

11,12

Структура и физические свойства быстрозакаленного из расплава высокоэнтропийного сплава AlCrFeCoNiCu

© Н.И. Коуров¹, В.Г. Пушин^{1,2}, А.В. Королёв¹, Ю.В. Князев¹, Н.Н. Куранова¹,
М.В. Ивченко¹, Ю.М. Устюгов¹, N. Wanderka³

¹ Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

³ Helmholtz Centre Berlin for Materials and Energy,
Berlin, Germany

E-mail: pushin@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 22 января 2015 г.)

В широком интервале магнитных полей ($H \leq 90$ кОе) и температур ($2 < T < 1000$ К) проведены исследования магнитных, электрических и оптических свойств высокоэнтропийного эквиатомного сплава AlCrFeCoNiCu, полученного быстрой закалкой из расплава спиннингованием со скоростью охлаждения $10^5 - 10^6$ К/с. Установленные закономерности температурно-зависимого поведения физических свойств обсуждаются с учетом обнаруженных особенностей ультрамелкозернистой ОЦК-структуры сплава, содержащего многокомпонентные наноразмерные кластеры и фазы с изменяющимися при нагреве образцов атомным и магнитным порядком, химическим составом и периодом их пространственной модуляции.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 13-02-96012), Правительства Свердловской области (соглашение РФ-32) и программы фундаментальных научных исследований РАН (проект № 12-П-2-1060).

1. Введение

В последнее время в научной литературе проявляется повышенный интерес к изучению сплавов нового класса, называемых высокоэнтропийными и содержащих несколько (от 4–6) основных элементов с близким процентным содержанием (см., например, работы [1–6] и ссылки в них). Созданные в последние годы некоторые композиции таких сплавов характеризовались высокими твердостью, прочностью, износостойкостью, термостабильностью, что позволило рассматривать их в качестве перспективных материалов нового поколения для ряда функциональных и конструкционных приложений. Улучшение комплекса физико-механических, технологических и эксплуатационных характеристик данных сплавов невозможно без систематических исследований особенностей их структуры и свойств с целью разработки оптимальных химических композиций и режимов термической или термомеханической обработки [1–3].

В ряде наших предыдущих работ [3–6] методами аналитической трансмиссионной и сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии, трехмерной атомной томографии (3D-AP), рентгеноструктурного и фазового анализа, измерений нано- и микротвердости, а также модулей упругости было показано, что в литом или быстрозакаленном (скорость закалки $10^6 - 10^7$ К/с) эквиатомном сплаве AlCrFeCoNiCu формировалась в основном однородная мелкозернистая ОЦК-структура. В литых сплавах имел место распад с выделением в ОЦК-матрице ряда на-

норазмерных многокомпонентных фаз преимущественно пластинчатой и равноосной морфологии, атомно-упорядоченных ($B2$, $L1_2$) и разупорядоченных ($A2$) с различным химическим составом [3,4,6]. Кроме того, в них присутствовали периодические концентрационные флуктуации и сегрегации химических элементов (кластеры размером порядка единиц нанометров), содержащие различные комбинации элементов [3]. Сверхбыстрая закалка, например, сплэттингом расплава позволила не только сформировать ультрамелкозернистую структуру, но и существенно подавить распад данных сплавов [5]. Все обнаруживаемые в них нанофазы, как и кластеры, являлись многокомпонентными твердыми растворами, в том числе атомно-упорядоченными и обогащенными несколькими элементами на основе систем Cu–Ni–Co–Al, Ni–Al–Co–Fe, Cr–Fe–Co, пространственное распределение которых характеризуется выраженной наномодуляцией элементного и фазового состава по объему сплава [3–6].

В настоящей работе проведены комплексные сравнительные исследования особенностей структуры и физических свойств быстрозакаленного из расплава высокоэнтропийного сплава эквиатомного состава AlCrFeCoNiCu.

2. Материал и методы исследования

Слиток высокоэнтропийного эквиатомного сплава AlCrFeCoNiCu диаметром 20 mm из шести указанных

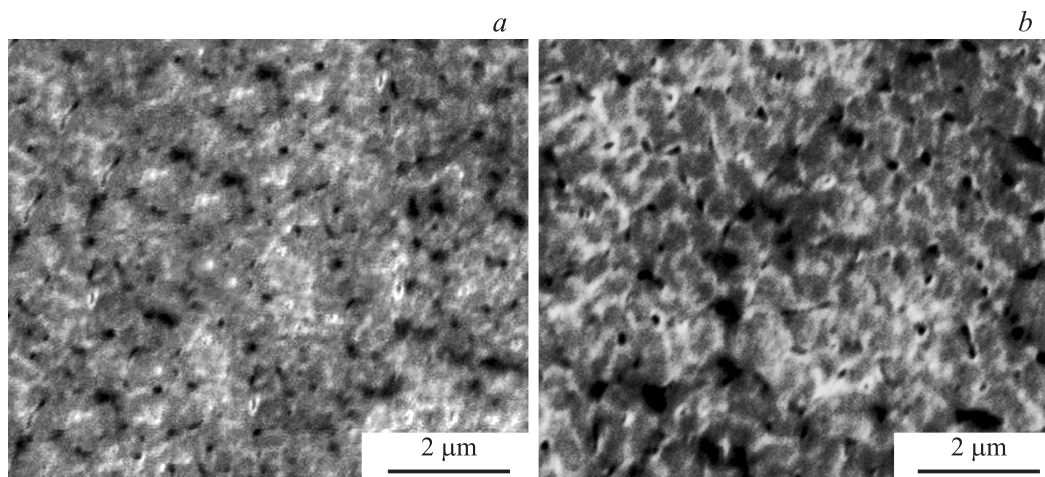


Рис. 1. СЭМ-изображения во вторичных электронах исходного БЗР-сплава AlCrFeCoNiCu (*a*) и после нагрева до 770 К в течение 2 h (*b*).

высокочистых компонентов (чистотой 99.999%) был выплавлен в атмосфере очищенного аргона. Гомогенизирующая обработка сплава включала пятикратный переплав, длительный отжиг слитка в вакуумной печи и охлаждение со скоростью 10–20 К/с. Быстрая закалка из расплава осуществлялась методом спиннингования струи расплава на вращающийся со скоростью 2000 min⁻¹ медный барабан-холодильник, обеспечивающий охлаждение со скоростью 10⁵–10⁶ К/с. В результате были получены образцы в виде тонких лент толщиной 40 μm, шириной 1.5–2.0 mm и длиной в несколько сантиметров. Структуру, фазовый и элементный состав сплава изучали в исходном БЗР-состоянии, а также после отжигов в интервале температур 570–920 К методами аналитической электронной микроскопии, трансмиссионной (ТЭМ) и сканирующей (СЭМ), и атомной томографии (используя микроскопы Philips CM-30, FEI Tecnai G²30 и Quanta-200 Regasus, оборудованные рентгеновскими энергодисперсионными спектрометрами EDAX, а также атомный томограф Camesa 3D-AP). Кроме того, проводили структурнофазовый анализ сплава на рентгеновских дифрактометрах Bruker AXS D8 и ДРОН-3М в монохроматизированном излучении CuK_α.

Магнитные измерения выполнялись на установках MPMS-SXL и PPMS-9 (Quantum Design). Электросопротивление $\rho(T)$ определялось четырехконтактным способом на постоянном токе. Погрешность измерения абсолютных значений ρ составляла менее 10%, а относительных $\leq 0.1\%$. Дифференциальная термоэдс $S(T)$ измерялась в зависимости от диапазона температур с помощью медь-константановой или медь-медьжелезной термпар, которые приваривались точечной сваркой к образцу. Для вычисления абсолютных значений $S(T)$ установку градуировали по свинцу и платине. Погрешность измерения $S(T)$ оценивалась в пределах 5%. Оптические свойства исследовались эллипсометрическим

методом при комнатной температуре в интервале длин волн $\lambda = 0.22\text{--}16\ \mu\text{m}$ (0.078–5.64 eV).

3. Структура, химический и фазовый состав сплава после БЗР и термической обработки

По данным СЭМ изучаемый сплав в исходном состоянии после БЗР имел преимущественно ультрамелкозернистую структуру с размерами зерен меньше 1 μm (рис. 1, *a*). Ее размерные характеристики практически не изменились после термической обработки при температурах вплоть до 920 К (рис. 1, *b*). Из анализа представленных рисунков также следует, что распределение зерен по размерам характеризуется достаточно высокой однородностью, а на границах зерен присутствуют высокодисперсные частицы избыточных фаз размером менее 100 nm. Те из них, которые имели более темный дифракционный контраст на рисунках, обогащены медью. Имеющие более светлый контраст, напротив, обогащены легкими элементами (по-видимому, прежде всего алюминием) [5]. Рентгенодифрактометрические исследования фазового состава показали, что сплав как в исходном состоянии, так и после термической обработки имел ОЦК-структуру с параметром $a_{\text{bcc}} = 0.288 \pm 0.005\ \text{nm}$ и содержал включения ГЦК-фазы ($a_{\text{fcc}} = 0.364 \pm 0.005\ \text{nm}$) в количестве до 3–5 mass%, судя по наличию соответствующих очень слабых рентгеновских отражений (111_{fcc} и нескольких других).

На рис. 2 демонстрируются типичные электронно-микроскопические изображения, полученные „на просвет“ с помощью ТЭМ на образцах в исходном БЗР-состоянии (*a*) и после нагрева до 570 (*b*), 770 (*c*) и 920 К (*d*) с выдержкой 2 h. Дифракционный контраст лабиринтного типа на электронно-микроскопических

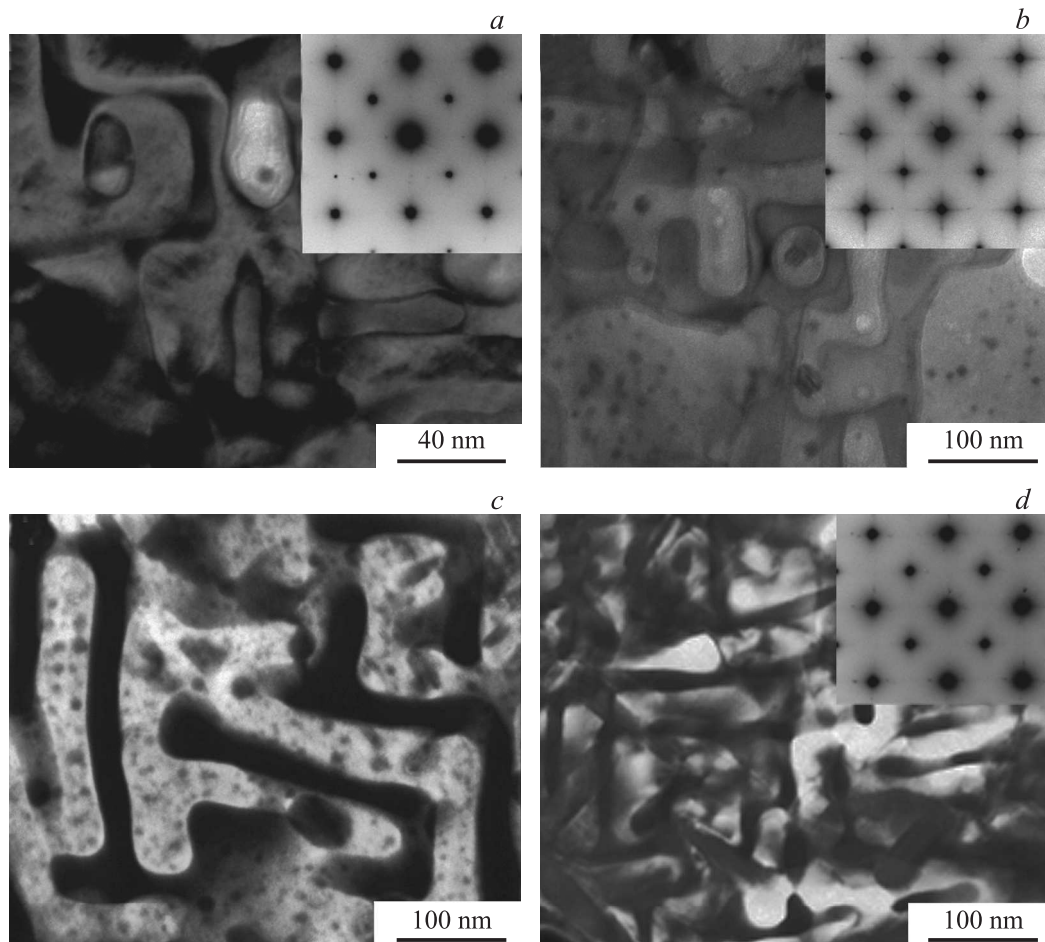


Рис. 2. Светло- (*a, b*) и темнопольные (*c, d*) ТЭМ-изображения и соответствующие электронограммы (на вставках) БЗР-сплава AlCrFeCoNiCu в исходном состоянии (*a*) и после нагрева до различных температур: *b* — 570 К, 2 h; *c* — 770 К, 2 h; *d* — 920 К, 2 h (ось зоны отражающих плоскостей $[001]_{B2}^*$).

снимках внутри зерен во всех случаях был ориентирован, как показал следовой анализ, вдоль кристаллографических плоскостей типа $\{110\}_{bcc}$ и отвечает чередованию областей с ОЦК-решеткой различного химического состава. Сведения по химическому составу фаз, полученные с помощью ТЭМ с использованием рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) с локаль-

ностью 10 nm в латеральном сечении, представлены в табл. 1, 2 (неопределенность измерений концентраций в этих экспериментах не лучше 1–2%, поэтому данные были округлены до целочисленных значений процентов). Из расшифровки микроэлектронограмм, приведенных на вставках к рис. 2, следует, что в сплаве присутствуют ОЦК-фазы, атомно-упорядоченные по типу B2. Нали-

Таблица 1. Элементный состав сплава AlCrFeCoNiCu в исходном БЗР-состоянии по данным ЭДС РЭМ и ТЭМ

Химический элемент	Концентрация, at.%			
	РЭМ	ТЭМ (Al–Ni–Co)	ТЭМ (Cr–Fe–Co)	ТЭМ (матрица)
Al	17	22	12	17
Cr	16	9	26	16
Fe	17	15	24	17
Co	17	18	20	17
Ni	17	24	12	17
Cu	16	12	6	16

Таблица 2. Элементный состав сплава AlCrFeCoNiCu после нагрева (920 К, 2 h) по данным ЭДС ТЭМ

Химический элемент	Концентрация, at.%			
	ТЭМ (на основе Cu)	ТЭМ (Al–Ni–Co)	ТЭМ (Cr–Fe–Co)	ТЭМ (матрица)
Al	4	26	10	16
Cr	13	7	36	16
Fe	17	15	20	18
Co	15	17	15	18
Ni	11	29	13	16
Cu	40	6	6	16

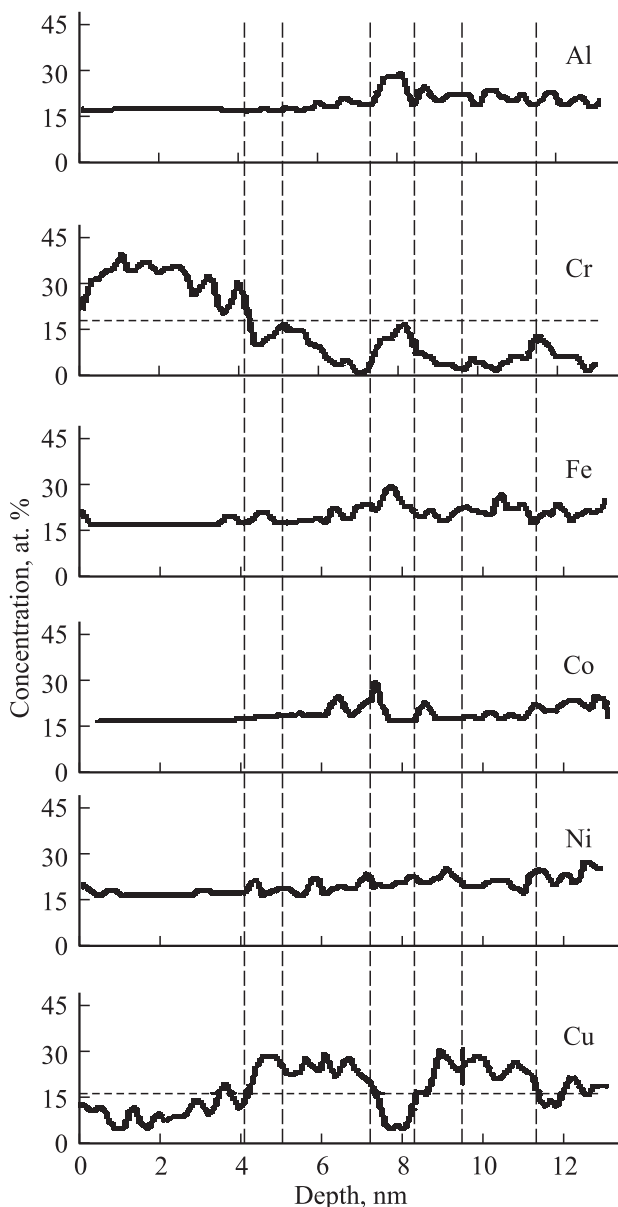


Рис. 3. Типичные профили распределения концентраций химических элементов по глубине в БЗР-сплаве AlCrFeCoNiCu после нагрева до 920 К в течение 2 ч.

чие сателлитов на диффузных тязях вдоль направлений $\langle 110 \rangle^*$ обратной решетки свидетельствует также о пространственной модуляции кластеров, обогащенных теми или иными химическими элементами, с периодичностью 1–2 нм [3].

Анализ полученных результатов позволил заключить, что сильно пересыщенный ультрамелкозернистый сплав в процессе БЗР после затвердевания испытал расслоение, возможно по спинодальному механизму [1–3], на морфологически сформированные наноструктуры, имеющие слоисто-лабиринтное строение и поликомпонентный химический состав (близкий к исходному матричному, обогащенный никелем и алюминием и, напротив,

обогащенный хромом и железом) в соседних когерентных чередующихся слоях. Эти слоистые фазы содержали все шесть химических элементов, были равномерно представлены в объеме зерен и, как уже отмечалось, пространственно чередовались (рис. 2, *a*). Термообработка при 570 и 770 К привела к усилению дополнительного более темного контраста в виде округлых областей на светло- и темнопольных снимках ТЭМ и диффузных сателлитов в положениях, близких $1/4\langle 110 \rangle^*$, на микроэлектроннограммах (рис. 2, *b, c*). Термообработка сплава при 770 К и, тем более, при 920 К интенсифицировала процесс химического расслоения на три фазы, обогащенные хромом и железом, никелем и алюминием, а также медью (рис. 2, *c, d*, табл. 2), причем если после термообработки при 920 К все фазы имели слоисто-лабиринтную по $\{110\}$ морфологию, то в промежуточном случае нагрева при 570 и 770 К, как и в БЗР-сплаве, по данным ТЭМ внутри матричных слоистых областей еще наблюдались сферические наночастицы, обогащенные хромом и железом (ср. рис. 2, *b–d*).

Принципиально новые данные о закономерностях локального распределения химических элементов дали уникальные эксперименты с помощью метода трехмерной атомной томографии (3D-AP) с атомным „поэлементным“ разрешением. В дополнение к описанным выше результатам по специфическим особенностям фазового и элементного состава сплава как в исходном состоянии, так и после термической обработки в пределах всех наблюдаемых фаз в основном слоистой морфологии были обнаружены периодические концентрационные флуктуации и сегрегации различных композиций химических элементов размером от одного до нескольких нанометров, термические стабильные в интервале температур вплоть до 900 К (типичный пример концентрационных профилей представлен на рис. 3).

4. Магнитные свойства

Результаты измерений магнитных свойств высокоэнтропийного БЗР-сплава AlCrFeCoNiCu представлены на рис. 4–6. Видно, что при температурах ниже комнатной кривые намагничивания $M(H)$ исследованного сплава вели себя как в случае обычных поликристаллических 3*d*-ферромагнетиков (типа Ni или Fe). С ростом температуры от 2 до 300 К величина намагниченности и интервал технических процессов намагничивания уменьшались практически в 2 раза, а ширина петли гистерезиса ΔH сужалась от 80 до 24 Ое.

Согласно экспериментальным данным, приведенным на рис. 4, насыщение, т.е. выход на горизонтальную прямую $M(H) = \text{const}$, даже в основном состоянии при $T = 2$ К не достигалось вплоть до максимального в наших экспериментах значения магнитного поля $H = 90$ кОе. Это возможно, если рассматриваемый ферромагнетик имеет зонную природу или (в случае

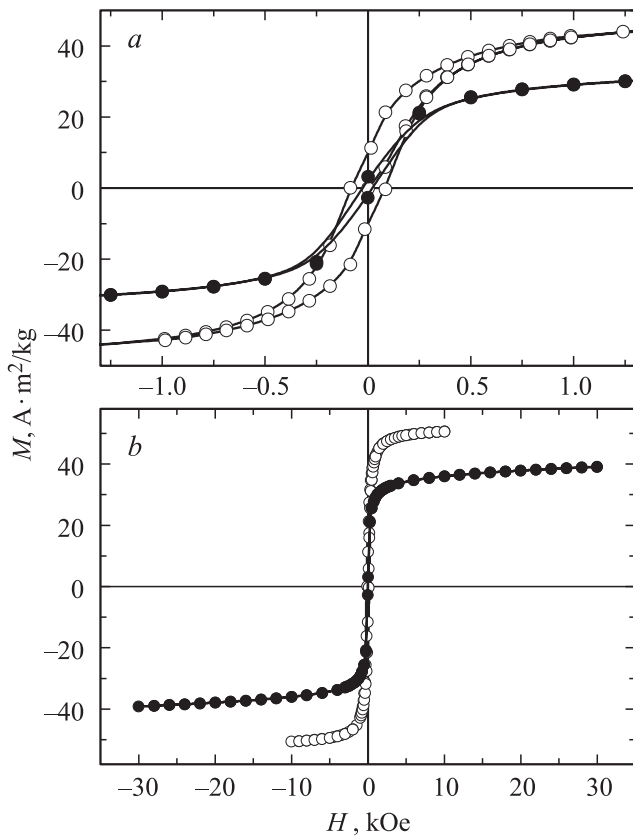


Рис. 4. Кривые намагничивания БЗР-сплава AlCrFeCoNiCu. *a* — в слабых, *b* — в сильных магнитных полях. Темные точки — при $T = 300 \text{ K}$, светлые — при $T = 2 \text{ K}$.

локализованного ферромагнетизма) обладает высокими значениями константы анизотропии. Следует отметить, что при больших значениях поля ($H > 20 \text{ kOe}$) в исследованном сплаве выполнялся закон приближения к насыщению (закон Акулова [7]) для поликристалла

$$M = M_S - B/H^2, \quad (1)$$

где M_S — намагниченность насыщения; постоянная $B = 4DK^2/M_S$; D — симметричный числовой коэффициент (для случая магнитно-одноосной анизотропии $D = 1/15$); K — константа анизотропии. Используя такую обработку данных, можно оценить фундаментальные характеристики при $T = 2 \text{ K}$ как $M_S = 60.3 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$, $K = (5.3 \pm 0.5) \cdot 10^5 \text{ erg/g}$ и поле анизотропии $H_A = 2K/M_S = 18 \pm 1 \text{ kOe}$. Высокая достоверность величины M_S не вызывает сомнений. В то же время величину H_A следует рассматривать как приближенную. Проверить достоверность полученной величины H_A другими способами в настоящее время не представляется возможным. Тем не менее большая спонтанная намагниченность и наличие анизотропии указывали на локализованную природу магнетизма в исследованном сплаве.

Из рис. 5 и 6 видно, что действительная χ' и мнимая χ'' части начальной динамической магнитной

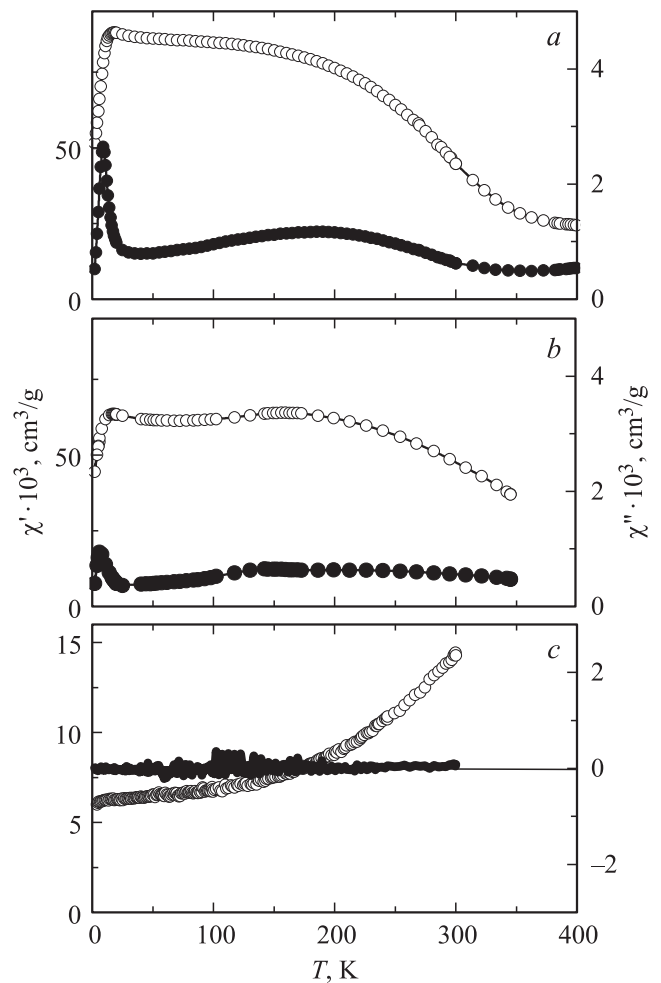


Рис. 5. Температурные зависимости действительной χ' (светлые точки) и мнимой χ'' (темные точки) частей динамической магнитной восприимчивости, полученные при нулевом магнитном поле (*a, b*) и при $H = 20 \text{ kOe}$ (*c*). *a, c* — исходный БЗР-сплав, *b* — после нагрева.

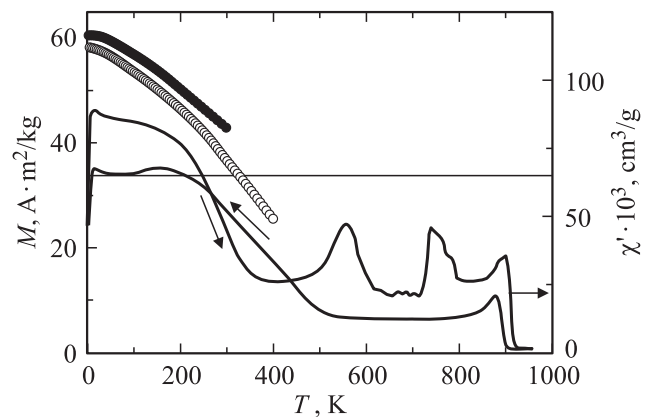


Рис. 6. Температурные зависимости намагниченности, измеренные при $H = 10$ (светлые) и 90 kOe (темные точки). Линия соответствует действительной части начальной динамической магнитной восприимчивости χ' . Стрелки около кривых указывают направление изменения температуры.

восприимчивости, полученные при $H = 0$ в переменном магнитном поле амплитудой 4 Ое и частотой 80 Hz, имели довольно сложные температурные зависимости. На рис. 5, *a* и 5, *b* при наиболее низких температурах $T < 50$ К обращали на себя внимание резкие особенности в виде максимумов на кривых $\chi'(T)$ и $\chi''(T)$, полученных практически в нулевом магнитном поле. Эти особенности сохранялись и после нагрева БЗР-сплава до $T \sim 1000$ К, когда, согласно [3,5,6], в образцах происходят существенные изменения структуры и химического состава отдельных нанофаз. Однако, как видно из данных рис. 5, *c*, в большом магнитном поле низкотемпературные аномалии на зависимостях $\chi'(T)$ и $\chi''(T)$ исчезали. При $H = 20$ кОе с ростом температуры в интервале $T \leq 300$ К наблюдалось плавное увеличение составляющей $\chi'(T)$, характеризующей практически парапроцесс в рассматриваемом ферромагнетике. Вследствие перехода образца в однодоменное состояние в большом магнитном поле составляющая $\chi''(T)$, отражающая энергетические потери в ферромагнетике, обращалась в нуль. Эти экспериментальные данные, представленные на рис. 5 и 6, свидетельствуют о том, что особенности на зависимостях $\chi'(T)$ и $\chi''(T)$, полученные в области технической кривой намагничивания при $T < 50$ К, могут быть обусловлены изменением величин параметров ферромагнетика: коэрцитивной силы, константы анизотропии и намагниченности при увеличении температуры, т.е. существенной перестройкой магнитного состояния исследованного сплава в области наиболее низких температур.

В области комнатной температуры наблюдалось изменение величины действительной $\chi'(T)$ и мнимой $\chi''(T)$ частей магнитной восприимчивости, полученных при $H = 0$, подобное имевшим место в неоднородных ферромагнетиках (типа Ni, Fe) вблизи точки Кюри. Однако измерения магнитных свойств в сильных магнитных полях показали (рис. 4 и 6), что при более высоких температурах в рассматриваемом сплаве сохранялось ферромагнитно-упорядоченное состояние. В частности, зависимости $M(H)$ свидетельствовали о наличии достаточно большой спонтанной намагниченности вплоть до $T = 400$ К. При дальнейшем увеличении температуры БЗР-сплава на зависимости $\chi'(T)$ наблюдались еще три аномалии в виде максимумов вблизи 550, 750 и 900 К.

Общий вид зависимости $\chi'(T)$, показанной на рис. 6, свидетельствовал о том, что при нагреве в БЗР-сплаве AlCrFeCoNiCu происходил каскад магнитных и структурных фазовых превращений. С учетом наших и известных микроструктурных данных можно сделать вывод, что вблизи комнатной температуры происходят изменения ферромагнитного порядка в основной ОЦК-матрице, а затем при $T \sim 550$ и 750 К — структурные и фазовые превращения, связанные с образованием наноразмерных фаз и изменением их химического состава [3–6]. Можно полагать, что в сплаве

при 550–570 К имеет место преимущественное формирование магнитно-упорядоченных многокомпонентных кластеров, обогащенных атомами Cr и Fe, а в области температур 750–770 К — расслоение с выделением модулированных многокомпонентных нанофаз, в том числе ОЦК-магнитно-упорядоченных (типа A2-Cr-Fe-Co, B2-Ni-Al-Co и B2-Cu-Ni-Al и др.). Последний максимум (при $T \sim 900$ К) соответствует магнитному фазовому превращению низкотемпературной ферромагнитно-упорядоченной α -ОЦК фазы Cr-Fe-Co в высокотемпературную парамагнитную.

Как видно из рис. 6, при последующем медленном охлаждении сплава AlCrFeCoNiCu из-за формирования в нем более однородной по химическому и фазовому составу микроструктуры промежуточные (при $T \sim 550$ и 750 К) максимумы $\chi'(T)$ отсутствуют. Сохраняются только особенности на кривой $\chi'(T)$, соответствующие ферромагнитному упорядочению в α -фазе Cr-Fe-Co при $T \sim 900$ К и ферромагнитному упорядочению в обогащенной B2-ОЦК-фазе на основе Ni-Al-Co при $T \leq 500$ К.

Полученные результаты магнитных измерений подтверждают выводы, которые следуют из представленных результатов структурных исследований и данных работ [3–6], что свидетельствует о структурно-фазовой и химической наноразмерной неоднородности БЗР-сплава AlCrFeCoNiCu.

5. Электрические свойства

Результаты измерений электрических свойств: удельного электросопротивления $\rho(T)$, магнитосопротивления $\Delta\rho/\rho_0$ и абсолютной дифференциальной термоэдс $S(T)$ — представлены на рис. 7–9.

5.1. Электросопротивление. Из экспериментальных данных, приведенных в [5] и на рис. 7, *b*, видно, что нагрев БЗР-сплава AlCrFeCoNiCu выше 300 К сопровождался необратимым уменьшением прироста величины $\rho(T)$, а выше 600 К — его снижением. Это свидетельствует о структурной перестройке и изменении химического и фазового состава, происходящих как в отдельных областях, так и в целом по образцу при его нагреве, причем данный процесс необратимых изменений, фиксируемый в БЗР-сплаве, с ростом температуры усиливался, достигая максимальной величины в интервале 700–800 К. Именно в этой области температур на кривых $\chi'(T)$ имел место второй промежуточный максимум. При дальнейшем нагреве образца вновь наблюдалась смена процесса уменьшения величины сопротивления на его увеличение с последующей реализацией на зависимости $\rho(T)$ аномалии типа максимума при $T \sim 900$ К, отвечающего фазовому превращению в парамагнитное состояние.

При последующем охлаждении и нагреве образцов в интервале $T < 900$ К происходили только обратимые изменения $\rho(T)$. При этом в области темпера-

тур $300 < T < 600$ К, где, согласно результатам измерений магнитных свойств, при охлаждении реализуется переход из ферромагнитного в парамагнитное состояние в основной α -ОЦК-фазе, происходило изменение наклона зависимости $\rho(T)$. В интервале $600 < T < 800$ К кривая $\rho(T)$ является линейной функцией, что характерно для парамагнитного состояния, когда магнитная составляющая сопротивления $\rho_m(T)$ достигла максимальных значений, а фононный вклад $\rho_{ph}(T)$ был пропорционален температуре (при условии $T > [T_C, \theta_D]$, где θ_D — температура Дебая). Это позволяет оценить $\rho_{ph}(T)$ во всем исследованном интервале температур, используя табулированную функцию Блоха–Грюнайзена [8]

$$\rho_{ph} = B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^5 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^5 dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} dx. \quad (2)$$

Ввиду отсутствия литературных данных для θ_D в исследованном сплаве нами она была принята равной $\theta_D \sim 378$ К — среднеарифметическому значению температур Дебая входящих в сплав элементов. Коэффициент B при интеграле в выражении (2) можно вычислить из наклона $\rho(T)$ в области ее линейной

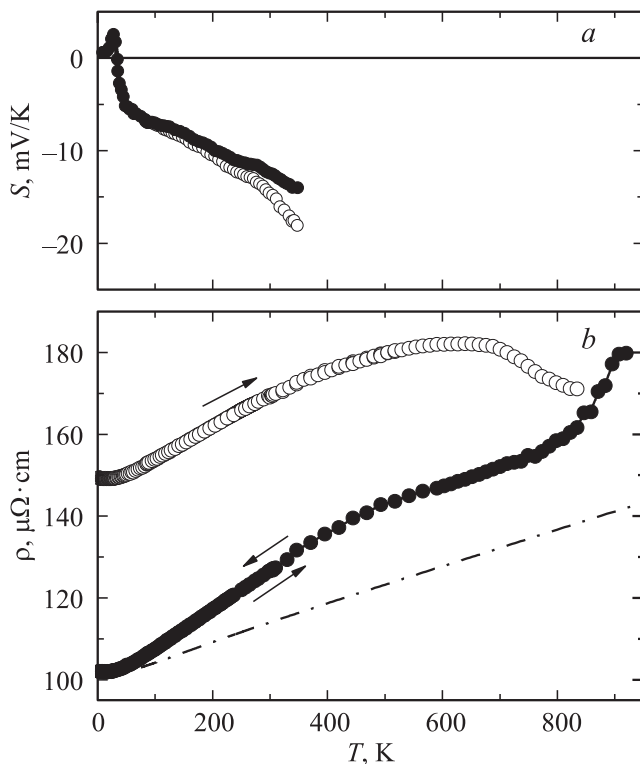


Рис. 7. Температурные зависимости электрических свойств сплава AlCrFeCoNiCu. *a* — абсолютная дифференциальная термоэдс $S(T)$, *b* — удельное электросопротивление $\rho(T)$. Светлые точки отвечают результатам измерений для БЗР-сплава, темные — после его нагрева до 900 К. Стрелки указывают направление изменения температуры. Штрихпунктирная линия демонстрирует температурную зависимость фононной составляющей электросопротивления.

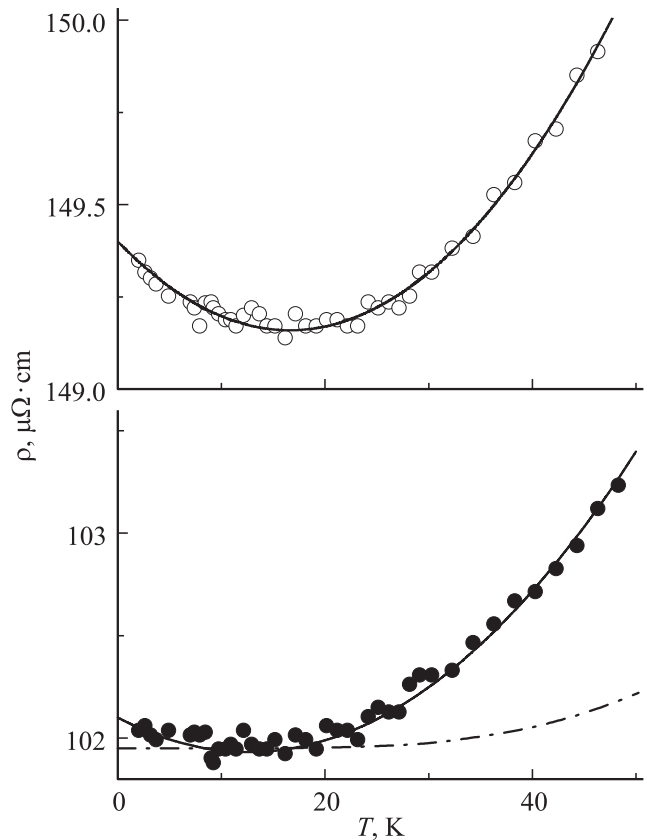


Рис. 8. Низкотемпературное электросопротивление сплава AlCrFeCoNiCu. Светлые точки показывают результаты измерений для БЗР-сплава, темные — после его нагрева до 900 К. Штрихпунктирная линия — зависимость $\rho_{ph}(T)$.

зависимости. Из рис. 7 видно, что определенный таким образом вклад $\rho_{ph}(T)$ в исследованном интервале температур составляет $\sim 20 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, что сопоставимо с максимальной величиной ρ_m .

В низкотемпературной области (при $T \ll [T_C, \theta_D]$) составляющая $\rho_{ph}(T) = 10^{-9}T^5$ была значительно меньше $\rho_m(T)$, как это видно из рис. 8. Если предполагать, что фононный вклад слабо изменяется после нагрева образца до $T \sim 900$ К, то магнитную составляющую сопротивления можно определить и для исходного БЗР-сплава. Согласно результатам обработки экспериментальных данных, приведенных на рис. 8, зависимость $\rho_m(T)$ при низких температурах в пределах погрешности измерений описывается линейно-квадратичной функцией

$$\rho(T) = \rho_0 + aT + bT^2, \quad (3)$$

характерной для ферромагнитных сплавов [9]. Полученные после обработки экспериментальных данных величины коэффициентов в (3) приведены в табл. 3.

Значения остаточного сопротивления ρ_0 свидетельствуют о том, что структурная и фазовая перестройка в результате нагрева сплава AlCrFeCoNiCu до $T \sim 900$ К

сопровождалась существенным уменьшением его величины, т. е. в сплаве происходят заметные процессы атомного расслоения и упорядочения. Однако температурно-зависимая часть сопротивления после отжига образца изменялась менее значительно.

Коэффициент b в формуле (3), как правило, связывается с механизмом электрон-электронного рассеяния, который становится существенным при низких температурах. Квадратичная температурная зависимость сопротивления может быть связана и с электрон-магнитным рассеянием, как это было установлено для ферромагнитных переходных металлов, например, в [10,11].

Согласно [10,11], коэффициент a в формуле (3) может иметь отрицательный знак, если он обусловлен механизмом рассеяния электронов проводимости на спиновых волнах. В таком случае величина и знак коэффициента a зависят от вида закона дисперсии для электронов проводимости. Как следует из данных, приведенных в табл. 3,

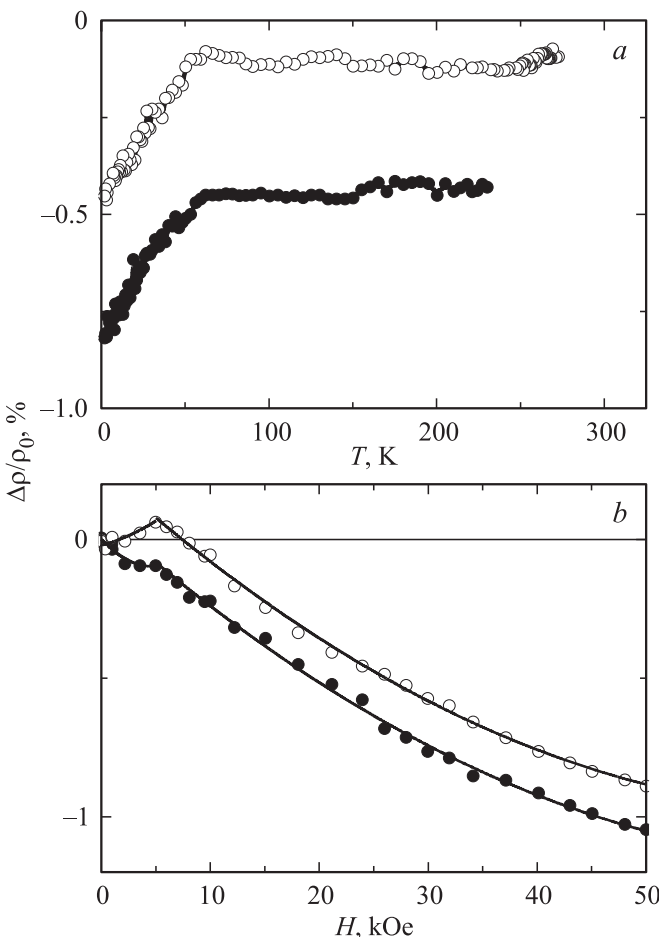


Рис. 9. Магнитосопротивление сплава AlCrFeCoNiCu. a — зависимость $[\rho(T, H = 50 \text{ kOe}) - \rho(T, 0)]/\rho(0, 0)$, b — зависимость $[\rho(T = 2 \text{ K}, 0) - \rho(T = 2 \text{ K}, H)]/\rho(0, 0)$. Светлые точки показывают результаты измерений для БЗР-сплава, темные — после его нагрева до 900 К. Сплошные линии при $H > 5 \text{ kOe}$ отвечают результатам обработки экспериментальных данных согласно выражению (4).

Таблица 3. Результаты обработки низкотемпературного сопротивления согласно выражению (3)

Состояние сплава	H , kOe	ρ_0 , $\mu\Omega \cdot \text{cm}$	a , $\mu\Omega \cdot \text{cm/K}$	b , $\mu\Omega \cdot \text{cm/K}^2$	$c \cdot 10^{-9}$, $\mu\Omega \cdot \text{cm/K}^5$
Исходное, БЗР	0	149.3	-0.023	0.00092	
	50	148.7	-0.018	0.000877	
После нагрева до 900 К	0	103.2	-0.034	0.00103	1
	50	101.2	-0.0071	0.00088	

в магнитном поле наиболее сильно уменьшается именно коэффициент a . Это также свидетельствует о том, что он в отличие от коэффициента b определяется прежде всего механизмом электрон-магнитного рассеяния. Следовательно, причина низкотемпературного минимума $\rho(T)$ в исследованном сплаве связана в основном с его магнитной составляющей. Однако необходимо отметить, что при высоком уровне сопротивления сплава AlCrFeCoNiCu в нем должны быть существенными процессы взаимодействия [12] и андерсоновской локализации [13] электронов проводимости, которые при низких температурах также вносят отрицательный вклад в $\rho(T)$.

5.2. Магнитосопротивление. Определенную информацию о природе магнитного вклада в $\rho(T)$ исследованного сплава может дать магнитосопротивление, полевая

$$\Delta\rho/\rho_0(H) = [\rho(T = 2 \text{ K}, 0) - \rho(T = 2 \text{ K}, H)]/\rho(0, 0)$$

и температурная

$$\Delta\rho/\rho_0(T) = [\rho(T, H = 50 \text{ kOe}) - \rho(T, 0)]/\rho(0, 0),$$

зависимости которого представлены на рис. 9. В данном случае рассматривается поперечное магнитосопротивление, измеренное в геометрии взаимно перпендикулярных направлений векторов магнитного поля и электрического тока через образец. Видно, что магнитосопротивление имеет отрицательный знак, т. е. в основном оно определяется упорядочением магнитных неоднородностей в поле. Наибольшее изменение сопротивления в магнитоупорядоченном состоянии (при $T = 2 \text{ K}$) наблюдается в области парапроцесса (при $H > 5 \text{ kOe}$) и описывается выражением, обычным для ферромагнитных сплавов,

$$\Delta\rho/\rho_0(T = 2 \text{ K}, H) \sim (M^2 - M_S^2) \sim A - BH + CH^2, \quad (4)$$

где A — член, обусловленный техническим намагничиванием. Положительный знак коэффициента C , по видимому, связан с влиянием механизма лоренцевского закручивания электронов проводимости в магнитном поле. Наиболее сильное уменьшение сопротивления в

магнитном поле происходило в пределе низких температур при $T < 50$ К. Именно здесь наблюдалось аномальное поведение зависимостей $\chi'(T)$ и $\chi''(T)$, свидетельствующее о перестройке магнитной структуры в исследованном сплаве (рис. 5 и 6). При $T > 50$ К вплоть до комнатных температур магнитосопротивление остается практически неизменным. Следует отметить, что величина $\Delta\rho/\rho_0$ в результате высокотемпературного отжига образцов уменьшалась.

5.3. Термоэдс. Абсолютная дифференциальная термоэдс высокоэнтропийного сплава AlCrFeCoNiCu показана на рис. 7, а. Очевидно [14], что зависимость $S(T)$ в рассматриваемом сплаве определяется диффузионной составляющей термоэдс, так как эффекты фононного и магнетонного увлечения в высокоомных сплавах обычно малы при уровне $\rho \geq 100 \mu\Omega \cdot \text{см}$. Видно, что при $T > 50$ К она является линейной функцией температуры, по крайней мере после нагрева образца до 900 К. Известно [14], что в ферромагнитных сплавах $S(T)$ определяется в основном раздвижкой подзон со спинами d -электронов, имеющими взаимно противоположные направления,

$$S = -(\pi^2 k_B^2 T / 3 |e|) \left[\frac{3}{2} E_F - \frac{n'_d(\uparrow) + n'_d(\downarrow)}{n_d(\uparrow) + n_d(\downarrow)} \right]_{E_F}. \quad (5)$$

В формулу (5) входят плотности состояний n_d и их первые производные n'_d на уровне Ферми E_F для d -подзон со спинами электронов вдоль (\uparrow) вектора намагниченности и в противоположном направлении (\downarrow). Экспериментально полученная большая величина термоэдс (по сравнению с немагнитными сплавами) свидетельствует об определяющей роли второго члена в выражении (5). Отрицательный знак $S(T)$ указывает на то, что E_F лежит на правом склоне кривой $n_d(E)$. Из экспериментальных данных, приведенных на рис. 7, а, следует, что отжиг БЗР-сплава слабо влияет на величину и температурную зависимость термоэдс. Ввиду отсутствия в настоящее время расчетов электронной зонной структуры исследуемого сплава невозможно более подробно обсуждать величину и температурную зависимость его термоэдс.

Особо следует отметить наличие аномалии на кривой $S(T)$ при $T < 50$ К, которая, как и в случае температурных зависимостей действительной и мнимой частей начальной динамической восприимчивости, а также магнитосопротивления, может быть следствием изменений магнитного состояния сплава в этой области температур, сопровождаемых существенной перестройкой его зонной структуры. Как уже отмечалось, в рассматриваемом высокоомном высокоэнтропийном сплаве при низких температурах нет оснований исключать существенную роль многочастичных эффектов в кинетике электронов проводимости, которые могут привести к формированию узкого пика плотности состояний d -зоны вблизи E_F . В этом случае с ростом температуры будет резко изменяться не только величина $n_d(E)$, но и знак

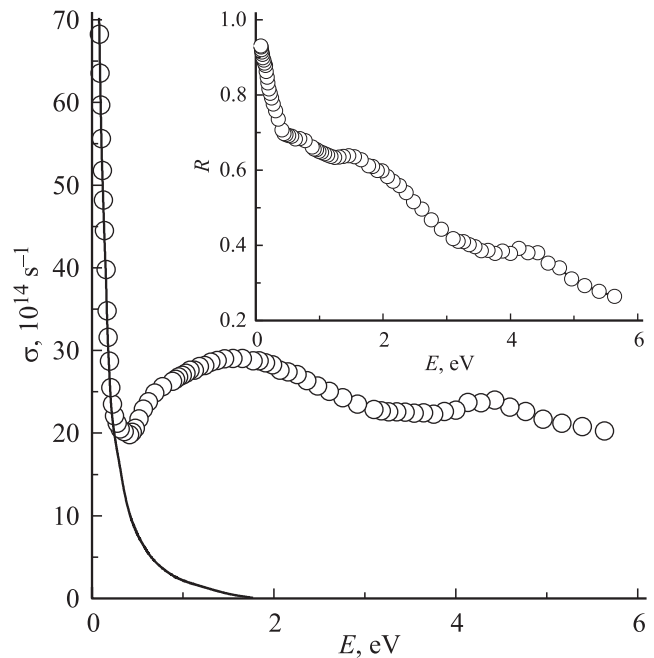


Рис. 10. Оптическая проводимость $\sigma(E)$ БЗР-сплава AlCrFeCoNiCu. На вставке представлен коэффициент отражательной способности света R . Сплошная линия показывает друдевский вклад, рассчитанный по значениям плазменной и релаксационной частот электронов проводимости

производной n'_d , а следовательно, и термоэдс, что согласуется с результатами измерений $S(T)$ при $T < 50$ К (рис. 7, а).

6. Оптические свойства

Определенные сведения об электронной структуре ферромагнитного сплава AlCrFeCoNiCu могут дать исследования его оптических свойств. Поэтому эллипсометрическим методом были измерены оптические постоянные: показатель преломления $n(\lambda)$ и коэффициент поглощения $k(\lambda)$, по значениям которых построены энергетические зависимости оптической проводимости $\sigma(E)$ и отражательной способности $R(E)$ ($E = \hbar\omega$ — энергия световой волны, ω — частота). Из рис. 10 видно, что в низкоэнергетической области ($E < 0.5$ eV) поведение $\sigma(E)$ — наиболее чувствительного спектрального параметра, характеризующего интенсивность и частотную зависимость возбуждения электронов под действием света, — определялось резким спадом ($\sigma \sim \omega^{-2}$), обычным для внутризонного (друдевского) механизма возбуждения электронов электромагнитным полем световой волны. С ростом частоты света ход зависимости $\sigma(E)$ качественно изменился: монотонный спад сменился подъемом, свидетельствующим о вступлении в действие механизма межзонных электронных переходов. Дисперсия оптической проводимости в этом интервале имеет две широкие полосы квантового поглощения

света с максимумами при энергиях ~ 1.6 и 4.5 eV, которые определяются реальным строением энергетического спектра. Такое поведение экспериментальной зависимости $\sigma(E)$ исследуемого сплава, где отчетливо проявлялись частотные интервалы, соответствующие разным типам электронного возбуждения, типично для металлоподобных сред.

Однако следует отметить, что в отличие от чистых металлов и их бинарных соединений, где спектры оптической проводимости, как правило, состоят из довольно резких максимумов и минимумов, профиль кривой $\sigma(E)$ данного многокомпонентного сплава характеризовался размытостью и отсутствием элементов тонкой структуры. Кроме того, интенсивности двух широких абсорбционных полос невелики: они в 2–3 раза ниже значений максимумов поглощения, проявляемых в спектрах отдельных металлов, из которых состоит данный сплав [15]. В целом такой сглаженный характер дисперсии оптической проводимости сплава AlCrFeCoNiCu сходен с наблюдаемым для спектров соответствующих зависимостей, полученных для разных аморфных металлических сплавов.

Природу протяженной абсорбционной полосы при $E = 0.5\text{--}3$ eV можно объяснить суперпозицией вкладов межзонного поглощения, связанных с конкретными металлами, входящими в сплав. Согласно экспериментальным данным [15], в этом интервале энергий локализованы фундаментальные полосы поглощения Co (максимум при ~ 1.6 eV), Al (~ 1.5 eV), Cr, Fe (~ 2 eV) и Cu (~ 2.4 eV). Наложение этих полос в ограниченной области энергий наряду с вкладами от квантового поглощения в различных многокомпонентных наноразмерных фазах, формирующихся в сплаве, привело к образованию интегрального бесструктурного широкого максимума, наблюдаемого в спектре оптической проводимости. Второй менее интенсивный максимум при $E \sim 4.5$ eV (значении, соответствующем энергии локализации максимума основной полосы поглощения металлического Ni) можно объяснить электронными переходами и между зонами, связанными с атомами данного металла.

Характер дисперсионной зависимости отражательной способности сплава, представленной на вставке к рис. 10, также соответствует тенденции, наблюдаемой в веществах с металлической проводимостью: с ростом длины волны величина R стремится к единице. Исходя из значений оптических постоянных, измеренных в друдевском интервале спектра, где влияние межзонных переходов на оптический отклик среды минимально, был рассчитан ряд параметров, характеризующих электроны проводимости. Частота релаксации, учитывающая все виды рассеяния электронов, возбуждаемых электромагнитным полем, равна $\gamma = 2.5 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$, что в несколько раз превышает величину данного параметра для каждого из металлов, присутствующих в сплаве. В свою очередь численные значения квадрата плазменной частоты $\omega_p^2 = 27 \cdot 10^{30} \text{ s}^{-2}$ — параметра, феноме-

нологически пропорционального плотности состояний на уровне Ферми, а также концентрации электронов проводимости $N = 0.85 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ по порядку величины были близки к величинам, полученным для чистых металлов [15].

7. Заключение

Таким образом, проведенные исследования структуры, магнитных, электрических и оптических свойств быстро закаленного высокоэнтропийного сплава AlCrFeCoNiCu показали, что он является неоднородным локализованным ферромагнетиком вплоть до $T \sim 900$ К. При этом основная ОЦК-фаза имеет точку Кюри $T_C \sim 500$ К.

В БЗР-состоянии исследованный сплав обладает достаточно высоким сопротивлением $\rho_0 \sim 170 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ при комнатной температуре. После нагрева образца до 900 К из-за перестройки элементного и фазового состава по объему образца произошло необратимое уменьшение его сопротивления примерно на 20%. В области низких температур ($T \ll [T_C, \theta_D]$) магнитная составляющая сопротивления описывается линейно-квадратичной функцией, характерной для обычных 3d-ферромагнетиков (типа Ni, Fe). Магнитосопротивление сплава AlCrFeCoNiCu имеет отрицательный знак и в основном связано с подавлением магнитных неоднородностей в поле. Термоздс определяется диффузионной составляющей, которая имеет отрицательный знак и при $T > 50$ К пропорциональна температуре.

Результаты, полученные при измерениях магнитных и электрических свойств, указывают на значительное изменение магнитного состояния исследованного сплава в области низких температур (при $T < 50$ К), сопровождаемое существенной перестройкой зонной структуры.

Дисперсия оптической проводимости в области межзонных переходов, определяемая реальным строением энергетического спектра, характеризуется наличием двух широких полос квантового поглощения света с максимумами при энергиях ~ 1.6 и 4.5 eV. Природу протяженной абсорбционной полосы при $E > 0.5$ eV можно объяснить суперпозицией вкладов межзонного поглощения, связанных с конкретными металлами, входящими в сплав. По значениям оптических постоянных (частоты релаксации и квадрата плазменной частоты) в друдевском интервале спектра при $E < 0.5$ eV определены параметры электронов проводимости: плазменная $\omega_p^2 = 27 \cdot 10^{30} \text{ s}^{-2}$ и релаксационная $\gamma = 2.5 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ частоты.

Исследования проведены в основном на оборудовании ЦКП ИФМ УрО РАН (Екатеринбург, Россия) и Берлинского центра материалов и энергии Гельмгольца (Берлин, Германия).

Список литературы

- [1] C.-J. Tong, J.-L. Chen, J.-W. Yeh, S.-J. Lin, S.-K. Chen, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, S.-Y. Chang. *Met. Mater. Trans. A*, **36**, 881 (2005).
- [2] J.W. Yeh, Y.L. Chen, S.J. Lin, S.K. Chen. *Mater. Sci. Forum.* **560**, 1 (2007).
- [3] S. Singh, N. Wanderka, B.S. Murty, U. Glatzel, J. Banhart. *Acta Mater.* **59**, 182 (2011).
- [4] М.В. Ивченко, В.Г. Пушин, А.Н. Уксусников, N. Wanderka. *ФММ* **114**, 561 (2013).
- [5] М.В. Ивченко, В.Г. Пушин, А.Н. Уксусников, N. Wanderka, Н.И. Коуров. *ФММ* **114**, 549 (2013).
- [6] М.В. Ивченко, В.Г. Пушин, N. Wanderka. *ЖТФ* **84**, 2, 57 (2014).
- [7] Н.С. Акулов. *Ферромагнетизм*. ГОНТИ, М. (1939). 188 с.
- [8] Дж. Займан. *Электроны и фононы*. ИИЛ, М. (1962). 488 с.
- [9] С.В. Вонсовский. *Магнетизм*. Наука, М. (1971). 1032 с.
- [10] Е.А. Туров. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **19**, 474 (1955).
- [11] Е.А. Туров. *ФММ* **6**, 203 (1958).
- [12] Б.Л. Альтшулер, А.Г. Аронов. *ЖЭТФ* **77**, 2028 (1979).
- [13] P.W. Anderson. *Phys. Rev.* **109**, 1492 (1958).
- [14] Ф.Дж. Блатт, П.А. Шредер, Ф.К. Лойлз, Д. Грейг. *Термоэлектродвижущая сила металлов / Пер. с англ. под ред. Д.К. Белащенко*. Металлургия, М. (1980). 248 с.
- [15] М.М. Носков. *Оптические и магнетооптические свойства металлов*. УНЦ АН СССР, Свердловск (1983). 220 с.