

Рентгеновские дифракционные исследования процесса роста тонких пленок высокоэнтропийного сплава TiNbZrTaHfCu in situ с использованием синхротронного излучения

Ю.Ф. Иванов¹, Ю.Х. Ахмадеев¹, А.А. Клопотов², Н.А. Прокопенко¹, Е.А. Петрикова¹,
О.В. Крысина¹, В.В. Шугуров¹, А.Н. Шмаков³, В.Ю. Лавров²

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

²ФГБОУВО «Томский государственный архитектурно-строительный университет»
634003, Россия, Томская область, Томск, пл. Соляная, 2

³ФГБУН «Институт катализа им. Г.К. Борескова» Сибирского отделения РАН
630090, Россия, Новосибирская область, Новосибирск, пр-т академика Лаврентьева, 5
yufi55@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.140

Аннотация: Высокоэнтропийные сплавы на основе тугоплавких металлов, обладающие необычным сочетанием физико-механических, трибологических, электрофизических и т. д. свойств, могут быть рекомендованы для использования в различных областях промышленности и медицины. Целью работы является исследование процесса роста пленок высокоэнтропийных сплавов системы *Ti-Nb-Zr-Ta-Hf-Cu* в режиме реального времени методом рентгенофазового анализа с использованием синхротронного излучения. Эксперименты по нанесению многоэлементных пленок металлов проводили на установке ВЭИПС-1, разработанной в Институте сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук для исследования процессов формирования пленок и покрытий на источнике синхротронного излучения. Процесс формирования структуры тонких пленок in situ с высоким временным разрешением изучали, используя источник синхротронного излучения – накопитель электронов ВЭПП-3 (Институт ядерной физики Сибирского отделения Российской академии наук). Показано, что осаждение на подложку ВК8 плазмы состава *Ti-Nb-Zr-Ta-Hf-Cu* сопровождается формированием аморфно-кристаллического состояния, представленного фазами состава (предположительно) *Ti-Nb-Zr-Ta-Hf-Cu*, *TiZr*, *NbZr* и *CuTiZr*, формирующимися на различных этапах напыления пленки. Основной является фаза состава *Ti-Nb-Zr-Ta-Hf-Cu*.

Ключевые слова: высокоэнтропийный сплав, тугоплавкие металлы, синхротронное излучение, фазовый состав, легирование медью.

1. Введение

Концепция высокоэнтропийных сплавов (ВЭС, HEAs – high entropy alloys), сплавов, состоящих из 5 и более основных элементов, взятых приблизительно в равных атомных соотношениях (от 5 до 35 ат.%), впервые была сформулирована в работах [1, 2]. Одним из направлений разработки ВЭС являются сплавы на основе тугоплавких металлов *Hf*, *Ta*, *Ti*, *Nb*, *Zr*, *W*, *Mo* [3-6]. В 2010 году был разработан ВЭС состава *TiNbZrTaHf*, который до сих пор считается одним из наиболее удачных тугоплавких ВЭС (RHEAs – refractory high-entropy alloys) [4].

ВЭС состава *TiNbZrTaHf* обладает необычным набором свойств. В [6-

8] показано, что сплав $TiNbZrTaHf$ сочетает высокие значения прочности и пластичности при комнатной температуре, демонстрируя предел текучести (800-1000) МПа и деформацию сжатия, превышающую 50% [8]. В работах [9-12] показано, что ВЭС $TiNbZrTaHf$ обладает высокой коррозионной стойкостью. Являясь сверхпроводником II типа с температурой перехода $T_c \approx 7,3$ К, как было обнаружено в [13], сплав может быть рекомендован для использования в сильных сверхпроводящих электромагнитах, таких как сканеры магнитно-резонансной томографии (МРТ), ядерно-магнитные резонансные (ЯМР) машины и ускорители частиц.

Сплав $TiNbZrTaHf$ содержит только биосовместимые элементы, следовательно, он может быть использован также в биомедицинских целях [12, 14-17]. Для придания медицинским изделиям антибактериальных свойств, на их поверхности формируют тонкие пленки таких металлов как серебро [18, 19], цинк [20, 21] или медь [22, 23]. Показано, что данные металлы могут подавлять жизнедеятельность бактерий и патогенных микроорганизмов, устойчивых к различным видам антибиотиков [24, 25]. По сравнению с наночастицами металлосодержащие тонкие плёнки обладают относительно низкой токсичностью, сохраняя при этом высокие показатели антибактериальной активности [26, 27]. Медь при этом обладает наименьшей цитотоксичностью. Так в работе [28] было показано, что ионы меди по сравнению с ионами серебра и цинка обладают более низкой цитотоксичностью по отношению к фибробластам мыши L929. В то же время антибактериальные свойства ионов меди в отношении бактерий ATCC35984 незначительно слабее, чем у ионов серебра.

Ранее нами электродуговым плазменно асистируемым одновременным независимым распылением катодов был осуществлен синтез на твердой подложке пленок толщиной до 5 мкм на основе высокоэнтропийного сплава $AlNbTiZrCu$ [30]. Было установлено, что пленки ВЭС имеют слоистое строение с аморфно-кристаллической структурой. Было показано, что облучение импульсным электронным пучком ВЭС пленок приводит к дальнейшей кристаллизации с образованием двухфазного состояния. Основной фазой является соединение с ОЦК кристаллической решеткой на основе сплава $AlNbTiZrCu$. В свете вышесказанного, для понимания механизмов образования ВЭС пленок с фундаментальной и практических точек зрения представляет интерес исследовать *in situ* особенности процессов формирования структуры тонких пленок.

Целью работы является исследование процесса роста пленок системы $Ti-Nb-Zr-Ta-Hf-Cu$ в режиме реального времени методом рентгенофазового анализа с использованием синхротронного излучения.

2. Материал и методика исследования

Материалом исследования являлся высокоэнтропийный сплав $TiNbZrTaHf$ состава, близкого к эквиаtomному, легированный атомами меди и синтезированный в виде тонких (до 2,5 мкм) пленок. Подложкой являлись образцы твердого сплава ВК8 размерами 10×10×5 мм. Формирование пленки осуществляли осаждением из многоэлементной газо-металлической плазмы, созданной при одновременном вакуумно-дуговом испарении катодов состава $TiNbZrTaHf$ и Cu в режиме с плазменным ассистированием (Ar). Эксперименты по нанесению многоэлементных пленок металлов проводили на установке ВЭИПС-1, разработанной в ИСЭ СО РАН для исследования процессов формирования пленок и покрытий на источнике синхротронного излучения [29]. Процесс формирования структуры тонких пленок *in situ* с высоким временным разрешением изучали, используя источник синхротронного излучения – накопитель электронов ВЭПП-3, ИЯФ СО РАН. Исследование проводили при нормальных условиях, используя сканирующий дифрактометр высокого разрешения (ИЯФ СО РАН); программное обеспечение – комплекс для структурного анализа MAUD (Material Analysis Using Diffraction), программа для обработки результатов измерений Fitykv.1.3.1. Характеристики синхротронного излучения: рабочая длина волны излучения $\lambda = 0,101$ нм; диапазон углов дифракции 2Θ : (20-80) градусов. Съемка и запись рентгенограмм осуществлялись в непрерывном режиме каждую минуту в течение 130 мин. Процесс формирования пленки состоял из следующих этапов (в скобках указана длительность процесса):

- очистка подложки плазмой аргона (1-23 мин.);
- напыление металлического подслоя состава $TiNbZrTaHf$ (24-29 мин.);
- напыление металлического слоя с двух катодов состава $TiNbZrTaHf$ и Cu (30-62 мин);
- охлаждение системы «пленка/подложка» в вакууме (63-120 мин.);
- охлаждение системы «пленка/подложка» при атмосфере (121-130 мин.).

Элементный состав и дефектную субструктуру пленки ВЭС изучали методами сканирующей электронной микроскопии (прибор Philips SEM-515 с микроанализатором EDAX ECON IV).

3. Результаты исследования и обсуждение

Методами микрорентгеноспектрального анализа установлено, что сформированная пленка содержит 6 химических элементов, относительное содержание которых изменяется в пределах от 5,3 ат.% (Ti) до 28,9 ат.% (Hf), т.е. по относительному содержанию химических элементов пленка может быть отнесена к ВЭС (см. Таблицу 1).

Поверхность пленки характеризуется наличием частиц капельной

фракции; размеры частиц изменяются в пределах до 40 мкм (см. рис. 1).

Таблица 1. Элементный состав напыленной пленки, выявленный методами микрорентгеноспектрального анализа.

Химический элемент	Относительное содержание		Химический элемент	Относительное содержание	
	вес. %	ат. %		вес. %	ат. %
<i>Zr</i>	4,1	6,0	<i>Hf</i>	39,0	28,9
<i>Nb</i>	5,9	8,4	<i>Cu</i>	11,6	24,0
<i>Ti</i>	1,9	5,3	<i>Ta</i>	37,5	27,4

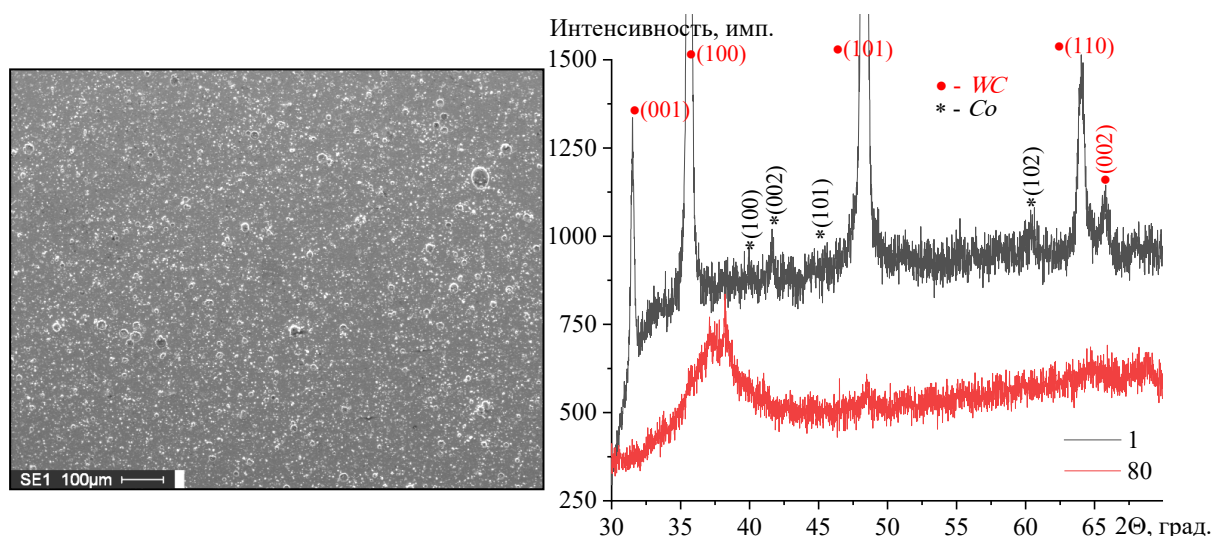


Рис. 1. Изображение пленки ВЭС состава $Ti-Nb-Zr-Ta-Hf-Cu$, полученное методами сканирующей электронной микроскопии.

Рис. 2. Фрагменты рентгенограмм, полученных на первой минуте (обозначено 1) процесса формирования пленки (стадия очистки поверхности подложки) и на стадии охлаждения системы «пленка/подложка» в вакууме (обозначено 80).

Процесс формирования пленки в режиме реального времени изучали методами рентгенофазового анализа, используя источник синхротронного излучения. На рис. 2 приведены фрагменты рентгенограмм, полученных на первой минуте процесса (стадия очистки подложки) и на стадии охлаждения системы «пленка/подложка» в вакууме. Отчетливо видно, что сформировавшаяся пленка является рентгеноаморфным материалом. На рентгенограмме в интервале углов $2\Theta = (33-43)$ град. выявляется аморфное гало, содержащее дифракционные максимумы, характерные для кристаллического материала. Поминутные съемки рентгенограмм позволяют провести анализ эволюции фазового состояния пленки в процессе ее формирования.

На первом этапе эксперимента проводилась очистка поверхности подложки плазмой аргона в вакуумной камере исследовательского стенда ВЭПС-1. Процесс проходил в течение первых 23 минут. Как и следовало

ожидать, данный процесс не привел к изменению рентгенограммы образца (см. рис. 3).

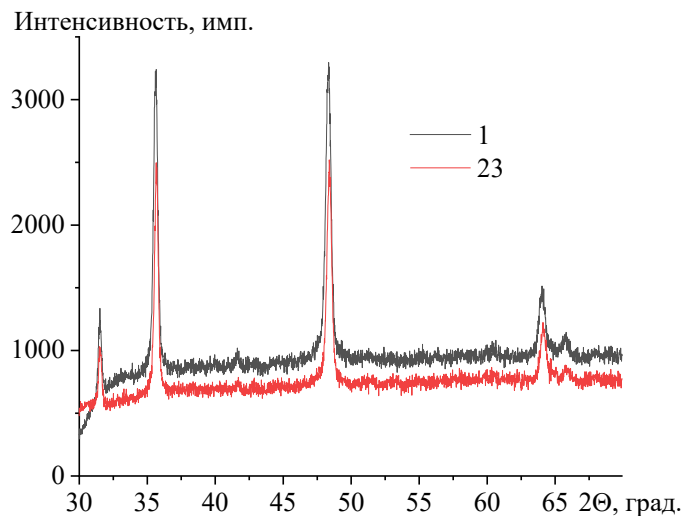


Рис. 3. Фрагменты рентгенограмм, полученных на первой минуте (обозначено 1) процесса формирования пленки (стадия очистки поверхности подложки) и на 23 минуте (обозначено 23) процесса (стадия окончания процесса очистки подложки).

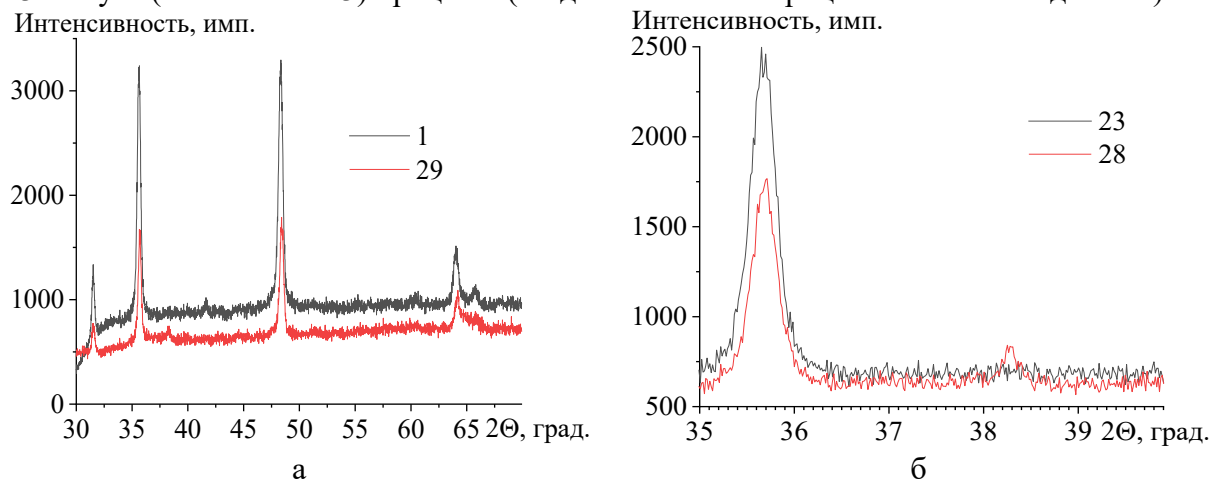


Рис. 4. Фрагменты рентгенограмм, полученных на различных стадиях напыления пленки; цифрами и числами указана длительность процесса в минутах.

Напыление пленки осуществлялось последующие 40 мин. После включения генератора плазмы катода ВЭС $TiNbZrTaHf$ на поверхности подложки в течение 5 мин. формируется пленка данного элементного состава (см. рис. 4). Наблюдается падение интенсивности рефлексов подложки, что связано, очевидно, с оседанием на поверхности образца тяжелых металлов и образованием слоя, сильно поглощающего излучение. Фон формирующейся рентгенограммы при этом не увеличивается, хотя появление пленки должно вызвать повышение фона. Можно предположить, что на первых этапах пленка еще достаточно тонкая, чтобы давать заметное рассеяние интенсивности. В интервале углов $2\Theta = (38-38,6)$ град. формируется дифракционный максимум, отвечающий, очевидно, кристаллической решетке ВЭС (см. рис. 4 б). Максимальная

интенсивность дифракционной линии в данном угловом интервале достигается на сороковой минуте протекания процесса (см. рис. 5).

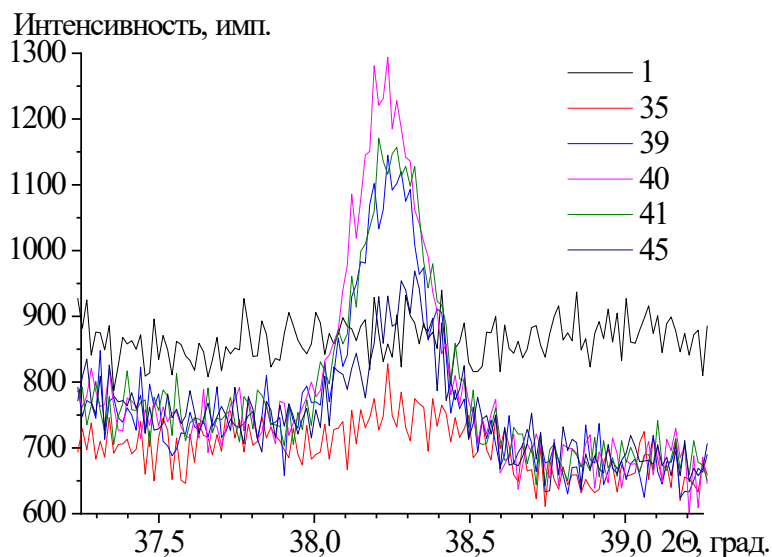


Рис. 5. Фрагменты рентгенограмм, полученных на различных стадиях напыления пленки; цифрами и числами указана длительность процесса в минутах.

На 29 мин. процесса был включен генератор плазмы катода меди. С этого момента на поверхность подложки проводилось осаждение плазмы элементного состава $Ti-Nb-Zr-Ta-Hf-Cu$.

На 33 мин. процесса напыления в угловом интервале $2\Theta = (54,3-54,8)$ град. (см. рис. 6 а) и $2\Theta = (59,8-60,3)$ град. (см. рис. 6 б) формируются дифракционные линии, максимальная амплитуда которых достигается к 36 мин. напыления (см. рис. 6). Можно предположить, что дифракционный максимум, сформировавшийся в интервале углов $2\Theta = (38-38,6)$ град., имеет индексы (110) ВЭС, а в интервале углов $2\Theta = (54,3-54,8)$ град. – (002) ВЭС, т.е. формирующийся при осаждении плазмы элементного состава $Ti-Nb-Zr-Ta-Hf-Cu$ ВЭС имеет ОЦК кристаллическую решетку, как и ВЭС состава $TiNbZrTaHf$. Дифракционный максимум, сформировавшийся в интервале углов $2\Theta = (59,8-60,3)$ град. может указывать на формирование в пленке фаз состава $TiZr$, $NbZr$ или $CuTiZr$.

На (39-42) мин. напыления в угловом интервале $2\Theta = (35,6-36,9)$ град. наблюдается подъем фона в области рефлекса (100)WC, указывающий на формирование в пленке аморфного состояния (см. рис. 7). Одновременно с этим в угловом интервале $2\Theta = (36,9-37,3)$ град. формируется низкоинтенсивный дифракционный максимум, достигающий наибольшей интенсивности на 42 мин. напыления пленки, который может соответствовать фазе $TiZr$ (см. рис. 7 б).

Таким образом, можно предположить, что осаждение на подложку ВК8 плазмы состава $Ti-Nb-Zr-Ta-Hf-Cu$ сопровождается формированием аморфно-кристаллического состояния, представленного

фазами состава (предположительно) $Ti-Nb-Zr-Ta-Hf-Cu$ (ВЭС), $TiZr$, $NbZr$ или $CuTiZr$, формирующимися на различных этапах напыления пленки. Основной фазой, как следует из анализа результатов, представленных рис. 2 и рис. 8, является ВЭС состава $Ti-Nb-Zr-Ta-Hf-Cu$.

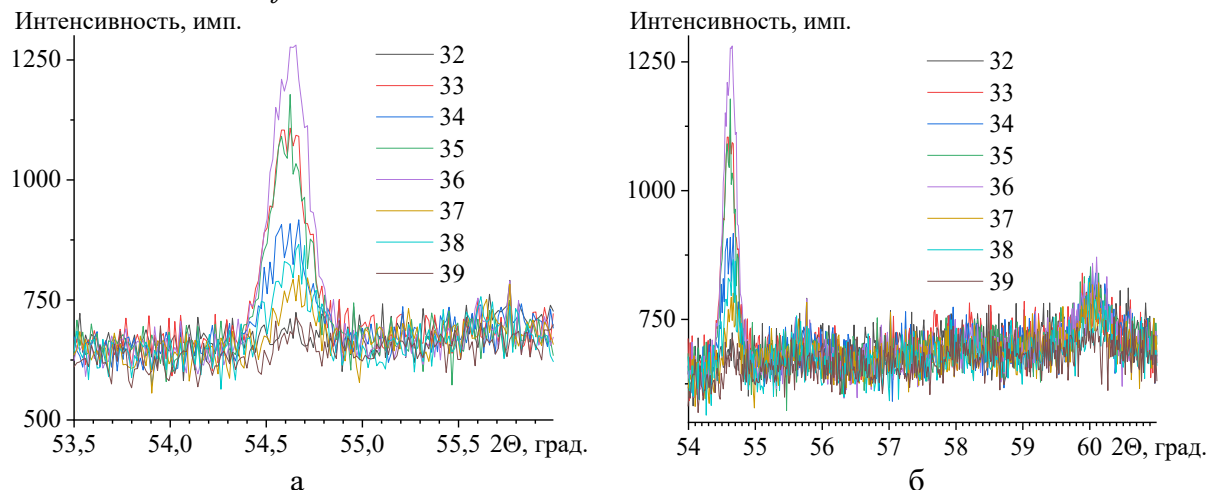


Рис. 6. Фрагменты рентгенограмм процесса формирования пленки в интервале времени (32-39) мин. напыления пленки.

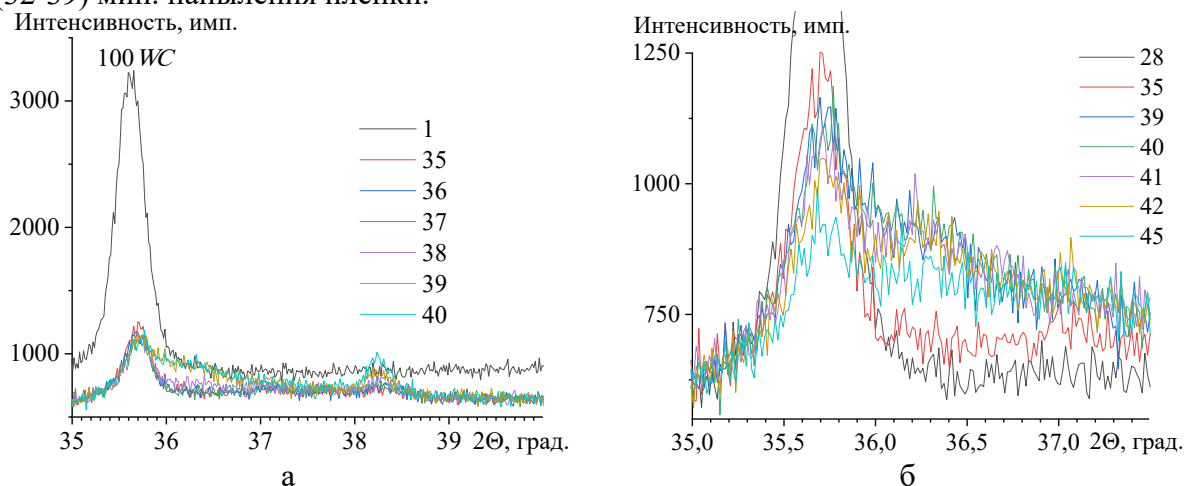


Рис. 7. Фрагменты рентгенограмм, полученных при исследовании процесса формирования пленки состава $Ti-Nb-Zr-Ta-Hf-Cu$.

Анализ двойных диаграмм состояния при термодинамически равновесных условиях из компонентов, которые входят в состав синтезируемых пленок, показывает, что во всех бинарных системах, в состав которых не входит Cu (это системы $Nb-Hf$, $Nb-Ta$, $Nb-Ti$, $Nb-Zr$, $Hf-Ta$, $Hf-Ti$, $Hf-Zr$, $Ta-Ti$, $Ta-Zr$, $Ti-Zr$) между компонентами существует полная взаимная растворимость в жидком состоянии, а при кристаллизации происходит образование непрерывного ряда твердых растворов на основе ОЦК решетки в высокотемпературной области [31]. В двойных системах, в состав которых входит Cu : ($Cu-Hf$, $Cu-Ta$, $Cu-Ti$,

$\text{Cu} - \text{Zr}$) образуется от пяти до шести интерметаллических соединений.

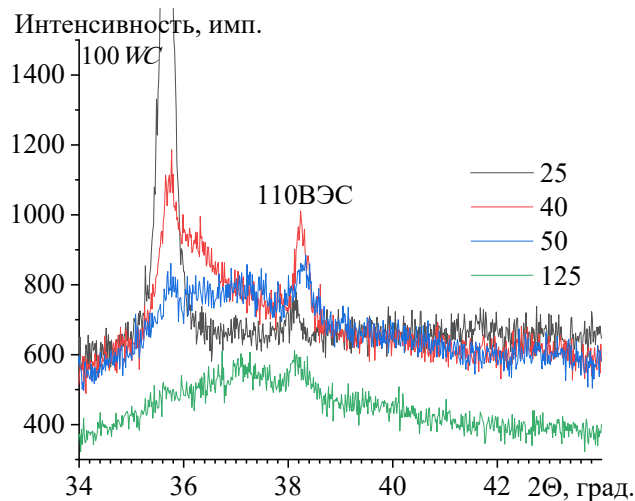


Рис. 8. Фрагменты рентгенограмм, полученных на различных этапах процесса формирования пленки элементного состава $\text{Ti} - \text{Nb} - \text{Zr} - \text{Ta} - \text{Hf} - \text{Cu}$.

Из известных в литературе тройных диаграмм состояний характерным является существование обширных трехкомпонентных твердых растворов на основе ОЦК решетки $\beta(\text{Nb}, \text{Ti}, \text{Zr})$, $\beta(\text{Nb}, \text{Hf}, \text{Ti})$, $\beta(\text{Nb}, \text{Hf}, \text{Zr})$ в высокотемпературной области (см. рис. 9 а).

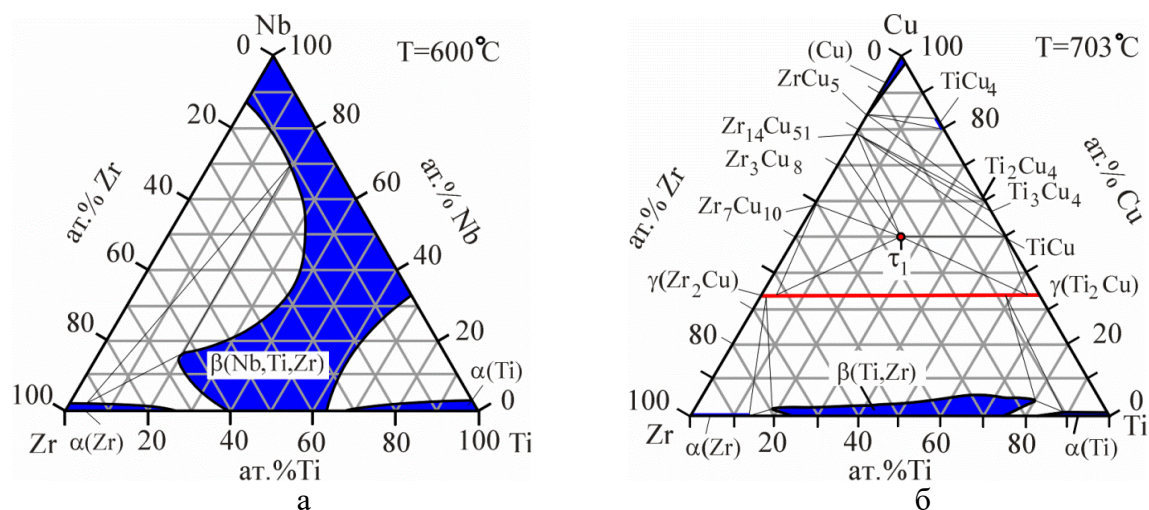


Рис. 9. Изотермические сечения тройных систем $\text{Nb} - \text{Ti} - \text{Zr}$ [32] (а) и $\text{Cu} - \text{Ti} - \text{Zr}$ при 703°C [33] (б).

В тройных диаграммах состояния, в состав которых входит Cu , происходит образование областей трехкомпонентных твердых растворов на основе ОЦК решетки только на одной стороне изотермического треугольника: в системе $\text{Cu} - \text{Ti} - \text{Zr}$ на стороне $\text{Ti} - \text{Zr}$ (см. рис. 9 б); в системе $\text{Cu} - \text{Ti} - \text{Nb}$ на стороне $\text{Ti} - \text{Nb}$; системе $\text{Cu} - \text{Hf} - \text{Ti}$ на стороне $\text{Hf} - \text{Ti}$ и т.д. В тройной системе $\text{Cu} - \text{Ti} - \text{Zr}$ на стороне изотермического треугольника $\text{Ti} - \text{Zr}$ обнаружена протяженная область трехкомпонентного твердого раствора $\beta - (\text{ZrTiCu})$ на основе ОЦК решетки (см. рис. 9 б).

Наличие меди в составе системы $Cu-Ti-Zr$ приводит к более сложному распределению фаз внутри изотермического треугольника: установлено существование одного интерметаллического соединения $\tau_1-(ZrTiCu_2)$ со структурой фазы Лавеса $C14$ (символ Пирсона $hP12$, пространственная группа $P6_3/mmc$) в строго локальном месте с узкой областью гомогенности и протяженной области соединения со структурой $C11_b$ вдоль сечения Zr_2Cu-Ti_2Cu с изоморфным замещением компонента Ti на Zr .

Проведенный анализ двойных и тройных диаграмм состояний систем позволяет сделать вывод, что в пятикомпонентной системе $Ti-Nb-Zr-Ta-Hf$ при определенном соотношении компонент возможно образование пятикомпонентного твердого раствора $\beta-(Nb,Hf,Ta,Ti,Zr)$, на основе ОЦК кристаллической решетки. Добавление в пятикомпонентную смесь атомов Cu , имеющей относительно меньший атомный радиус ($r_{Zr} > r_{Hf} > r_{Nb} > r_{Ta} > r_{Ti} > r_{Cu}$ и соответственно численные значения радиусов атомов элементов в нм $0,1602 > 0,1580 > 0,1468 > 0,1467 > 0,1462 > 0,1278$) может способствовать уменьшению искажения кристаллической решетки сплава. Также, атом Cu имеет значительно отличающееся электронное строение относительно элементов Nb, Hf, Ta, Ti, Zr , которые находятся пределах IVA и VA групп Периодической системы элементов, тогда как Cu расположена в группе IB. Как показано в [34], одним из определяющих факторов, приводящих к изменению структурно-фазового состояния конкретного сплава, является его электронное строение. Поэтому введение в состав пятикомпонентного ВЭС дополнительно шестого компонента Cu , с такими значительно отличающимися параметрами от основных элементов, вероятно, способствовало увеличению стеклообразующей способности и отразилось в образовании аморфной фазы.

4. Заключение

Выявлены закономерности формирования фазового состава пленки ВЭС $Ti-Nb-Zr-Ta-Hf-Cu$, осажденной на подложку ВК8 из многоэлементной газо-металлической плазмы, созданной при одновременном вакуумно-дуговом распылении катодов состава $TiNbZrTaHf$ и Cu в режиме с плазменным ассистированием Ar . Эксперименты по нанесению многоэлементных пленок металлов проводили на установке ВЭИПС-1, разработанной в ИСЭ СО РАН для исследования процессов формирования пленок и покрытий на источнике синхротронного излучения. Процесс формирования структуры тонких пленок *in situ* с высоким временным разрешением изучали, используя источник синхротронного излучения – накопитель электронов ВЭПП-3 (ИЯФ СО РАН). Показано, что осаждение на подложку ВК8 плазмы состава

Ti–Nb–Zr–Ta–Hf–Cu сопровождается формированием аморфно-кристаллического состояния, представленного фазами состава (предположительно) *Ti–Nb–Zr–Ta–Hf–Cu*, *TiZr*, *NbZr* и *CuTiZr*, формирующимися на различных этапах напыления пленки. Основной, как следует из анализа полученных результатов, является фаза состава *Ti–Nb–Zr–Ta–Hf–Cu*. Применение *in situ* исследований методами рентгенофазового анализа с использованием синхротронного излучения позволило выявить временные интервалы формирования и перестройки обнаруженных фаз.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Министерства науки и высшего образования (проект № 075-15-2021-1348).

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. **Senkov, O.N.** Development and exploration of refractory high entropy alloys – a review / O.N. Senkov, D.B. Miracle, K.J. Chaput, J.-P. Couzinie // *Journal of Materials Research*. – 2018. – V. 33. – I. 19. – P. 3092-3128. DOI: 10.1557/jmr.2018.153.
4. **Senkov, O.N.** Refractory high-entropy alloys / O.N. Senkov, G.B. Wilks, D.B. Miracle et al. // *Intermetallics*. – 2010. – V. 18. – I. 9. – P. 1758-1765. DOI: 10.1016/j.intermet.2010.05.014.
5. **Schuh, B.** Thermodynamic stability and mechanical properties of nanocrystalline high-entropy alloys / B. Schuh // *Doctoral Thesis*. – Leoben: Erich Schmid Institute of Materials Science, 2018. – XII+126 p.
6. **Senkov, O.N.** Microstructure and elevated temperature properties of a refractory TaNbHfZrTi alloy / O.N. Senkov, J.M. Scott, S.V. Senkova et al. // *Journal of Materials Science*. – 2012. – V. 47. – I. 9. – P. 4062-4074. DOI: 10.1007/s10853-012-6260-2.
7. **Senkov, O.N.** Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy / O.N. Senkov, J.M. Scott, S.V. Senkova et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – V. 509. – I. 20. – P. 6043-6048. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.02.171.
8. **Coury, F.G.** Solid-solution strengthening in refractory high entropy alloys / F.G. Coury, M. Kaufman, A.J. Clarke // *Acta Materialia*. – 2019. – V. 175. – P. 66-81. DOI: 10.1016/j.actamat.2019.06.006.
9. **Jayaraj, J.** Corrosion behavior and surface film characterization of TaNbHfZrTi high entropy alloy in aggressive nitric acid medium / J. Jayaraj, C. Thinaharan, S. Ningshen et al. // *Intermetallics*. – 2017. – V. 89. – P. 123-132. DOI: 10.1016/j.intermet.2017.06.002.
10. **Manea, C.A.** New HfNbTaTiZr high-entropy alloy coatings produced by electrospray deposition with high corrosion resistance / C.A. Manea, M. Sohaciu, R. Stăfănoiu et al. // *Materials*. – 2021. – V. 14. – I. 15. – Art. № 4333. – 10 p. DOI: 10.3390/ma14154333.
11. **Cheng, Z.** Irradiation effects in high-entropy alloys and their applications / Z. Cheng, J. Sun, X. Gao et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2023. – V. 930. – Art. № 166768. – P.71. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.166768.
12. **Slobodyan, M.** Recent advances and outstanding challenges for implementation of high entropy alloys as structural materials / M. Slobodyan, E. Pesterev, A. Markov // *Materials Today Communications*. – 2023. – V. 36. – Art.№ 106422. – 82 p. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2023.106422.
13. **Koželj, P.** Discovery of a superconducting high-entropy alloy / P. Koželj, S. Vortnik, A. Jelen et al. // *Physical Review Letters*. – 2014. – V. 113. – I. 10. – P. 107001-1-107001-5. DOI: 10.1103/PhysRevLett.113.107001.
14. **Zýka, J.** Structure and mechanical properties of TaNbHfZrTi high entropy alloy / J. Zýka, J. Málek, Z. Pala et al. // *24th International Conference on Metallurgy and Materials (Metal 2015)*, June 3-5, 2015, Brno, Czech

Republic: conference paper. – Ostrava: TANGER Ltd., 2015. – P. 1687-1692.

15. **Eisenbarth, E.** Biocompatibility of stabilizing elements of titanium alloys / E. Eisenbarth, D. Velten, M. Müller et al. // *Biomaterials*. – 2004. – V. 25. – I. 26. – P. 5705-5713. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2004.01.021.
16. **Grandin, H.M.** A review of titanium zirconium (TiZr) alloys for use in endosseous dental implants / H.M. Grandin, S. Berner, M. Dard // *Materials*. – 2012. – V. 5. – I. 8. – P. 1348-1360. DOI: 10.3390/ma5081348.
17. **Biesiekierski, A.** A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys / A. Biesiekierski, J. Wang, M.A.-H. Gepreel, C. Wen // *Acta Biomaterialia*. – 2012. – V.8. – I. 5. – P. 1661-1669. DOI: 10.1016/j.actbio.2012.01.018.
18. **Alven, S.** Electrospun nanofibers/nanofibrous scaffolds loaded with silver nanoparticles as effective antibacterial wound dressing materials / S. Alven, B. Buyana, Z. Feketschane, B.A. Aderibigbe // *Pharmaceutics*. – 2021. – V. 13. – I. 7. – Art. № 964. – 18 p. DOI: 10.3390/pharmaceutics13070964.
19. **Lee, D.** Preparation of antibacterial chitosan membranes containing silver nanoparticles for dental barrier membrane applications / D. Lee, S.J. Lee, J.-H. Moon et al. // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2018. – V. 66. – P. 196-202. DOI: 10.1016/j.jiec.2018.05.030.
20. **Canales, D.A.** Fabrication and assessment of bifunctional electrospun poly(L-lactic acid) scaffolds with bioglass and zinc oxide nanoparticles for bone tissue engineering / D.A. Canales, N. Piñones, M. Saavedra et al. // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2023. – V. 228. – P. 78-88. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2022.12.195.
21. **Khan, A. ur R.** Exploration of the antibacterial and wound healing potential of a PLGA/silk fibroin based electrospun membrane loaded with zinc oxide nanoparticles / A. ur R. Khan, K. Huang, Z. Jinzhong et al. // *Journal of Materials Chemistry B*. – 2021. – V. 9. – I. 5. – P. 1452-1465. DOI: 10.1039/D0TB02822C.
22. **Al-Saeedi, S.I.** Antibacterial potency, cell viability and morphological implications of copper oxide nanoparticles encapsulated into cellulose acetate nanofibrous scaffolds / S.I. Al-Saeedi, N.S. Al-Kadhi, G.M. Al-Senani et al. // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2021. – V. 182. – P. 464-471. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.04.013.
23. **Hashmi, M.** Copper oxide (CuO) loaded polyacrylonitrile (PAN) nanofiber membranes for antimicrobial breath mask applications / M. Hashmi, S. Ullah, I.S. Kim // *Current Research in Biotechnology*. – 2019. – V. 1. – P. 1-10. DOI: 10.1016/j.crbiot.2019.07.001.
24. **Rai, M.** Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials / M. Rai, A. Yadav, A. Gade // *Biotechnology Advances*. – 2009. – V.27. – I. 1. – P. 76-83. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2008.09.002.
25. **Wang, L.** The antimicrobial activity of nanoparticles: present situation and prospects for the future / L. Wang, C. Hu, L. Shao // *International Journal of Nanomedicine*. – 2017. – V. 12. – P. 1227-1249. DOI: 10.2147/IJN.S121956.
26. **Lenis, J.A.** Structure, morphology, adhesion and in vitro biological evaluation of antibacterial multi-layer HA–Ag–SiO₂–TiN–Ti coatings obtained by RF magnetron sputtering for biomedical applications / J.A. Lenis, P. Rico, J.L.G. Ribelles et al. // *Materials Science and Engineering: C*. – 2020. – V. 116. – Art. № 111268. – 50 p. DOI: 10.1016/j.msec.2020.111268.
27. **He, X.** Biocompatibility, corrosion resistance and antibacterial activity of TiO₂/CuO coating on titanium / X. He, G. Zhang, X. Wang et al. // *Ceramics International*. – 2017. – V. 43. – No. 18. – P. 16185-16195. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.08.196.
28. **Heidenau, F.** A novel antibacterial titania coating: metal ion toxicity and in vitro surface colonization / F. Heidenau, W. Mittelmeier, R. Detsch, M. Haenle, F. Stenzel, G. Ziegler, H. Gollwitzer // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. – 2005. – V. 16. – I. 10. – P. 883-888. DOI: 10.1007/s10856-005-4422-3.
29. **Ivanov, Yu.F.** Structure and properties of a HfNbTaTiZr cathode and a coating formed through its vacuum arc evaporation / Yu.F. Ivanov, Yu.H. Akhmadeev, N.A. Prokopenko et al. // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. – 2023. – V. 87. – I. 2. suppl. – P. S250-S256. DOI: 10.1134/S1062873823704701.
30. **Иванов, Ю.Ф.** Особенности структурно-фазового состояния пленки на основе высокоэнтропийного сплава AlNbTiZrCu, синтезированной путем осаждения многоэлементной металлической плазмы / Ю.Ф. Иванов, Ю.А. Абзаев, А.А. Клопотов и др. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2021. – Вып. 13. – С. 693-707. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.693.
31. *Binary alloy phase diagrams*; ed. by T.B. Massalski: in 2 volumes. – Ohio: ASM International, Materials Park, 1986. – XIII+2224 p.
32. **Khegai, I.K.** Examination of the Ti–Zr–Nb system / I.K. Khagai, P.B. Budberg // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 1971. – № 1. – P. 141-144.
33. **Arroyave, R.** Kaufman L. Thermodynamic assessment of the Cu–Ti–Zr system / R. Arroyave, T.W. Eagar,

L. Kaufman // Journal of Alloys and Compounds. – 2003. – V. 351. – I. 1-2. – P. 158-170. DOI: 10.1016/S0925-8388(02)01035-6.

34. Григорович, В.К. Периодический закон Менделеева и электронное строение металлов: К 100-летию со дня открытия периодического закона / В.К. Григорович; ред. А. М. Самарин. – М.: Наука, 1966. – 287 с.

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 5, pp. 299-303. DOI: 10.1002/adem.200300567.
3. Senkov O.N., Miracle D.B., Chaput K.J., Couzinie J.-P. Development and exploration of refractory high entropy alloys – a review, *Journal of Materials Research*, 2018, vol. 33, issue 19, pp. 3092-3128. DOI: 10.1557/jmr.2018.153.
4. Senkov O.N., Wilks G.B., Miracle D.B. et al. Refractory high-entropy alloys, *Intermetallics*, 2010, vol. 18, issue 9, pp. 1758-1765. DOI: 10.1016/j.intermet.2010.05.014.
5. Schuh B. *Thermodynamic stability and mechanical properties of nanocrystalline high-entropy alloys*, Doctoral Thesis. Leoben, Erich Schmid Institute of Materials Science, 2018, XII+126 p.
6. Senkov O.N., Scott J.M., Senkova S.V. et al. Microstructure and elevated temperature properties of a refractory TaNbHfZrTi alloy, *Journal of Materials Science*, 2012, vol. 47, issue 9, pp. 4062-4074. DOI: 10.1007/s10853-012-6260-2.
7. Senkov O.N., Scott J.M., Senkova S.V. et al. Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, vol. 509, issue 20, pp. 6043-6048. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.02.171.
8. Coury F.G., Kaufman M., Clarke A.J. Solid-solution strengthening in refractory high entropy alloys, *Acta Materialia*, 2019, vol. 175, pp. 66-81. DOI: 10.1016/j.actamat.2019.06.006.
9. Jayaraj J., Thiraharan C., Ningshen S. et al. Corrosion behavior and surface film characterization of TaNbHfZrTi high entropy alloy in aggressive nitric acid medium, *Intermetallics*, 2017, vol. 89, pp. 123-132. DOI: 10.1016/j.intermet.2017.06.002.
10. Manea C.A., Sohaiciu M., Ștefănoiu R. et al. New HfNbTaTiZr high-entropy alloy coatings produced by electrospark deposition with high corrosion resistance, *Materials*, 2021, vol. 14, issue 15, art. no. 4333, 10 p. DOI: 10.3390/ma14154333.
11. Cheng Z., Sun J., Gao X. et al. Irradiation effects in high-entropy alloys and their applications, *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, vol. 930, art. 166768, 71 p. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.166768.
12. Slobodyan M., Pesterev E., Markov A. Recent advances and outstanding challenges for implementation of high entropy alloys as structural materials. *Materials Today Communications*, 2023, vol. 36, art. no. 106422, 82 p. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2023.106422.
13. Koželj P., Vrtič S., Djelen A. et al. Discovery of a superconducting high-entropy alloy, *Physical Review Letters*, 2014, vol. 113, issue 10, pp. 107001-1-107001-5. DOI: 10.1103/PhysRevLett.113.107001.
14. Zýka J., Málek J., Pala Z. et al. Structure and mechanical properties of TaNbHfZrTi high entropy alloy, *24th International Conference on Metallurgy and Materials (Metal 2015)*, June 3-5, 2015, Brno, Czech Republic, conference paper. Ostrava, TANGER Ltd., 2015, pp. 1687-1692.
15. Eisenbarth E., Velten D., Müller M. et al. Biocompatibility of stabilizing elements of titanium alloys, *Biomaterials*, 2004, vol. 25, issue 26, pp. 5705-5713. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2004.01.021.
16. Grandin H.M., Berner S., Dard M. A review of titanium zirconium (TiZr) alloys for use in endosseous dental implants, *Materials*, 2012, vol. 5, issue 8, pp. 1348-1360. DOI: 10.3390/ma5081348.
17. Biesiekierski A., Wang J., Gepreel M.A.-H., Wen C. A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys, *Acta Biomaterialia*, 2012, vol. 8, issue 5, pp. 1661-1669. DOI: 10.1016/j.actbio.2012.01.018.
18. Alven S., Buyana B., Feketschane Z., Aderibigbe B.A. Electrospun nanofibers/nanofibrous scaffolds loaded with silver nanoparticles as effective antibacterial wound dressing materials, *Pharmaceutics*, 2021, vol. 13, issue 7, art. no. 964, 18 p. DOI: 10.3390/pharmaceutics13070964.
19. Lee D., Lee S.J., Moon J.-H. et al. Preparation of antibacterial chitosan membranes containing silver nanoparticles for dental barrier membrane applications, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, vol. 66, pp. 196-202. DOI: 10.1016/j.jiec.2018.05.030.
20. Canales D.A., Piñones N., Saavedra M. et al. Fabrication and assessment of bifunctional electrospun

- poly(l-lactic acid) scaffolds with bioglass and zinc oxide nanoparticles for bone tissue engineering, *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, vol. 228, pp. 78-88. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2022.12.195.
21. Khan A. ur R., Huang K., Jinzhong Z. et al. Exploration of the antibacterial and wound healing potential of a PLGA/silk fibroin based electrospun membrane loaded with zinc oxide nanoparticles, *Journal of Materials Chemistry B*, 2021, vol. 9, issue 5, pp. 1452-1465. DOI: 10.1039/D0TB02822C.
22. Al-Saeedi S.I., Al-Kadhi N.S., Al-Senani G.M. et al. Antibacterial potency, cell viability and morphological implications of copper oxide nanoparticles encapsulated into cellulose acetate nanofibrous scaffolds, *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, vol. 182, pp. 464-471. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.04.013.
23. Hashmi M., Ullah S., Kim I.S. Copper oxide (CuO) loaded polyacrylonitrile (PAN) nanofiber membranes for antimicrobial breath mask applications, *Current Research in Biotechnology*, 2019, vol. 1, pp. 1-10. DOI: 10.1016/j.crbiot.2019.07.001.
24. Rai M., Yadav A., Gade A. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials, *Biotechnology Advances*, 2009, vol. 27, issue 1, pp. 76-83. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2008.09.002.
25. Wang L., Hu C., Shao L. The antimicrobial activity of nanoparticles: present situation and prospects for the future, *International Journal of Nanomedicine*, 2017, vol. 12, pp. 1227-1249. DOI: 10.2147/IJN.S121956.
26. Lenis J.A., Rico P., Ribelles J.L.G. et al. Structure, morphology, adhesion and in vitro biological evaluation of antibacterial multi-layer HA–Ag–SiO₂–TiN–Ti coatings obtained by RF magnetron sputtering for biomedical applications, *Materials Science and Engineering C*, 2020, vol. 116, art. no. 111268, 50 p. DOI: 10.1016/j.msec.2020.111268.
27. He X., Zhang G., Wang X. et al. Biocompatibility, corrosion resistance and antibacterial activity of TiO₂/CuO coating on titanium, *Ceramics International*, 2017, vol. 43, issue 18, pp. 16185-16195. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.08.196.
28. Heidenau F., Mittelmeier W., Detsch R. et al. A novel antibacterial titania coating: metal ion toxicity and in vitro surface colonization, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2005, vol. 16, issue 10, pp. 883-888. DOI: 10.1007/s10856-005-4422-3.
29. Ivanov Yu.F., Akhmadeev Yu.H., Prokopenko N.A. et al. Structure and properties of a HfNbTaTiZr cathode and a coating formed through its vacuum arc evaporation, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2023, vol. 87, issue 2 supplement, pp. S250-S256. DOI: 10.1134/S1062873823704701.
30. Ivanov Y.F., Abzaev Yu.A., Klopotov A.A. et al. Osobennosti strukturno-fazovogo sostoyaniya plenki na osnove vysokoentropijnogo splava AlNbTiZrCu, sintezirovannoj putem osazhdeniya mnogoelementnoj metallicheskoj plazmy [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], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2021, issue 13, pp.693-707. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.693. (In Russian).
31. *Binary alloy phase diagrams*, ed. by T.B. Massalski, 2 volumes. Ohio, ASM International, Materials Park, 1986, XIII+2224 p.
32. Khagai I.K., Budberg P.B. Examination of the Ti–Zr–Nb system, *Russian Metallurgy (Metally)*, 1971, no. 1, pp. 141-144.
33. Arroyave R., Eagar T.W., Kaufman L. Thermodynamic assessment of the Cu–Ti–Zr system, *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, vol. 351, issue 1-2, pp. 158-170. DOI: 10.1016/S0925-8388(02)01035-6.
34. Grigorovich V.K. *Periodicheskij zakon Mendeleeva i elektronnoe stroenie metallov: K 100-letiyu so dnya otkrytiya periodicheskogo zakona* [Mendeleev's Periodic Law and the Electronic Structure of Metals: On the 100th Anniversary of the Discovery of the Periodic Law], ed. by A.M. Samarin. Moscow, Nauka Publ., 1966, 287 p. (In Russian).

Original paper

X-ray diffraction studies of the growth process of thin films of high-entropy TiNbZrTaHfCu alloy in situ using synchrotron radiation

Yu.F. Ivanov¹, Yu.Kh. Akhmadeev¹, A.A. Klopotov², N.A. Prokopenko¹, E.A. Petrikova¹,
O.V. Krysina¹, V.V. Shugurov¹, A.N. Shmakov³, V.Yu. Lavrov²

¹*Institute of High Current Electronics SB RAS, Tomsk, Russia*

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

³*Boriskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.140

Abstract: High-entropy alloys based on refractory metals, possessing an unusual combination of physical, mechanical, tribological, electrophysical, etc. properties, can be recommended for use in various fields of industry and medicine. The aim of the work is to study the growth process of high-

entropy alloys films of the *Ti-Nb-Zr-Ta-Hf-Cu* system in real time by X-ray phase analysis using synchrotron radiation. Experiments on the deposition of multielement metal films were carried out on the VEIPS-1 setup developed at the Institute of high current electronics Siberian branch of the Russian academy of sciences for studying the processes of the film and coating formation on a synchrotron radiation source. The process of in situ thin film structure formation with high time resolution was studied using a synchrotron radiation source – the VEPP-3 electron storage ring, the Institute of nuclear physics, Siberian branch of the Russian academy of sciences. It is shown that the deposition of *Ti-Nb-Zr-Ta-Hf-Cu* plasma on a HG40 substrate is accompanied by the formation of an amorphous-crystalline state represented by phases of the composition (presumably) *Ti-Nb-Zr-Ta-Hf-Cu*, *TiZr*, *NbZr*, and *CuTiZr*, formed at different stages of film deposition. The main phase is the *Ti-Nb-Zr-Ta-Hf-Cu* composition.

Keywords: high-entropy alloy, refractory metals, synchrotron radiation, phase composition, copper alloying.

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

Ахмадеев Юрий Халыфович – к.т.н., заведующий лабораторией плазменной эмиссионной электроники, ФГБУН «Институт сильноточной электроники» Сибирского отделения РАН

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

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

Петрикова Елизавета Алексеевна – младший научный сотрудник лаборатории плазменной эмиссионной электроники, ФГБУН «Институт сильноточной электроники» Сибирского отделения РАН

Крысина Ольга Васильевна – к.т.н., научный сотрудник лаборатории плазменной эмиссионной электроники, ФГБУН «Институт сильноточной электроники» Сибирского отделения РАН

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

Шмаков Александр Николаевич – д.ф.-м.н., главный научный сотрудник, ФГБУН «Институт катализа им. Г.К. Борескова» Сибирского отделения РАН

Лавров Валентин Юрьевич – студент 2 курса магистратуры, кафедра Прикладной механики и материаловедения ФГБОУ ВО «Томский государственный архитектурно-строительный университет».

Yuri F. Ivanov – Dr. Sc., Chief Researcher, Laboratory of Plasma Emission Electronics, Institute of High-Current Electronics of the Siberian Branch of the RAS

Yuri Kh. Akhmadeev – Ph. D., Head of the Laboratory of Plasma Emission Electronics, Institute of High-Current Electronics of the Siberian Branch of the RAS

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 RAS

Elizaveta A. Petrikova – Junior Researcher, Laboratory of Plasma Emission Electronics, Institute of High-Current Electronics of the Siberian Branch of the RAS

Olga V. Krygina – Ph. D., Researcher, Laboratory of Plasma Emission Electronics, Institute of High-Current Electronics of the Siberian Branch of the RAS

Vladimir V. Shugurov – Researcher, Laboratory of Plasma Emission Electronics, Institute of High-Current Electronics of the Siberian Branch of the RAS

Alexander N. Shmakov – Dr. Sc., Chief Researcher, Boreskov Institute of Catalysis of the Siberian Branch of the RAS

Valentin Yu. Lavrov – 2nd year graduate student, Department of Applied Mechanics and Materials Science, Tomsk State University of Architecture and Civil Engineering

Поступила в редакцию/received: 04.09.2024; после рецензирования/revised: 28.09.2024; принята/accepted 02.10.2024.