

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОЙ СИСТЕМЫ HfZrCeYMgO, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

В.А. БУЛАХ, С. П. ЗЕНКИН

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: vladabulakh@tpu.ru

Высокоэнтропийные керамические материалы имеют большие перспективы в области высокотемпературных защитных покрытий. Такие покрытия широко используются в авиастроительной промышленности, где требуется высокая термическая устойчивость [1]. Благодаря дополнительной энтропийной стабилизации кристаллической структуры четырех- и пятиэлементная высокоэнтропийная керамика обладает повышенными термическими и механическими свойствами. Термодинамическая стабильность этого твердого раствора определяется минимизацией свободной энергии Гиббса:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (1)$$

здесь ΔG_{mix} – свободная энергия Гиббса смешения, ΔH_{mix} – энтальпия смешения, ΔS_{mix} – энтропия смешения, T — абсолютная температура.

Энтропия системы описывается уравнением Больцмана:

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_i c_i \ln(c_i) \quad (2)$$

здесь R – газовая постоянная, c_i – молярное содержание компонента.

Полученная свободная энергия Гиббса по уравнению (1) минимизируется увеличенной энтропией смешения со значением $\Delta S_{mix} = 1,61 R$ для пятикомпонентных материалов по сравнению с традиционными материалами, что дает дополнительную термодинамическую стабилизацию системы.

Рассматривались изменения оптических, механических и поверхностных свойств системы HfZrCeYO, а также системы с добавлением пятого компонента MgO - HfZrCeY(Mg)O.

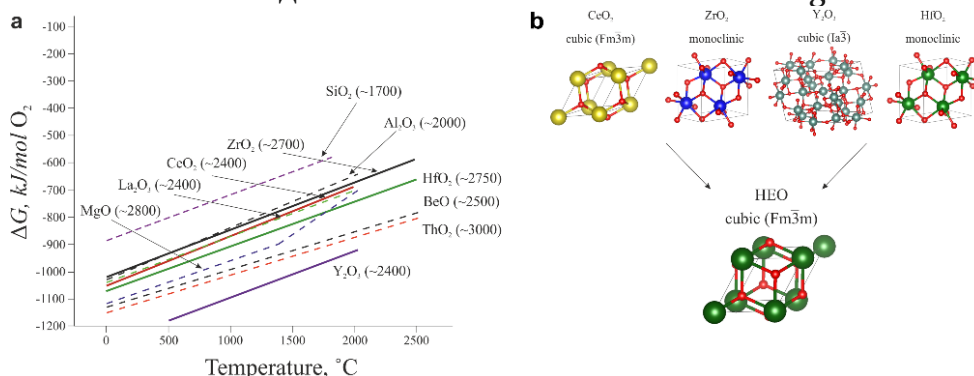


Рисунок 1 - Диаграммы Эллингема наиболее термически стабильных оксидов с соответствующими температурами плавления (а), здесь сплошными линиями показаны выбранные оксиды, а пунктирными линиями — исключенные оксиды в данной работе; (б) структуры выбранных компонентов оксидов в нормальных условиях и результирующая кристаллическая структура высокоэнтропийного оксида HfZrCeYO_{2-δ}

Для создания прочной прозрачной тонкопленочной керамики при подборе состава высокоэнтропийного оксида (ВЭО) использовалось сочетание трёх свойств материала: высокую температуру плавления оксида, наименьшую энтальпию образования (или минимальную свободную энергию Гиббса на единицу массы) и низкую электроотрицательность основного элемента. В результирующую группу выбранных оксидов были приняты HfO₂, ZrO₂, Y₂O₃, CeO₂, исключая радиоактивные ThO₂ и PuO₂ и токсичный BeO, рисунок 1а. С MgO была проведена дополнительная серия экспериментов. Введение

La_2O_3 в качестве пятого компонента может привести к образованию бинарных пирохлоровых структур типа $\text{Zr}_2\text{La}_2\text{O}_7$ и $\text{Hf}_2\text{La}_2\text{O}_7$ с пониженными температурами плавления.

Для системы $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ характерно положительное значение энтальпии смешения ($\Delta H_{\text{mix}} = +51,0 \pm 8,0$ кДж/моль для эквимольного состава $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$), что приводит к возможности фазового расслоения и сегрегация на области, богатые цирконием и церием, в отличие от системы $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, которая характеризуется $\Delta H_{\text{mix}} = 0$ (идеальный твердый раствор) для всех мольных соотношений. Полученный состав НЭО HfZrCeYO_{2-8} характеризуется значением энтропии $\Delta S_{\text{mix}} = 1,38R$ и простой кубической структурой Fm-3m, рисунок 1б.

Затем для сравнения свойств были приготовлены бинарные пленки $\text{Ce}_3\text{Y}_4\text{O}_{12}$ и HfZrO_4 . Бинарные оксиды характеризуются кубической структурой для $\text{Ce}_3\text{Y}_4\text{O}_{12}$ и смешанной кубической + моноклинной структурой для HfZrO_4 без выделенной ориентации, рисунок 2а, синяя и оранжевая линии соответственно).

Кубическая структура Fm-3m HfZrCeYO_{2-8} не распадается на отдельные моно- или бинарные оксиды в широком диапазоне молярных составов. Энергодисперсионная спектроскопия характерного состава пленки $\text{Hf}_2\text{Zr}_2\text{CeY}_2\text{O}_{13}$ показывает однородное распределение всех составляющих элементов без какой-либо локальной сегрегации элементов и фазового разделения на области, богатые Me, рисунок 2с.

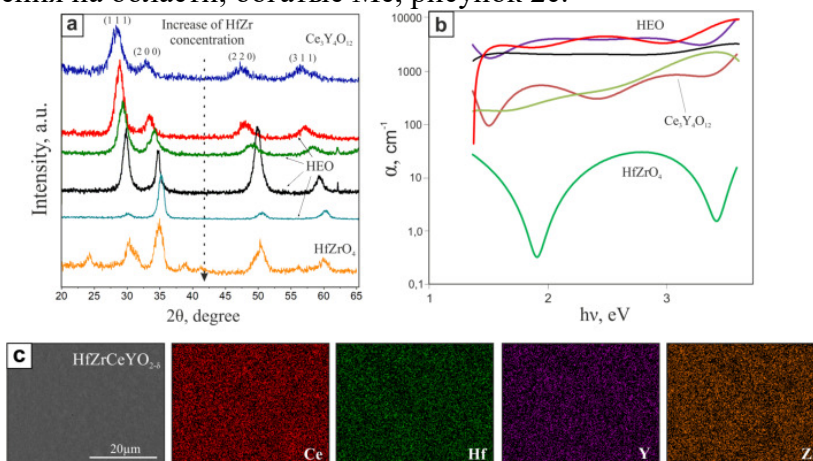


Рисунок 2 - Рентгенограммы синтезированных пленок ВЭО (а); Спектральная зависимость коэффициента поглощения пленок ВЭО (б); СЭМ-вид сверху $\text{Hf}_2\text{Zr}_2\text{CeY}_2\text{O}_{13}$ и соответствующее EDS-картирование (с)

Однако описанные в литературе ВЭО на основе ZrO_2 и HfO_2 часто представляют собой «высокоэнтропийные», а не «энтропийно-стабилизированные» системы [2]. Обычно эти системы имеют нулевую энтальпию смешения $\Delta H_{\text{mix}} = 0$, что означает образование идеального твердого раствора без какой-либо дополнительной стабилизации. Типичным примером здесь являются системы $\text{HfO}_2\text{-CeO}_2$ или $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$, где иттрий и церий сами выступают в роли стабилизаторов кубической решетки. Такая же ситуация имеет место и для систем $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ или $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$. Имеется несколько сообщений о высокоэнтропийной $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ системе, которая кристаллизуется в твердый раствор с простой кубической структурой флюорита. Однако термические свойства этой системы еще не изучены. Кроме того, нет исследований о том, является ли эта система энтропийно-стабилизированной. Поэтому в данной серии экспериментов мы добавили MgO к $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ с целью исследования этого эффекта.

Пленки НЭО были напылены с использованием двух несбалансированных магнетронов, оснащенных мишенями HfZr (50/50 ат.%) и CeY (33/66 ат.%). Концентрацию Mg контролировали добавлением Mg-дисков в зону эрозии CeY -магнетрона. Диаметр мишени

составлял 100 мм. Диаметр магниевого диска составлял 16 мм. Чистота всех использованных материалов составила 99,95 %.

Рентгенофазовый анализ синтезированных пленок представлен на рисунке 3. Пленка $\text{HfZrCeY}(\text{Mg})\text{O}$ с низкой концентрацией MgO 3,2 мол. % имеет ту же структуру, что и чистый HfZrCeYO .

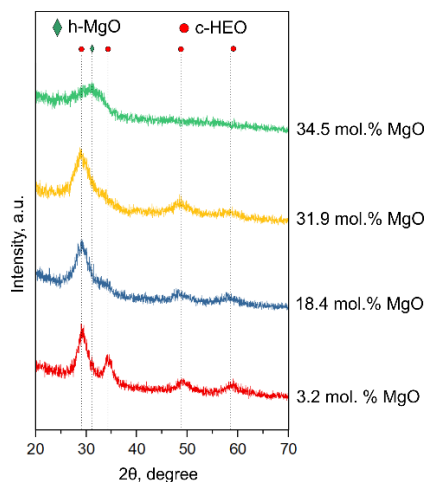


Рисунок 3 - Рентгенограммы высокоэнтропийных пленок $\text{HfZrCeY}(\text{Mg})\text{O}$ в зависимости от молярной концентрации MgO

Дальнейшее увеличение концентрации MgO до 18,4 мол.% приводит к постепенному исчезновению пика (200) без каких-либо изменений взаимных интенсивностей других пиков, рисунок 3, синяя линия. При более высокой концентрации MgO (31,9 мол. %) можно обнаружить асимметрию пика (111), которая может быть обусловлена остаточными кристаллитами (200) или сегрегацией гекс- MgO (10-10) из единой кристаллической структуры, рисунок 3, желтая линия. При 34,5 мол. % MgO можно обнаружить только широкий пик при $2\theta = 31,02^\circ$, соответствующий гекс- MgO (10-10), рисунок 3, зеленая линия. При дополнительном исчезновении пиков (220) и (311) это может быть следствием аморфизации пленки. Для всех синтезированных пленок не удалось обнаружить никаких других пиков, приписываемых тройным оксидным структурам (таким как $\text{Ce}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ или $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$).

На основании измеренных данных можно сделать следующие выводы:

- 1) Система $\text{HfZrCeY}(\text{Mg})\text{O}$ образует твердый раствор простой кубической ($Fm-3m$) структуры без образования бинарных оксидов и отсутствия разделения фаз.
- 2) Система $\text{HfZrCeY}(\text{Mg})\text{O}$ сохраняет единую ГЦК-кристаллическую структуру вплоть до концентрации $\text{MgO} = 31,9$ мол.%, если остальные входящие в ее состав оксиды взяты близкими к эквимольному составу.
- 3) Добавление MgO в близком к эквимольному составу $\text{HfZrCeY}(\text{Mg})\text{O}$ повышает термические свойства ВЭО, но снижает механические свойства, такие как твердость и устойчивость к образованию трещин. Твердость близкого к эквимольному $\text{HfZrCeY}(\text{Mg})\text{O}$ составила 18,2 ГПа.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 22-79-10069.

Список литературы

1. Zenkin S., Gaydaychuk A., Mitulinsky A., Linnik S. Tailoring of optical, mechanical and surface properties of high-entropy Hf-Zr-Ce-Y-O ceramic thin films prepared by HiPIMS sputtering // *Surface and Coatings Technology*. – 2022. – №433.
2. Zenkin S., Gaydaychuk A., Mitulinsky A., Bulakh V., Linnik S Effect of the MgO Addition on the Structure and Physical Properties of the High Entropy HfZrCeYO Fluorite Ceramics // *Coatings*. – 2023. – №13.