Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ, НАНОСТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS OF THE STUDY OF CLUSTERS, NANOSTRUCTURES AND NANOMATERIALS

FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY IZUČENIÂ KLASTEROV, NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV

выпуск 13

ТВЕРЬ 2021

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379
Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:
https://www.physchemaspects.ru

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Издательство Тверского государственного университета, 2021. – Вып. 13. – 956 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442
Online ISSN 2658-4360

УДК 669.017.15 *Оригинальная статья*

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА AlNbTiZrCu, СИНТИЗИРОВАННОЙ ПУТЕМ ОСАЖДЕНИЯ МНОГОЭЛЕМЕНТНОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЫ

Ю.Ф. Иванов[1], Ю.А. Абзаев[2], А.А. Клопотов[2], Н.А. Прокопенко[1], О.С. Толкачев[1,3], П.Ю. Никитин[4], В.В. Шугуров[1], А.Д. Тересов[1], М.С. Петюкевич[3]

[1]*ФГБУН «Институт сильноточной электроники Сибирского отделения РАН» 634055, Россия, Томск, пр-т Академический, 2/3*

[2]*ФГБУВО «Томский государственный архитектурно-строительный университет» 634002, Россия, Томск, пл. Соляная, 2*

[3]*ФГБУВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» 634050, Россия, Томск, пл. Ленина, 30*

[4]*ФГБУВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет» 634050, Россия, Томск, пл. Ленина, 36*

yufi55@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.693

Аннотация: В данной работе приведены результаты структурных исследований пленок толщиной до 5 мкм высокоэнтропийных сплавов системы *AlNbTiZrCu* . Пленки были синтезированы на металлических и металлокерамических подложках путем осаждения многоэлементной металлической плазмы, созданной электродуговым плазменно ассистированным одновременным независимым распылением нескольких катодов. Показано, что пленки являются слоистым материалом и имеют аморфно-кристаллическую структуру. Установлено, что облучение пленок импульсным электронным пучком (18 кэВ, 20 Дж/см^2, 50 мкс, 3 имп., 0,3 с$^{-1}$) сопровождается кристаллизацией материала. Показано, что в полученных пленках доминирует соединение состава *AlNbTiZr* с параметром решетки 0,32344 нм. На основе теоретических расчетов получены структурные данные кристаллической решетки $AlTi_{0,86}Zr_{0,95}Nb$ и определены механические и термодинамические характеристики этого соединения.

Ключевые слова: высокоэнтропийный сплав, плазма газового разряда низкого давления, система «пленка/подложка», импульсный электронный пучок, фазовый состав, структура.

1. Введение

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) – это новый класс металлических материалов, начало исследования которых может быть датировано публикациями 2004 года нескольких научных групп [1, 2]. Основная идея создания ВЭС заключается в одновременном сплавлении нескольких (5 и более) основных элементов в эквимолярных или почти эквимолярных отношениях для увеличения конфигурационной энтропии, способствующей стабилизации структур [3]. Высокая величина энтропии смешения достигается за счет сочетания пяти и более элементов с близкими значениями атомных радиусов концентрацией от 5 до 35 ат.%. В работах [4-6], посвященных фазовой стабильности, стабильности микроструктуры и

анализу высокотемпературных механических свойств ВЭС, показано, что данные материалы могут заменить жаропрочные сплавы на основе никеля и быть использованы в качестве высокотемпературного материала следующего поколения. Высказано мнение, что ввиду уникальности свойств, использование ВЭС в качестве потенциального материала покрытия для высокотемпературных применений является весьма перспективным. В ряде работ [7-11] показано, что к высокоэнтропийным сплавам могут быть также отнесены многокомпонентные сплавы неэквиатомного состава, к тому же не являющиеся однофазными твердыми растворами.

В [12-14] установлено, что облучение металлов и сплавов импульсным электронным пучком приводит к значительным изменениям структурного и фазового состояния приповерхностного слоя толщиной до 200 мкм за счет нагрева до температур плавления поверхностного слоя с последующей высокоскоростной кристаллизацией. В результате происходит образование субмикро- нанокристаллической многофазной структуры. Поэтому, значительный интерес представляет исследование влияния облучения электронными пучками на состояние высокоэнтропийных сплавов.

В высокоэнтропийных сплавах *AlNbTiZrCu* неэквиатомного состава, вследствие высокой энтропии, низкой атомной диффузии, решеточных искажений формируются структуры кубических решеток (ГЦК, ОЦК) [15, 16]. Необходимо отметить, однако, что близкой к группе кубических решеток (пространственные группы – (195...230)) может быть тетрагональная группа (75–142) со схожими параметрами решеток, для которых распределения рефлексов на дифрактограммах сплавов обеих групп оказываются близкими. Представляет интерес определение фазы на основе групп вышеуказанных решеток, которая вносит основной вклад в количественное содержание высокоэнтропийного сплава *AlNbTiZrCu* неэквиатомного состава. Актуальным представляется также изучение структурных свойств, стабильности, термодинамических, механических характеристик решетки основной фазы исследуемого сплава *AlNbTiZrCu*. Сформулированная задача может быть реализована методами электронной дифракционной микроскопии и рентгеноструктурного анализа. Однако идентификация фазы методом Ритвельда в сплаве *AlNbTiZrCu* ограничивается использованием стабильных эталонных моделей с известной полной структурной информацией. В открытой кристаллографической и квантовомеханической базах данных COD, AFLOW [17-22] решетки состава, близкого к *AlNbTiZrCu*, не обнаружены. Поиск эталонных моделей в условиях их отсутствия в кристаллографических базах представляет собой самостоятельную

проблему. К эффективным методам относится предсказание структур эволюционным кодом USPEX [23-25], который позволяет проводить поиск структур заданного элементного состава с локальным или глобальным минимумом энергии межатомной связи. Интерфейс USPEX с кодами VASP, или Quantum Espresso, оценки стабильности синтезированных решеток ab initio расчетами обеспечивают высокую надежность полученных результатов. Первопринципные расчеты стабильности, структурных и термодинамических характеристик эталонных решеток могут быть реализованы с помощью ресурса [18-21] в on-line режиме.

Целью работы является исследование структурно-фазового состояния пленки на основе высокоэнтропийного сплава $AlNbTiZrCu$, синтезированной путем осаждения многоэлементной металлической плазмы на подложки сплавов ВТ1-0 и ВК8 и теоретическое исследование стабильности, термодинамических и механических характеристик соединений на основе сплава $AlNbTiZrCu$.

2. Материал и методики исследования

Объектом исследования являлись пленки высокоэнтропийного сплава состава $Al_{17.0}Nb_{21.9}Ti_{25.7}Zr_{22.3}Cu_{13.1}$. Формирование пленок ВЭС толщиной ≈5 мкм осуществляли путем осаждения на металлические (сплав ВТ1-0) и металлокерамические (твердый сплав ВК8) подложки многоэлементной металлической плазмы, созданной электродуговым плазменно ассистированным одновременным независимым распылением катодов выбранных элементов. Эксперименты по нанесению многоэлементных плёнок металлов проводились на ионно-плазменной установке «КВИНТА», разработанной в лаборатории плазменной эмиссионной электроники ИСЭ СО РАН. Часть образцов системы «пленка (ВЭС) / (сплав ВТ1-0) подложка» облучали интенсивным импульсным электронным пучком на установке «СОЛО» при следующих параметрах пучка электронов: энергия ускоренных электронов 18 кэВ, плотность энергии пучка электронов 20 Дж/см^2, частота следования импульсов $0{,}3$ с$^{-1}$, длительность импульса 50 мкс, количество импульсов 3. Облучение проводили в аргоне при остаточном давлении в рабочей камере установки $0{,}02$ Па. Исследование фазового и элементного состава, дефектной субструктуры ВЭС проводили методами просвечивающей дифракционной электронной микроскопии (прибор JEM-2100F), применяя методики микрорентгеноспектрального анализа, темнопольного анализа и индицирования микроэлектронограмм. Объекты исследования (фольги толщиной $150-200$ нм) для просвечивающего электронного микроскопа изготавливали, используя портативную установку Isomet Low Sped Saw (вырезали пластинки толщиной $(150-200)$ мкм, расположенные в поперечном сечении образца) и установку Ion Slicer (EM-

09100IS) (утонение пластинки методом ионного травления, при котором изготовление фольги происходит за счет распыления поверхности заготовки ионами и нейтральными атомами аргона). Исследование фазового состава и состояния кристаллической решетки образцов ВЭС проводили методами рентгеноструктурного анализа на дифрактометре XRD-6000. Рентгеновские съемки осуществляли на $Cu_{K\alpha}$ излучении по схеме Брегга-Брентано с шагом $0,03°$, временем экспозиции в точке $0,5$ сек и угловом диапазоне $25° \div 90°$. Напряжение на рентгеновской трубке составляло 40 кВ, ток пучка 30 мА. Расчеты интенсивностей производили методом Ритвельда [22]. В работе варьировалось максимально возможное число параметров эталонной решетки. Фоновое излучение на дифрактограммах аппроксимировали многочленом 20-й степени.

3. Результаты и обсуждение

Анализ структуры пленок методами электронной микроскопии показали, что синтезированные пленки являются слоистым материалом (см. рис. 1).

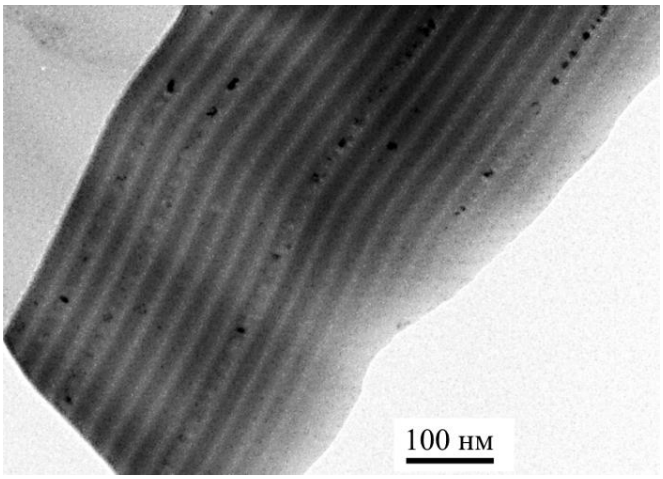

Рис. 1. STEM изображение пленки ВЭС, полученной при осаждении многоэлементной металлической плазмы, созданной электродуговым плазменно ассистированным одновременным распылением катодов в атмосфере аргона.

Методами рентгенофазового анализа установлено, что четырехэлементные пленки (пленки без меди) содержат в основном кристаллическую фазу и малое количество рентгеноаморфной фазы (см. рис. 2 а). Рентгеноаморфная фаза проявляется в виде диффузных максимумов на дифрактограммах. Рентгеноструктурный анализ позволил выявить присутствие линий твердого раствора на основе фазы $AlNbTiZr$. Также на дифрактограммах хорошо видны структурные рефлексы, относящиеся к соединению WC от подложки, на которую была напылена пленка. Добавление в плазму ионов меди при создании пленочного

покрытия привело к существенному изменению структурно-фазового состояния пленки, что нашло отражение на дифракторамме (см. рис. 2 б). На дифрактограмме присутствуют широкие диффузионные максимумы, характерные для рентгеноаморфной фазы и дополнительные острые пики от карбида титана TiC. Дифракционные пики от карбида WC вызваны взаимодействием рентгеновских лучей со сплавом подложки (см. рис. 2 б).

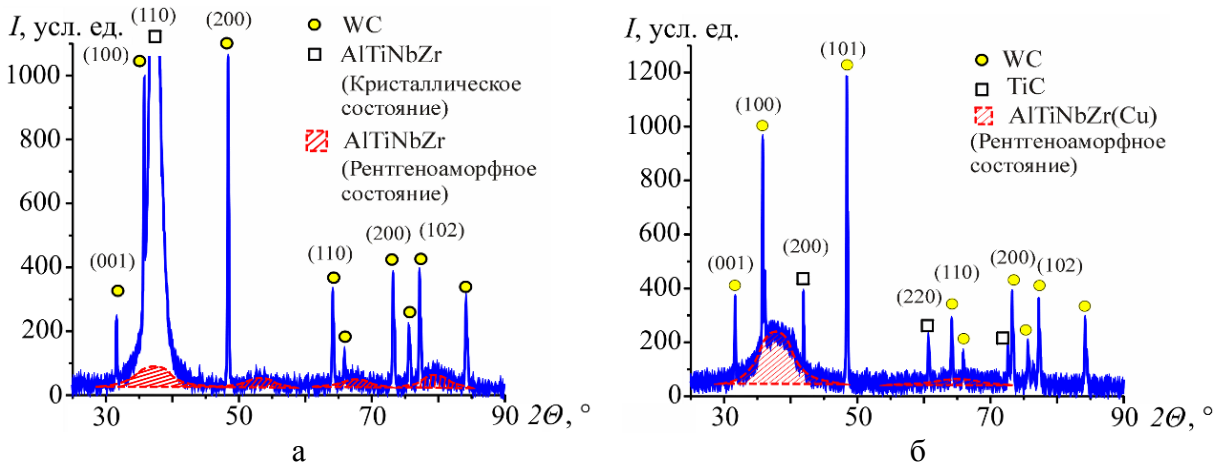

Рис. 2. Фрагменты дифрактограмм, полученных с пленок ВЭС, напыленных на твердый сплав ВК8: а – состав пленки без меди, б – состав пленки с медью.

Часть пленок, напыленных на образцы технически чистого титана ВТ1-0, с целью гомогенизации химического состава пленок, облучали импульсным электронным пучком. Методами просвечивающей электронной микроскопии установлено, что облучение пленки ВЭС, напыленной на образцы технически чистого титана марки ВТ1-0, приводит к формированию структуры высокоскоростной ячеистой кристаллизации (см. рис. 3). Размер ячеек изменяется в пределах от 300 нм до 600 нм. Ячейки окаймлены прослойками второй фазы. Толщина прослоек изменяется в пределах от 20 до 110 нм.

Установлено, что облучение пленки ВЭС импульсным электронным пучком приводит к некоторому изменению ее элементного состава. Так при облучении пленки, напыленной на технически чистый титан ВТ1-0, относительное содержание атомов титана в пленке увеличилось в 2 раза.

На рис. 4 приведены дифрактограммы, полученные с пленки ВЭС, напылённой на образец сплава титана марки ВТ1-0 (см. рис. 4 а) и дополнительно облученной импульсным электронным пучком (см. рис. 4 б). На исходной пленке, кроме структурных линий от Nb и соединения $NbTi_{39}$, видны размытые диффузионные максимумы, которые можно отнести к рентгеноаморфной фазе на основе $AlNbTiZr$ (см. рис. 4 а) На дифрактограмме на рис. 4 б отчетливо видно, что облучение пленки ВЭС импульсным электронным пучком приводит к значительным структурно-

фазовым изменениям в пленке. А именно, практически исчезает рентгеноаморфная фаза, т.е. происходит кристаллизация материала. Рентгеноструктурный анализ позволил заключить, что кристаллизация пленки ВЭС сопровождается формированием фазы состава $\beta - AlNbTiZr$ на основе ОЦК кристаллической решетки с параметром элементарной ячейки $a = 0,32344$ нм.

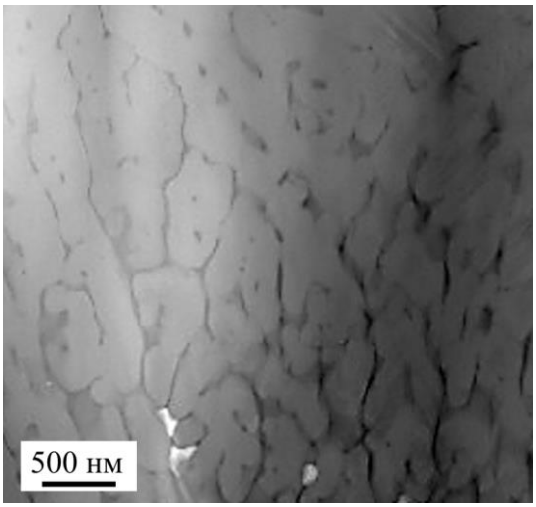

Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение структуры пленки ВЭС после облучения импульсным электронным пучком.

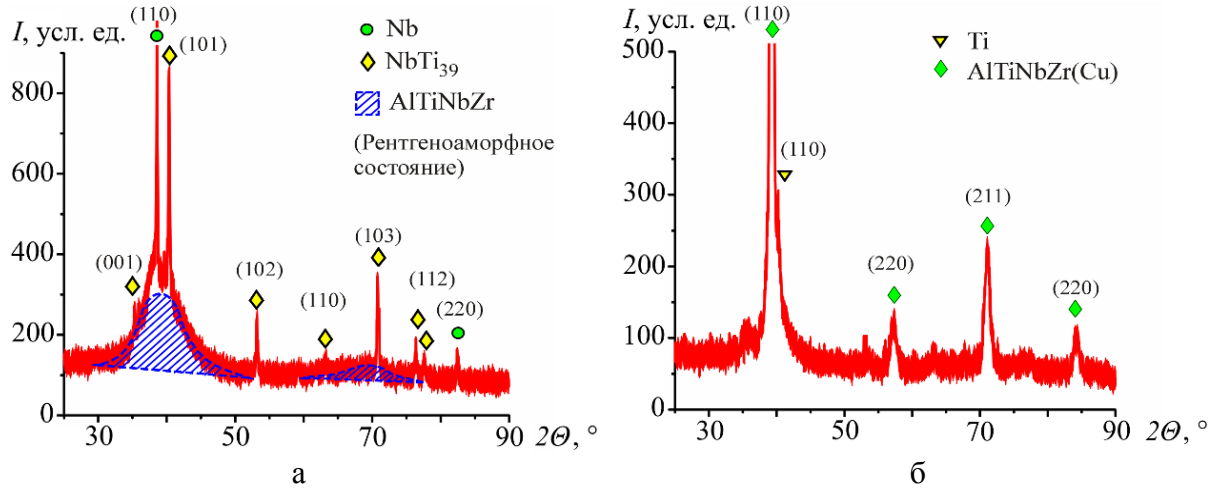

Рис. 4. Участок дифрактограммы, полученной с образца с напыленной пленкой ВЭС (а) и после облучения импульсным электронным пучком (20 Дж/см^2, 50 мкс, 3 имп.) (б). Подложкой являлись образцы сплава ВТ1-0.

Фазовый состав системы «ВЭС/ВТ1-0», формирующийся в результаты облучения импульсным электронным пучком, изучали методами дифракционной электронной микроскопии. Установлено, что ячейки высокоскоростной кристаллизации сформированы твердым раствором состава $\beta - AlNbTiZr$ на основе ОЦК кристаллической решетки.

Прослойки второй фазы, разделяющие ячейки кристаллизации, образованы сплавом $ZrCu$ на основе упорядоченной ОЦК кристаллической решетки (см. рис. 5).

Таким образом, после облучения пленок ВЭС импульсным электронным пучком было установлено, что основной фазой является $\beta - AlNbTiZr$ с ОЦК кристаллической решеткой с параметром элементарной ячейки $a = 0,32344$ нм. Однако для указанной многокомпонентной фазы $\beta - AlNbTiZr$ в базе структурных данных отсутствует информация об упорядоченном расположении атомов по узлам в элементарной ячейке на основе ОЦК кристаллической решетки. Как следствие, для определения количественного содержания фазы в исследуемом сплаве использование метода Ритвельда проблематично.

Поиск соединений в исследуемых пленках ВЭС с многокомпонентным составом $AlNbTiZr$ на основе группы кубических решеток может быть реализован с помощью эволюционного кода USPEX [23] с интерфейсом VASP. Были использованы следующие входные параметры. Элементный состав модельной фазы определялся атомным содержанием раствора $\beta - AlNbTiZr$ эквиатомного состава в формате одноэлементных атомов. При анализе рассматривали структуры с параметрами, близкими к $\beta - AlNbTiZr$ соединению. Для расчета было выбрано межатомное взаимодействие на основе PBE псевдопотенциалов атомов Nb, Zr, Ti, Al кода VASP. Внешнее давление не учитывалось. Остальные параметры, валентность, минимальные расстояния, критерий сходимости, доля предсказаний и т.д. использовались в качестве стандартов кода USPEX. Более подробно выбор используемых параметров описан в работах [23, 24]. В результате было обнаружено порядка 320 кристаллических решеток с разными пространственными группами и параметрами решеток. Причем решетки с кубической сингонией с параметрами, близкими к раствору $\beta - AlNbTiZr$ и относящиеся к стабильным структурам не были обнаружены. Затем среди всех рассмотренных структур были выбраны 10 решеток с тетрагональной сингонией, в которых наблюдались минимальные значения энтальпии. На основе анализа дифракционных картин было установлено, что угловое распределение пиков и величина интенсивностей рефлексов на дифрактограмме от модельной структуры $AlNb\,Ti_{0,86}Zr_{0,95}$ близки к экспериментальной дифрактограмме. Оценки проводились в коде VESTA. Модельное соединение $AlNb\,Ti_{0,86}Zr_{0,95}$ было использовано в качестве эталона для определения основной фазы в исследуемой пленке ВЭС. Результаты расчетов приведены в Таблице 1.

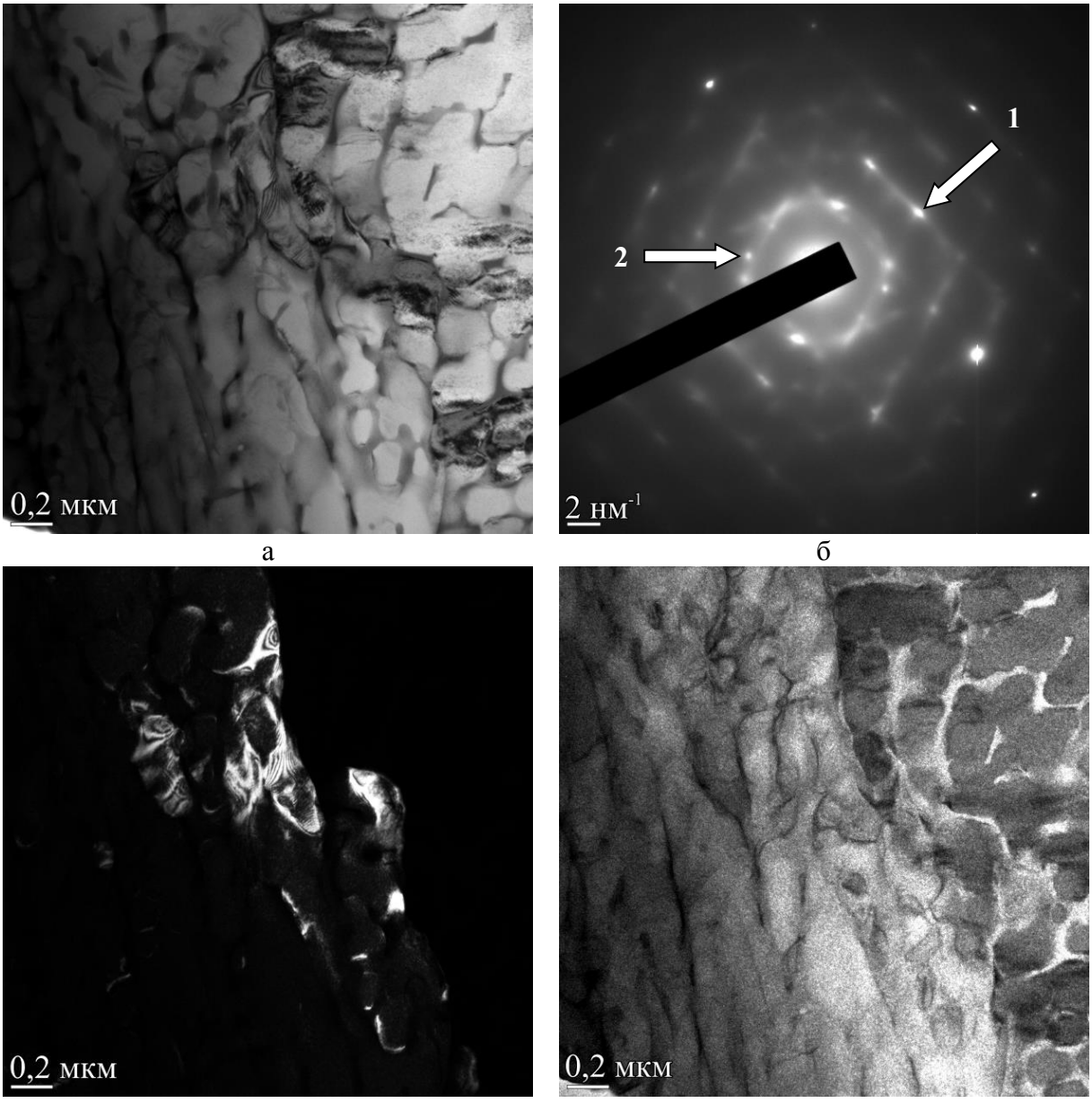

Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение структуры системы «ВЭС / ВТ1-0», облученной импульсным электронным пучком (20 Дж/см^2, 50 мкс, 3 имп.); а – светлое поле, б – микроэлектронограмма, в, г – темные поля, полученные в рефлексах [211] $\beta - AlNbTiZr$ (в) и [110] $ZrCu$ (г); на (б) стрелками указаны рефлексы, в которых получены темные поля: 1 – (в), 2 – (г).

Для уточнения использовалось максимально возможное число структурных, профильных и инструментальных параметров. Теоретически рассчитанная дифрактограмма на основе полнопрофильного уточнения методом Ритвельда показала, что соединение $AlNb\ Ti_{0.86}Zr_{0,95}$ вносит существенный вклад в экспериментальную дифрактограмму. Об этом свидетельствуют высокие значения критерия согласия ($Rwp = 12,97$), а также незначительная разность интенсивностей. Доля интенсивности, равная 95 %,

свидетельствует о том, что решетка с фазой $AlNb\ Ti_{0.86}Zr_{0,95}$ доминирует в исследуемой пленке ВЭС (см. Таблицу 1). В Таблице 1 приведены также уточненные параметры решетки $AlNb\ Ti_{0.86}Zr_{0,95}$, установленные методом Ритвельда. В результате проведенных расчетов значительных изменений параметров обнаружено не было (см. Таблицу 1).

Таблица 1. Структурные параметры решеток соединения с тетрагональной сингонией $AlNbTi_{0,86}Zr_{0,95}$.

Условия	*a*, нм	*c*, нм	*E*, эВ.	Пространственная группа	Доля интенсивности, %	Весовая, %	*Rwp*, %
Исходные	0,3442	0,6198	-4492,879	*P*4*mm*	94,67	100,0	12,97
Уточненные методом Ритвельда	0,3510	0,6097	-4492,866				

Представляет определенный интерес оценки энергия связи, стабильности термодинамических и механических характеристик модельной решетки сплава $AlNbTi_{0,86}Zr_{0,95}$ как в исходном, так и уточненном состояниях. Полная структурная информация модели позволяет проведение из первых принципов расчетов внутренней энергии сплава $AlNbTi_{0,86}Zr_{0,95}$ в коде CASTEP, а также с помощью электронного ресурса [28, 29] на базе кода VASP. В этом случае энергия связи не осложнена вкладом колебательного спектра. Расчеты в рамках функционала электронной плотности проводились стандартным градиентным псевдопотенциалом атомов решетки (GGA) [22, 28, 29]. Волновые функции валентных электронов анализировались в базисе плоских волн с радиусом обрезания кинетической энергии в 330 эВ. Использовался метод Монкхорста-Пака для выбора точек в обратном пространстве с центром в точке G.

Для каждого состояния сплава состава $AlNbTi_{0,86}Zr_{0,95}$ определялись ширина запрещенной области, удельная энергия решетки, приходящаяся на ячейку E_c, объемный модуль упругости K, атомный модуль сдвига S, удельная теплоемкость при постоянном объеме C_v, давлении C_p, приходящиеся как на ячейку, так и на атом в единицах константы Больцмана k_b, температура Дебая T_D, коэффициент термического расширения k_α, вибрационная энергия F_{vib}. Результаты расчетов приведены в Таблице 2.

В Таблице 2 приведены характеристики эталонных фаз в исходном состоянии, а также решеток фаз после уточнения методом Ритвельда. Стабилизация энергии в сплаве $AlNbTi_{0,86}Zr_{0,95}$ сопровождается некоторым снижением объемного модуля, модуля сдвига и температуры Дебая; коэффициент теплового расширения, удельная теплоемкость и

вибрационная энергия практически не изменяются. Были дополнительно проведены оценки упругих модулей, коэффициента Пуассона, микротвердости, отношения Pugh's (G/B), вязкости разрушения [24]. Полученные результаты приведены в Таблице 3. Для уточненного состояния обнаружено некоторое снижение упругих модулей, микротвердости и параметра Pugh's в сплаве $AlNbTi_{0,86}Zr_{0,95}$. Остальные параметры не изменяются. В литературе отсутствуют какие-либо сведения об указанных характеристиках сплава $AlNbTi_{0,86}Zr_{0,95}$. Полученные в данной работе результаты свидетельствуют о высоких прочностных характеристиках исследуемого материала.

Таблица 2. Упругие и термодинамические характеристики соединения $AlNbTi_{0,86}Zr_{0,95}$.

Условия	E, эВ/ячейка	B, МПа	S, МПа	C_p, k_b /ячейка	C_p, k_b /атом
Исходные	-6,65	124,02	56,20	11,30	2,81
Уточненные	-6,65	119,94	55,82	11,31	2,81
Условия	C_v, k_b /ячейка	T_D, K	k_T, 10^{-5} K^{-1}	F_{vib}, мэВ/автом	
Исходные	11,11	384,49	6,14	-9,54	
Уточненные	11,11	383,26	6,14	-9,54	

Таблица 3. Механические характеристики фазы $AlNbTi_{0,86}Zr_{0,95}$.

Условия	Объемный модуль, ГПа	Модуль сдвига, ГПа	Модуль Юнга, ГПа	Коэффициент Пуассона	Pugh's отношение	Микротвердость, ГПа
Исходные	111,48	55,09	141,89	0,287	0,494	7,206
Уточненные	107,23	53,13	136,79	0,287	0,495	6,939

4. Заключение

Электродуговым плазменно ассистированным одновременным независимым распылением катодов осуществлен синтез на твердой подложке пленок ВЭС толщиной до 5 мкм. Элементный состав пленок (ат.%): Ti $(25,7)$, Al $(17,0)$, Nb $(21,9)$, Zr $(22,3)$, Cu $(13,1)$. Показано, что пленки ВЭС являются слоистым материалом, имеющим аморфно-кристаллическую структуру. Кристаллизация высокоэнтропийных пленок осуществлена путем облучения импульсным электронным пучком. Установлено (методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии), что после облучения в исследуемой высокоэнтропийной пленке в результате кристаллизации образуется двухфазное состояние. Основной фазой является соединение на основе ОЦК решетки с параметром элементарной ячейки $a = 0,32344$ нм. Наличие соединения с ОЦК решеткой подтверждено также результатами рентгеноструктурного анализа. В результате моделирования в коде USPEX установлено, что наиболее стабильным является соединение с составом $AlNbTi_{0,86}Zr_{0,95}$. Структурные

данные о кристаллической решетке $AlNbTi_{0,86}Zr_{0,95}$ позволили определить механические и термодинамические характеристики соединения. Полученные результаты могут быть основой для дальнейших исследований свойств высокоэнтропийных сплавов состава $AlNb\ TiZrCu$.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 20-58-00006 Бел_а).

Библиографический список:

1**. Cantor, B.** Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys / B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight, A.J.B. Vincent // Materials Science and Engineering: A. – 2004. – V. 375-377. – P. 213-218. DOI: 10.1016/j.msea.2003.10.257.

2. **Yeh, J.W.** Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes / J.W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin et al. // Advanced Engineering Materials. – 2004. –V. 6. – I. 5. – P. 299-303. DOI: 10.1002/adem.200300567.

3. **Ye, Y.F.** High-entropy alloy: challenges and prospects / Y.F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C.T. Liu, Y. Yang // Materials Today. – 2016. – V. 19. – I. 6. – P. 349-362. DOI: 10.1016/j.mattod.2015.11.026.

4. **Погребняк, А.Д.** Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов и нитридных покрытий на их основе / А.Д. Погребняк, А.А. Багдасарян, И.В. Якущенко, В.М. Береснев // Успехи химии. – 2014. – Т. 83. – Вып. 1. – С. 1027-1061. DOI: 10.1070/RCR4407.

5. **Miracle, D.B.** A critical review of high entropy alloys and related concepts / D.B. Miracle, O.N. Senkov // Acta Materialia. – 2017. – V. 122. – P. 448-511. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.08.081.

6. **Otto, F.** The influence of temperature and microstructure on the tensile properties of a *CoCrFeMnNi* high-entropy alloy / F. Otto, A. Dlouhý, Ch. Somsen et al. // Acta Materialia. – 2013. – V. 61. – I. 15. – P. 5743-5755. DOI: 10.1016/j.actamat.2013.06.018.

7. **Pickering, E.J.** High-entropy alloys: a critical assessment of their founding principles and future prospects / E.J. Pickering, N.G. Jones // International Materials Reviews. – 2016. – V. 61. – I. 3. – P. 183-202. DOI: 10.1080/09506608.2016.1180020.

8. **Nene, S.S.** Enhanced strength and ductility in a friction stir processing engineered dual phase high entropy alloy / S.S. Nene, K. Liu, M. Frank et al. // Scientific Reports**.** – 2017. – V. 23. – Art. № 16167. – 7 p. DOI: 10.1038/s41598-017-16509-9.

9. **Li, Z.** Ab initio assisted design of quinary dual-phase high-entropy alloys with transformation-induced plasticity / Z. Li, F. Körmann, B. Grabowski, J. Neugebauer, D. Raabe // Acta Materialia. – 2017. – V. 136. – P. 262-270. DOI: 10.1016/j.actamat.2017.07.023.

10. **Basu, S.** Strain rate sensitivity of a trip-assisted dual-phase high-entropy alloy / S. Basu, Z. Li, K.G. Pradeep, D. Raabe // Frontiers in Materials. – 2018. – V. 5. – Art. № 30. – 10 p. DOI: 10.3389/fmats.2018.00030.

11. **Li, Z.** Interstitial atoms enable joint twinning and transformation induced plasticity in strong and ductile high-entropy alloys / Z. Li, C.C. Tasan, H. Springer, B. Gault, D. Raabe // Scientific Reports. – 2017. – V. 12. – Art. № 40704. – 7 p. DOI: 10.1038/srep40704.

12. **Клопотов, А.А.** Образование MAX-фаз электронно-ионно-плазменными методами / А.А. Клопотов, Ю.Ф. Иванов, А.Д. Тересов, Е.С. Марченко, В.Д. Клопотов. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2017. – Вып. 9. – С. 236-245. DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.236.

13. **Клопотов, А.А**. Насыщение поверхности стали титаном и бором электронно-ионно-плазменным методом: фазово-структурный состав / А.А. Клопотов, Ю.Ф. Иванов, Е.А. Петрикова и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 605-614. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.605.

14. **Иванов, Ю.Ф.** Структурно-фазовое состояние силумина заэвтектического состава, облученного импульсным электронным пучком / Ю.Ф. Иванов, А.А. Клопотов, Е.А. Петрикова и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 89-102. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.089.

15. **Wang, W.-R.** Phases, microstructure and mechanical properties of $Al_xCoCrFeNi$ high-entropy alloys at elevated temperatures / W.-R. Wang, W.-L. Wang, J.-W. Yeh // Journal of Alloys and Compounds. – 2014.

– V. 589. – P. 143-152. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.11.084.

16. **Rogal, L.** Microstructure and mechanical properties of $Al-Co-Cr-Fe-Ni$ base high entropy alloys obtained using powder metallurgy / L. Rogal, Z. Szklarz, P. Bobrowski et al. // Metals and Materials International. – 2019. – V. 25. – I. 4. – P. 930-945. DOI: 10.1007/s12540-018-00236-5.

17. Crystallography open database.– Режим доступа: www.url: https://www.crystallography.net. – 01.06.2021.

18. **Taylor, R.H.** A RESTful API for exchanging materials data in the AFLOWLIB.org consortium / R.H. Taylor, F. Rose, C. Toher et al. // Computational Materials Science. – 2014. – V. 93. – P. 178-192. DOI: 10.1016/j.commatsci.2014.05.014.

19. **Calderon, C.E.** The AFLOW Standard for high-throughput materials science calculations / C.E. Calderon, J.J. Plata et al. // Computational Materials Science. – 2015. – V. 108. – Part A. – P. 233-238. doi: 10.1016/j.commatsci.2015.07.019.

20. **Stanev, V.** Machine learning modeling of superconducting critical temperature / V. Stanev, C. Oses, A.G. Kusne et al. // NPJ Computational Materials. – 2018. – V. 4. – Art. № 29. – 14 p. DOI: 10.1038/s41524-018-0085-8.

21. **Gossett, E.** AFLOW-ML: A RESTful API for machine-learning predictions of materials properties / E. Gossett, C. Toher, C. Oses et al. // Computational Materials Science. – 2018. – V. 152. – P. 134-145. DOI: 10.1016/j.commatsci.2018.03.075.

22. **Kosmachev, P.V.** Quantitative phase analysis of plasma-treated high-silica materials / P.V. Kosmachev, Yu.A. Abzaev, V.A. Vlasov // Russian Physics Journal. – 2018. – V. 61. – I. 2. – P. 264-269. DOI: 10.1007/s11182-018-1396-4.

23. **Oganov, A.R.** Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: Principles and applications / A.R. Oganov, C.W. Glass // The Journal of Chemical Physics. – 2006. – V. 124. – I. 24. – P. 244704-1-244704-15. DOI: 10.1063/1.2210932.

24. **Oganov, A.R.** How evolutionary crystal structure prediction works and why / A.R. Oganov, A.O. Lyakhov, M. Valle // Accounts of Chemical Research. – 2011. – V. 44. – I. 3. – P. 227-237. DOI: 10.1021/ar1001318.

25. **Lyakhov, A.O.** New developments in evolutionary structure prediction algorithm USPEX / A.O. Lyakhov, A.R. Oganov, H.T. Stokes, Q. Zhu // Computer Physics Communications. – 2013. – V. 184. – I. 4. – P. 1172-1182. DOI: 10.1016/j.cpc.2012.12.009.

26. **Mazhnik, E**. Application of machine learning methods for predicting new superhard materials / E. Mazhnik, A.R. Oganov // Journal of Applied Physics. – 2020. – V. 128. – I. 7. – P. 075102-1-075102-14. DOI: 10.1063/5.0012055.

27. **Mazhnik, E.** A model of hardness and fracture toughness of solids / E. Mazhnik, A. R. Oganov // // Journal of Applied Physics. – 2019. – V. 126. – I. 12. – P. 125109-1-125109-11. DOI: 10.1063/1.5113622.

28. **Isayev, O.** Universal fragment descriptors for predicting electronic properties of inorganic crystals / O. Isayev, C. Oses, C. Toher et al. // Nature Communications. – 2017. – V.8. – Art. № 15679. – 12 p. DOI: 10.1038/ncomms15679.

29. **Legrain, F.** J. How chemical composition alone can predict vibrational free energies and entropies of solids / F. Legrain, J. Carrete, A. van Roekeghem, S. Curtarolo, N. Mingo // Chemistry of Materials. – 2017. – V. 29. – I. 15. – P. 6220-6227. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b00789.

References:

1. Cantor B. Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys, *Materials Science and Engineering: A,* 2004, vol. 375-377, pp. 213-218. DOI: 10.1016/j.msea.2003.10.257.

2. Yeh J.W., Chen S.-K., Lin S.-J.et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes, *Advanced Engineering Materials,* 2004, vol. 6, issue, pp. 299-303. DOI: 10.1002/adem.200300567.

3. Ye Y.F., Wang Q., Lu J., Liu C.T., Yang Y. High-entropy alloy: challenges and prospects, *Materials Today,* 2016, vol. 19, issue 6, pp. 349-362. DOI: 10.1016/j.mattod.2015.11.026.

4. Pogrebnjak A.D., Bagdasaryan A.A., Yakushchenko I.V., Beresnev V.M. The structure and properties of high-entropy alloys and nitride coatings based on them, *Russian Chemical Reviews*, 2014, vol. 83, issue 11, pp. 1027-1061. DOI: 10.1070/RCR4407.

5. Miracle, D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts, *Acta Materialia*, 2017, vol. 122, pp. 448-511. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.08.081.

6. Otto F., Dlouhý A., Somsen Ch.et al. The influence of temperature and microstructure on the tensile properties of a *CoCrFeMnNi* high-entropy alloy, *Acta Materialia*, 2013, vol. 61, issue 15, pp. 5743-5755. DOI: 10.1016/j.actamat.2013.06.018.

7. Pickering E.J., Jones N.G. High-entropy alloys: a critical assessment of their founding principles and future

prospects, *International Materials Reviews*, 2016, vol. 61, issue 3, pp. 183-202. DOI: 10.1080/09506608.2016.1180020.
8. Nene S.S., Liu K., Frank M. et al. Enhanced strength and ductility in a friction stir processing engineered dual phase high entropy alloy, *Scientific Reports*, 2017, vol. 23, art. no. 16167, 7 p. DOI: 10.1038/s41598-017-16509-9.
9. Li Z., Körmann F., Grabowski B., Neugebauer J., Raabe D. Ab initio assisted design of quinary dual-phase high-entropy alloys with transformation-induced plasticity, *Acta Materialia,* 2017, vol. 136, pp. 262-270. DOI: 10.1016/j.actamat.2017.07.023.
10. Basu S., Li Z., Pradeep K.G., Raabe D. Strain rate sensitivity of a trip-assisted dual-phase high-entropy alloy, *Frontiers in Materials*, 2018, vol. 5, art. no. 30, 10 p. DOI: 10.3389/fmats.2018.00030.
11. Li Z., Tasan C., Springer H., Gault B., Raabe D. Interstitial atoms enable joint twinning and transformation induced plasticity in strong and ductile high-entropy alloys, *Scientific Reports,* 2017, vol. 12, art. no. 40704, 7 p. DOI: 10.1038/srep40704.
12. Klopotov A.A., Ivanov Yu.F., Teresov A.D., Marchenko E.S., Klopotov V.D. Obrazovanie MAX-faz elektronno-ionno-plazmennymi metodami [Formation of MAX-phases by electron-ion-plasma methods], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2017, issue 9, pp. 236-245. DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.236. (In Russian).
13. Klopotov A.A., Ivanov Yu.F., Petrikova E.A. et al. Nasyshchenie poverkhnosti stali titanom i borom elektronno-ionno-plazmennym metodom: fazovo-strukturnyj sostav [Saturation of the steal surface by titanium and boron electron-ion-plasma method: phase-structural composition], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2019, issue 11, pp. 605-614. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.605. (In Russian).
14. Ivanov Yu.F., Klopotov A.A., Petrikovai E.A. et al. Strukturno-fazovoe sostoyanie silumina zaevtekticheskogo sostava, obluchennogo impul'snym elektronnym puchkom [Structural-phase state of silumin of hypereutectic composition irradiated by a pulsed electron beam], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 12, pp. 89-102. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.089. (In Russian).
15. Wang W.-R., Wang W.-L., Yeh J.-W. Phases, microstructure and mechanical properties of $Al_xCoCrFeNi$ high-entropy alloys at elevated temperatures, *Journal of Alloys and Compounds,* 2014, vol. 589, pp. 143-152. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.11.084.
16. Rogal L, Szklarz Z., Bobrowski P. et al. Microstructure and mechanical properties of $Al-Co-Cr-Fe-Ni$ base high entropy alloys obtained using powder metallurgy, *Metals and Materials International*, 2019, vol. 25, issue4, pp. 930-945. DOI: 10.1007/s12540-018-00236-5.
17. Crystallography open database. Available at: www.url: https://www.crystallography.net (accessed 01.06.2021).
18. Taylor R.H., Rose F., Toher C. et al. A RESTful API for exchanging materials data in the AFLOWLIB.org consortium, *Computational Materials Science*, 2014, vol. 93, pp. 178-192. DOI: 10.1016/j.commatsci.2014.05.014.
19. Calderon C.E., Plata J.J., Toher C. et al. The AFLOW Standard for High-Throughput Materials Science Calculations, *Computational Materials Science*, 2015, vol. 108, part A, pp. 233-238. doi: 10.1016/j.commatsci.2015.07.019.
20. Stanev V., Oses C., Kusne A.G. et al. Machine learning modeling of superconducting critical temperature, *NPJ Computational Materials,* 2018, vol. 4, art. no. 29, p. DOI: 10.1038/s41524-018-0085-8.
21. Gossett E., Toher C., Oses C. et al. AFLOW-ML: A RESTful API for machine-learning predictions of materials properties, *Computational Materials Science*, 2018, vol. 152, pp. 134-145. DOI: 10.1016/j.commatsci.2018.03.075.
22. Kosmachev P.V., Abzaev Yu.A., Vlasov V.A. Quantitative phase analysis of plasma-treated high-silica materials, *Russian Physics Journal*, 2018, vol. 61, issue 2, pp. 264-269. DOI: 10.1007/s11182-018-1396-4.
23. Oganov A.R., Glass C.W. Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: Principles and applications, *The Journal of Chemical Physics*, 2006, vol. 124, issue 24, pp. 244704-1-244704-15. DOI: 10.1063/1.2210932.
24. Oganov A.R., Lyakhov A.O., Valle M. How evolutionary crystal structure prediction works and why, *Accounts of Chemical Research,* 2011, vol. 44, issue 3, pp. 227-237. DOI: 10.1021/ar1001318.
25. Lyakhov A.O., Oganov A.R., Stokes H.T., Zhu Q. New developments in evolutionary structure prediction algorithm USPEX, *Computer Physics Communications*, 2013, vol. 184, issue 4, pp. 1172-1182. DOI: 10.1016/j.cpc.2012.12.009.

26. Mazhnik E., Oganov A.R. Application of machine learning methods for predicting new superhard materials, *Journal of Applied Physics*, 2020, vol. 128, issue 7, pp. 075102-1-075102-14. DOI: 10.1063/5.0012055.
27. Mazhnik E., Oganov A.R. A model of hardness and fracture toughness of solids, *Journal of Applied Physics*, 2019, vol. 126, issue 12, pp. 125109-1-125109-11. DOI: 10.1063/1.5113622.
28. Isayev O., Oses C., Toher C. et al. Universal fragment descriptors for predicting electronic properties of inorganic crystals, *Nature Communications*, 2017, vol. 8, art. no. 15679, 12 p. DOI: 10.1038/ncomms15679.
29. Legrain F.J., Carrete J., van Roekeghem A., Curtarolo S., Mingo N. How chemical composition alone can predict vibrational free energies and entropies of solids, *Chemistry of Materials*, 2017, vol. 29, issue 15, pp. 6220-6227. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b00789.

Original paper

FEATURES OF THE STRUCTURAL PHASE STATE OF A FILM BASED ON A HIGH-ENTROPY AlNbTiZrCu ALLOY SYNTHESIZED BY DEPOSITION OF A MULTI-ELEMENT METAL PLASMA

Yu.F. Ivanov[1], Yu.A. Abzaev[2], A.A. Klopotov[2]. N.A. Prokopenko[1], O.S. Tolkachev[1,3], P.Yu. Nikitin[4], V.V. Shugurov[1], A.D. Teresov[1], M.S. Petyukevich[3]

[1]*Institute of High Current Electronics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia*

[2]*Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, Russia*

[3]*National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia*

[4]*National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.693

Abstract: This paper presents the results of structural studies of films with a thickness of up to 5 microns of high-entropy alloys of the $AlNbTiZrCu$ system. The films were synthesized on metal and cermet substrates by deposition of a multielement metal plasma created by electric arc plasma assisted simultaneous independent sputtering of several cathodes. It is shown that the films are a layered material and have an amorphous-crystalline structure. It was found that irradiation of films with a pulsed electron beam (18 keV, 20 J/cm^2, 50 μs, 3 imp., 0,3 s^{-1}) is accompanied by crystallization of the material. It is shown that the resulting films are dominated by the compound of the $AlNbTiZr$ composition with the lattice parameter of $0{,}32344$ nm. On the basis of theoretical calculations, the structural data of the crystal $AlTi_{0,86}Zr_{0,95}Nb$ lattice were obtained, mechanical and thermodynamic characteristics of this compound were determined.

Keywords: high-entropy alloy, low-pressure gas discharge plasma, film/substrate system, pulsed electron beam, phase composition, structure.

Иванов Юрий Федорович – д.ф.-м.н., главный научный сотрудник лаборатории плазменной эмиссионной электроники, ФГБУН «Институт сильноточной электроники Сибирского отделения РАН»

Абзаев Юрий Афанасьевич – д.ф.-м.н., профессор кафедры высшей математики ФГБОУ ВО «Томский государственный архитектурно-строительный университет»

Клопотов Анатолий Анатольевич – д.ф.-м.н., профессор кафедры прикладной механики и материаловедения ФГБОУ ВО «Томский государственный архитектурно-строительный университет»

Прокопенко Никита Андреевич – младший научный сотрудник лаборатории плазменной эмиссионной электроники, ФГБУН «Институт сильноточной электроники Сибирского отделения РАН»

Толкачев Олег Сергеевич – младший научный сотрудник лаборатории плазменной эмиссионной электроники, ФГБУН «Институт сильноточной электроники Сибирского отделения РАН»

Никитин Павел Юрьевич – младший научный сотрудник лаборатории нанотехнологий металлургии научного управления ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет»

Шугуров Владимир Викторович – младший научный сотрудник лаборатории плазменной эмиссионной электроники, ФГБУН «Институт сильноточной электроники Сибирского отделения РАН»

Тересов Антон Дмитриевич – научный сотрудник лаборатории пучково-плазменной инженерии поверхности, ФГБУН «Институт сильноточной электроники Сибирского отделения РАН»

Петюкевич Мария Станиславовна – к.т.н., начальник организационного отдела Инженерной школы новых производственных технологий, ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Томский

политехнический университет»

Yury F. Ivanov – Dr. Sc., Chief Researcher, Laboratory of Plasma Emission Electronics, Institute of High Current Electronics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
Yury A. Abzaev – Dr. Sc., Professor, Department of Applied mechanics and materials science, Tomsk State University of Architecture and Building
Anatoly A. Klopotov – Dr. Sc., Professor, Department of Applied Mechanics and Materials Science, Tomsk State University of Architecture and Building
Nikita A. Prokopenko – Junior Researcher, Laboratory of Plasma Emission Electronics, Institute of High Current Electronics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
Oleg S. Tolkachev – Junior Researcher, Laboratory of Plasma Emission Electronics, Institute of High Current Electronics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
Pavel Yu. Nikitin – Junior Researcher, Laboratory of Nanotechnology Metallurgy, National Research Tomsk State University
Vladimir V. Shugurov – Junior Researcher, Laboratory of Plasma Emission Electronics, Institute of High Current Electronics SB RAS
Anton D. Teresov – Researcher of the Laboratory of Beam-Plasma Surface Engineering, Institute of High Current Electronics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
Maria S. Petyukevich – Ph. D., Head of the Organizational Department of the Engineering School of New Production Technologies, National Research Tomsk Polytechnic University

Поступила в редакцию/received: 05.09.2021; после рецензирования/revised: 04.10.2021; принята/accepted 07.10.2021.