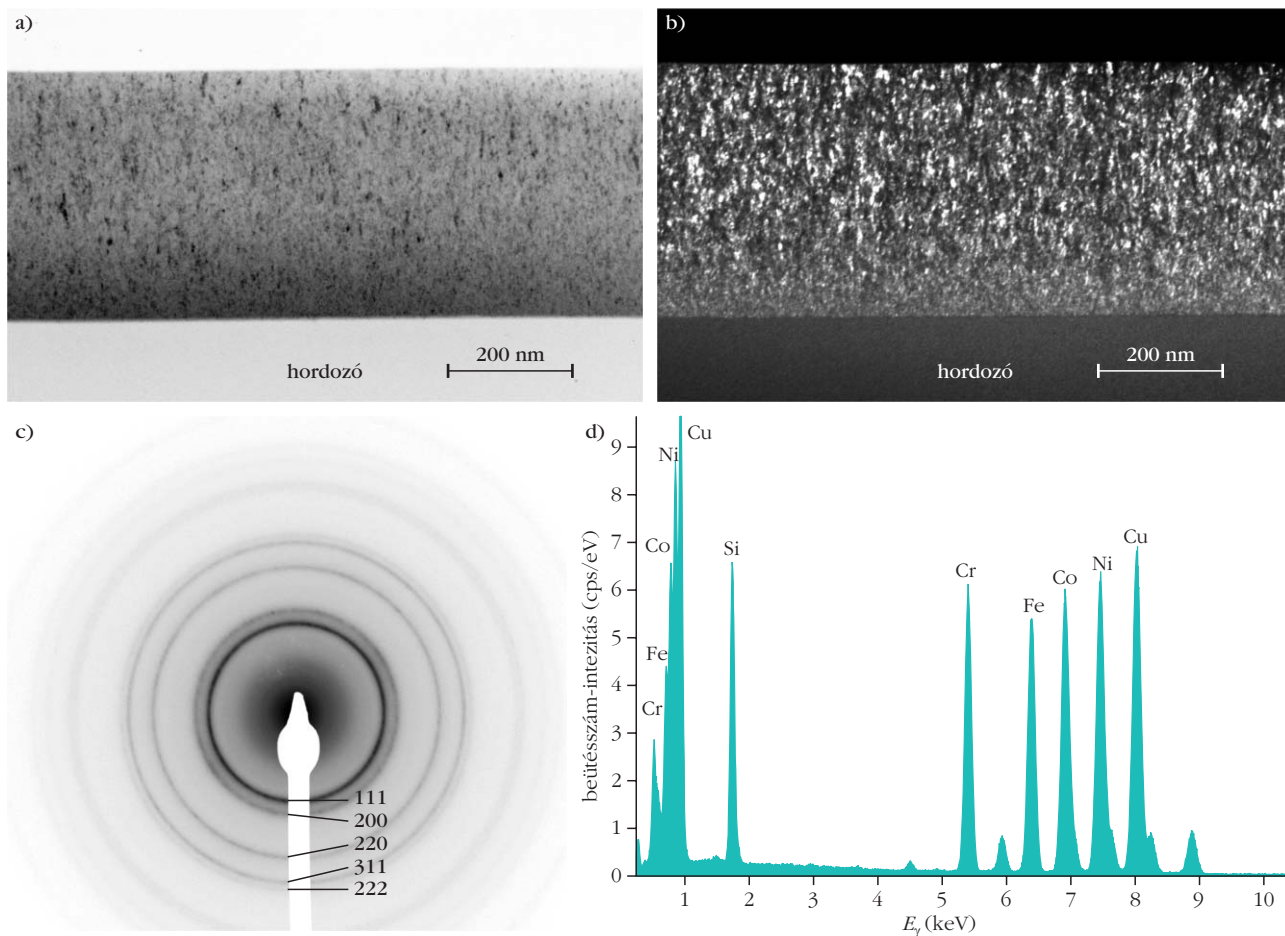
Diederik Depla, a Ghenti Egyetem Szilárdtest Tudományok Részlegének professzora és irányítója a reaktív magnetronporlasztással növesztett vékonyrétegek kutatásának. Az általa vezetett kutatócsoport, a „Progresszív rétegek és targetek dedikált kutatása” vezető szerepet játszik a reaktív magnetronporlasztás alapvető jelenségeinek értelmezésében. További részletek találhatóak a www.draft.ugent.be internet-oldalon.



A Ghenti Egyetem Mérnök-Fizikai karán MSc diplomát szerzett *Bert Braeckman* a magnetronporlasztással növesztett komplex ötvözet vékonyrétegek növekedését tanulmányozta a DRAFT (Ghenti Egyetem Szilárdtest Tudományok Részlege) kutatócsoportban. Itt 2016-ban PhD fokozatot szerzett. Jelenleg alkalmazott fizikai fejlesztő mérnökként egy belgiumi vállalat munkatársa.



Misják Fanni fizikusként szerzett MSc-diplomát az Eötvös Loránd Tudományegyetemen, majd 2010-ben az ELTE Fizika Doktori Iskolájában PhD-fokozatot kapott. Jelenleg az MTA Energiatudományi Kutatóközpont tudományos munkatársa. Fő kutatási területe az ötvözet vékonyrétegek kialakulási mechanizmusainak vizsgálata az elektronmikroszkópia módszerével.



1. ábra. A CoCrFeNiCu nagyentrópiás ötvözetréteg világos látóterű képe a), sötét látóterű képe b), elektrondiffrakciója c) és EDS-spektruma d).

Kísérleti feltételek

Az öt-, illetve hatkomponensű Nb_x -(CoCrFeNiCu), $x = 0$ –25 at% rétegeket a genti egyetem (Belgium) munkatársaival együttműködésben, egyenáramú magnetronporlasztással állítottuk elő $\sim 5 \times 10^{-6}$ mbar nyomású háttérvákuumban. Forrásként fémporok keverékéből préselt targeteket használtunk. Porlasztógázként Ar-t alkalmaztunk úgy, hogy a vákuumkamrában nagy tisztaságú Ar beengedésével 2×10^{-3} mbar-ra emeltük a nyomást. Ebben a nyomástartományban a forrásra kapcsolt mintegy -500 V feszültség hatására beindul a gázkisülés, és a keletkező Ar^+ ionok becsapódnak a forrásként használt céltárgy (target) felületébe, onnan fématomokat és ionokat lökve ki (porlasztva). Ezek a kiporlasztott atomok a vákuumtérben az Ar-atomokkal és maradékgáz-molekulákkal (főleg O_2 és N_2) való többszöri ütközés után kondenzálódnak a hordozónak használt oxidált Si-szelet felületén. A hordozót szobahőmérsékleten tartottuk a növesztés során és $0,5$ – 1 μm vastag rétegeket növesztettünk.

A rétegeket transzmissziós elektronmikroszkópiával (TEM) vizsgáltuk. Ehhez a mintákból vékony, maximum 100 nm vastagságú metszeteket készítettünk úgy, hogy a metszet síkja merőleges volt a réteg síkjára. A szerkezeti jellemzésre többféle a transzmisz-

ziós elektronmikroszkópokkal elérhető leképezési módszert használtunk, mint például diffrakciós kontrasztot (CM20 elektronmikroszkóp, 200 kV), nagy feloldást és fáziskontrasztot (JEOL 3010 300 kV és JEOL ARM 200 kV). Elemi összetételanalízist végeztünk energiadiszperzív röntgenspektroszkópia (EDS) és fázisanalízist elektrondiffrakció módszerével is.

Eredmények

Elsőként ötkomponensű, szobahőmérsékleten növesztett CoCrFeNiCu-rétegeket vizsgáltunk (1. ábra). A réteg alján, az alsó 50 nm vastagságában egy nanoszemcsés szerkezet jön létre, és a szemcseméret a réteg vastagságával növekedik amint ez a sötét (1.a ábra) és a világos kontrasztot adó szemcsék (1.b ábra) méretéből látszik. Megállapítható, hogy a szemcseméret nem haladja meg a 10 nm-t. A diffrakciós kép egyetlen, egy lapcentrált köbös (FCC) ráccsal rendelkező fázist mutat (1.c ábra), amelynek rácsparamétere $0,356 \pm 0,005$ nm [3]. Az EDS-analízis (1.d ábra) szerint a minta összetétele megfelel a nagyentrópiás ötvözetek feltételeinek, minden komponens jelentős mennyiségben (1. táblázat) van jelen a mintában.

Azon eredményt, hogy a sok komponensű HEA-ötvözet egy fázisban kristályosodik érdemes tovább-

1. táblázat

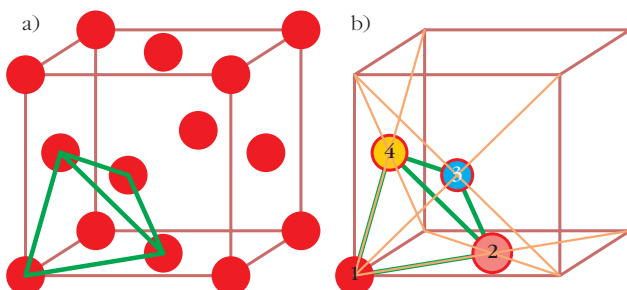
A CoCrFeNiCu nagyentrópiás ötvözetréteg összetétele az EDS mérés alapján					
elem		röntgenvonal	koncentráció		koncentrációhiba (1 σ) (tömeg%)
jele	rendszáma		(tömeg%)	(atom%)	
Cr	24	K-sorozat	14,69	16,51	0,47
Fe	26	K-sorozat	16,04	16,78	0,51
Co	27	K-sorozat	19,14	18,97	0,60
Ni	28	K-sorozat	21,89	21,79	0,69
Cu	29	K-sorozat	28,24	25,96	0,88

gondolni. Egy fázison belül a kristályrács elemi celláinak (eltekintve a kristályhibák környezetétől) azonosnak kell lenniük. A Nb-ot nem tartalmazó HEA-mintában öt komponens atomja található egy egységes FCC-rácsban elrendezve, amelynek elemi cellája négy atomot tartalmaz. Azaz ötféle atom biztosan nem lesz egyetlen elemi cellában sem. Azt sem lehet kizárni, hogy egy-egy elemi cellában csak kettő- vagy háromféle atom lesz az ötből. Tehát az elemi cellák nem lesznek egyformák.

Az FCC-rács elemi cellája a 2.a ábrán látható. Az elemi cellához tartozó négy (egyforma) atomot egy tetraéder négy sarkában képzelhetjük el, a többi atom már a szomszédos cellákhoz tartozik. Ha ugyanezt a tetraédert az ötvözetünkre ábrázoljuk, akkor a 2.b ábrát kapjuk, és láthatjuk, hogy a rendszerben lévő öt különböző atom nem fér egy cellába. Öt atomból, a sorrendet is figyelembe, véve 625 különböző elemi cella rakható ki (hat atom esetében 1296). Képzeljünk el egy olyan szerkezetet, amelyikben mindegyik elemi cella más és más, azaz 625 (1296) cellából áll. Egy ilyen szemcsé (kocka) mérete $625^{1/3}$ ($1296^{1/3}$) azaz $\sim 8,6$ ($\sim 10,5$) cella, körülbelül 3 nm (4 nm). Ehhez képest a rétegünket (1. ábra) 10 nm átmérőjű, oszlop alakú szemcsék alkotják, amelyek hossza a keresztmetszet 1–4-szerese. Ha elméletben létre tudunk hozni egy 3–4 nm-es szemcsét, amelyikben mindegyik elemi cella különböző, akkor belátható, hogy a valós (10 nm-es) szemcsék szerkezete makroszkopikus skálán statisztikusan homogén lesz, kristályos fázisként fog viselkedni.

Miután az atomi szerkezet jellegét megállapítottuk, próbáljuk megérteni a réteg morfológiájának kialakulását.

2. ábra. FCC elemi cella a) egyatomos szerkezetben és b) többkomponensű rendszerben.

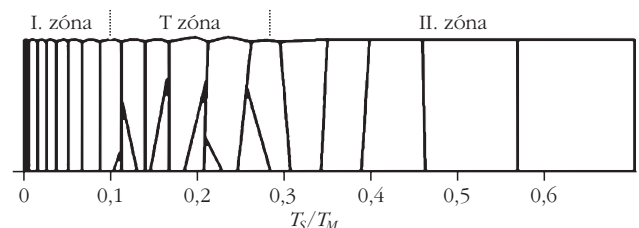


lását. Az egyfázisú, polikristályos rétegek növekedésének egyik legfontosabb alapelve, hogy – amíg a réteg növekedését biztosító fluxus fennáll – csak a hordozón keletkezett kristályok tudnak növekedni. Ezen kristályok a növekedés során egymás rovására laterálisan kiszélesedhetnek, egymást kiszoríthatják, így a réteg keresztmetszetében a kristályok száma csökkenhet, de új, nem a hordozóról induló kristály már nem keletkezhet [5]. Ezt az elvet a vékonyrétegek növekedési morfológiáit összefoglaló szerkezeti zónadiagramokban – amelyek keresztmetszetben mutatják a szemcsék alakját – szokták bemutatni (3. ábra).

Az olvadáspontonra normált növesztési hőmérséklet függvényében három különböző növekedési morfológia jelenik meg, az ezeknek megfelelő hőmérséklet-tartományokat zónáknak nevezzük. Mindhárom zónában a réteget alkotó összes kristályszemcsé a hordozóról indulva növekedik.

Az általunk vizsgált a HEA-ötvözet esetében az olvadáspontonra normált növesztési hőmérséklet 0,1 körüli, tehát az I. és a T zóna határán növekedő szerkezetet, azaz a hordozótól a réteg tetejéig nyúló, oszlop alakú kristályokat kellett volna kapnunk (3. ábra). Az 1. ábra tanúsága szerint viszont szerkezetünk ennek nem felel meg. A kristályok növekedése abba marad, a felületükön új kristályok képződnek és növekednek, majd ezek növekedése is megszakad, és a folyamat megismétlődik. Ezt a jelenséget ismétlődő magképződésnek nevezzük [5].

Korábbi egy- és kétkomponensű rendszereken végzett vizsgálataink azt mutatták, hogy az ismétlődő magképződés megjelenésének feltétele, hogy a növekedési felületet egy idegen fázis rétege lezárja, amely akár nagyon vékony, egy atomnyi vastag is lehet. E záróréteg tetején új kristályok tudnak képződni és növekedni, míg ezek növekedése is meg nem áll egy újabb záróréteg kialakulása miatt. Mi képezheti a záróréteget a HEA-ötvözet rétegekben? E vizsgálatok még tartanak, de tudva, hogy az oxigén és nitrogén parciális nyomása a növekedés során 10^{-6} mbar tartományban van, feltételezhetjük, hogy a záróréteg oxid, hiszen az oxigénnel nagy affinitást mutató fémek – azaz az összes komponens – oxid záróréteget képezhetnek. A 10^{-6} mbar parciálisnyo-

3. ábra. A vékonyréteg-növekedés szerkezeti zóna-diagramja, amely a réteg keresztmetszetében mutatja a szemcsék alakját a T_M olvadáspontonra normált T_S növesztési hőmérséklet függvényében [5].

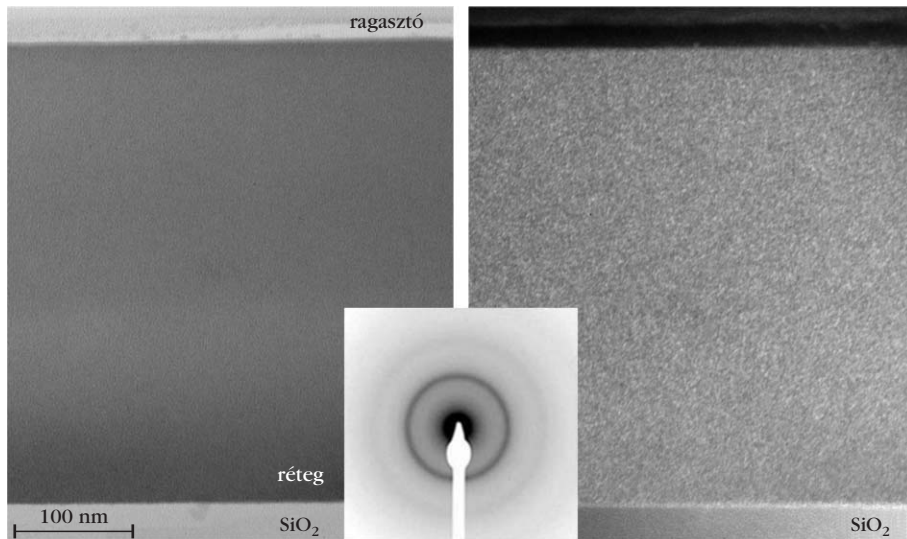
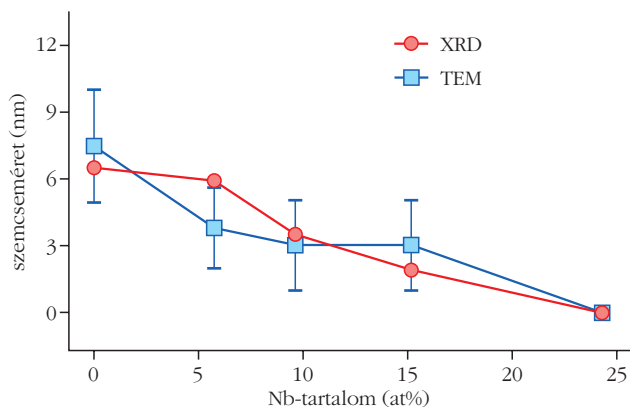
más-tartományban a felületre érkező O_2 -molekulák mennyisége ~ 1 atomréteg/s. Ez lényegében megegyezik a beérkező fématomok fluxusával [3], így az oxidképződés lehetősége adott. Korábbi tapasztalatok (például Cu esetében [6]) és ezen megfontolások alapján elfogadjuk, hogy rétegeink növekedése oxid záróréteg kialakulásával, ismétlődő magképződéssel megy végbe.

A továbbiakban a Nb-adalékolás rétegek szerkezetére gyakorolt hatását vizsgáltuk. A Nb-koncentráció növekedésével a szemcseméret csökken, és 15 at% Nb-tartalom fölött a rétegek szerkezete pedig amorf lesz. Egy amorf szerkezetű (24 at% Nb-tartalmú) réteg elektronmikroszkópos és diffrakciós képe a 4. ábrán látható.

A 0–15 at% Nb-tartományban a kristályméret a Nb-tartalom növekedésével csökken. Mivel a kis kristályok gyakorlatilag hibamentesek, a röntgendiffrakcióból számolt kristályméretek lényegében megegyeznek a mikroszkópos vizsgálatok eredményével (5. ábra) [4].

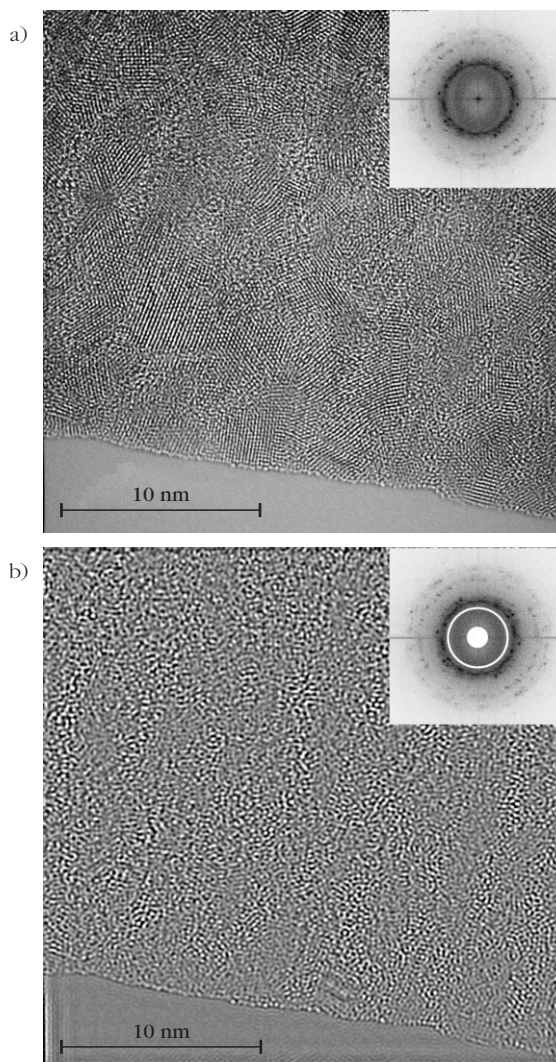
A 6. ábrán az 5% Nb-tartalmú réteg nagy feloldású elektronmikroszkópos képe látható. A 6.a ábrán az egyes szemcsékben megjelenik a kristályrács, ezáltal a kristályos szemcsék között lévő amorf fázis jól megkülönböztethető. Így ez a szerkezet nem egyfázisú, a kristályokat amorf réteg választja el egymástól. A kép pontfelbontása 0,1 nm körül van. A minta szélénél megjelenő világos pontok egy-egy atom, illetve az elektronsugárral párhuzamos atomoszlop képei. A kristályok között az amorf tartomány szélessége 1 nm körüli. A Nb-tartalommal csökkenő kristályméret mellett az amorf fázis mennyisége növekedik.

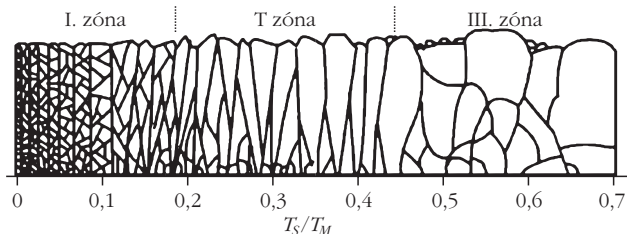
5. ábra. A kristályméret változása a Nb-tartalom függvényében. Az amorf szerkezetben a kristályméretet nullának tekintettük. A mérési pontok röntgendiffrakciós (XRD) és elektronmikroszkópos (TEM) mérésekből származnak.



4. ábra. A 24 at% Nb-tartalmú réteg amorf szerkezetű. A diffrakció belső gyűrűjével készült sötét látóterű képben nincsenek világos szemcsék, azaz kristályok.

6. ábra. Az 5,4 at% Nb-tartalmú minta keresztmetszeti nagy feloldású TEM-képe. Jól láthatók a ~ 5 nm méretű kristályok és a közöttük lévő amorf mátrix (a). A (b) Fourier-szűrt képben csak az amorf mátrix látható [4].





7. ábra. A szerkezetizóna-diagram módosulása a felületi zárórtegek kialakulása esetén. A morfológia változása mellett módosulhatnak az egyes zónák hőmérséklet-tartományai is [5].

A 6.b ábrán csak – a háttérnél kicsit világosabb kontraszttal – az amorf mátrix szerkezete látható. A kristályok volt helye a háttérrel azonos kontrasztot ad. A 6.b ábrát úgy állítottuk elő, hogy a 6.a ábrán mutatott a kép Fourier-transzformáltjából (diffrakciós képből) kiszűrjük a kristályos reflexiókat (Fourier-szűrés). A visszatranszformációban csak a diffrakcióban jelölt központi fehér korong és a fehér gyűrű közötti, az amorf szerkezetnek megfelelő reflexiók (6.b ábra) vettek részt.

Kísérletet tettünk az amorf mátrix és a kristályos szemcsék közötti összetételbeli különbségek meghatározására, de a mérés ilyen különbséget nem mutatott ki. Így egyelőre abban tudunk gondolkodni, hogy a Nb megjelenésével a rácsban a mechanikai feszültségek növekednek, és egy meghatározott mértéknél a szerkezet amorfra vált. E folyamatban a jelen lévő oxigén hatása sem zárható ki. Tehát a Nb-mal adalékolt rétegben kimutatható az amorf záró réteg kialakulása a növekedő kristályok felületén, és az ezen végbemenő ismétlődő magképződés és növekedés. A szerkezetizóna-diagram az adalék Nb (és a szennyező oxigén) hatására módosul [5], és a 7. ábrán

látható szerkezetek kialakulását jósolja. A 7. ábra jelzi a zónahatárok módosulásának lehetőségét a beépülő szennyezők vagy adalékok hatására. Az általunk vizsgált HEA-ötvözet vékonyrétegek morfológiáját továbbra is a $0,1 T_S/T_M$ normált hőmérséklet közelében olvashatjuk le. A szerkezet (6. ábra) egy amorf mátrixból és kristályos szemcsékből álló nanokompozitnak tekinthető.

A szerkezetkialakulás a Nb_x -CoCrCuFeNi vékonyrétegekben méretbeli és/vagy kémiai paraméterek változásával magyarázható. A Nb_x (CrCoFeNiCu) rendszerben a mérethatás van túlsúlyban. A Nb-atomok mérete a többi komponensnél nagyobb, így az x Nb-koncentráció növekedésével folyamatosan nő a rácsdeformációk mértéke [2]. Kis Nb-koncentrációknál az FCC-szerkezet metastabil, de kinetikailag a komponensek nem tudnak szétválni. 15 at% Nb-tartalom fölött a rendszer a szintén metastabil amorf fázisba vált, amelyben a belső deformációkat könnyebben tolerálja. Az átmeneti összetétel-tartományban egy kétfázisú, nanokompozit-szerkezet és -morfológia alakul ki, amelynek tipikus mérete 1–5 nm.

Irodalom

1. B. Cantor: Multicomponent and High Entropy Alloys. *Entropy* 16 (2014) 4749–4768.
2. T. Egami, Y. Waseda, *J. Non-Cryst. Solids* 64 (1984) 113.
3. B. R. Braeckman, F. Misják, G. Radnóczy, D. Depla: The influence of Ge and In addition on the phase formation of CoCrCuFeNi high-entropy alloy thin films. *Thin Solid Films* 616 (2016) 703–710.
4. B. R. Braeckman, F. Misják, G. Radnóczy, M. Čaplovičova, Ph. Djemia, F. Tétard, L. Belliard, D. Depla, *Scripta Materialia* 139 (2017) 155–158.
5. P. B. Barna, M. Adamik, *Thin Solid Films* 317 (1998) 27.
6. F. Misják, P. B. Barna, A. L. Tóth, T. Ujvári, I. Bertóti, G. Radnóczy, *Thin Solid Films* 516 (2008) 3931–3934.

NEM KELL HŐSNEK LENNED!

**MARADJ TOVÁBBRA IS
A FIZIKA BARÁTJA!**

SZÁMÍTUNK RÁD,



támogasd jövedelemadód

EGY százalékkal

az Eötvös Loránd Fizikai Társulatot!

Adószámunk: 19815644-2-43

