



Universitatea din București

Facultatea de Fizică

Școala Doctorală de Fizică



Edwin Alexandru LASZLO

Pelicle Subțiri din Aliaje și din Nitruri cu
Entropie Înaltă de AlCoCrFeNi_x Crescute
prin Depunere cu Laser Pulsat pentru
Acoperiri de Protecție Aplicate
în Medii Dure

Rezumatul Tezei de Doctorat

Coordonator Științific
CSI Dr. Valentin Crăciun

București-Măgurele, 2022

Cuprins

Mulțumiri

Sumar

I) Introducere

II) Soluții Solide din Aliaje Moderne

II.1) Aliaje cu Entropie Înaltă AlCoCrFeNi_x (HEAs)

II.2) Nitruri cu Entropie Înaltă $(\text{AlCoCrFeNi}_x)\text{N}$ (HENs)

III) Depunerea Peliculelor Subțiri de HEA și de HEN

III.1) Tehnici de Sinteză

III.2) Prepararea Straturilor Groase și Subțiri

IV) Analizarea peliculelor subțiri de HEA și de HEN

IV.1) Infrastructura Științifică

IV.2) Proprietățile Examine ale Soluțiilor Solide

IV.3) Proprietățile Examine ale Substraturilor

IV.4) Proprietățile Examine ale Peliculelor Subțiri

V) Rezumat și Concluzie

Referințe

Lista Contribuțiilor la Literatura Științifică, precum și Prezențelor la Conferințe și Evenimente Științifice

Mulțumiri

Doresc să-mi exprim recunoștința dlui. conducător CSI Dr. Valentin Crăciun, pentru faptul că m-a primit cu căldură la începutul anului II al acestui doctorat, pentru aprobarea sa, sprijinul și îndrumarea sa în activitățile desfășurate la institut, fie cu sisteme de măsurare, fie cu aplicațiile lor de analiză de-a lungul timpului în care s-a desfășurat cercetarea. Sunt foarte recunoscător pentru că am șansa de a lucra atât la sisteme de măsură făcute în casă, cât și la difractometre, microscopie electronice, spectrometre și indentoare, disponibile în laborator. Cunoștințele și abordarea sa rațională au fost de mare valoare pentru a mă conduce către înțelegere. Mulțumesc și soției sale, dna. Dr. Doina Crăciun, pentru grija și sprijinul acordat, precum și dnei Dr. Gabriela Dorcioman pentru că m-a verificat când muncam în laborator și pentru că a păstrat o atmosferă prietenoasă. Nu în ultimul rând, vreau să-i mulțumesc Universității din București și Institutului Național INFLPR pentru fundamentarea acestui program de doctorat, pentru că am primit posibilitatea de a-l efectua cu infrastructura științifică națională, precum și pentru sprijinul financiar.

Această expresie a recunoștinței mele continuă cu dl. Prof. Univ. Dr. Victoraș Geanta, care a fabricat soluțiile solide de HEA necesare. Mulțumiri dnei. Prof. Univ. Dr. Ionelia Voiculescu pentru recenziiile sale critice, precum și colegului meu de muncă Gabriel Crăciun pentru ajutorul acordat cu investigațiile la microscopul electronic. Mulțumiri dlui. Prof. Univ. Dr. Daniel Cristea pentru sprijinul acordat cu testele mecanice. Mai mult, vreau să mulțumesc călduros dnei. Dr. Julia Claudia Mirza Roșca pentru sprijinul acordat cu investigația proprietăților electrochimice. Nu în ultimul rând, vreau să mulțumesc șefului meu de grup de la Institutul Național IMT, dna. CSI Dr. Ileana Viorica Cernica, pentru achiziționarea licenței de software OriginLab.

Și, bineînțeles, îmi exprim cea mai profundă recunoștință părinților mei, fratelui meu și partenerei lui, și iubitei mele soții pentru toată înțelegerea și susținerea ei.

Sumar

Înainte de investigarea proprietăților de protecție ale peliculelor subțiri din aliaje de înaltă entropie (HEA) și din nitruri de înaltă entropie (HEN) sintetizate cu sistemul de depunere cu laser pulsant (PLD) și de analizarea acestora cu tehnici avansate, soluții solide (SS) de AlCoCrFeNi_x au fost produse cu elemente constitutive de înaltă puritate prin metoda Retopire cu Arc în Vid (VAR) variind raportul molar de nichel x de la 0,2 la 2,0. Mai mult, structura și compoziția elementară a tuturor celor zece ținte SS disponibile a fost examinată atât cu ajutorul difracției cu raze X (XRD) cât și al spectroscopiei cu raze X cu dispersie de energie (EDXS). Odată ce structura lor a fost determinată, trei ținte cu compoziții molare de nichel $x = 0,4, 1,2$ și $2,0$, corespunzătoare structurilor de BCC pur, un amestec de BCC cu FCC și, în final, FCC pur, au fost alese pentru a crește pelicule subțiri folosind laserul excimer KrF echipat în laborator.

Depunerile au fost efectuate la temperatura camerei ($RT \sim 25^\circ\text{C}$) atât în vid rezidual scăzut (10^{-7} mbar) cât și în atmosferă de azot (10^{-4} mbar) pe substraturi de siliciu, titan și sticlă. Ulterior, structura lor a fost investigată cu GIXRD, în timp ce morfologia suprafeței, grosimea și compoziția lor elementară cu ajutorul atât a microscopiei electronice cu scanare (SEM), și al EDXS, cât și a spectroscopiei fotoelectronilor cu raze X (XPS). În plus, atât rezistența lor electrică, cât și proprietățile mecanice au fost analizate prin aplicarea unei sistem de măsură făcut în casă Four-Point Probe (4PP) și, respectiv, prin utilizarea unui sistem de măsurare NanoIndentation (NI).

Toate peliculele subțiri depuse au prezentat un amestec de FCC cu structuri BCC, indiferent de structura inițială a țintelor, așa cum arată rezultatele XRD. În plus, compoziția elementară a peliculelor subțiri a fost destul de apropiată de cea a țintelor, așa cum arată rezultatele cantitative și calitative de la EDXS și XPS. Includerea mai multor procente de atomi de azot într-un compus de tip nitrură metalică în pelicule este rezultatul depunerilor în atmosferă de azot și poate explica rezistivitatea electrică mai mare a peliculelor subțiri de HEN față de peliculele subțiri de HEA. Peliculele subțiri depuse au prezentat proprietăți mecanice bune, așa cum arată valorile modulului Young, nanodurității și coeficientului de frecare. Prin urmare, peliculele subțiri depuse ar putea fi utilizate și aplicate pe componente în diverse industrii ca acoperiri optice și de protecție pentru a îmbunătăți sau diminua diferite fenomene optice și pentru a preveni sau proteja de deteriorarea în medii dure.

I) Introducere

Starea actuală a materialelor este deschisă, deoarece omenirea folosește aceleași clase încă din epoca de piatră, cu toate acestea, de atunci importanța lor s-a schimbat de multe ori și continuă să o facă. De exemplu, în timpul epocii fierului, clasa de materiale metalice a avut cea mai mare importanță relativă și de atunci, importanța a scăzut, totuși, multe aliaje mai performante au fost turnate ulterior pentru a servi nevoilor industriale ale societății. Prin mai performante, mă refer la aliaje cu caracteristici și proprietăți îmbunătățite care sunt destinate unor aplicații specifice. Curând însă, oamenii și-au dat seama că acest spațiu de proiectare al aliajelor poate fi nelimitat, doar prin schimbarea modului tradițional de gândire în care, la aliere, se folosea un element metalic principal în proporții mari și se adăuga mai multe elemente metalice secundare în proporții mici, la un mod avansat de aliere în care se adaugă mai multe elemente metalice principale, fie ele în proporții egale sau nu. Această schimbare de strategie este relativ nouă, începând în urmă cu aproximativ 20 de ani [1], și este de mare importanță pentru viitoarele aliaje cu entropie înaltă, deoarece având un spațiu de proiectare nelimitat, se pot adapta proprietățile și caracteristicile aliajului. De exemplu, poate prezenta caracteristici anti-oxidante, anti-radiații, anti-coroziune, rezistență de randament superioară (yield strength), duritate (toughness), alungire (elongation) sau ductilitate (ductility) la temperaturi ridicate, cu costuri de producție reduse.

Motivația de a crește pelicule subțiri ce pot fi folosite ca acoperiri pentru diverse aplicații în medii dure mi-a venit de trei ori. La început, construcția centralei ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor) și a sistemelor sale de diagnosticare, despre care știam din câte citisem deja în timpul licenței, mi-au dat un impuls să studiez acoperirile, chiar când am aflat că oglinzile metalice sunt elemente potențiale la defecte. A doua oară când am fost motivat a fost la începutul acestui program de doctorat, atunci când am aflat că mediile dure se găsesc și în corpul uman. De data aceasta m-am gândit că acoperirile de protecție pot fi folosite și pentru implanturi. A treia oară a fost când mi-am dat seama că are loc a 4-a revoluție industrială și, că folosind AI (Inteligență Artificială) și imprimarea 3D, aliajele ar putea fi și mai bine personalizate la depunere pentru aplicații în medii dure. Aliajele fabricate și depozitate prin metoda AM (Additive Manufacturing), de exemplu, s-a dovedit a avea caracteristici superioare în comparație cu omologii lor turnați, așa cum se poate vedea în graficul mai jos [2].

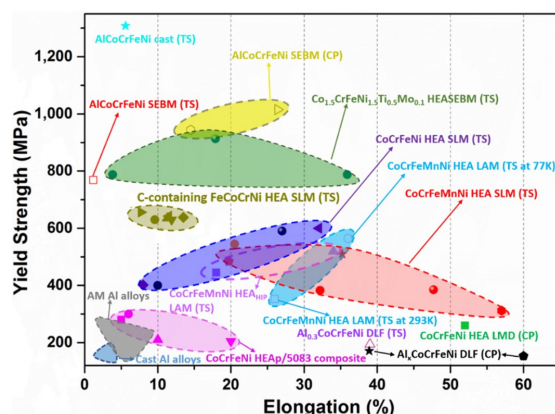


Figura 1. Graficul arată că aliajele de Al depuse prin AM posedă rezistență de randament precum și alungire îmbunătățite în comparație cu aliajele de Al turnate.

Prin urmare, obiectivele acestei teze de doctorat sunt de a contura definițiile științifice ale sistemelor de aliaje și de nitruri cu entropie înaltă, de a contura experimentele privind sinteza sistemelor de protecție din pelicule subțiri, de a dobândi experiență practică în depunerea în vid și cu sistemele de pompe de vid, precum și pentru a-mi îmbunătăți cunoștințele despre standardele lor internaționale (ISO), pentru a sublinia investigația morfologică prin SEM (Scanning Electron Microscope), pentru a contura investigația structurală prin XRD (X-Ray Diffraction) și XRR (X-Ray Reflectivity), pentru a contura investigațiile proprietăților electrice prin sistemul de măsurare 4PP (Four Point Probe), pentru a contura investigarea proprietăților chimice prin tehnicile EDXS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) și XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy), pentru a contura investigația mecanică cu ajutorul sistemului NI (NanoIndentation), pentru a contura testele și măsurătorile sistemului RBS (Rutherford BackScattering) și să le potrivească cu cerințele acoperirilor de protecție, să public articole științifice pe acest subiect și să diseminiez rezultatele științifice la conferințe internaționale.

Spectrul larg de cercetare și dezvoltare care se desfășoară în acest domeniu poate fi rezumat în figura următoare [1]. Pe scurt, arată hipertetraedrul materialelor pentru aliajele HEA. Conceptele care au fost explorate și

demonstrate experimentale sunt blocurile de bază ale HEA, și sunt prezentate mai jos. Atenția în cadrul acestei teze este pusă pe pelicule subțiri de AlCoCrFeNi_x HEA și $(\text{AlCoCrFeNi}_x)\text{N}$ HEN. Soluțiile solide au fost obținute prin varierea conținutului de nichel al raportului molar x , de la 0,2 la 2,0 cu o creștere treaptă de 0,2, prin alierea cu metoda Retopire cu Arc în Vid (VAR) din materii prime de înaltă puritate. Informații suplimentare despre metoda VAR pot fi găsite în [3]. Efectul

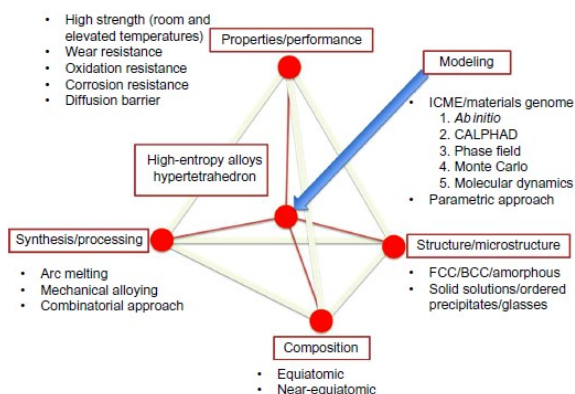


Figura 2. Infograficul prezintă pe scurt hipertetrahedrul aliajelor de HEA.

acestei variații va fi studiat în continuare prin utilizarea soluțiilor solide obținute ca ținte pentru a crește pelicule subțiri. Prin urmare, compoziția chimică și informațiile de fază ar trebui să se potrivească între surse și straturile corespunzătoare, ceea ce înseamnă că se obține o stoichiometrie bună. În plus, manuscrisul conține informații care oferă detalii atât despre tehnica utilizată pentru creșterea peliculelor subțiri, cât și despre infrastructura științifică utilizată pentru a efectua analiza acestora prin măsurători și prin teste. Aliajele cu entropie înaltă sunt identificate pe baza abundenței elementelor chimice încorporate [4]. Această clasă modernă de aliaje este, în plus, identificată pe baza mărimii entropiei sistemului [5].

Această teză este structurată în cinci capitole. Acest prim capitol aduce cititorul în subiect, deoarece subliniază importanța materialelor din soluții solide dure și rezistente în societatea de astăzi, care a avansat până la a patra revoluție industrială, prin prezentarea obiectivelor tezei și a epocii următoare.

Cel de-al doilea capitol intitulat „Soluțiile solide din aliaje moderne” începe cu definiția soluțiilor solide și trece în revistă legile fundamentale ale fizicii care guvernează termodinamica și statistica. În plus, pentru a stabili o înțelegere adecvată a stabilității soluțiilor solide ale aliajelor cu entropie înaltă, se prezintă principalele patru efecte de bază, clasificarea lor, precum și principiile metalurgiei fizice și teoria măsurătorilor de duritate. Al doilea subcapitol discută nitrurile de înaltă entropie, aducând exemple de structuri atomice ale unei nitruri binare monometalice și nitruri multicomponente, ambele cu același tip de structură cristalină.

Al treilea capitol intitulat „Depunerea Peliculelor Subțiri de HEA și de HEN” prezintă infrastructura utilizată pentru experimentele de creștere și prepararea peliculelor subțiri pe bază de soluții solide, fiind împărțit în două subcapitole. Prima expune, așadar, montajul experimental cu metoda aferentă, și anume, Depunerea cu Laser Pulsat (PLD) pentru a obține pelicule subțiri pe baza aliajului modern. Al doilea subcapitol tratează problema aderenței la substrat prin prezentarea etapelor de curățare a substraturilor groase, și un rezumat al sintezei peliculelor subțiri de interes.

Al patrulea capitol intitulat „Analiza Peliculelor Subțiri de HEA și de HEN” introduce cititorul în primul subcapitol în subiectul infrastructurii de analiză cu tehnicile aferente, utilizate pentru investigarea proprietăților peliculelor subțiri. Prin urmare, sunt prezentate opt instrumente științifice de investigație împreună cu mecanismele lor de lucru și teoria din spate. Următoarele trei subcapitole prezintă rezultatele obținute în încercarea de a investiga proprietățile soluțiilor solide, ale substraturilor și, respectiv, ale peliculelor subțiri crescute.

Al cincilea și ultimul capitol intitulat „Rezumat și concluzie” rezumă rezultatele cercetării și se încheie cu afirmația că, pe baza investigației proprietăților, peliculele subțiri de HEA și de HEN pot fi utilizate ca acoperiri de protecție în diverse industrii, precum aviația și aeronautica, sau în domenii precum, biologic sau nuclear. Teza se încheie cu o listă de referințe și lista de contribuții personale la comunitatea științifică.

II) Soluțiile solide din aliaje moderne

II.1) Aliaje cu Entropie Înaltă AlCoCrFeNi, (HEAs)

Discuția despre soluții solide nu ar fi posibilă fără a revizui ipoteza lui Boltzmann despre relația dintre entropie și complexitatea sistemului, ecuația (1), pe de o parte, și regula fazei Gibbs, ecuația (2), pe de altă parte. Ambele legi implică efectul de entropie înaltă, provin din termodinamică și se găsesc a fi cruciale în domeniul metalurgiei fizice, în care metalele sunt topite laolaltă și turnate pentru a forma o soluție solidă monofază sau multifază. Inițial, această soluție solidă multicomponentă a fost produsă de cel puțin cinci elemente chimice principale brute pure care aveau procente echiatomice sau aproape echiatomice între 5 și 35 at. % fiecare [6,7], s-a crezut că formează structuri fcc sau bcc datorită entropiei ridicate a amestecului. Totuși, întrucât această teză nu tratează subiectul formării fazelor în soluțiile solide de HEA, accentul va fi pus în cele ce urmează pe sinteza de pelicule subțiri moderne, în care soluțiile solide de HEA joacă rolul de ținte. Trebuie menționat, totuși, că cristalizarea lor într-o formă stabilă are loc în faze FCC (cubic centrat pe față), BCC (cubic centrat pe corp), așa cum se arată în Figura 3 [8], sau HCP (cubic-hexagonal-închis), caracteristici importante în cunoașterea și evaluarea parametrilor rețelei și a distorsiunilor.

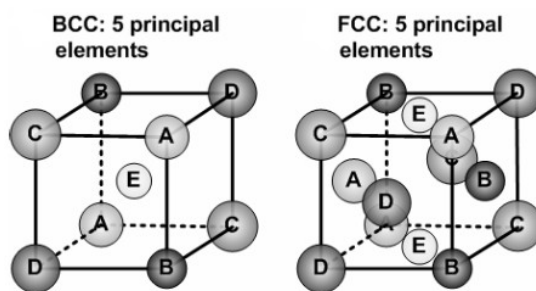


Figura 3. Schița prezintă fazele BCC și FCC cu cinci elemente principale. Literele din interiorul sferelor reprezintă atomi cu diferite dimensiuni ale razei atomice.

Principalele patru efecte de bază care stabilesc o înțelegere adecvată a stabilității soluțiilor solide de HEA sunt următoarele. După cum sa menționat deja, primul efect este entropia înaltă, care auto-configurează amestecul elementelor în timpul procesului de formare astfel încât să rezulte o priectare cu entropie maximizată, apoi efectul de difuzie lentă, care minimizează energia sistemului. datorită cineticii atomilor, efectul sever de distorsiune a rețelei, îmbunătățește sau modifică proprietățile structurii datorită aranjamentului atomilor și efectului de cocktail, care poate îmbunătăți proprietățile mecanice datorită interacțiunilor reciproce ale atomilor diferiți care distorsionează grav rețeaua. În statistică, o ramură a termodinamicii, este definită entropia configurațională a unui sistem ca parte a entropiei sale care corelează pozițiile reprezentative discrete cu particulele sale constitutive. Cu alte cuvinte, exprimă numărul de moduri prin care atomii și moleculele se împachetează în amestec. Entropia reprezintă o proprietate fizică asociată cu o stare de dezordine, în timp ce modificarea entropiei configuraționale pe mol ΔS_{mix} în procesul de formare a unei soluții solide din n elemente ale fracțiilor echiatomice sau aproape echiatomice poate fi exprimată prin:

$$\Delta S_{mix} = -k_B \cdot \ln w = -R \cdot \left(\frac{1}{n} \cdot \ln \frac{1}{n} + \frac{1}{n} \cdot \ln \frac{1}{n} + \dots + \frac{1}{n} \cdot \ln \frac{1}{n} \right) = -R \cdot \ln \frac{1}{n} = R \cdot \ln n. \quad \text{Ecuația (1)}$$

În cadrul ecuației, k_B reprezintă constanta lui Boltzmann, w numărul de posibilități de amestecare, iar R constanta gazului: $8,314 \text{ J / K} \cdot \text{mol}$. Mai mult, pe baza acestei valori, sunt catalogate aliajele cu entropie joasă, medie și mare. Un aliaj echiatomic sau aproape echiatomic cu cinci elemente, de exemplu, ΔS_{conf} este $1,61 \cdot R$, care este puțin mai mare decât limita inferioară a aliajelor cu entropie înaltă de $1,5 \cdot R$. Această creștere a entropiei de amestecare cu mai multe elemente este asociată cu o scădere a energiei libere Gibbs a amestecului dat ΔG_{mix} , care echilibrează stabilitatea cristalelor crescute poate fi exprimată prin:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T \cdot \Delta S_{mix} = \Delta H_{mix} - T \cdot R \cdot \ln n. \quad \text{Ecuația (2)}$$

În cadrul ecuației, ΔH_{mix} reprezintă entalpia de amestecare, iar T temperatura absolută. Mărimea termenilor implicați determină, prin urmare, formarea fazei. Dacă T crește, de exemplu, termenul $T \cdot \Delta S_{mix}$ devine dominant, ceea ce face ca soluția să crească solidă.

Acum că am analizat relația dintre entropie și complexitatea sistemului, putem continua cu regula fazei. Potrivit lui Gibbs, un sistem pVT este guvernat de o regulă în care numărul de faze P ale unui aliaj dat, la presiune constantă p și starea de echilibru, poate fi exprimat prin ecuația:

$$P = C + 1 - F. \quad \text{Ecuația (3)}$$

În cadrul ecuației, C reprezintă numărul de componente ale sistemului, în timp ce F este numărul maxim de grade de libertate termodinamică ale sistemului. Rezultă că, la o presiune dată unui sistem cu cinci componente, se așteaptă să se formeze în orice reacție dată șase faze. În plus, dacă criteriile de formare a HEA sunt îndeplinite, fazele vor crește ca soluții solide.

S-a raportat în literatură [9,10] că, pe baza proprietăților mecanice ale sistemului, cele patru familii principale constau din patru sute opt aliaje HEA, și anume:

- Soluții solide moi (compuse din elemente metalice de tranziție 3d care posedă configurații electronice și parametri atomici similari);
- Soluții solide moi îmbunătățite (compuse din metale de tranziție 3D combinate cu elemente cu rază atomică mai mare);
- Soluții solide dure (compuse din elemente refractare-metalice);
- Altele, așa cum se arată în Figura 4 de mai jos.

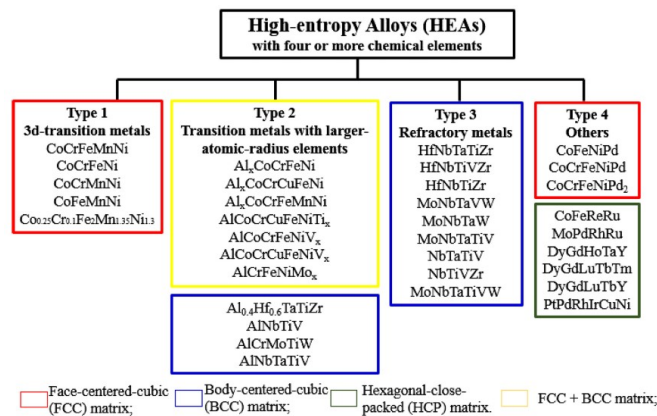


Figura 4. Clasificarea aliajelor de HEA este vizibilă pe fiecare coloană cu o categorie principală.

Conform principiilor metalurgiei fizice, ar fi de așteptat ca aliajele obținute cu cinci elemente metalice să formeze compuși intermetalici multipli, însă tendința este diferită. Elemente de aliere în HEA, care sunt de tip fcc, cum ar fi, Cu, Al, Ni, de tip bcc, cum ar fi, Fe, Cr, Mo, V și de tip hcp, cum ar fi, Ti, Co cu combinații diferite, sau cu aceeași combinație, dar cantități diferite de elemente, tind să se formeze structuri în soluție solidă de fcc, bcc sau ambele. Proprietățile mecanice sunt direct afectate de modul în care se formează structura cristalină. De exemplu, s-a demonstrat că duritatea și rezistența cresc odată cu creșterea fazelor bcc, cu toate acestea, aliajele devin fragile [11]. Prin urmare, stabilitatea fazei este legată de proprietățile termodinamice/fizico-chimice ale componentelor de aliere în HEA și prin controlul parametrilor fizici, stabilitatea fazelor fcc și bcc poate fi ajustată. Informația necesară care prezice stabilitatea fazei este reprezentată în regula Hume-Rothery, care stabilește patru cerințe pentru a forma soluții solide cu faze stabile. Două dintre cerințe, ecuația (4) și (5) se referă la o regiune delimitată în care diferența de dimensiune atomică dintre elementele integrate, δ , și entalpia lor de amestecare, ΔH_{mix} , trebuie să fie (≥ 1 și ≤ 6 pentru δ), pe de o parte, și ($\geq -15 \text{ KJ mol}$ și $\leq 5 \text{ KJ mol}$ pentru ΔH_{mix}) pe de altă parte.

$$\delta = 100 \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^N c_i \cdot \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2}, \quad \bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i \cdot r_i, \quad \text{Ecuația (4)}$$

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1; i \neq j}^n \Omega_{ij} \cdot c_i \cdot c_j, \Omega_{ij} = 4 \cdot \Delta_{mix}^{AB}. \quad \text{Ecuția (5)}$$

În cadrul ecuațiilor, c_i și r_i sunt procentul atomic și raza atomică a componentei i , în timp ce Δ_{mix}^{AB} reprezintă entalpia de amestecare a aliajelor AB lichide binare [12]. Celelalte două cerințe ale regulii se referă la electronegativitate și concentrația de electroni. Diferența de electronegativitate, ecuația (6) într-un sistem de HEA, $\Delta\chi$, numărul mediu de electroni itineranți pe atom, e/a și numărul total de electroni, fie ei din banda interioară sau din banda de valență, d-electroni, VEC, Ecuația (7).

$$\Delta\chi = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \cdot (\chi_i - \bar{\chi})^2}, \bar{\chi} = \sum_{i=1}^n c_i \cdot \chi_i, \quad \text{Ecuția (6)}$$

$$\frac{e}{a} = \sum_{i=1}^n c_i \cdot \left(\frac{e}{a}\right)_i, V.E.C. = \sum_{i=1}^n c_i \cdot (V.E.C.)_i. \quad \text{Ecuția (7)}$$

În cadrul ecuațiilor, χ_i este electronegativitatea Pauling pentru a i -a componentă, media ponderată din $(e/a)_i$ sau $(VEC)_i$ a componentelor constitutive pentru fiecare element individual. În literatura științifică, se consideră că VEC este un parametru fizic cheie în încercarea de a controla stabilitatea fazei, pentru faza fcc exclusivă ($VEC \geq 8,00$), pentru faza bcc exclusivă ($VEC < 6,87$), iar pentru fazele fcc și bcc mixte ($6,87 \leq VEC < 8,00$).

Au fost întreprinse studii care facilitează legătura de succes între rezistența și duritatea materialelor metalice pe o gamă largă de niveluri de rezistență. Atât rezistența, cât și duritatea sunt utilizate pe scară largă pentru a le evalua proprietățile mecanice. În plus, rezistențele la tracțiune și compresiune sunt măsurate prin metode standard de testare, care necesită condiții speciale de testare, în timp ce testele de duritate sunt mai convenabile și aproape nedistructive. Duritatea Vickers (HV) este o metodă de testare a durității larg adoptată și calculată prin împărțirea sarcinii la aria de contact a indentării [13]. Ecuația (8) are scopul de a exprima HV. O relație directă între aceste proprietăți s-a dovedit a fi valoroasă, dar provocatoare.

$$HV = \frac{2 \cdot F \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{\delta^2}. \quad \text{Ecuția (8)}$$

În cadrul ecuației, F reprezintă sarcina, δ este diagonala medie a indentării și θ este unghiul dintre fețele opuse ale indentatorului piramidal pătrat cu diamant.

II.2) Nitruri cu Entropie Înaltă (AlCoCrFeNi_x)N (HENs)

Deoarece efectul de stabilizare este descris pentru formarea aliajelor monofazate prin intermediul entropiei de amestecare, iar conceptul de aliaje cu entropie înaltă a intrat în metalurgie ca cale de proiectare, omenirea a manifestat un mare interes în obținerea acestora, pe de o parte, și de a incita sau a genera subiecte de cercetare asupra lor, pe de altă parte. O direcție fierbinte de cercetare este integrarea în compoziția metalelor apropiate de echimolare a elementelor p, cum ar fi azotul, pentru a crea nitruri cu entropie înaltă și pentru a găsi noi proprietăți și funcții. Figura 5 de mai jos [14] este menită să prezinte o structură cristalină a unei nitruri cu entropie înaltă.

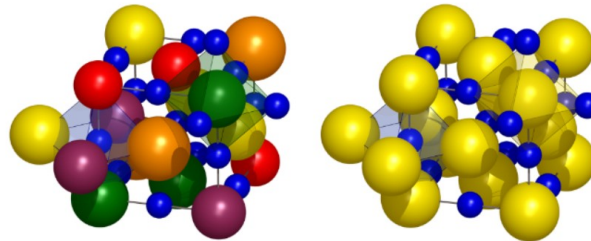


Figura 5. Schița arată în stânga structura atomică a unei nitruri multicomponente cu o structură cristalină de tip NaCl (B1) și o soluție solidă de cinci metale pe o sub-rețea, iar în dreapta, o comparație cu un singur metal binar nitrură cu structură cristalină de tip NaCl. Albastrul și celelalte culori reprezintă azot, și respectiv, elementele metalice.

Tendențele generale ale interacțiunii dintre azot și elementele metalice relevante sunt importante pentru înțelegerea stabilității și a legăturii în aliajele cu nitrură multicomponentă. Metalele de tranziție posedă abilități diferite de a forma compuși de nitrură stabili termodinamic, așa cum se arată în tabelul periodic din Figura 6 [15]. Generatoarele de nitrură puternice, de exemplu, se găsesc în grupele patru-șase (verde), în timp ce metalele din grupele șapte-unsprezece tind să fie generatoare de nitrură slabe (galben) sau deloc generatoare (roșu).

1

2

13

14

15

16

17

18

1	H	2											13	B	C	N	O	F	He
2	Li	Be											14	Al	Si	P	S	Cl	Ar
3	Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	

transition metals

strong

weak

non nitride formers

p-elements

covalent bonding to nitrogen

Figura 6. Schița prezintă elementele puternic, slab și deloc (verde-galben-roșu) generatoare, care au fost utilizate pentru sinteza nitrurilor multicomponente cu structuri cristaline simple.

În nitrurile de metal de tranziție, care sunt foarte stabile și numite compuși interstițiali, elementul nemetalic, adică azotul, umple golurile atunci când metalul este împachetat închis. În comparație cu metalele, astfel de compuși sunt în mod clar diferiți de soluțiile solide de nemetale în fazele metalice, datorită modificării evidente a legăturii și a structurii electronice a fazei. În mod normal, există o solubilitate scăzută a nemetalelor în fazele metalice, în timp ce în compuși, aproape jumătate dintre atomi sunt nemetalici. După cum se arată în Figura 5, compușii interstițiali formează o structură cristalină de tip NaCl (B1), în care ambele elemente sunt înconjurare de o formă octaedrică. Au un amestec de legături covalente, metalice și ionice, care le conferă proprietăți de înaltă calitate, cum ar fi duritatea, conductivitatea electrică și termică, precum și stabilitatea chimică, precum prezintă TiN. Mai mult, nitrurile grupului trei cu structură de tip NaCl sunt, în comparație cu nitrurile din grupele patru și cinci metale tranziționale, semiconductori. Din cauza structurilor și a legăturilor deopotrivă, regiunile de omogenitate pentru soluțiile solide dintre diferitele nitruri binare ale metalelor de tranziție sunt extinse. De exemplu, între TiN monometal și VN există o miscibilitate totală [16].

Prin urmare, nitrurile multicomponente bazate pe metale de tranziție situate în partea stângă din Figura 6 (verde) sunt considerate a fi predispuse la formarea de soluții solide de tip NaCl. Pe de altă parte, nitrurile multicomponente bazate pe metale de tranziție situate în părțile intermediare și dreapta din Figura 6 (galben și roșu) sunt considerate a fi predispuse la formarea mai complexă de nitruri. Cu toate acestea, datorită mobilității limitate a adatomului în timpul creșterii din faza de vapori, nu trebuie presupuse structuri complexe din depunerea de pelicule subțiri. Prin urmare, într-o atmosferă care formează nitruri, depunerea vaporilor metalici de tranziție târzie sau intermediară duce la formarea structurii amorfe.

O lucrare publicată despre fabricarea soluțiilor solide de HfNbTaTiZrN HfNbTaTiZrN HEN și caracterizarea lor. Valorile regulii amestecului, care reprezintă o medie a precursorului lor de mononitrură și utilizate pentru a prezice proprietățile materialului compozit, sunt mai mici decât ale altor soluții solide de HEN raportate. De exemplu, un alt articol a raportat despre sinteza a cinci soluții solide de HEN cu valori atât de duritate, cât și de modul de elasticitate crescute cu o medie de 22%, și respectiv 17%. Se raportează că o creștere a entropiei configuraționale și o scădere a concentrației electronilor de valență au ca rezultat îmbunătățirea proprietăților mecanice [18].

III) Depunerea Peliculelor Subțiri de HEA și de HEN

III.1) Tehnici de Sinteză

Tehnicile utilizate pentru sinteza peliculelor subțiri implică procese denumite depunere fizică în vapori (PVD), deoarece transferul materiei din țintă pe substraturi are loc de obicei atom cu atom într-un mediu fără frecare prin condensare din faza de vapori în faza solidă. Pelicule subțiri de HEA și de HEN sunt crescute în această manieră stoechiometrică la presiune reziduală joasă de vid, 10^{-7} mbar, și respectiv 10^{-4} mbar, pe substraturi de titan, siliciu și sticlă. Mai mult, infrastructura științifică utilizată pentru implementarea tehnicilor constă din două camere de reacție fiecare cu o sursă laser excimer ArF și KrF, așa cum se arată în imaginile de mai jos.

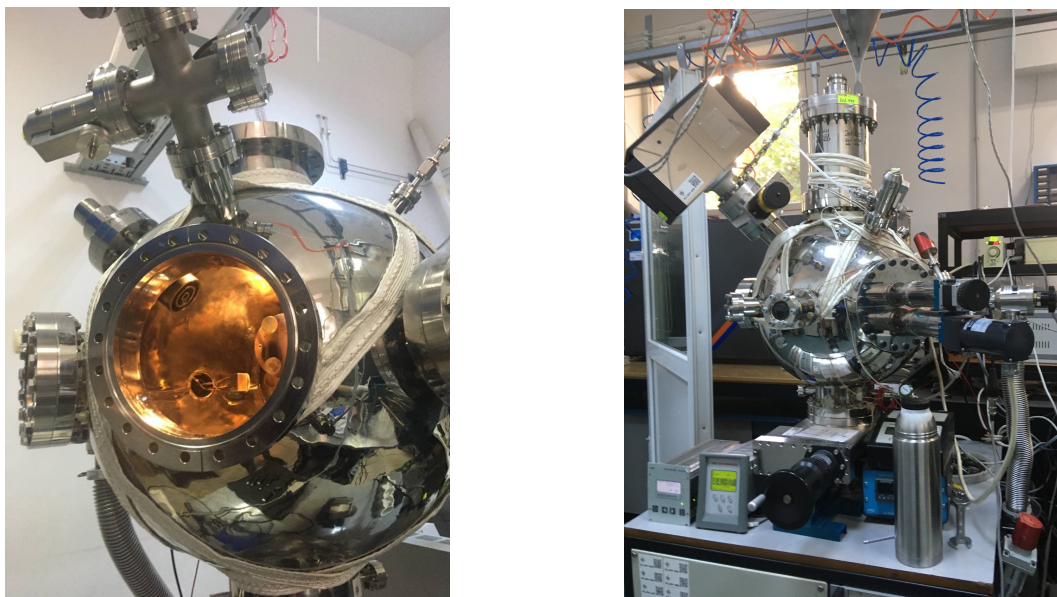


Figura 7. Fotografia din stânga arată camera de depunere în vid utilizată pentru a crește pelicule subțiri cu ajutorul excimerului ArF, în timp ce fotografia din dreapta arată camera de vid utilizată pentru a crește pelicule subțiri cu ajutorul excimerului KrF.

În plus, camera cu vid a sistemului de depunere ArF PLD poate fi utilizată, secvențial, pentru a crește substraturi groase prin intermediul sistemului de depunere MS. Deși pulverizarea țintelor se face prin intermediul unor mecanisme fizice diferite, depunerea în vid se încadrează în aceeași categorie de PVD. De exemplu, în loc de o sursă laser cu excimer, această tehnică folosește materialul din electrodul țintă, adică titan, acționând asupra sa un câmp de frecvență radio (RF), ca în acest caz, ori cu curent continuu (DC) sau cu curent alternativ (AC), precum și câmpuri magnetice puternice pentru a provoca o avalanșă de interacțiuni între materialul în faza de vapori care este ejectat și materialul în faza solidă din interiorul electrodului. Poziționați alternativ, magneții bipoli provoacă pulverizarea prin captarea particulelor încărcate în apropierea electrodului până când obțin suficientă energie cinetică pentru a pleca de sub influența magneților către substrat unde condensează. Pelicule subțiri crescute prin sisteme PVD sunt, în comparație cu alte tehnici de depunere, cum ar fi, de exemplu, procesele de galvanizare sau vopsire, mai dure și mai rezistente la coroziune. Alte caracteristici includ rezistență bună la impact, rezistență excelentă la abraziune și durabilitate. Cu toate acestea, pentru a obține astfel de caracteristici îmbunătățite, procesul trebuie controlat corespunzător.

După cum se poate vedea în figura de mai jos, soluția solidă a aliajului cu entropie înaltă este montată în poziție în interiorul camerei de reacție. Aparține celei de-a doua categorii de HEA, vezi Fig. 4, și a fost fabricată de UPB. La scurt timp după ce fotografia a fost făcută, aceasta a fost iradiată cu impulsuri laser ultracurte pentru ca masa să fie ablată. Compoziția sa de $\text{AlCoCrFeNi}_{1.6}$ va fi transferată către substrat pentru nucleare și, în final, creșterea peliculei subțiri.



Figura 8. Exemplu de țintă din soluție solidă de HEA8 ($x = 1,6$), montată în interiorul camerei de reacție, fiind pregătită de a fi iradiată.

Pentru a elimina, sau a îndepărta, termenul desemnat este ablație, care provine din latină, „ablatio”. Prin urmare, pentru ca un astfel de proces să aibă loc, fie de pe o suprafață, fie din volumul unui solid, ne putem gândi la „curățare umedă”, în care solventul, un alt termen care provine din latină, „solv-o”, și înseamnă a pierde, a produce procese fizico-chimice care să transporte sau dizolve materialul. Cu toate acestea, „curățarea uscată” se poate referi la orice îndepărtare a materialului indusă de laser, precum și la produsele secundare volatile rezultate în urma gravării chimice sau la îndepărtarea prin emisie de electroni [19]. Ablatia cu laserul are loc atunci când ruperea directă a legăturii chimice se face sub acțiunea luminii. De fapt, termenul interdisciplinar de ablație a fost utilizat în fizică înainte de apariția laserilor și se referă la îndepărtarea materialului într-o descărcare electrică sau în plasmă.

Întrucât interacțiunea laser-materie cu impulsuri cuprinde mecanisme multiple complexe pentru procesele de ablație a materialului, precum expansiunea penelor de plasmă, absorbție sau evaporare, studiate în urmă cu patruzeci de ani, interacțiunea este guvernată de modele. În plus, lungimea de undă utilizată determină energia optică a impulsului, care împărțită la durata impulsului laser dă puterea de vârf a impulsului. Prin urmare, lungimea de undă laser este un parametru important în mecanismele de ablație, în timp ce durata pulsului a fost extinsă începând de la intervalul de milisecunde la intervalul de nanosecunde. În experimentele manuscrisului, totuși, va fi folosit un laser pulsant în nanosecunde cu o lungime de undă de 193 nm.

Mai mult, puterea de vârf a pulsului determină, la rândul său, fluența laserului care face să apară astfel de fenomene. Un prag în ceea ce privește fluența, F trebuie ajuns. Cu alte cuvinte, îndepărtarea corectă a materialului este posibilă cu o condiție: $F > F_{th}$. În plus, pragul de fluență este puternic dependent și de proprietățile optice ale țintei [20], cu toate acestea, atunci când este atins, are loc o ionizare abundentă a vaporilor ablați (pragul de aprindere a plasmă este de asemenea atins, fiind de ordinul a $10 - 100 \text{ J/cm}^2$). Dacă acesta este cazul, adâncimea de penetrare optică a plasmă devine semnificativă datorită faptului că plasma devine o sursă secundară de căldură, dar și un mediu de împrăștiere pentru impulsul următor.

La nivel microscopic, efectul cauzat de un laser de scară de ns este cunoscut sub numele de radiație Bremsstrahlung inversă, deoarece are loc interacțiunea foton-electron. Relația dintre rata de ablație și adâncimea de penetrare termo-optică determină baza condițiilor de iradiere pentru ablația de înaltă calitate a compoziției unui aliaj de înaltă entropie. Rata de ablație este definită ca grosimea stratului de ablație în timpul oricărui impuls laser și este guvernată de următoarea lege:

$$\Delta h = \max(l_T, l_\alpha) \quad \text{Ecuația (9)}$$

În astfel de cazuri, defectele termice și optice induse sunt îndepărtate în timpul pulului dat. $l_T = \sqrt{D \cdot t_p}$ și $l_\alpha = 1 / \alpha$ reprezintă adâncimile termice și optice, în timp ce D , t_p și α sunt difuzivitatea termică, durata impulsului și, respectiv, coeficientul de absorbție.

Tehnica de sinteză intitulată „Pulsed Laser Deposition” este realizată cu ajutorul unui sistem laser pulsant de mare putere, al cărui fascicul de fotoni este ghidat și focalizat spre materialul țintei care urmează să fie depus, spre deosebire de a fi pulverizat de atomi. Ținta iradiată ejectează material în fază de vapori sub forma unui penaj de plasmă înainte de condensare, nucleare și creșterea peliculelor subțiri. Expansiunea plasmatică este denumită „pană de plasmă” datorită formei sale particulare de pană. Configurarea acestei tehnici este mai simplă în comparație cu alte tehnici de

depunere, cu toate acestea, fenomenele fizice ale interacțiunii laser-materie și creșterea peliculei sunt mai complexe. După absorbția pulsului laser, de exemplu, energia va fi convertită mai întâi în excitație electronică și ulterior în energii termice, chimice și mecanice, ceea ce are ca rezultat evaporare, ablație și formarea de plasmă în vidul din jur. O astfel de bula sau pană care delimitează plasma este compusă din vapori și specii energetice ionizate, cum ar fi atomi, molecule, electroni, ioni și clustere care se depun pe substraturi de titan, siliciu sau sticlă.

Mecanismele PLD sunt împărțite în patru etape identificate: (1) absorbția energiei impulsului laser, încălzirea și vaporizarea-ablația materiei, înainte de dezvoltarea penelor de plasmă, (2) dinamica plasmei, (3) condensarea materiei ablate pe substraturi și (4) nuclearea și creșterea în peliculă subțire pe suprafața substratului. Fiecare pas este foarte important pentru caracterizarea cristalinității, uniformității și stoichiometriei peliculelor rezultate. Fotografia de mai jos are scopul de a evidenția ablația cu laser pulsant în timpul unui experiment de creștere.

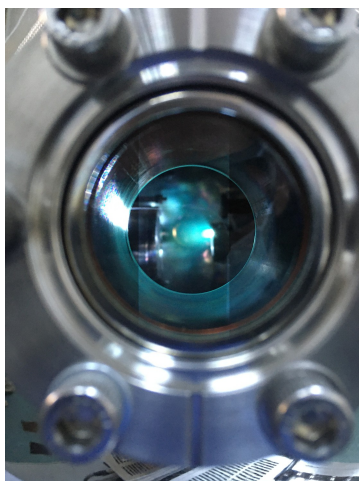


Figura 9. Exemplu de expansiune a penei de plasmă în timpul unui experiment de creștere a peliculei subțiri de HEA prin PLD.

III.2) Prepararea Straturilor Groase și Subțiri

Este de remarcat faptul că, în timpul experimentelor de creștere prin PLD, sursa laser excimer cel mai des folosită a fost cea KrF. Mai mult, în timpul fiecărui experiment de creștere, pana de plasmă este orientată de la suprafața rotativă a țintei iradiate către substratul fixat pe suportul de probe. Rotirea țintei de către un motor fără perii este realizată pentru a evita deteriorarea suprafețelor prin crăpări și găuriri pe care le-ar putea provoca impulsurile excimerului. Țintele de HEA au fost montate în interiorul camerei de reacție, unde au fost furnizate impulsuri scurte de 25 ns de către sursa laser excimer pentru a iradia suprafețele. Materialul ablat a fost colectat pe substraturi care au fost poziționate paralel și la o distanță de cinci cm față de ținte. Substraturile groase de sticlă, titan și siliciu au fost clătite într-o baie cu ultrasunete în acetonă (C_3H_6O), alcool etilic (etanol- C_2H_5OH) și apă deionizată (apă DI) și uscate cu azot gazos sub presiune. Peliculele subțiri au fost depuse la RT la o fluență laser de aproximativ 3 J/cm^2 , o rată de repetiție de 40 Hz și o durată de timp de aproximativ 12 min. Peliculele subțiri depuse sub atmosferă de vid din ținte cu un conținut atomic de nichel de 0,4, 1,2 și 2,0 au fost notate astfel, HEA2, HEA6 și respectiv HEA10. Peliculele subțiri depuse sub atmosferă de azot din aceleași ținte au fost notate astfel, HEN2, HEN6 și, respectiv, HEN10. Tabelul III.1 prezintă un rezumat al peliculelor subțiri crescute.

Mai mult decât atât, este de menționat faptul că, substraturile groase de titan și siliciu au fost preparate prin RF-MS, iar după depunerea de pelicule subțiri de HEA și de HEN, cele pe titan au fost destinate investigării proprietăților electrochimice. Peliculele subțiri de HEA și de HEN depuse pe siliciu și direct pe sticlă au fost desemnate pentru investigarea proprietăților structurale, elementare, mecanice, de suprafață, și respectiv, electrice. În cadrul acestui subcapitol, un rezumat complet al depunerilor este prezentat în tabelul de mai jos. După cum se poate observa, tabelul oferă informații atât cu privire la sursa țintă din soluție solidă din care au fost sintetizate peliculele subțiri de HEA și de HEN, cât și despre numărul acestora, precum și detaliile depunerii. În plus, fiecărei pelicule subțiri crescute i se atribuie un număr la care se face referire mai târziu în teză, când se face caracterizarea lor. Sub tabel sunt prezentate câteva fotografii, Fig. 10 și Fig. 11, menite să susțină informațiile din tabel.

Tabelul III.1. Lista peliculelor subțiri de HEA și de HEN crescute din țintele de soluții solide (A) HEA2, (B) HEA6, (C) HEA9 și (D) HEA10 cu structuri cristaline din sistemele de rețele BCC (sus) și FCC (jos).

Bulk source	Thin film no	Substrate	Deposition parameters					
			$p_u(\text{mbar})$	$p_{N_2}(\text{mbar})$	$t(\text{min})$	$E(\text{mJ})$	$\nu(\text{Hz})$	$T_{\text{subst}}(^{\circ}\text{C})$
HEA 2	1	Glass	$4 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-4}$	12	450	40	RT
	2	Glass	$4.2 \cdot 10^{-7}$	$\times$	12	450	40	RT
	3	Si & Ti	$1.9 \cdot 10^{-7}$	$\times$	12	450	40	RT
	4	Si & Ti	$1.6 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-4}$	12	450	40	RT
HEA 6	1	Glass	$4.3 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-4}$	12	450	40	RT
	2	Si & Ti	$1.3 \cdot 10^{-7}$	$\times$	12	450	40	RT
	3	Si & Ti	$4.5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-4}$	12	450	40	RT
	4	Glass	$1.7 \cdot 10^{-7}$	$\times$	12	450	40	RT
HEA 9	1	Glass	$9 \cdot 10^{-6}$	$\times$	10	190	40	RT
	2	Glass	$3.1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-4}$	11	200	40	RT
	3	Glass	$4 \cdot 10^{-7}$	$\times$	10	200	40	RT
	4	Si & Ti	$1.9 \cdot 10^{-7}$	$\times$	10	500	40	400
	5	Si & Ti	$1.8 \cdot 10^{-7}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$	10	465	40	400
	6	Si & Ti	$4.3 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-4}$	10	460	40	RT
	7	Si & Ti	$4 \cdot 10^{-7}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	10	464	40	400
HEA 10	1	Glass	$4.5 \cdot 10^{-7}$	$\times$	10	450	40	RT
	2	Si & Ti	$1.7 \cdot 10^{-7}$	$\times$	12	450	40	RT
	3	Si & Ti	$3.3 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-4}$	12	450	40	RT
	4	Glass	$2.2 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-4}$	9	450	40	RT
	5	Glass	$2 \cdot 10^{-7}$	$\times$	15	200	40	RT
	6	Glass	$6 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-3}$	12	385	40	RT
	7	Glass	$2 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-4}$	14	371	40	RT
	8	Glass	$3 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-5}$	12	375	40	RT
	9	Glass	$1.9 \cdot 10^{-7}$	$\times$	12	400	40	RT
	10	Glass	$2.3 \cdot 10^{-7}$	$\times$	12	300	40	RT

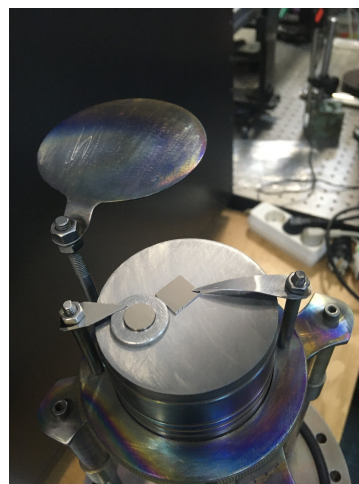
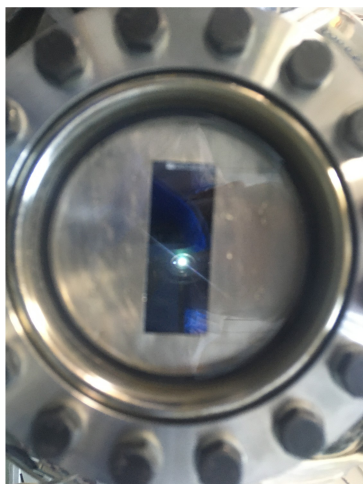


Figura 10. Fotografia din stânga prezintă soluția solidă de HEA10 montată în interiorul camerei de vid, în timp ce fotografia din dreapta arată pelicule subțiri de HEA10 crescute pe substraturi de titan (rotunde) și, respectiv, de siliciu (dreptunghiulare).

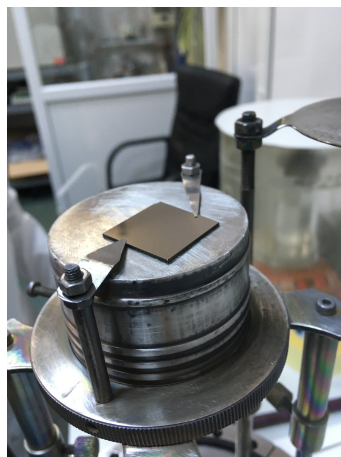
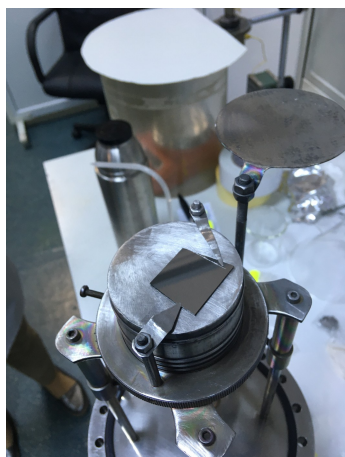


Figura 11. Fotografia din stânga prezintă o peliculă subțire de HEN10 crescută la o presiune de $1 \cdot 10^{-4}$ mbar N_2 , în timp ce fotografia din dreapta arată o peliculă subțire de HEN10 crescută la presiune de $1 \cdot 10^{-5}$ mbar N_2 .

IV) Analizarea peliculelor subțiri de HEA și de HEN

IV.1) Infrastructura științifică

Tehnicile analitice cuprind un set de instrumente prin intermediul cărora vor fi investigate peliculele subțiri de HEA și de HEN. Caracteristicile de interes ale peliculelor sunt structura, compoziția, densitatea, grosimea, rugozitatea, conductivitatea, nanoduritatea, modulul Young, morfologia suprafeței și comportamentul electrochimic. Pentru a investiga și a măsura caracteristicile menționate, precum și pentru a găsi relații între ele, au fost implementate mai multe tehnici. Pentru a studia structura peliculelor, de exemplu, a fost folosit sistemul GIXRD. Pentru a studia compoziția peliculelor, au fost necesare sisteme EDXS și XPS. Pentru studiul conductibilității a fost necesar un sistem 4PP, în timp ce pentru studiul nanodurității și modulului Young, un sistem NI. Morfologia suprafeței a fost investigată cu ajutorul microscopului SEM, în timp ce comportamentul electrochimic a fost investigat cu ajutorul Spectroscopiei de impedanță electrochimică (EIS). Infrastructura științifică este evidențiată și dezvoltată în detaliu în cele ce urmează.

Fenomenele care apar atunci când un fascicul de raze X coerente se împrășteie și se difractează din planurile cristaline este exploatat prin difracția cu raze X cu incidență în panaj. Conform teoriei mecanicii cuantice, comportamentul ondulatoriu al materiei este posibil datorită dualității undă-particulă. Prin urmare, s-ar putea asocia un foton energetic de raze X cu lungimea de undă, așa cum a conceput Luis de Broglie pentru o particulă cu masă. Ipoteza sa poate fi vizualizată în ecuația (10). O altă lege importantă care guvernează interacțiunea menționată mai sus, este un caz special de difracție Laue, și numit după Bragg. Formularea sa a difracției cu raze X afirmă că razele X incidente asupra unui atom determină oscilarea norului său de electroni. Această mișcare a sarcinilor reradiază unde cu aceeași frecvență (împrăștiere elastică). Deoarece fasciculul de raze X are un diametru de aproximativ 50 μm , aceste câmpuri de undă reemise interferează între ele fie constructiv, fie distructiv. Cu alte cuvinte, suprapunerea lor este fie adunată împreună pentru a produce vârful mai intens, fie sunt scăzute unele de altele într-o oarecare măsură cu producție de vârful mai puțin intens sau fără vârful pe un detector sau pe o placă de film. Legea lui poate fi revizuită în ecuația (11), iar modelul de interferență de undă rezultat este baza analizei de difracție Bragg.

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m \cdot v}, \quad \text{Ecuația (10)}$$

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta). \quad \text{Ecuația (11)}$$

Reflexia internă totală (TIR) a luminii comune, radiație electromagnetică în domeniul vizibilă, este un fenomen care fascinează oamenii mai ales atunci când se află într-o piscină și își văd propria imagine privind de sub apă spre suprafața acesteia. Prin urmare, TIR al luminii apare numai atunci când trece dintr-un mediu optic mai dens (indice de refracție mai mare) printr-o interfață a unui mediu care este optic mai subțire (indice de refracție mai scăzut), cu condiția ca unghiul de incidență să fie egal sau mai mare decât unghiul critic al fenomenului dintre cele două medii. Mărima unghiului este corelată cu diferența relativă a indicilor de refracție. TIR ar putea fi înțeles și în termeni ondulatorii ai radiației undelor. Prin urmare, nu este singurul fenomen care are loc cu undele electromagnetice de toate lungimile de undă. Razele X, de exemplu, se manifestă la interfețe ceea ce este cunoscut sub numele de refracția totală externă (TER). Dependența de frecvență a funcției dielectrice sau a indicelui de refracție al oricărui material dictează modul în care se comportă radiația. Multe materiale sunt afectate de frecvențe din intervale UV și IR, astfel, constanta dielectrică sau indicele de refracție în domeniul vizibil pentru orice material este mai mare decât cel al aerului/vidului. Cu toate acestea, la intervale de frecvență înaltă (ca raze X), funcția dielectrică sau indicele de refracție este întotdeauna mai mică decât 1! Acestea fiind spuse, este de așteptat ca, pentru razele X, fenomenul TER în loc de TIR să se manifeste. Prin urmare, pentru radiațiile electromagnetice la energii ale razelor X (câțiva KeV), aerul este mediul cu cel mai mare indice de refracție în comparație cu orice alt mediu al unui material. Valoarea obișnuită a unui unghi critic la interfața aer-material este de aproximativ câteva 100 de mili grade sau mai puțin și depinde nu doar de frecvența radiației și, prin urmare, de energie, ci și de densitatea de electroni a materialului. Mai mult decât atât, razele X incidente din aer la unghiuri mai mici sau egale cu unghiul critic pentru material, nu vor pătrunde în volumul mediului datorită propagării lor sub formă de unde evanescente la o adâncime foarte mică în el (câțiva nm).

După cum se poate observa în următoarea Figura 12, difracția este studiată de instalația de difractometru cu raze X multifuncțional Empyrean Panalytical. Cu ajutorul acestuia, modelele GIXRD au fost înregistrate și analizate nedistructiv pentru a determina mărimea granulelor și parametrii rețelei, ecuația (12). Mai mult, modelele au fost evaluate folosind ecuația Scherrer, ecuația (13), corectată pentru lărgirea instrumentală și legea lui Bragg. Difractometrul poate fi operat atât în geometria Bragg-Brentano (pentru soluții solide), cât și în geometria fasciculului paralel (pentru pelicule subțiri), Figura 13, cu radiație CuK_α la o putere de 45 kV și 40 mA. Modelele de difracție au fost analizate folosind HighScore Plus de la Panalytical și baza de date ICCD 2021.



Figura 12. Difractometrul echipat în laborator.

$$a = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad \text{Ecuația (12)}$$

$$\tau = \frac{K \cot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)}. \quad \text{Ecuația (13)}$$

În cadrul ecuațiilor de mai sus, τ reprezintă dimensiunea medie a granulelor din domeniile cristaline, care poate fi mai mică sau egală cu dimensiunea granulelor, K reprezintă factorul de formă adimensional, cu o valoare apropiată de unitate, β reprezintă lărgirea liniei la jumătatea maximului intensității (FWHM), după scăderea lărgirii liniei instrumentale, în radiani, iar θ reprezintă unghiul Bragg.

Pentru a măsura cu precizie parametrii de interes, această tehnică oferă cea mai bună acuratețe. Echipat cu un tub de raze X, care emite linia de radiație CuK_α datorită excitației de 45 kV și 40 mA, și un detector de linie, care numără și discriminează radiația reflectată, difractometrul este un instrument puternic pentru investigarea probelor de aliaj. Radiația lovește proba la unghiuri sub unghiul critic pentru ca TER să apară și pentru ca radiația reflectată să interfereze în zona detectorului. Probele sunt plasate între tub și detector pe un suport de probe, care trebuie să fie calibrat înainte de fiecare măsurătoare, astfel încât proba să fie perfect aliniată și normală la suprafață să se potrivească într-un plan coplanar. Mai mult, spre deosebire de GIXRD unde fenomenele de difracție au loc în volumul aliajului (razele sunt difractate pe fiecare plan paralel cu suprafața), în XRR fenomenele de reflexie au loc doar la suprafață și interfețe.

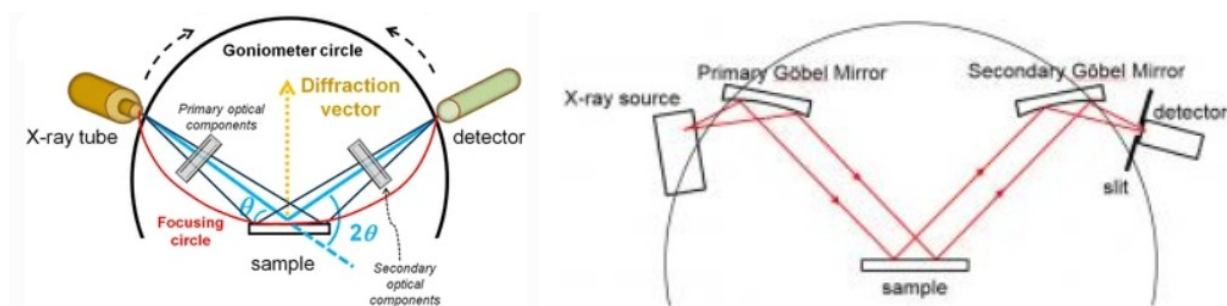


Figura 13. Ilustrația din partea stângă prezintă geometria tipică Bragg-Brentano, importată din [21], în timp ce ilustrația din partea dreaptă prezintă geometria tipică Parallel Beam, importată din [22].

SEM este un tip de microscop electronic care afișează imagini ale suprafețelor probei prin intermediul unui fascicul focalizat de electroni. Deoarece scanarea modelului urmat de fasciculul de electroni de pe suprafață este unul raster, de fiecare dată când electronii interacționează cu un pixel compus din atomi de suprafață, diverse semnale precum electroni secundari (SE), electroni retroîmprăștiați (BSE), raze X caracteristice, catodoluminescența (CL), curentul absorbit (curent de eșantion) sau electroni transmiși, pot fi detectate. Aceasta înseamnă că poziția fasciculului este combinată cu intensitatea semnalului, care poate conține informații despre morfologia suprafeței și compoziția eșantionului, de exemplu, pentru a produce o imagine mărită. Prin urmare, o caracteristică importantă care evaluează

numărul de SE și, prin urmare, intensitatea semnalelor este, după cum s-a menționat, morfologia suprafeței. Într-un SEM convențional, probele sunt inspectate într-un mediu de vid înalt (presiune joasă), sub 10^{-4} Torr, chiar și 10^{-6} Torr pentru o funcționare corectă. În literatura științifică [23], totuși, sunt detaliate sistemele de vid, generarea fasciculului de electroni, manipularea acestuia și interacțiunea sa cu materia, precum și detectarea și controlul semnalului. Următoarele definiții sunt utile aici: mărirea reprezintă raportul dintre dimensiunea imaginii unui obiect și dimensiunea sa reală, rezoluția reprezintă capacitatea de a distinge două obiecte adiacente ca fiind separate, iar limita de rezoluție reprezintă distanța minimă dintre două obiecte adiacente care pot să fie încă distinse ca fiind separate.

Mărirea maximă pe care o poate oferi un SEM este de aproximativ de 10^5 ori. Rezoluția obținută este de aproximativ 0,2 - 2,0 nm și este limitată de lungimea de undă a electronului de aproximativ 10^{-12} m. Ilustrația de mai jos și fotografia, Figura 14, au scopul de a arăta complexitatea microscopului. Microstructura de suprafață a fost examinată cu ajutorul unui microscop electronic, care accelerează un fascicul de electroni la cel puțin 10 kV și pătrunde în probă de la 0,5 μm până la 3,0 μm . Informațiile colectate sunt sub formă de radiații caracteristice de raze X sunt suficiente pentru ca microscopul să reproducă suprafața. Peliculele subțiri preparate în medii de depunere de vid și azot au fost analizate cu ajutorul Nova NanoSEM 630, care este prezentat în fotografie.

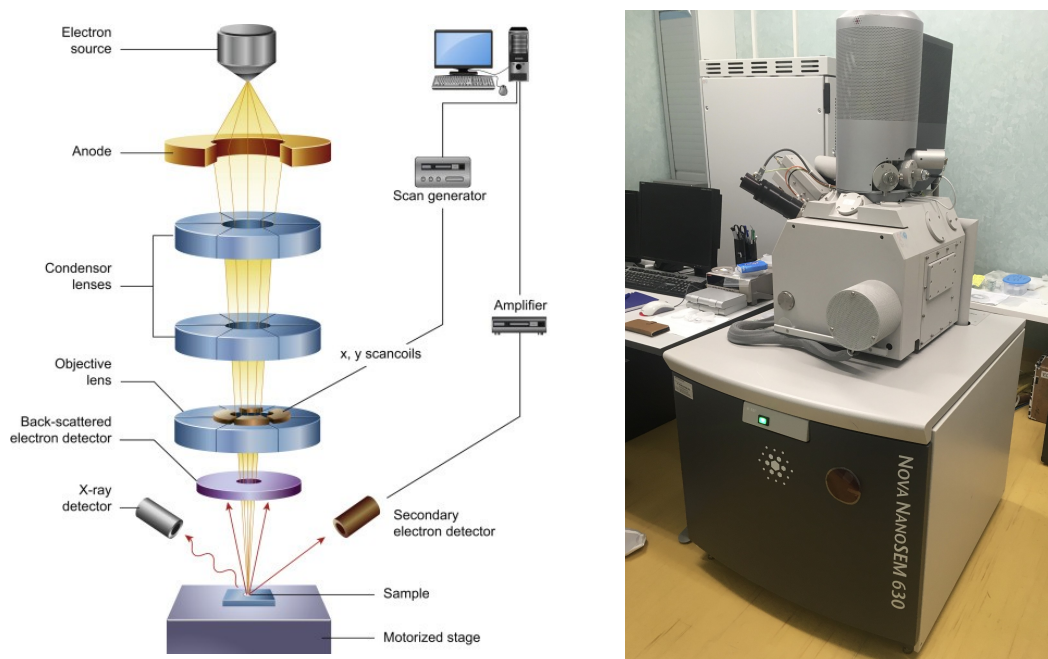


Figura 14. Ilustrația din stânga prezintă un microscop SEM pe care pot fi văzute toate componentele și mecanismul de funcționare, în timp ce fotografia din dreapta arată o vedere de ansamblu asupra sistemului de microscop electronic cu scanare utilizat.

Termenul „spectroscopie foto-electronică” este unul general care se adresează tuturor tehnicilor bazate pe aplicații ale efectului fotoelectric. Observat inițial de Hertz [24] și explicat mai târziu de Einstein [25] ca dovadă a naturii cuantice a luminii, acest fenomen are ca rezultat emisia de foto-electroni de către o probă expusă la un fascicul de fotoni. În plus, fotoelectronii sunt analizați în raport cu energia lor cinetică de către un analizor electrostatic. Pe baza discriminării energetice, poate fi determinată compoziția chimică a suprafețelor de HEA și de HEN până la o adâncime de câțiva nm. Întregul proces va fi efectuat sub vid ultra-înalt. Următoarele fotografii, Figura 15, sunt destinate să arate spectrometrul echipat în laborator.

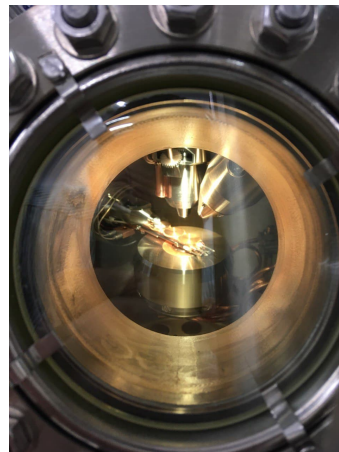


Figura 15. Fotografia din stânga arată o vedere de ansamblu asupra sistemului XPS folosit, în timp ce fotografia din dreapta arată o vedere a unor probe plasate în interiorul spectrometrului.

Compoziția chimică a fost a doua dată înregistrată, în scopul de comparație, folosind o altă tehnică analitică, ce utilizează un fascicul de fotoni cu raze X și măsoară energia fotoelectronilor detectați. Tehnica generează un fascicul de fotoni AlK_{α} prin bombardarea unui anod de Al cu electroni de energie mare. Energia razelor X emise depinde de materialul anodului, iar intensitatea fascicului depinde de curentul de electroni, deci energia acestora, ce străbat anodul. Ulterior, fasciculul de raze X monocromatic este direcționat spre suprafața probei. Informațiile colectate provin din primii 1 - 5 nm ai suprafeței fiecărei pelicule subțiri. Înainte de a ajunge la suprafață, electronii extrași traversează proba investigată pe o distanță scurtă. Mai mulți parametri influențează această distanță, dintre care doi au o importanță deosebită și anume energia electronilor inițiali și natura mediului cu care interacționează. Prin urmare, electronii care pierd energie în ciocnirile inelastice formează zgomotul de fond, în timp ce electronii care părăsesc suprafața fără ciocniri inelastice formează vârful. Cât de lungă sau scurtă este această distanță de-a lungul căreia electronii își conservă sau nu energia cinetică se numește calea liberă medie și reprezintă o distribuție medie. Starea chimică a atomilor și stoichiometria peliculelor subțiri sunt determinate și identificate cu ajutorul ESCALBXi+ XPS, care este prezentat în fotografia de mai jos. Scanările de sondaj au fost inițial achiziționate, urmate de scanări de înaltă rezoluție pentru regiunile de nivel central ai atomilor de Ni, Fe, Cr, Al, Co, O și N. Energiile de legătură au fost ajustate la poziția aleatoare a lui C1s de 284,8 eV.

Spectroscopia cu raze X cu dispersie energetică reprezintă un instrument analitic, prin a cărui tehnică se caracterizează chimic o probă și se determină compoziția acesteia. Această capacitate de caracterizare se bazează pe principiul fundamental că fiecare element posedă o structură atomică unică, care permite un set unic de vârfuri în spectrul său de emisie electromagnetică. Prin urmare, microanaliza este folosită pentru a identifica cantitativ sau calitativ elementele prezente fie în interiorul, fie pe suprafața unei probe, precum și modul în care atomii elementelor sunt aranjați unul față de celălalt. Astfel, prin spectroscopie, se înregistrează semnătura elementelor prezente în probă, în timp ce pozițiile vârfurilor sunt distribuite în funcție de energie. Cu toate acestea, o modalitate mai precisă în ceea ce privește rezoluția experimentală de a obține distribuția menționată mai sus este Legea lui Moseley, care afirmă că rădăcina la pătrat a frecvenței de raze X emise și numărul atomic sunt aproximativ proporționale, $\sqrt{\nu} \propto Z$. Mai mult, intensitatea relativă a vârfurilor, sau liniile spectrale de raze X, și concentrația de masă a elementului în cauză sunt de asemenea proporționale, $C' \propto C_{st}$. Având în vedere această aproximare a lui Castaing, concentrația aparentă C' este legată de concentrația elementului din standardul C_{st} în cauză, în timp ce constanta de proporționalitate este I_{sp} / I_{st} , unde intensitățile reprezintă cele măsurate pentru specimen și, respectiv, standard.

Pentru a obține emisie de raze X, trebuie să înțelegem modurile în care electronii pot interacționa în specimenul studiat, adică fie interacțiuni elastice, fie inelastice, generând raze X caracteristice sau Bremsstrahlung. Prin urmare, un fascicul de electroni este focalizat asupra acestuia. Generarea de raze X caracteristice este descrisă de Legea lui Moseley menționată mai sus, în timp ce generarea de raze X bremsstrahlung de Legea lui Kraner. Această lege prevede că intensitatea razelor X Bremsstrahlung este proporțională cu numărul atomic mediu, $I \propto Z$. Constanta de proporționalitate este $i_p * [(E_0 - E) / E]$, unde i_p este curentul sondei de electroni, E energia de raze X, iar E_0 energia fascicului incident. Când nu sunt perturbați, atomii din eșantion sunt în repaus, iar electronii lor în starea fundamentală în niveluri de energie discrete, orbitali sau învelișuri de electroni. Când un fascicul incident excită un electron din înveliș, transferându-i energia și ejectându-l, se generează în schimb un loc liber. Un electron din învelișul exterior cu energie mai mare umple locul liber prin tranziție cuantică, în timp ce diferența de energie este eliberată sub formă de raze X. Prin urmare, numărul și energia razelor X emise pot fi măsurate și reprezentate de acest spectrometru

cu dispersie de energie. O ilustrare a principiului este prezentată mai jos, în Figura 16.



Figura 16. Modulul EDXS utilizat pentru a analiza energia razelor X detectate este atașat la SEM.

Prin electrostatică, tehnica sondei cu patru puncte reprezintă metoda clasică și cea mai obișnuită de măsurare a rezistivității peliculelor subțiri. Patru electrozi în formă de ac din metal de tungsten dispuși într-o linie, distanțați egal, s , cu aproximativ $\propto 1$ mm și de aceeași rază finită, ating suprafața probei de investigat, înainte de a alimenta un curent prin cei doi electrozi exteriori. Mai mult, o variație indusă a distribuției potențialului electric este generată și măsurată prin intermediul electrozilor interiori. În acest fel, o sursă de curent cu impedanță mare alimentează electrozii, iar un voltmetru măsoară tensiunea pentru a determina rezistivitatea peliculelor subțiri. Ilustrația de mai jos, Figura 17, are scopul de a prezenta aranjamentul menționat mai sus.

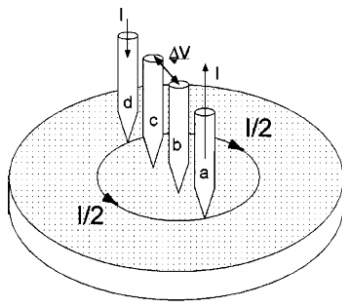


Figura 17. Ilustrația din stânga arată aranjamentul sondei cu patru puncte și inelul de curent generat, importat din [26], în timp ce fotografia din dreapta arată o vedere de ansamblu asupra sistemului de sondă cu patru puncte utilizat. În partea stângă a fotografiei, se poate vedea un suport de probe reglabil, în timp ce în partea dreaptă un ampermetru deasupra unui voltmetru. Pe măsură ce suportul este ridicat, suprafața probei interacționează cu cele patru sonde dispuse pe un rând și conectate două câte două prin cabluri de semnal la cele două instrumente.

Conform legii lui Ohm, $R = V / 2 \cdot I$, rezistivitatea foilor subțiri este dată de:

$$\rho = \frac{\pi \cdot t}{\ln(2)} \cdot \left(\frac{V}{I} \right). \quad \text{Ecuația (14)}$$

Sondele de tungsten au fost conectate la un voltmetru și un ampermetru, ambele modele KEITHLEY 6220 și 2182A. Eroarea de măsurare a întregului sistem este de ordinul 2 – 3%. Pentru fiecare pereche de HEA și de HEN de interes, au fost înregistrate valorile $(U/I)_{\min}$ și au fost utilizate împreună cu grosimile filmelor (t) estimate din imaginile SEM în secțiune transversală, conform formulelor [27]:

$$R_s = 4.53 \cdot \left(\frac{U}{I} \right), \quad \text{Ecuația (15)}$$

și

$$\rho = R_s \cdot t. \quad \text{Ecuația (16)}$$

O tehnică analitică folosită de obicei pentru măsurarea și investigarea proprietăților nanomecanice și de uzură este implementată cu ajutorul sistemului de nanoindentație. Informațiile despre nanoduritate și modulul Young, pe de o parte, sau coeficienții de frecare, pe de altă parte, sunt de mare importanță și pot fi extrași din pelicule ultra-

subțiri, ≈ 100 nm. Sistemul operat de colectivul din Brasov de la Facultatea de Știința și Ingineria Materialelor, unde s-au făcut experimente de microindentare și teste de uzură, sunt corelate cu experimentele de nanoindentare și cu testele de zgârietură efectuate la INFLPR. Sistemul menționat este prezentat mai jos.



Figura 18. Prezentare generală a sistemului NI utilizat.

De altfel, tipul de vârf al indenterului este unul Berkovich, format dintr-o piramidă cu trei laturi similare din punct de vedere geometric, compusă din diamant, iar teoria pe care se bazează modelul poate fi descrisă de cea a lui Oliver-Pharr. Sistemul de indentare utilizat în această teză este un instrument de testare nanomecanic Hysitron TI 980 TriboIndenter. Amplasat în Laboratorul INFLPR, este considerat ca cel mai avansat instrument de testare nanomecanic din punct de vedere inovativ, având cel mai recent software operațional și de analiză TriboScan.

Sistemul folosește TriboScannerul ca scanner piezo funcționând în modul indentare capacitivă cu trei plăci sau în modul dinamic pentru a efectua imagistica SPM in situ a suprafeței probei. Mai mult, imaginile pot fi înregistrate și înainte și/sau după testele de zgârietură. Forța electrostatică, F , este proprietatea traductorului, care trebuie calibrată în timpul calibrării axei de indentare și poate fi calculată după cum urmează:

$$F = \frac{1}{2} \cdot \epsilon \cdot \left(\frac{U}{d} \right)^2 \cdot A, \quad \text{Ecuția (17)}$$

în care U reprezintă tensiunea aplicată, d distanța dintre placa centrală a traductorului și placa de antrenare inferioară, ϵ permisivitatea spațiului liber și A aria plăcilor. În mod obișnuit, valorile acestui parametru de forță electrostatică sunt în jur de $0,03 \mu\text{N/V}^2$, în timp ce pentru d , distanța este de $80 \mu\text{m}$ în mod implicit, totuși va varia ușor în funcție de temperatura ambientală, umiditate sau masa sondei.

Comportamentul mecanic al peliculelor subțiri de HEA și de HEN a fost evaluat prin teste de indentare pentru a determina valorile de duritate și modul elastic, prin teste de micro-zgârieturi pentru a evalua capacitatea lor de aderență la substrat și prin teste de uzură rotațională pentru extragerea coeficienților dinamici de frecare. Un modul de NI, NHT2 de la CSM Instruments/Anton Paar a fost, de asemenea, utilizat pentru testele de indentare, folosind un vârf de diamant piramidal Berkovich cu trei fețe, sarcină maximă aplicată de 1 mN , secvențe de încărcare și descărcare de 30 s și un timp de stație de 5 s , pentru a minimiza efectul de fluajul Pe fiecare probă au fost obținute cel puțin 30 de amprente, în diferite regiuni, iar rezultatele au fost mediate. Aderența/coeziunea sistemului de peliculă subțire/substrat a fost analizată cu un tester Microscratch de la CSM Instruments/Anton Paar, folosind un vârf de diamant cu geometrie Rockwell (rază $100 \mu\text{m}$), încărcare liniară la maxim 15 N și lungime de zgârietură de 2 mm . Pe fiecare probă au fost efectuate cinci urme de zgârietură, urmate de analiză optică pentru a obține sarcinile critice care au cauzat fie fracturi de peliculă subțire, fie delaminare parțială, fie îndepărtarea completă a acestuia. Comportamentul la uzură a fost analizat cu un tribometru de masă standard de la CSM Instruments/Anton Paar, utilizând drept omologi de frecare bile Al_2O_3 de 6 mm , în condiții uscate, cu o sarcină normală de 1 N și o stare de oprire de 200 m . Înainte de testele de uzură, probele au fost curățate cu ultrasunete în alcool izopropilic (izopropanol- $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$). Pe fiecare probă au fost obținute trei piste de uzură.

Tehnica electrochimică este o metodă cantitativă binecunoscută pentru a evalua performanța anticorozivă a peliculelor subțiri de protecție. Măsurătorile impedanței au loc într-o soluție de fluid corporal simulat cu următoarea compoziție (g/L): $\text{NaCl} - 6,9$; $\text{KCl} - 0,3$; $\text{CaCl}_2 - 0,2$; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 0,205$; NaH_2PO_4 ; $\text{H}_2\text{O} 0,144$; $\text{NaHCO}_3 - 1$; glucoza – 1 în funcție de frecvența curenților AC. Datele de impedanță AC au fost colectate la potențiale diferite folosind un potențiostat PAR 263 A cuplat cu un amplificator de blocare PAR 5210. Amplitudinea potențialului AC a fost setată la

10 mV și înregistrările cu undă sinusoidală au fost efectuate la frecvențe în intervalul 10^{-1} și 10^5 Hz pentru toate testele. Circuitul echivalent utilizat pentru potrivirea datelor experimentale este prezentat mai jos.

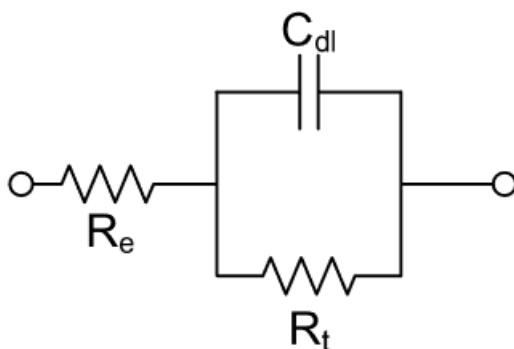


Figura 19. Ilustrația prezintă analogul electric pentru o reacție electrochimică simplă.

Potențialul de circuit deschis (OCP) reprezintă un parametru care variază din cauza instabilității la interfața suprafață-peliculă-soluție, deci indică tendința de coroziune a materialului investigat. Dacă valoarea OCP crește în timp, atunci pe suprafața peliculei se formează un strat pasiv. Această creștere este atribuită îngroșării stratului pasiv care devine și mai bun protector, dând peliculei proprietăți anticorozive. După cum se poate observa mai târziu, toate peliculele investigate au tendința de a se pasiva atunci când sunt scufundate în soluția Ringer, deși cea mai mare creștere o are pelicula subțire de HEN6. Proba de titan pur prezintă o variație nesemnificativă datorită faptului că deja pe suprafața sa s-a format un strat pasiv de dioxid de titan, Cr_2O_3 , ce este protector și inert în contact cu soluția Ringer.

Potențialul de repasivare reprezintă potențialul la care stratul pasiv este din nou intact, iar cea mai mare dintre valoarea sa are, după cum se poate observa mai târziu, pelicula subțire de HEN6. Aceasta înseamnă că dintre toate peliculele subțiri investigate, are cel mai larg domeniu de stabilitate și că stratul format de Cr_2O_3 îi conferă rezistență la coroziune timp de 24 de ore de imersie în soluția Ringer. Astfel de straturi sunt în procesul de coroziune nu doar o barieră chimică, ci și una fizică.

IV.2) Proprietățile Examine ale Soluțiilor Solide

Difractometrul XRD, funcționând pe baza geometriei Bragg-Brentano, analizează caracteristicile structurii. Setul de zece soluții solide de HEA prezintă o evoluție structurală de la faza Body-Centre-Cubic (BCC) la faza Face-Centre-Cubic (FCC), deoarece conținutul de nichel crește de la 0,2 la 2,0 cu un pas de 0,2, după cum ilustrată în Figura 20. Această schimbare treptată este atribuită adăugării elementului nichel, deoarece probele cu concentrația atomică de la 0,2 până la 1,0 mențin structura cristalină BCC, de la 1,2 până la 1,6 mențin atât structurile cristaline BCC, cât și FCC iar de la 1,8 până la 2,0 mențin doar structura de cristal FCC. Țintele alese pentru creșterea peliculelor subțiri au corespund acestor trei structuri cristaline diferite, BCC pur ($x = 0,4$), BCC și FCC ($x = 1,2$) și FCC pur ($x = 1,8, 2,0$). Prin urmare, peliculele subțiri crescute din fiecare sursă țintă sunt de așteptat să aibă o structură cristalină similară, corespunzătoare.

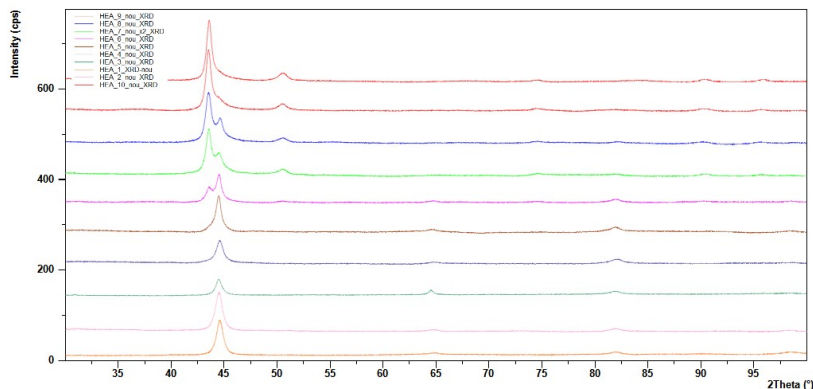


Figura 20. Evoluția structurală a seriei de aliaje din soluții solide AlCoCrFeNi_x , cu x variind de la 0,2 la 2,0, de jos în sus. După cum se poate observa, soluțiile solide de la #1 la #5, și anume de la HEA1 la HEA5, prezintă aceeași structură cristalină BCC, soluțiile solide de la #6 la #8, și anume de la HEA6 la HEA8, prezintă un amestec de faze

BCC și FCC, în timp ce soluțiile solide de la #9 la #10, și anume de la HEA9 la HEA10, prezintă doar structura FCC.

Mai mult, a fost obținută o reprezentare grafică a difractogramelor de soluții solide de interes din HEA care este prezentată mai jos.

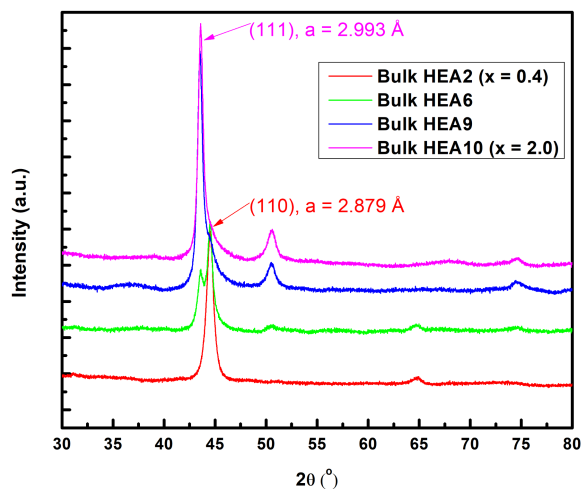


Figura 21. Evoluția structurală a seriei de aliaje din soluții solide AlCoCrFeNi_x , cu $x = 0,2, 1,2, 1,8, 2,0$, de jos în sus. După cum se poate observa, soluția solidă de HEA6 (linia verde) prezintă ambele faze ale structurilor cristaline FCC și BCC, cu vârful BCC suprapunând atât vârful BCC al soluției solide de HEA2 (linia roșie), cât și vârful FCC al soluției solide de HEA9 și de HEA10 (linii albastre și, respectiv, violet).

Microscopul SEM a fost utilizat pentru vizualizarea caracteristicile suprafeței mărind imaginea, astfel încât evoluția morfologiei suprafeței să fie vizibilă. Fiecare dintre rândurile următoare este compus din 3 imagini, și arată caracteristicile morfologice ale suprafețelor începând cu imaginea din stânga la cea din dreapta. În plus, fiecare dintre următoarele colecții de imagini este achiziționată în trei zone arbitrare ale suprafeței, adică centru, intermediar și margine, la 3 măritri diferite. Suprafața soluțiilor solide de HEA2, de HEA6 și de HEA10 poate fi văzută în figurile 22, 23 și, respectiv, 24.

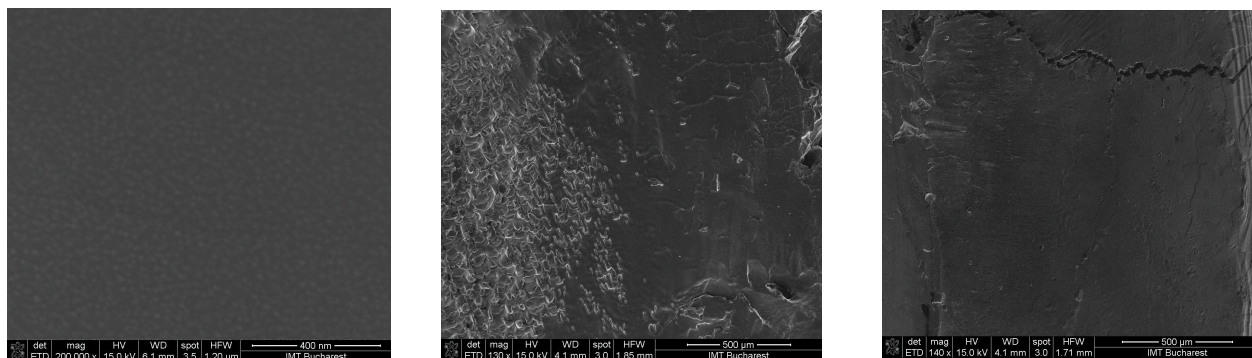


Figura 22. Morfologia suprafeței soluției solide de HEA2 ($x = 0,4$) înregistrate în zona centrală (stânga) la o mărire de 200000x, în zona intermediară (centru) la o mărire de 130x, și în zona marginii (dreapta) la o mărire de 140x.

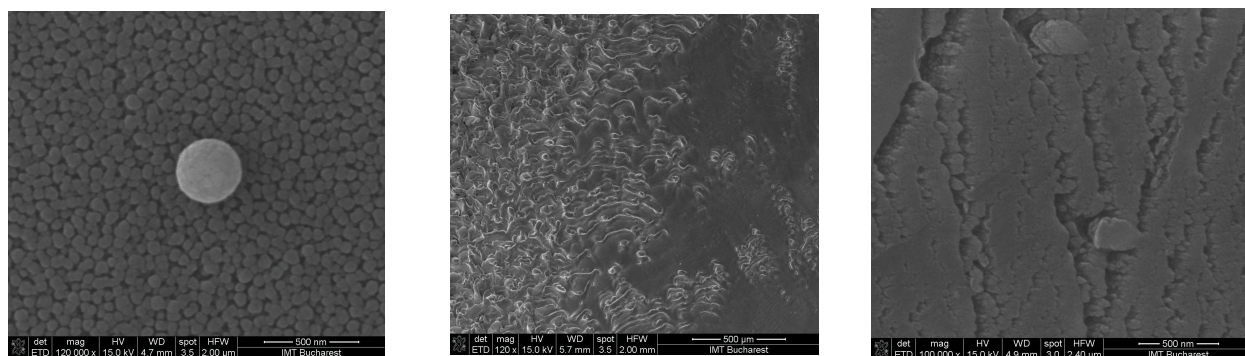


Figura 23. Morfologia suprafeței soluției solide de HEA6 ($x = 1,2$) înregistrate în zona centrală (stânga) la o mărire de 120000x, în zona intermediară (centru) la o mărire de 120000x, și în zona marginii (dreapta) la o mărire de 100000x.

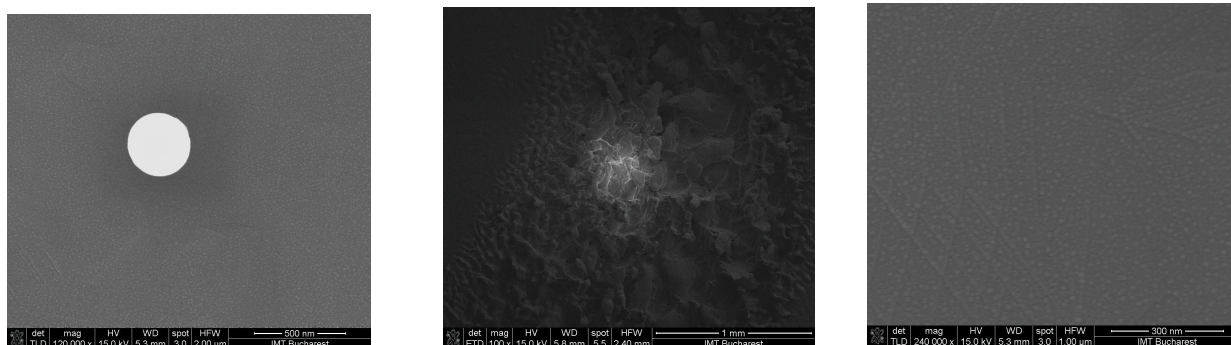


Figura 24. Morfologia suprafeței soluției solide de HEA10 ($x = 2,0$) înregistrate în zona centrală (stânga) la o mărire de 120000x, în zona intermediară (centru) la o mărire de 100x, și în zona marginii (dreapta) la o mărire de 240000x.

Caracterizarea însușirii de elemente chimice din soluțiile solide de HEA implică o analiză ce constă în identificarea atât a conținutului de elemente, cât și a cantității fiecăruia. Modulul EDXS echipat la SEM este utilizat la investigarea a cinci din cele zece soluții solide fabricate de UPB. Rezultatele obținute în urma împrăștierii fasciculului de electroni în zonele centrale, intermediare și de margine, unde s-au efectuat investigațiile, sunt prezentate în funcție de conținutul de nichel, începând cu o concentrație mică ($x = 0,4$) până la una mare ($x = 2,0$). Datele înregistrate sunt reprezentate în spectrogramele de mai jos. Prin urmare, soluția solidă de $\text{AlCoCrFeNi}_{0,4}$ devine HEA2, iar compoziția sa poate fi văzută în Figura 25, unde fasciculul de electroni a fost focalizat. Soluția solidă de $\text{AlCoCrFeNi}_{1,2}$ devine HEA6, iar compoziția sa poate fi văzută în Figura 26, și soluția solidă de $\text{AlCoCrFeNi}_{2,0}$ devine HEA10, iar compoziția sa poate fi văzută în Figura 27.

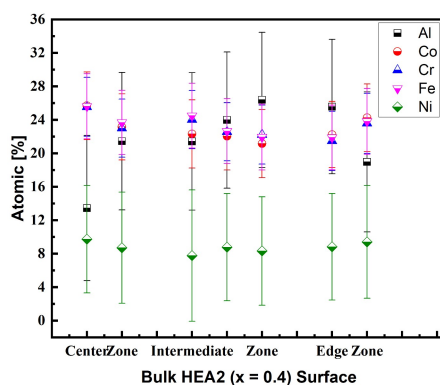


Figura 25. Compoziția elementară a soluției solide de HEA2 în funcție de zona investigată vizibilă cu fiecare arie, de exemplu, două arii în zona centrală, trei în cea intermediară, și două arii în cea de margine, cu bare de eroare corespunzătoare.

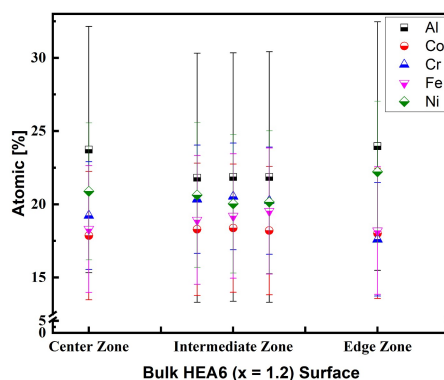


Figura 26. Compoziția elementară a soluției solide de HEA6 în funcție de zona investigată vizibilă cu fiecare arie, de exemplu, o arie în zona centrală, trei în cea intermediară, și o arie în cea de margine, cu bare de eroare corespunzătoare.

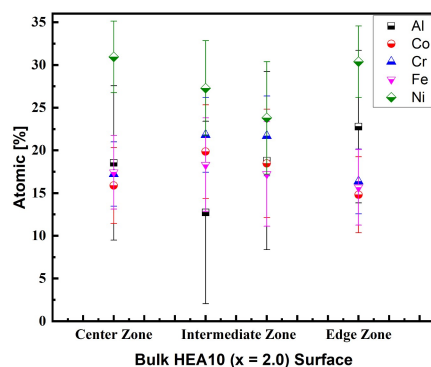


Figura 27. Compoziția elementală a soluției solide de HEA10 în funcție de zona investigată vizibilă cu fiecare arie, de exemplu, o arie în zona centrală, două în cea intermediară, și o arie în cea de margine, cu bare de eroare corespunzătoare.

Pe fiecare dintre suprafețele țințelor prezentate mai sus, ablația laser a avut lor în zonele unde compozițiile chimice elementare au valori aproximativ constante, adică zonele intermediare.

IV.3) Proprietățile Examine ale Substraturilor

Tehnica XRR a fost utilizată pentru a determina caracteristicile fizice, cum ar fi densitatea, grosimea și rugozitatea a patru substraturi de titan. Rezultatele obținute sunt prezentate în graficele de mai jos.

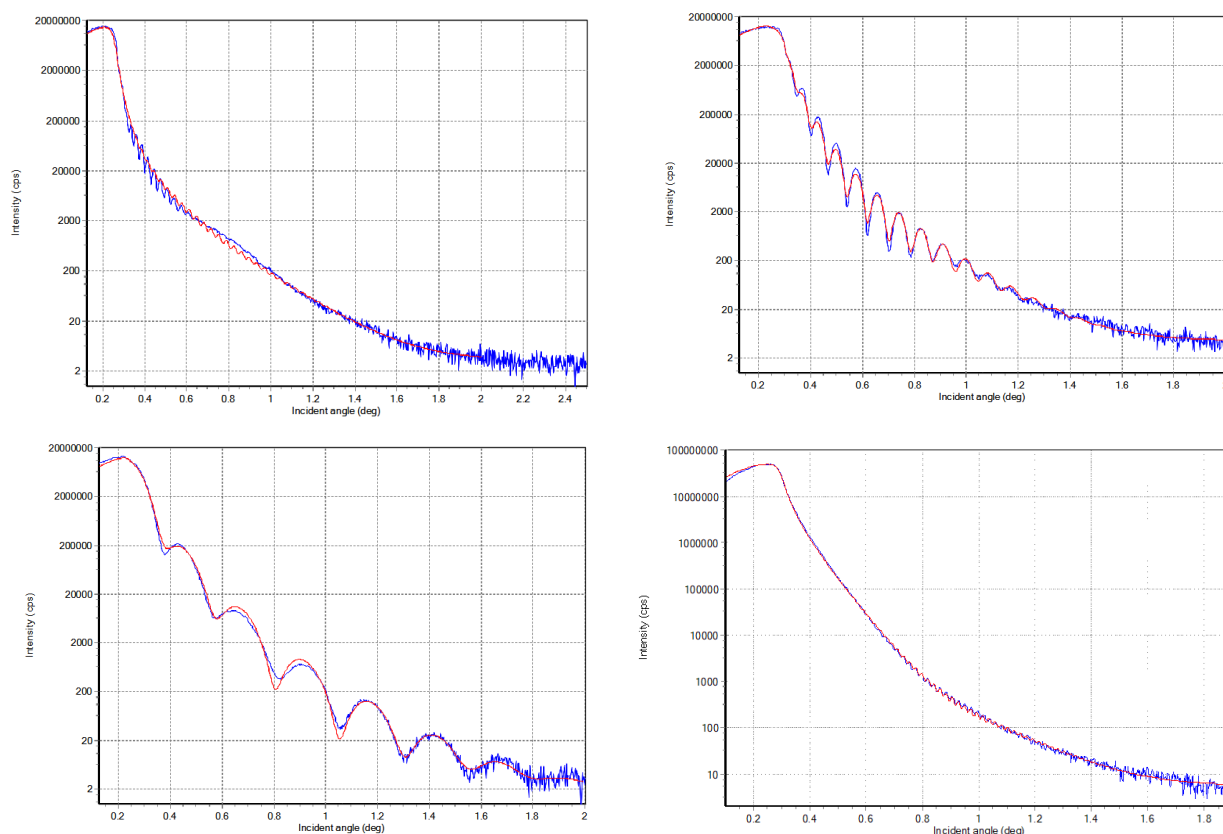


Figura 28. Graficele dispuse în sensul acelor de ceasornic arată pentru fiecare: cea mai bună valoare de potrivire: 9,99, cel mai bun fundal: 3,41 (numărări / s), cea mai bună divergență: 0,008 (grade), cea mai bună intensitate: 21803403, cea mai bună potrivire valoare: 9,69, cel mai bun fundal: 4,62 (numărări / s), cea mai bună divergență: 0,008 (grade), cea mai bună intensitate: 16350147, cea mai bună valoare de potrivire: 11,95, cel mai bun fundal: 2,33 (numărări / s), cel mai bun divergență: 0,008 (grade), cea mai bună intensitate: 16159324 și cea mai bună valoare de potrivire: 7,52, cel mai bun fundal: 5,58 (numărări / s), cea mai bună divergență: 0,008 (grade), cea mai bună intensitate: 75942981.

Mai mult, cele două grafice combinate prezentate mai jos au scopul de a arăta influența mediului de depunere.

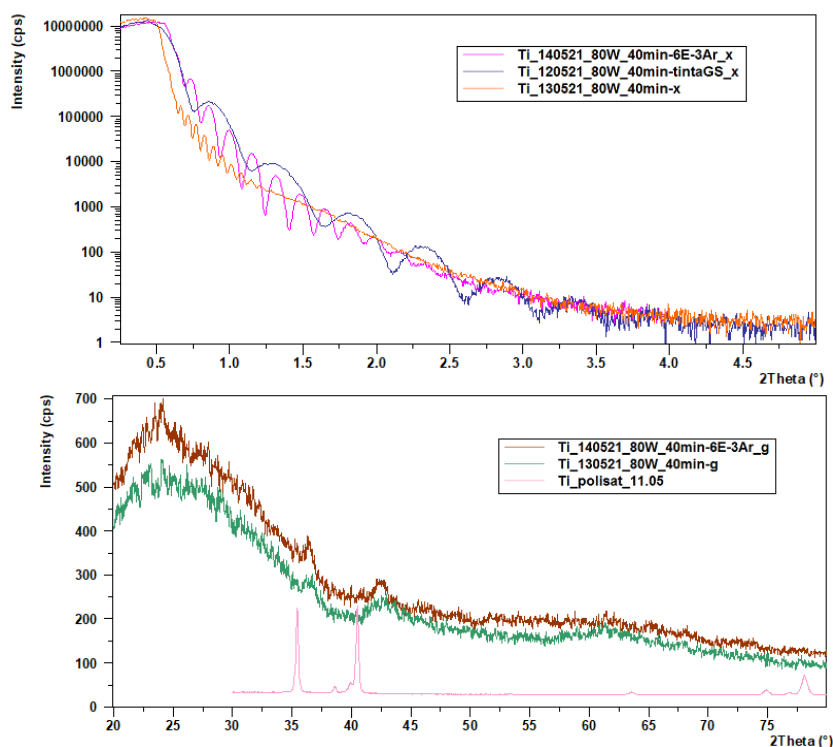


Figura 29. Graficul combinat din partea de sus constă din trei diagrame XRR ale substraturilor investigate obținute în diferite medii de depunere, în timp ce graficul combinat din partea de jos constă din trei diagrame obținute pe titan lustruit și două diagrame XRR ale substraturilor obținute în diferite medii de depunere.

IV.4) Proprietățile Examine ale Peliculelor Subțiri

Difractometrul GIXRD, funcționând pe baza geometriei Parallel-Beam, analizează caracteristicile structurale. Peliculele crescute pe sticlă au prezentat întotdeauna o structură cristalină mixtă, contrar așteptărilor, așa cum se poate observa în difractogramele de mai jos. Pelicula subțire de HEA2 crescută pe substrat de titan prezintă un amestec de faze FCC (granule mici, vârf larg) și BCC (vârf îngust), în timp ce pelicula subțire de HEN2 crescută pe substrat de titan prezintă o singură fază cu un vârf BCC îngust (granule mari). Pelicula subțire de HEA10 crescută pe substrat de titan prezintă o singură fază BCC, cu un vârf îngust (granule mari), în timp ce pelicula subțire de HEN10 crescută pe substrat titan prezintă un amestec de FCC (granule mici, vârf larg) și BCC (vârf îngust).

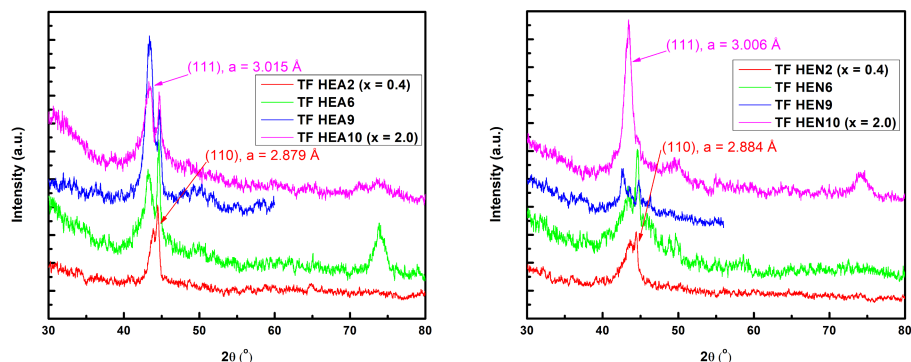


Figura 30. Graficul din stânga conține difractogramele GIXRD ale peliculelor subțiri de HEA (vezi legenda) analizate, în timp ce graficul din dreapta conține difractogramele GIXRD ale peliculelor subțiri de HEN (vezi legenda) analizate, ambele probe cu conținut atomic de nichel $x = 0,4, 1,2, 1,8$ și $2,0$ depuse pe substrat de sticlă. TF înseamnă peliculă subțire.

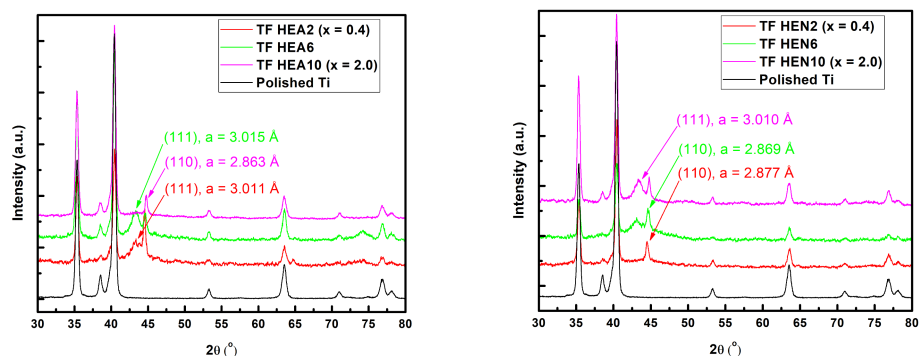


Figura 31. Graficul din stânga conține difractogramele GIXRD ale peliculelor subțiri de HEA (vezi legenda) analizate, în timp ce graficul din dreapta conține difractogramele GIXRD ale peliculelor subțiri de HEN (vezi legenda) analizate, ambele probe cu conținut atomic de nichel $x = 0,4$, $1,2$ și $2,0$ depuse pe substrat de titan. TF înseamnă peliculă subțire.

Tabelul IV.1. Lista valorilor parametrilor structurali determinați atât pentru țintele de solții solide indicate, cât și pentru peliculele subțiri corespunzătoare, depuse fie pe siliciu (stânga) fie pe titan (dreapta), utilizând ecuația (12).

Bulk Source	Thin Films No.	Grain Size, d [Å]	Lattice Parameter, a [Å]
HEA2	(target)	90 (bcc)	2.879 (bcc)
	1 (N_2)	112 (bcc)	2.884 (bcc)
		37 (fcc)	3.008 (fcc)
	2 (vacuum)	208 (bcc)	2.879 (bcc)
		66 (fcc)	2.981 (fcc)
HEA6	(target)	114 (bcc)	2.879 (bcc)
	1 (N_2)	112 (fcc)	2.995 (fcc)
		145 (bcc)	2.874 (bcc)
		38 (fcc)	3.017 (fcc)
	2 (vacuum)	198 (bcc)	2.03103 (bcc)
		83 (fcc)	2.08598 (fcc)
	4 (vacuum)	142 (bcc)	2.872 (bcc)
HEA9	(target)	62 (fcc)	3.015 (fcc)
	(target)	160 (fcc)	3.591 (fcc)
	3 (vacuum)	79 (fcc)	3.605 (fcc)
	4 (vacuum)	45 (fcc)	3.564 (fcc)
HEA10	(target)	117 (fcc)	2.993 (fcc)
	4 (N_2)	52 (fcc)	3.006 (fcc)
	1 (vacuum)	182 (bcc)	2.865 (bcc)
		41 (fcc)	3.015 (fcc)

Bulk Target	Thin HEA & HEN Films	Position [2θ°]	Grain Size, d [Å]	Lattice Parameters, a [Å]
HEA2	(target)	44.473 (bcc)	90 (bcc)	2.879 (bcc)
	TF HEA	43.301 (fcc)	67 (fcc)	3.011 (fcc)
		44.484 (bcc)	123 (bcc)	2.878 (bcc)
	TF HEN	44.493 (bcc)	106 (bcc)	2.877 (bcc)
HEA6	(target)	43.549 (fcc)	112 (fcc)	2.995 (fcc)
		44.583 (bcc)	114 (bcc)	2.879 (bcc)
	TF HEA	43.245 (fcc)	66 (fcc)	3.015 (fcc)
		44.601 (bcc)	165 (bcc)	2.871 (bcc)
	TF HEN	42.897 (fcc)	54 (fcc)	3.038 (fcc)
		44.628 (bcc)	48 (bcc)	2.869 (bcc)
(HEA10)	(target)	43.574 (fcc)	117 (fcc)	2.993 (fcc)
	TF HEA	44.723 (bcc)	335 (bcc)	2.863 (bcc)
		43.315 (fcc)	45 (fcc)	3.010 (fcc)
	TF HEN	44.716 (bcc)	253 (bcc)	2.864 (bcc)

Grosimea filmelor subțiri a fost evaluată cu ajutorul microscopului SEM. Următoarele imagini obținute sunt destinate să arate pe secțiuni transversale valorile grosimii peliculelor subțiri de HEA cu rapoarte atomice de nichel $x = 0,4$, $1,2$ și $2,0$. Analizele de grosime au fost efectuate cu probele poziționate la 45° față de poziția orizontală, astfel încât electronii detectați să fie din secțiuni transversale. Imaginile secțiunilor transversale ale peliculelor subțiri de HEA6 și de HEN2 sunt afișate în figurile 32, 33 și 34. Valorile medii măsurate ale grosimilor sunt notate atunci când sunt afișate mai multe marcaje și sunt prezentate în Tabelul IV.2.

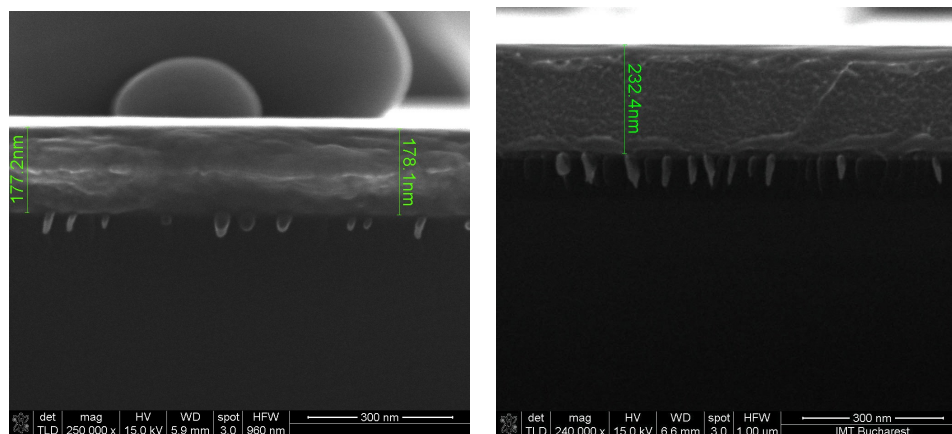


Figura 32. Imaginea din stânga arată grosimea peliculei subțiri de HEA2 care a fost mediată la $1,7765 \cdot 10^{-7}$ m, în timp ce imaginea din dreapta arată grosimea peliculei subțiri de HEN2 care a fost mediată la $2,3240 \cdot 10^{-7}$ m.

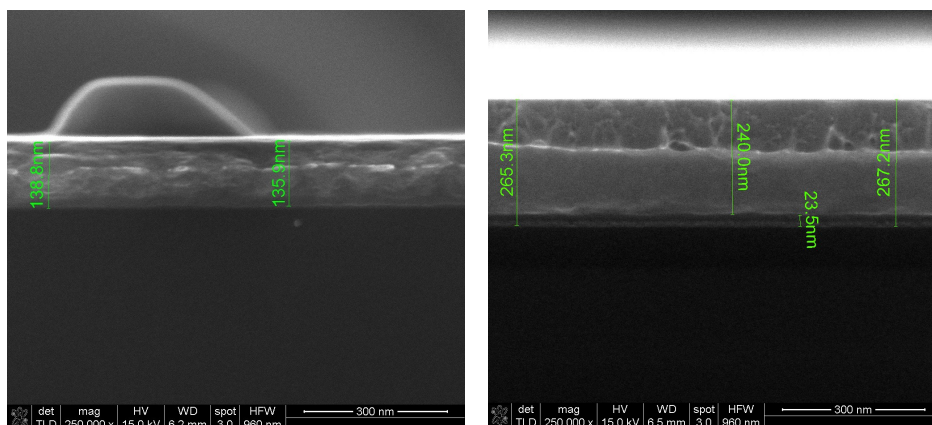


Figura 33. Imaginea din stânga arată grosimea peliculei subțiri de HEA6 care a fost mediată la $1,3735 \cdot 10^{-7}$ m, în timp ce imaginea din dreapta arată grosimea peliculei subțiri de HEN6 care a fost mediată la $2,6625 \cdot 10^{-7}$ m.

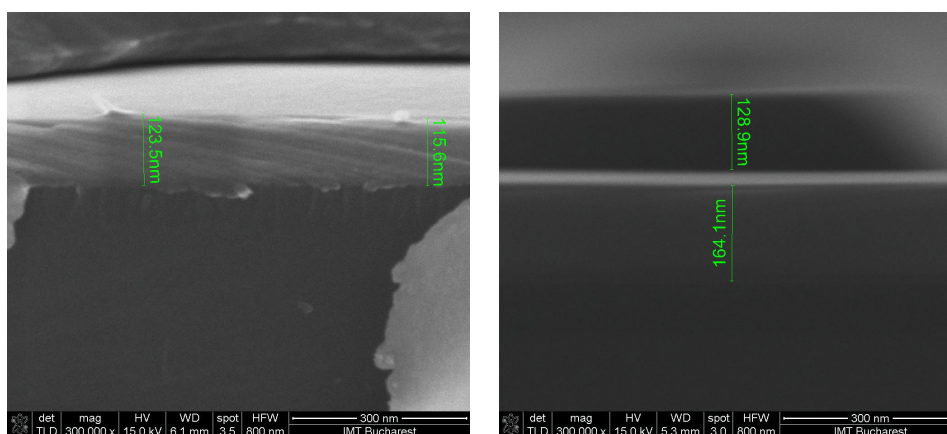
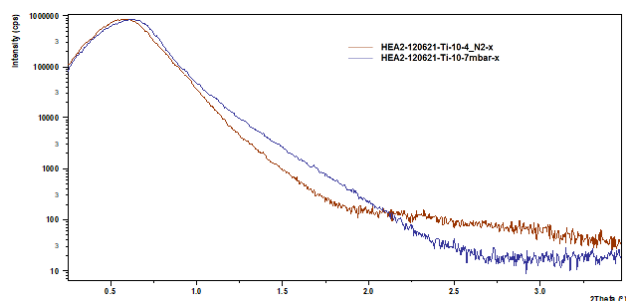


Figura 34. Imaginea din stânga arată grosimea peliculei subțiri de HEA10 care a fost mediată la $1,1955 \cdot 10^{-7}$ m, în timp ce imaginea din dreapta arată grosimea peliculei subțiri de HEN10 care a fost mediată la $1,6410 \cdot 10^{-7}$ m.

Pelicula subțiri de HEA2 are cea mai mare densitate și stratul de oxid pe suprafață mai gros, în comparație cu pelicula subțiri de HEN2, după cum se poate vedea mai jos. Analiza tehnicii XRR a peliculelor subțiri de HEA6 și de HEN6 prezintă diferențe destul de mici, ceea ce înseamnă că atât densitatea, cât și stratul de oxid de suprafață sunt similare, așa cum se poate vedea mai jos. Pelicula subțiri de HEA6 are cea mai mare densitate și stratul de oxid de suprafață cel mai gros, în comparație cu peliculele subțiri de HEA2 depuse fie pe sticlă, fie pe titan, după cum se poate vedea mai jos.



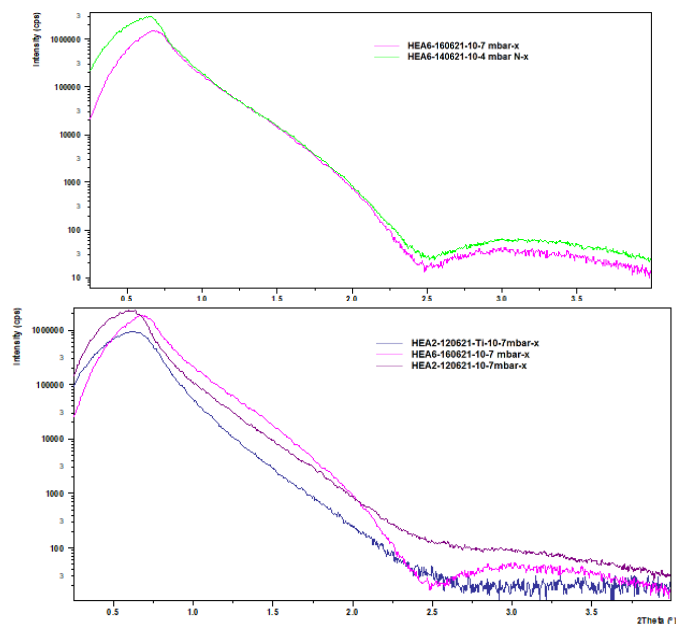


Figura 35. Graficul din partea superioară arată curbele XRR combinate ale peliculelor subțiri de HEA2 și de HEN2 investigate, în timp ce graficul din partea din mijloc arată curbele XRR combinate ale peliculelor subțiri de HEA6 și de HEN6 investigate, iar graficul din partea de jos arată curbele XRR combinate ale peliculelor subțiri de HEA2 și de HEA6 investigate.

Tehnica XRR a fost de asemenea utilizată pentru a determina caracteristicile fizice, cum ar fi densitatea, grosimea și rugozitatea a patru pelicule subțiri de HEA9 și de HEN9 ($x = 1,8$). Datele înregistrate ale rezultatelor obținute sunt prezentate în graficele de mai jos.

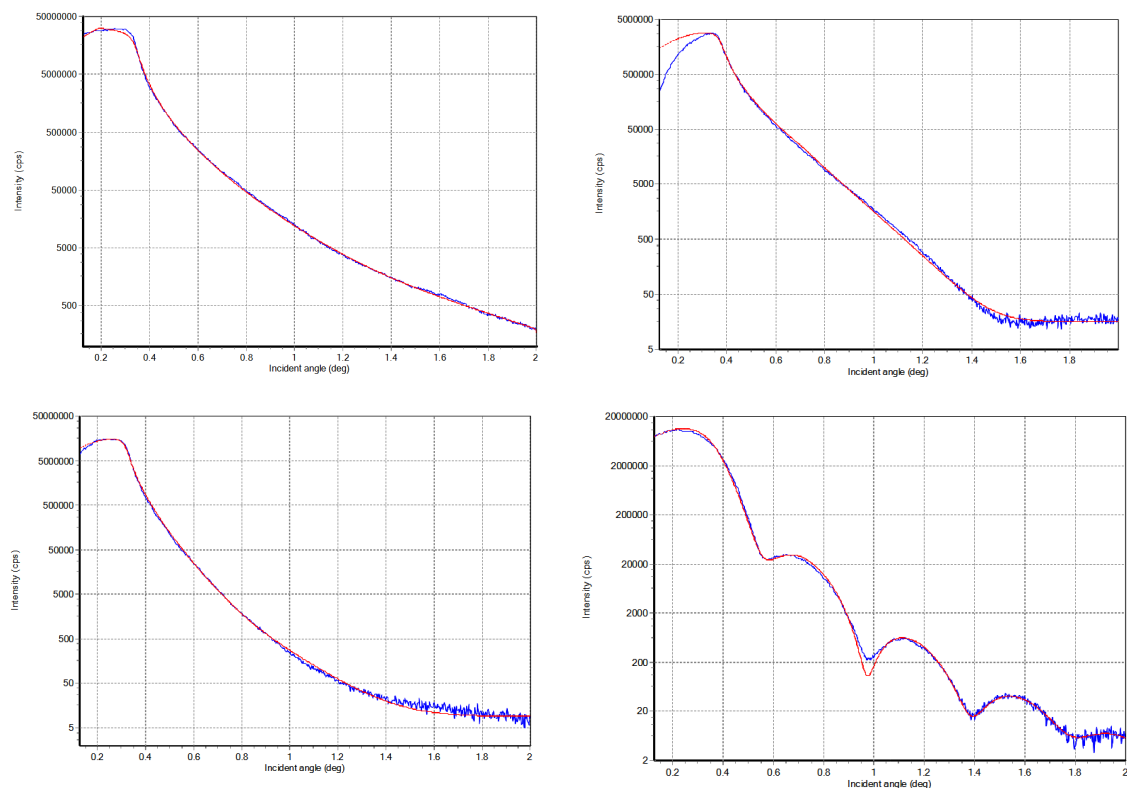


Figura 36. Graficele dispuse în sensul acelor de ceasornic arată pentru fiecare: valoarea cea mai potrivită: 2,06, cel mai bun fundal: 0 (numărări / s), cea mai bună divergență: 0,0066 (grade), cea mai bună intensitate: 36190043, cea mai bună valoare de potrivire: 6,93, cel mai bun fundal: 16,13 (numărări / s), cea mai bună divergență: 0,008 (grade), cea

mai bună intensitate: 9111690, cea mai bună valoare de potrivire: 8,81, cel mai bun fundal: 9 (numărări / s), cea mai bună divergență: 0,008 (grade), cea mai bună intensitate: 60832665, și cea mai bună valoare: 7,26, cel mai bun fundal: 0,43 (numărări / s), cea mai bună divergență: 0,008 (grade), cea mai bună intensitate: 49608738.

Caracteristicile chimice elementare ale peliculelor subțiri au fost investigate prin utilizarea ambelor tehnici pentru astfel de scopuri, modulul EDXS și sistemul XPS. Procedând în acest fel, se pot colecta informații despre compoziția elementară chimică atât de la niveluri mai adânci, cât și de la suprafață. În plus, măsurătorile pot fi comparate pentru a determina cu precizie compoziția fiecărei pelicule subțiri. Pe fiecare dintre următoarele grafice este menționată tehnica implicată, precum și în ce formă sunt aliajele de HEA, adică soluții solide sau pelicule subțiri obținute în ambele condiții de depunere, așa cum este indicat. Tendințele, reprezentate în continuare, pot fi urmărite cu ușurință.

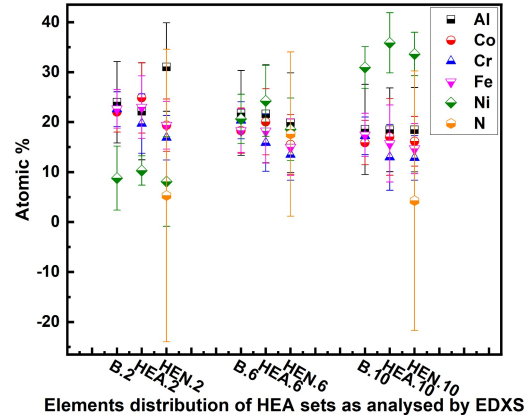
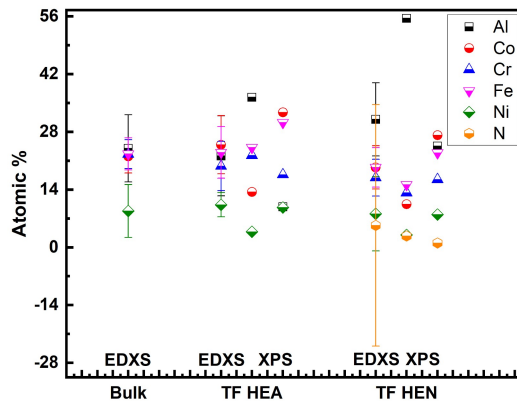
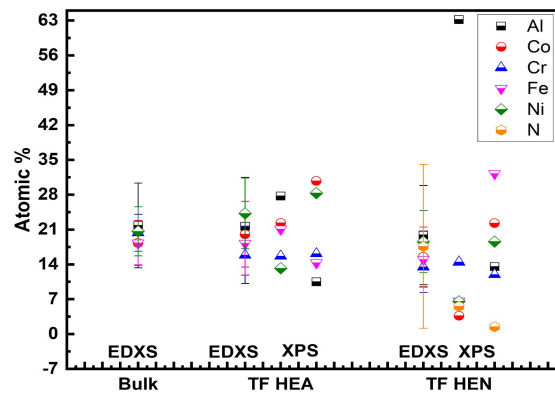


Figura 37. Graficul prezintă procentul atomic al fiecărui element inclus în probele de interes investigate, analizate prin intermediul modulului EDXS. Datele se citesc pe coloane, de la stânga la dreapta, începând cu setul HEA2, urmat de setul HEA6 la mijloc și ultimul setul HEA10 la dreapta. B înseamnă ținta din soluție solidă.

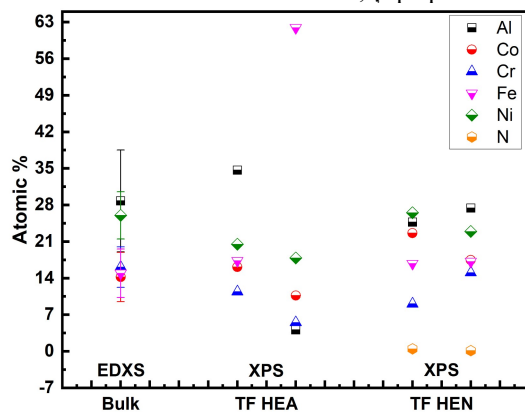


Elements distribution of HEA2 set as analysed by EDXS & XPS

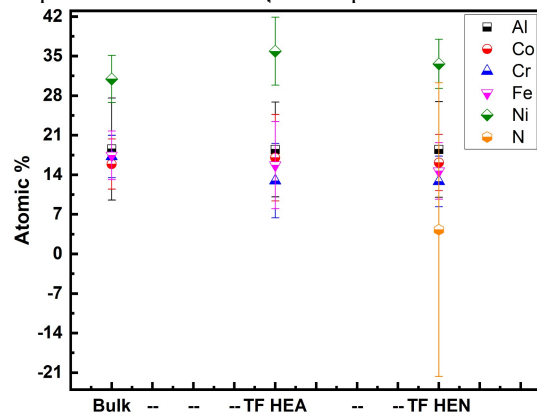


Elements distribution of HEA6 set as analysed by EDXS & XPS

Figura 38. Graficul din partea stângă arată investigația efectuată pe soluția solidă de HEA2, și pe peliculele subțiri depuse în ambele condiții de depunere, în timp ce graficul din partea dreaptă arată investigația efectuată pe soluția solidă de HEA6, și pe peliculele subțiri depuse în ambele condiții de depunere.



Elements distribution of HEA9 set as analysed by EDXS & XPS



Elements distribution of HEA10 set as analysed by EDXS

Figura 39. Graficul din partea stângă arată investigația efectuată pe soluția solidă de HEA9, și peliculele subțiri depuse în ambele condiții de depunere, în timp ce graficul din partea dreaptă arată investigația efectuată pe soluția solidă de HEA10, și pe peliculele subțiri depuse în ambele condiții de depunere.

În plus, sistemul XPS a fost folosit pentru măsurătorile compoziției elementare chimice ale peliculelor subțiri de interes, așa cum se poate vedea mai jos.

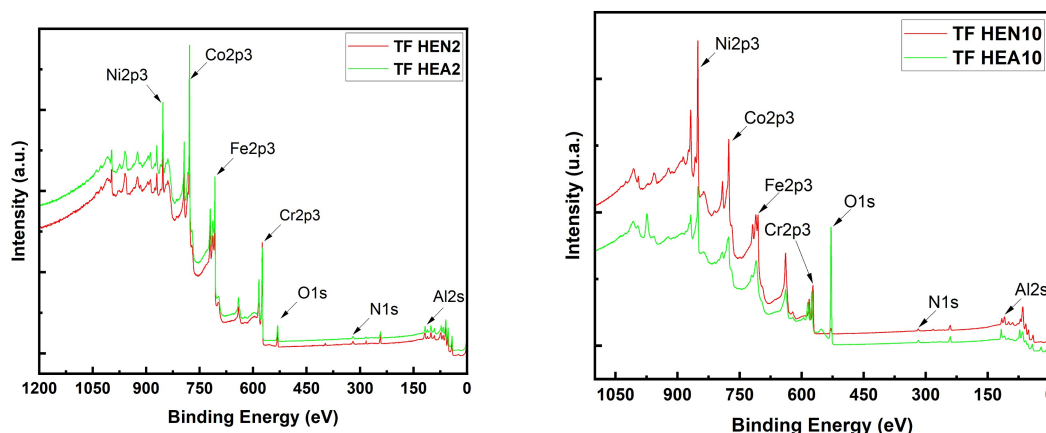


Figura 40. Graficul din partea stângă prezintă analiza spectrului de sondaj de către sistemul XPS a peliculelor subțiri de HEA și HEN, ambele cu o concentrație de nichel de 0,4, în timp ce graficul din partea dreaptă arată analiza de sondaj a peliculelor subțiri de HEA și de HEN, ambele cu o concentrație de nichel de 2,0.

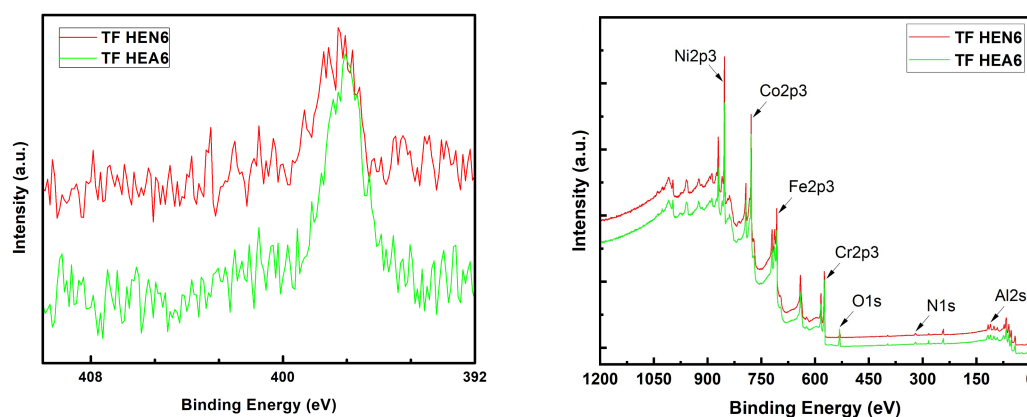


Figura 41. Graficul din partea stângă arată conținutul de azot al peliculelor subțiri de HEA și de HEN cu o concentrație de nichel de 1,2, în timp ce graficul din partea dreaptă arată analiza spectrului de sondaj prin sistemul XPS al peliculelor subțiri de HEA și de HEN, ambele cu o concentrație de nichel de 1,2.

Caracteristicile electrice ale peliculelor subțiri au fost investigate prin utilizarea sistemului 4PP. Pentru a măsura rezistivitatea electrică, electrozii sondei sistemului au fost coborâți până când interacționează cu suprafața peliculei subțiri în patru locuri diferite. Prin urmare, peliculele subțiri de HEA2, de HEA6 și de HEA10, precum și peliculele subțiri de HEN corespunzătoare depuse pe sticlă au fost supuse investigației și prezentate mai jos. Fiecare grafic constă din măsurători de rezistivitate în poziția în care a fost detectată valoarea minimă (U/I). Graficele sunt aranjate vertical pe baza conținutului de nichel într-o ordine crescătoare. În plus, datele sunt reprezentate pe același grafic pentru a observa variația rezistivității electrice a peliculelor subțiri în funcție de conținutul de nichel ce îl încorporează. Prin urmare, valorile minime (U/I) a fiecărei pereche de pelicule subțiri sunt reprezentate grafic pe coloane, așa cum este ilustrat în ultimul grafic. Mai mult, valorile rezistivității au fost reprezentate grafic pentru fiecare pereche de pelicule subțiri în funcție de conținutul de nichel, așa cum se poate vedea mai jos.

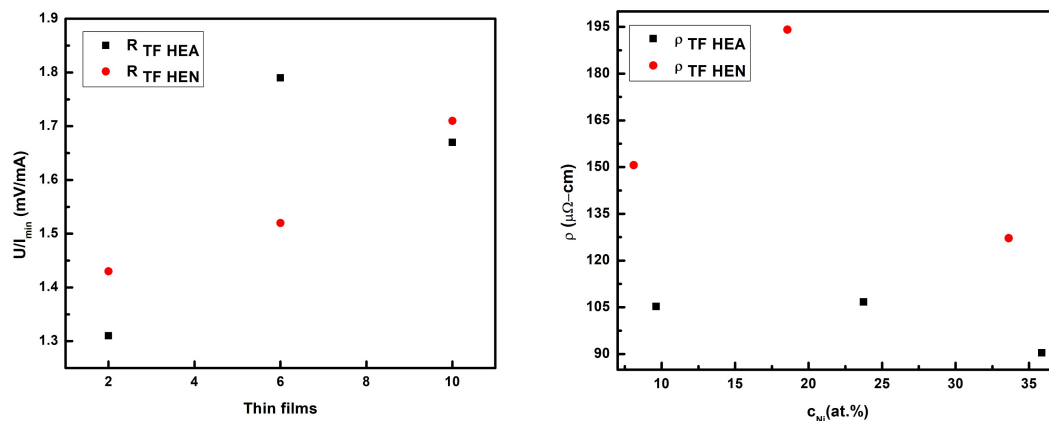


Figura 42. Graficul din stânga arată valorile minime U/I , în timp ce graficul din dreapta arată valorile rezistivității, ambele reprezentate pentru perechile de pelicule subțiri de HEA2 și de HEN2, ce încorporează cel mai puțin nichel, de HEA6 și de HEN6, ce încorporează un conținut moderat de nichel, și de HEA10 și de HEN10, ce încorporează cel mai mult nichel.

Tabelul IV.2. Lista valorilor rezistivității obținute pentru peliculele subțiri indicate.

Bulk Source	Thin-Films No.	Thickness, t [m]	$(U/I)_{min}$, $[\frac{mV}{mA}]$	R_s , $[\Omega]$	Resistivity, ρ [$\mu\Omega\cdot cm$]
HEA2	2 (vacuum)	$1.7765 \cdot 10^{-7}$	1.31	5.93	105.3
	4 (N_2)	$2.3240 \cdot 10^{-7}$	1.43	6.48	150.6
HEA6	2 (vacuum)	$1.3735 \cdot 10^{-7}$	1.72	7.79	106.7
	3 (N_2)	$2.6625 \cdot 10^{-7}$	1.61	7.29	194.1
HEA10	2 (vacuum)	$1.1955 \cdot 10^{-7}$	1.67	7.56	90.4
	4 (N_2)	$1.6410 \cdot 10^{-7}$	1.71	7.75	127.2

Valorile rezistivității obținute sunt similare cu alte valori raportate în literatura științifică pentru acest sistem HEA. De asemenea, este evident că valorile rezistivității sunt mai mari pentru pelicule depuse în atmosferă de azot.

Caracteristicile nanomecanice ale peliculelor subțiri de HEA și de HEN au fost investigate prin intermediul testelor de indentare, care examinează proprietățile materialului și măsoară valorile nanodurității și modulului elastic al acestora. Unele pelicule subțiri pregătite sunt montate pe suportul magnetic și indentate și zgâriate. În plus, rezultatele obținute ale măsurătorilor efectuate și analizei datelor indică valorile menționate în Tabelul IV.3, următorul.

Testele de nanoindentare efectuate au fost înregistrate pentru a reprezenta datele pe graficul prezentat mai jos. Această tehnică este simplă și eficientă pentru a analiza nanoduritatea și modulul elastic al materialelor, precum și pentru a vizualiza ulterior amprenta lăsată pe suprafața lor în modul de testare prin zgârietură. Prin urmare, proprietățile nanomecanice ale peliculelor subțiri de HEA și de HEN testate pot fi determinate din relația dintre sarcina totală de indentare și deplasare.

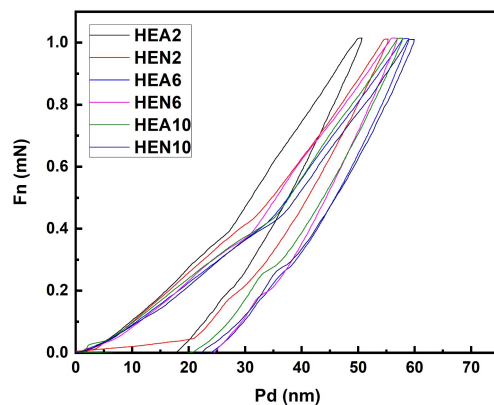


Figura 43. Graficul arată datele de nanoindentare înregistrate pentru fiecare pereche de pelicule subțiri de HEA și de HEN de interes.

Tabelul IV.3. Lista valorilor E și nH măsurate ale peliculelor subțiri de HEA și de HEN indicate.

Bulk Source	Thin-Films No.	Penetration Depth, h [nm]	Young's Modulus, E [GPa]	NanoHardness, nH [GPa]
HEA2	2 (vacuum)	30.62	80.61	6.78
		48.06	69.70	6.50
		60.94	64.83	6.68
	4 (N ₂)	25.45	84.39	7.94
		48.26	71.99	8.28
		68.75	64.82	8.26
HEA6	2 (vacuum)	7.05	99.88	5.32
		41.42	90.83	9.51
		64.81	79.40	9.36
	4 (vacuum)	8.78	77.59	6.23
		47.08	63.32	10.93
		65.16	57.88	11.30
	3 (N ₂)	6.43	147.12	6.30
		54.27	160.48	13.62
		59.35	157.86	14.09
HEA10	2 (vacuum)	6.15	95.42	3.72
		14.03	103.08	7.09
		23.79	102.54	8.36
	5 (vacuum)	42.86	187.15	25.78
		68.03	154.61	21.12
		88.28	139.72	19.71
	3 (N ₂)	25.16	305.77	33.27
		54.69	251.05	23.83
		86.64	224.50	20.32

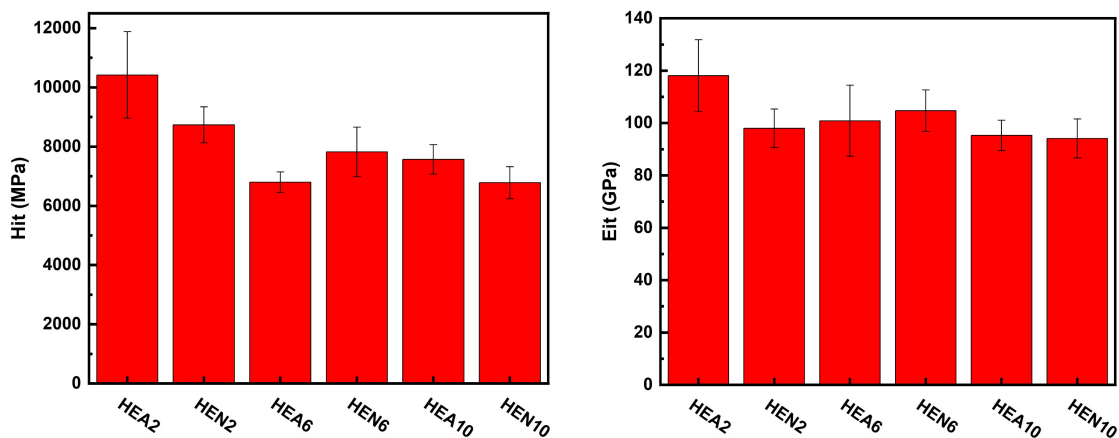


Figura 44. Histograma din partea stângă arată rezultatele de nanoduritate ale fiecărei soluții solide investigate, în timp ce histograma din partea dreaptă arată rezultatele modulului elastic ale fiecărei soluții solide investigate.

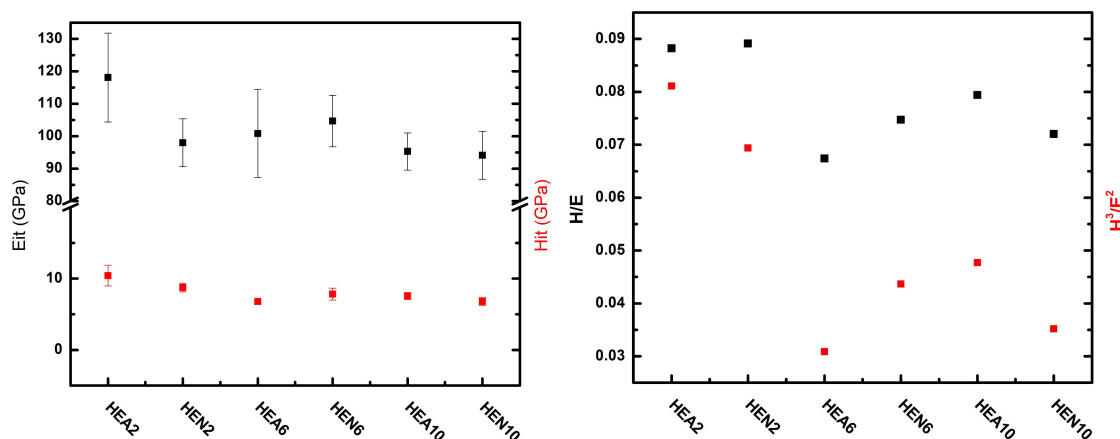
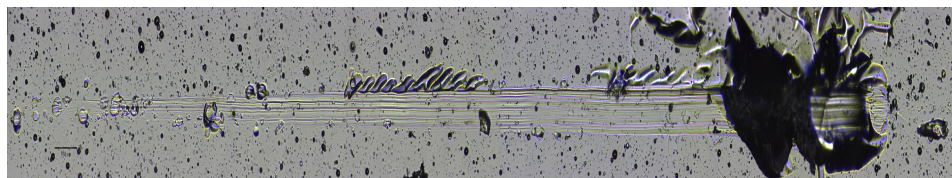


Figura 45. Graficul din partea stângă arată variația nanodurității și modulului de elasticitate pentru peliculele subțiri investigate, în timp ce graficul din partea dreaptă arată variația raporturilor H/E și H^3/E^2 pentru peliculele subțiri investigate, precum au fost obținute prin indentare instrumentată.

Ca tendință generală, toți parametrii mecanici par să scadă pe măsură ce conținutul de nichel din ținte crește. În ceea ce privește influența atmosferei de depunere, cu excepția peliculelor subțiri de HEA și de HEN cu un raport molar de 1,2, unde tendința pare a fi inversată, utilizarea unei atmosfere bogate în azot duce la caracteristici mecanice mai slabe, așa cum se arată în Figura 45. Rezistența la deformare elastică, reprezentată de raportul H/E vizibil și în Figura 45, este folosit pentru a prezice rezistența la uzură a unui material, un raport H/E ridicat fiind adesea un indicator de încredere al rezistenței bune la uzură a acoperirilor. În consecință, setul de probe HEA2 ar trebui să se comporte mai bine în timpul testelor de uzură, urmat de setul de HEA10. În plus, raportul H^3/E^2 [28] oferă o descriere relativ precisă despre capacitatea unei acoperiri de a disipa energie atunci când stratul suferă deformare plastică [29].

Caracteristicile de uzură ale peliculelor subțiri au fost investigate prin utilizarea sistemului Hysitron TI 980 TriboIndenter. Imaginile panoramice ale fiecărui test de micro-zgârieturi pot fi văzute mai jos.



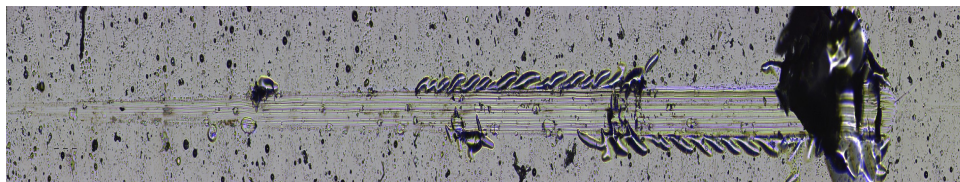


Figura 46. Figura din partea de sus arată imaginea panoramică a peliculei subțiri de HEA2, în timp ce figura din partea de jos arată imaginea panoramică a peliculei subțiri de HEN2.

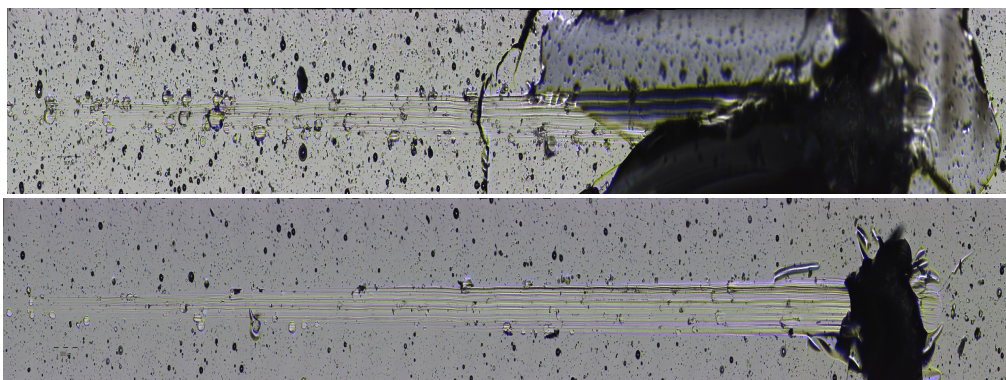


Figura 47. Figura din stânga sus arată imaginea panoramică a peliculei subțiri HEA6, în timp ce figura din partea de jos arată imaginea panoramică a peliculei subțiri HEN6.

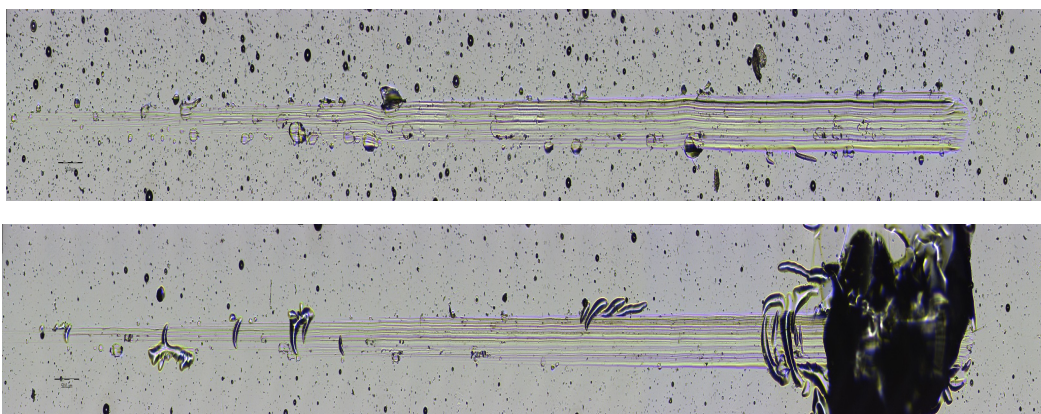


Figura 48. Figura din partea de sus arată imaginea panoramică a peliculei subțiri HEA10, în timp ce figura din partea de jos arată imaginea panoramică a peliculei subțiri HEN10.

Mai mult, datele despre variația coeficientului de frecare dinamică sunt reprezentate pe același grafic pentru fiecare peliculă subțire investigată și prezentate mai jos.

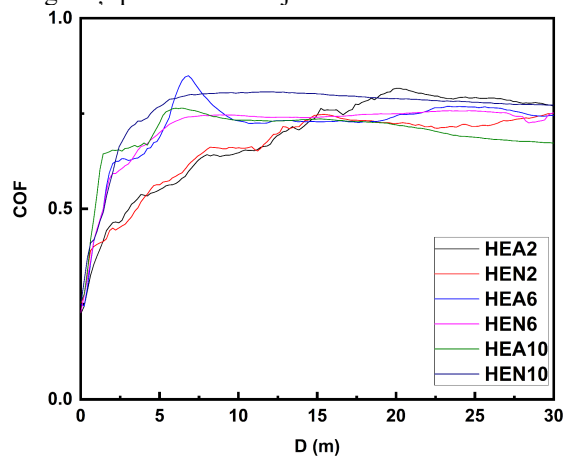


Figura 49. Graficul arată variația coeficienților de frecare pentru fiecare peliculă subțire investigată.

Aderența peliculelor subțiri la substrat a fost evaluată prin testare cu micro-zgârieturi. Figura 50 prezintă variația sarcinilor critice responsabile pentru prima delaminare pe pista de zgârieturi (LC2) și sarcina responsabilă pentru îndepărtarea totală a peliculei (LC3). Se poate observa că aceste două sarcini critice nu au fost prezente pe toate probele. Comportamentul cel mai bun a fost observat pentru probele din perechea de HEA10, cel puțin în ceea ce privește îndepărtarea totală a peliculei. Peliculele subțiri preparate într-o atmosferă de vid nu au fost delaminate până la o sarcină maximă aplicată de 15 N. Creșterea sarcinii aplicate ar duce la defectarea coeziunii, fracturarea substratului de sticlă sub sarcina aplicată, ceea ce nu ar semnifica o pierdere a aderenței peliculei subțiri. Observând micrografiile optice din Figurile 48, peliculele subțiri par să aibă o natură ductilă, desprinzându-se de suprafața substratului fără a expune substratul. Această observație este în acord cu valorile relativ scăzute ale durității. Având în vedere atmosfera de depunere, se pare că pentru un conținut mai mic de nichel, probele depuse în azot se comportă puțin mai bine, prezentând valori mai mari pentru sarcina critică LC3, comparativ cu probele depuse în vid. Cu toate acestea, odată ce conținutul de nichel crește (perechea de HEA10), tendința se inversează.

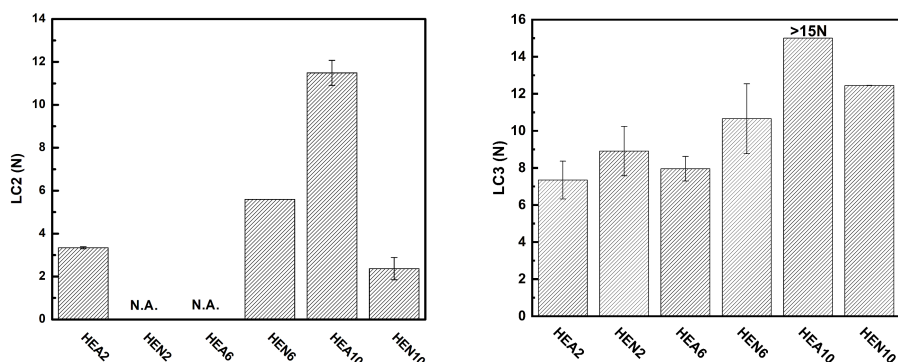


Figura 50. Histograma din partea stângă arată variația sarcinii critice necesare pentru prima delaminare, LC2, în timp ce histograma din partea dreaptă arată variația sarcinii responsabile pentru îndepărtarea totală a peliculei, LC3.

Sistemul EIS a fost utilizat la investigarea atât a caracteristicilor electrochimice, cât și performanța anticorozivă a peliculelor subțiri de HEA și de HEN crescute pe substraturi de titan. Pentru toate peliculele subțiri de interes, un răspuns aproape capacitiv a fost detectat și caracterizat în diagramele Nyquist, așa cum se poate vedea, de exemplu, pe rândul figurilor 51 de mai jos.

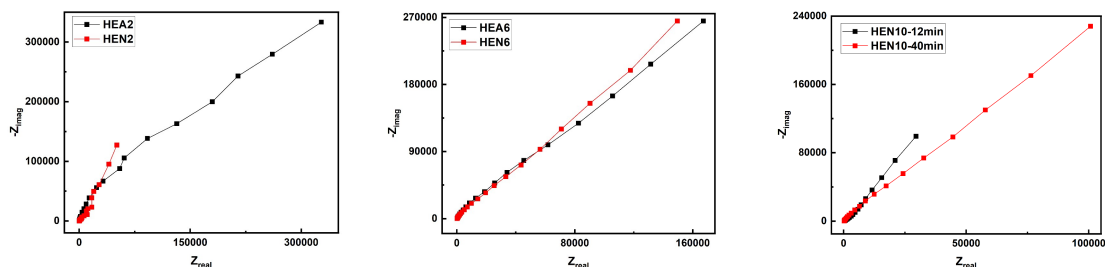


Figura 51. Graficul din partea stângă prezintă măsurătorile OCP pe perechile de pelicule subțiri de HEA2 și de HEN2, graficul din partea din mijloc, prezintă măsurătorile OCP pe perechile de pelicule subțiri de HEA6 și de HEN6, în timp ce graficul din partea dreaptă, prezintă măsurătorile OCP pe pelicula subțire de HEN10, după 12, și respectiv 40 de minute de imersare.

După cum se poate observa din figurile 52 de mai jos, diagramele Bode-IZI prezintă valori constante (linia orizontală) ale $\log |Z|$ în funcție de $\log (f)$ cu un unghi de fază care se apropie de 0° (acesta este răspunsul impedanței fluidului corporal simulat) în banda de frecvență mai mare (1–100 kHz).

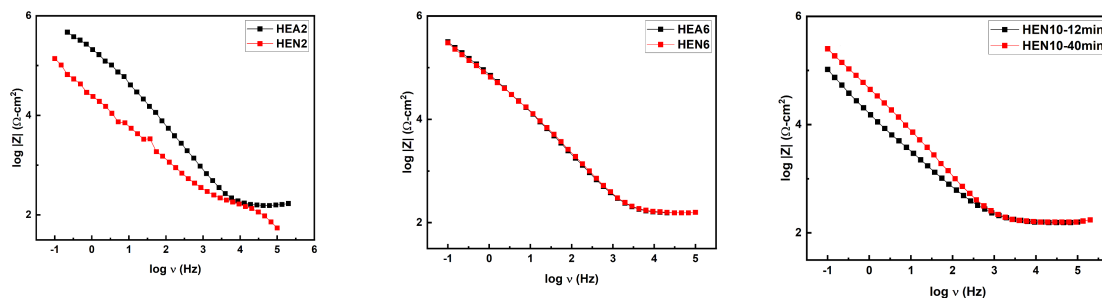


Figura 52. Graficul din partea stângă prezintă măsurătorile EIS pe perechile de pelicule subțiri de HEA2 și de HEN2, graficul din partea din mijloc, prezintă măsurătorile EIS pe perechile de pelicule subțiri de HEA6 și de HEN6, în timp ce graficul din partea dreaptă, prezintă măsurătorile EIS pe pelicula subțire de HEN10, după 12, și respectiv 40 de minute de imersare.

După cum se poate observa din figurile 53, diagramele de fază Bode arată o pantă liniară de aproximativ -1 în $\log |Z|$ pe măsură ce frecvența scade, în timp ce valorile unghiului de fază sunt aproape de 80° în gama largă de frecvențe joase și medii. Acesta este răspunsul tipic al unui condensator cu peliculă pasivă compactă.

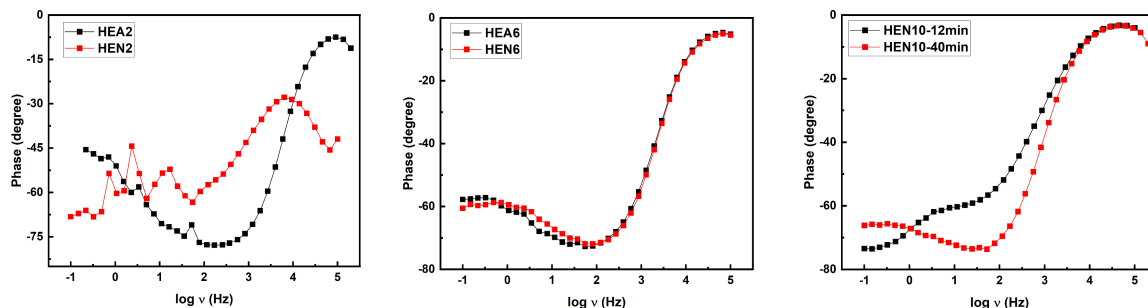


Figura 53. Graficul din partea stângă prezintă măsurătorile EIS pe perechile de pelicule subțiri de HEA2 și de HEN2, graficul din partea din mijloc, prezintă măsurătorile EIS pe perechile de pelicule subțiri de HEA6 și de HEN6, în timp ce graficul din partea dreaptă, prezintă măsurătorile EIS pe pelicula subțire de HEN10, după 12, și respectiv 40 de minute de imersare.

Circuitul echivalent, reprezentat în Figura 19, corespunde celui mai simplu circuit cu care este posibilă ajustarea datelor experimentale atunci când se ia în considerare doar transferul de sarcină. R_e reprezintă rezistența electrolitului, a cărei valoare poate fi calculată printr-un baleiaj la frecvențe înalte. R_t este termenul pentru rezistența transferului de sarcină. Capacitatea stratului dublu C_{dl} ($Q1$) este legată de interacțiunile care au loc la interfața electrod/electrolit. S-a ales un element de fază constantă (CPE) în locul unei capacități ideale pentru a putea lua în considerare eterogenitățile suprafeței pasivate. După ajustarea datelor experimentale cu circuitul echivalent și compararea valorilor lui R_t [30] pentru toate peliculele subțiri, măsurătorile de impedanță indică faptul că trei pelicule subțiri au o rezistență mare la coroziune, în timp ce cea mai scăzută rezistență se găsește pentru pelicula subțire de HEN10 după 12 minute de imersie, și pelicula subțire de HEN2.

V) Rezumat și Concluzie

Cercetarea se concentrează pe creșterea peliculelor subțiri de HEA și de HEN dintr-un set de ținte din soluții solide de HEA fabricate astfel încât să se studieze efectul adăugării de nichel în compoziția lor asupra proprietăților peliculelor. Așadar, caracteristicile peliculelor subțiri au fost studiate în urma obținerii de loturi diferite fabricate din sistemul AlCrFeCoNi_x cu un raport molar de nichel x de la 0,2 la 2,0 folosind tehnica VAR. Masa lingourilor a fost de 99,25 – 99,77 % din greutatea totală inițială a materialelor chimice folosite. Aceste valori indică faptul că, în timpul procesului de elaborare, pierderile elementare sunt minime, cauzate de mici stropiri sau de vaporizare, fără a modifica semnificativ compoziția chimică a loturilor experimentale. Microstructura aliajului turnat este dendritică. Prin creșterea conținutului de nichel se poate observa rafinarea granulației, precum și o scădere progresivă a microdureității.

Analiza difractometrului XRD a indicat o mică diferență în compoziția elementară a fiecărui set de pelicule subțiri; a indicat, de asemenea, încorporarea atomilor de azot în compuși de nitruri metalice. Măsurătorile cu un sistem 4PP au indicat că a fost măsurată o rezistivitate mai mare pentru pelicule depuse în atmosferă de azot. Măsurătorile de nanoindentare au indicat că peliculele subțiri de HEA2 și de HEA10 au cea mai mare duritate și cele mai mici valori ale modulului de elasticitate față de perechile lor de pelicule subțiri de HEN. Totuși, această tendință a fost inversată pentru peliculele subțiri de HEA6 și de HEN6, care au prezentat valori mai mari. O tendință similară a fost observată pentru rezistența la uzură a peliculelor subțiri de HEN față de peliculele subțiri de HEA la perechile cu un raport molar de nichel de 0,4 și 1,2 față de cele cu un raport molar de nichel de 2,0. S-a observat și tendința capacității de disipare a energiei atunci când are loc deformarea plastică, a peliculelor lor de HEA față de peliculele de HEN ale perechilor cu rapoarte molare de nichel de 0,4 și 2,0 față de cele cu raport molar de nichel de 1,2, care au valori opuse. Toate probele au atins platoul stabil ($\text{COF} = 0,7 - 0,8$) până la marcajul de 30 m, fără modificări ale comportamentului la uzură după acest punct. Se poate observa că probele care se comportă cel mai bine sunt cele din setul de HEA2, care au atins platoul stabil după aproximativ 15 m, în timp ce probele rămase au prezentat un coeficient de frecare stabil mult mai devreme. Acest fenomen este în acord atât cu duritatea mai mare a acestor probe, cât și cu valorile mai mari ale raportului H/E. Nu există nicio influență perceptibilă a atmosferei de depunere asupra comportamentului la uzură, probele depuse în vid sau cele depuse în azot comportându-se similar.

Referințe

- [1] F. Edition and M. F. Ashby. "MATERIAL SELECTION IN MECHANICAL DESIGN". Book (2011).
- [2] S. Chen, Y. Tong, and P. K. Liaw. "Additive manufacturing of highentropy alloys: a review". In: Entropy 20.12 (2018).
- [3] P. Chapelle, J. Bellot, H. Duval, A. Jardy, and D. Ablitzer. "Modelling of plasma generation and expansion in a vacuum arc: Application to the vacuum arc remelting process". In: Journal of Physics D: Applied Physics 35.2 (2001).
- [4] B. Cantor, I. Chang, P. Knight, and A. Vincent. "Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys". In: Materials Science and Engineering: A 375 (2004).
- [5] Y. Zhang, T. T. Zuo, Z. Tang, M. C. Gao, K. A. Dahmen, P. K. Liaw, and Z. P. Lu. "Microstructures and properties of high-entropy alloys". In: Progress in Materials Science 61 (2014).
- [6] J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-Y. Gan, T.-S. Chin, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, and S.-Y. Chang. "Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes". In: Advanced Engineering Materials 6.5 (2004).
- [7] S. Ranganathan. "Alloyed pleasures: multimetallic cocktails". In: Current science 85.5 (2003).
- [8] Y. Jien-Wei. "Recent progress in high entropy alloys". In: Ann. Chim. Sci. Mat 31.6 (2006).
- [9] D. B. Miracle and O. N. Senkov. "A critical review of high entropy alloys and related concepts". In: Acta Materialia 122 (2017).
- [10] H. Diao, R. Feng, K. A. Dahmen, and P. Liaw. "Fundamental deformation behavior in high-entropy alloys: An overview". In: Current Opinion in Solid State and Materials Science 21.5 (2017).
- [11] C.-J. Tong, M.-R. Chen, J.-W. Yeh, S.-J. Lin, S.-K. Chen, T.-T. Shun, and S.-Y. Chang. "Mechanical performance of the Al x CoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements". In: Metallurgical and Materials Transactions A 36.5 (2005).
- [12] C.-S. Wu, P.-H. Tsai, C.-M. Kuo, and C.-W. Tsai. "Effect of atomic size difference on the microstructure and mechanical properties of highentropy alloys". In: Entropy 20.12 (2018).
- [13] M. Tiryakioglu, J. Robinson, M. Salazar-Guapuriche, Y. Zhao, and P. Eason. "Hardness–strength relationships in the aluminum alloy 7010". In: Materials Science and Engineering: A 631 (2015).
- [14] E. Lewin. "Multi-component and high-entropy nitride coatings - A promising field in need of a novel approach". In: Journal of Applied Physics 127.16 (2020).
- [15] S. T. Oyama. "Introduction to the chemistry of transition metal carbides and nitrides". In: The chemistry of transition metal carbides and nitrides. Springer, 1996.
- [16] M. Enomoto. "The N-Ti-V system (nitrogen-titanium-vanadium)". In: Journal of phase equilibria 17.3 (1996).
- [17] O. F. Dippo, N. Mesgarzadeh, T. J. Harrington, G. D. Schrader, and K. S. Vecchio. "Bulk high-entropy nitrides and carbonitrides". In: Scientific reports 10.1 (2020).
- [18] T. Wen, B. Ye, M. C. Nguyen, M. Ma, and Y. Chu. "Thermophysical and mechanical properties of novel high-entropy metal nitride-carbides". In: Journal of the American Ceramic Society 103.11 (2020).
- [19] J. C. Miller. Laser ablation: principles and applications. Vol. 28. Springer Science & Business Media, (2013).
- [20] M. Stafe, C. Negutu, N. N. Puscas, and I. Popescu. "Pulsed laser ablation of solids". In: Rom. Rep. Phys 62.4 (2010).
- [21] M. T. Dom'enech-Carb'ó and L. Osete-Cortina. "Another beauty of analytical chemistry: chemical analysis of

inorganic pigments of art and archaeological objects”. In: ChemTexts 2.3 (2016).

[22] Url: <https://ywcmatsci.yale.edu/principle-0>.

[23] M. Dunlap and J. Adaskaveg. “Introduction to the scanning electron microscope”. In: Theory, practice, & procedures. Facility for Advance Instrumentation. UC Davis 52 (1997).

[24] H. Hertz. “Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die electrische Entladung”. In: Annalen der Physik 267.8 (1887).

[25] A. Einstein. “On a heuristic point of view concerning the production and transformation of light”. In: Annalen der Physik (1905).

[26] A. P. Schuetze, W. Lewis, C. Brown, and W. J. Geerts. “A laboratory on the four-point probe technique”. In: American Journal of Physics 72.2 (2004).

[27] O. J. Agumba. “Design and fabrication of a simple four point probe system for electrical characterization of thin films”. PhD thesis. Kenyatta University, 2010.

[28] A. Leyland and A. Matthews. “On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour”. In: Wear 246.1-2 (2000).

[29] T. Tsui, G. Pharr, W. Oliver, C. Bhatia, R. White, S. Anders, A. Anders, and I. Brown. “Nanoindentation and nanoscratching of hard carbon coatings for magnetic disks”. In: MRS Online Proceedings Library (OPL) 383 (1995).

[30] N. bri,s and J. C. M. Rosca. “EIS study of Ti and its alloys in biological media”. In: Journal of Electroanalytical Chemistry 526 (2002).

Lista contribuțiilor și Prezențelor la Conferințe Științifice, în Reviste și la Evenimente Științifice

2022.10.12-14 Poster “PDMS Based Microfluidics Fabrication Using 3D-Printed Molds” at the XXXXVth International Semiconductor Conference (CAS-45);

2022.10.26 “Caracterización de materiales y componentes en condiciones extremas. Entorno Offshore.” at the Tekniker Sharing Events;

2022.09.08-15 Poster “Electrochemical Properties of Thin High-Entropy Alloy Films Grown by Pulsed Laser Deposition” at the XIVth International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM-14);

2022.06.7-10 Posters “Electrochemical Properties of Thin High-Entropy Alloy Films Grown by Pulsed Laser Deposition” and “Characteristics of Thin High-Entropy Alloy Films Grown by Pulsed Laser Deposition” at the Ist International Conference on Lasers, Plasma and Radiation - Science and Technology (ICLPR-ST-1);

2021.09.24-30 Poster “The Effect of Nickel Content on Electrical and Mechanical Properties of Thin High-Entropy – AlCoCrFeNi_x Alloy and –(AlCoCrFeNi_x)N Nitride Films Synthesized by Pulsed Laser Deposition” at the the XIIIth International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM-13);

2020.12.07-09 Presentation “Effective Control of Thin TEOS-PECVD Films Depositions” at the XXXXIIIrd International Semiconductor Conference (CAS-43);

2022.08.18 Article “Characteristics of Thin High Entropy Alloy Films Grown by Pulsed Laser Deposition”, MDPI, Coatings, 2D Materials-Based Thin Films and Coatings, 12(8), 1211, IF: 3.236, SJR: 0.482, <https://doi.org/10.3390/coatings12081211>;

2021.09.08 Review “E-Skin: The Dawn of a New Era of On-Body Monitoring Systems”, MDPI, Micromachines, Feature Papers of Micromachines in Biology and Biomedicine, 12(9), 1091, IF: 3.523, SJR: 0.577, <https://doi.org/10.3390/mi12091091>;