



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **144388** (13) **U**
(51) МПК
C23C 14/24 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО РОЗВИТКУ
ЕКОНОМІКИ, ТОРГІВЛІ ТА
СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

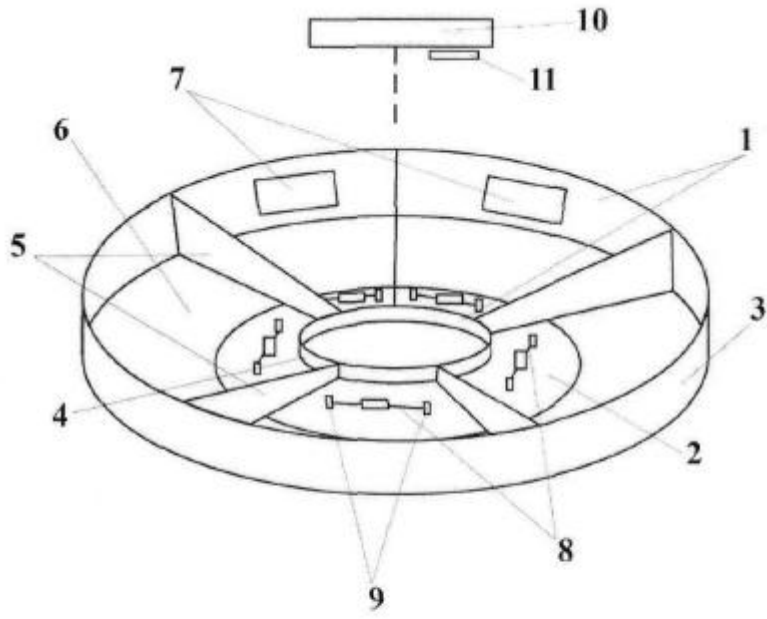
| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (21) Номер заявки: u 2020 02482 | (72) Винахідник(и): Проценко Іван Юхимович (UA), Однодворець Лариса Валентинівна (UA), Непийко Сергій Олександрович (DE), Шабельник Юрій Михайлович (UA) |
| (22) Дата подання заявки: 21.04.2020 | |
| (24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 26.09.2020 | |
| (46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 25.09.2020, Бюл.№ 18 | (73) Володілець (володільці): СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007 (UA) |

(54) ПРИСТРІЙ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ ПЛІВКОВИХ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ

(57) Реферат:

Пристрій для одержання плівкових високоентропійних сплавів складається з вакуумної камери, в якій встановлені випарники і на однаковій відстані від них розташована підкладка. В вакуумну камеру на керамічний ізолятор встановлена система суміщених екранів, яка являє собою два циліндри більшого і меншого діаметрів, що з'єднані між собою радіальними перегородками, які ділять внутрішній простір системи суміщених екранів на рівні сектори. В кожному з секторів на керамічному ізоляторі розміщений випарник, який підключений до двох електричних контактів, що з'єднані з елементом живлення. На внутрішній стороні зовнішньої стінки кожного з секторів прикріплений "свідок" для визначення товщини нанесеної плівки.

UA 144388 U



Фиг. 1

Корисна модель належить до області одержання нових матеріалів і покриттів шляхом резистивного або електронно-променевого випарування і спрямованого осадження парового потоку на підкладку у вакуумі та може знайти застосування у мікроелектроніці, плівковому матеріалознавстві і сенсорній електроніці.

5 Високоентропійні сплави (ВЕС) [1] завдяки своїм унікальним властивостям широко використовуються у різних галузях науки і техніки. Застосування знайшли, в першу чергу, масивні ВЕС [2]; великий об'єм досліджень фазового складу і механічних властивостей вже виконаний як іноземними [1, 3, 4], так і вітчизняними [5, 6] вченими. Але дослідження тонкоплівкових (до 100 нм) ВЕС потребує додаткових ресурсів. Це пов'язано з методиками, які

10 застосовуються для отримання таких структур, певними технологічними умовами (температура, тиск залишкової атмосфери в робочому об'ємі, керованість осадження тощо).
До аналогів запропонованої корисної моделі можна віднести спосіб отримання ВЕС шляхом магнетронного розпилення [7] переплавленої багатокomпонентної шихти на основі металів. Недоліком способу магнетронного розпилення є низька швидкість осадження металів та висока вартість установки.

15 Відомим близьким технічним рішенням для формування ВЕС є спосіб вакуумно-дугового осадження. Суть вакуумно-дугового способу полягає в нанесенні покриттів у вакуумі шляхом конденсації на підкладку матеріалу з потоків плазми, які генеруються на катоді (мішені) у катодній плямі вакуумної дуги. Перевагою даного способу є можливість отримання гомогенних

20 сплавів та ВЕС на основі тугоплавких металів, оскільки спосіб забезпечує температуру випарування до 3000 °С. Недоліки способу - випаровування легкоплавких металів із сплаву вже під час формування зразка та ймовірне утворення макрокрапель на поверхні одержуваного зразка [8] у результаті перегріву катода в області катодної плями, що призводить до зростання неоднорідності і шорсткості поверхні зразків.

25 Ще одним із варіантів отримання ВЕС є спосіб механічного плавлення. Суть методу полягає в тому, що за допомогою високоенергетичного кульового млина частинки порошку, які знаходяться в твердому стані, руйнуються та ретельно перемішуються, і завдяки використанню холодного зварювання формується гомогенний матеріал. До недоліків цього способу відносять, по-перше, високу енергозатратність; по-друге, в процесі сплавлення вірогідне потрапляння до

30 сплаву домішкових атомів від камери та розмельних тіл, що може досягати 5 % [9], а також за рахунок взаємодії з активними компонентами в атмосфері.

Відомий також спосіб одержання ВЕС плавленням шихтової наважки в атмосфері очищеного аргону електродуговим методом [10] з використанням вольфрамового електрода в плавильних печах. Недоліками цього способу є необхідність використання складного і дорогого

35 технологічного обладнання, великі витрати електроенергії.
Пристрій та спосіб електронно-променевого випаровування і спрямованого вакуумного осадження покриття з багатокomпонентного жароміцного сплаву описаний в [11]. Пристрій містить вакуумну камеру, тримач підкладки та щонайменше один випарник. Пристрій характеризується тим, що містить хоча б одну електронно-променеву гармату (ЕПГ) для нагрівання випарника прямим електронним променем. Випарник складається із двох частин -

40 верхньої і нижньої, причому вихідний отвір для виходу парового потоку матеріалу, який конденсується, перебуває у верхній частині. Суттєвим недоліком даного пристрою є його важка технологічна реалізація. По-перше, матеріал, що конденсується, знаходиться у рідкому стані. По-друге, з технічної точки зору важко реалізувати додавання додаткової порції матеріалу, який випаровується, або іншого матеріалу для здійснення легування. По-третє, в даному пристрої міститься один випарник, що достатньою мірою не дозволить реалізувати осадження багатокomпонентних сплавів. Також не зазначено, як саме відбувається контроль товщини зразків.

50 Найближчим аналогом корисної моделі, що заявляється, є спосіб термічного випаровування та пристрій для осадження матеріалів у вакуумі [12]. Зазначений спосіб випарування і формування парового потоку для його наступного осадження на підкладку у вакуумі в заданому напрямку включає розміщення матеріалу у випарнику, його нагрівання за допомогою резистивних електронагрівників до температури плавлення й випарування та його конденсацію на підкладку, розташовану нижче рівня вихідного отвору випарника. До основних недоліків

55 зазначеного пристрою слід віднести необхідність періодичного переривання процесу осадження для додавання матеріалу у випарник, висока технологічність пристрою та значні витрати для його виготовлення.
В основу корисної моделі поставлена задача розробки пристрою з простою малоенергоємною конструкцією, за допомогою якого можливе одержання тонкоплівкових ВЕС

одночасною або пошаровою конденсацією металів на підкладки, для отримання зразків високої чистоти і однофазного складу з можливістю контролю параметрів осадження компонентів.

Поставлена задача вирішується тим, що пристрій для одержання плівкових високоентропійних сплавів, який складається з вакуумної камери, в якій встановлені випарники і на однаковій відстані від них розташована підкладка, згідно з корисною моделлю, в вакуумну камеру на керамічний ізолятор встановлена система суміщених екранів, яка являє собою два циліндри більшого і меншого діаметра, що з'єднані між собою радіальними перегородками, які ділять внутрішній простір системи суміщених екранів на рівні сектори, в кожному з яких на керамічному ізоляторі розміщений випарник, який підключений до двох електричних контактів, що з'єднані з елементом живлення, а на внутрішній стороні зовнішньої стінки кожного з секторів прикріплений "свідок" для визначення товщини нанесеної плівки.

Крім цього, випарники можуть бути виконані у формі човника, корзинки або електронно-променевої гармати.

Завдяки використанню в корисній моделі системи суміщених екранів, де випарники розміщені у секторах, які відділені між собою радіальними перегородками, з можливістю підключення їх до джерела живлення одночасно або поперемінно, дозволяє проводити одночасну або пошарову конденсацію металів на підкладку і отримувати багатшарові або одношарові плівки заданої структури. Розташування в кожному секторі системи суміщених екранів "свідка" для визначення товщини нанесеної плівки дозволяє контролювати параметри осадження компонентів ВЕС. Конструкція пристрою досить проста, не потребує спеціального обладнання для її виготовлення, але повністю виконує своє призначення.

Суть корисної моделі пояснюється кресленнями, де на фіг. 1 зображена конструкція пристрою для одержання плівкових високоентропійних сплавів, на фіг. 2 - енерго-дисперсійний спектр від зразка $\text{Cu}(5,5\text{нм})/\text{Ni}(5,5\text{нм})/\text{Fe}(5,5\text{нм})/\text{Co}(5\text{нм})/\text{Al}(8\text{нм})/\text{P}$, отриманого методом одночасної конденсації на SiO_2/Si підкладку.

Запропонований пристрій для одержання плівкових високоентропійних сплавів складається зі встановлених у вакуумну камеру системи суміщених екранів 1, яка розташована на керамічному ізоляторі 2. Система суміщених екранів 1 являє собою два циліндри 3, 4 більшого і меншого діаметрів, відповідно, які з'єднані між собою радіальними перегородками 5 і утворюють до шести секторів 6 в системі суміщених екранів 1. В кожному секторі 6 на внутрішній стороні зовнішньої стінки циліндра 3 прикріплений "свідок" 7 для контролю товщини нанесених плівок. Також в кожному секторі 6 на керамічному ізоляторі 2 встановлені випарники 8, які підключені через електричні контакти 9 до елемента живлення (не показаний). Над системою суміщених екранів 1 на рівній відстані від кожного з випарників 6 розташована підкладка 10, біля якої розміщений кварцовий резонатор 11.

Пристрій працює наступним чином.

При формуванні плівкових ВЕС одночасної конденсації.

У вакуумну камеру, наприклад ВУП-5М, на керамічний ізолятор 2 встановлюють випарники 8, в яких знаходиться матеріал (метал), що випаровується між електричними контактами 9. Маса матеріалу підбирається експериментальним шляхом. Над системою суміщених екранів 1 по центру, на однаковій відстані від кожного з випарників розташовують підкладку 10. Оптимальна висота розташування підкладки над системою суміщення екранів 1 складає 7 см. На випарники 8 через електричні контакти 9 одночасно подають напругу до 20 В при резистивному випаровуванні. При цьому відбувається одночасне розплавлення та випаровування металу з випарників 8 і осадження його на підкладку 10. Пристрій дозволяє одночасно випаровувати до шести різних матеріалів. Контроль за товщиною осаджених матеріалів здійснюється за допомогою "свідків" 7 та кварцового резонатора 11.

При формуванні плівкових ВЕС пошаровою конденсацією на випарники 8 напруга подається по чергово. Порядок подачі напруги залежить від того, яка черговість шарів металів повинна бути отримана в плівці. Оскільки випарники 8 розміщені на однаковій відстані від підкладки 10 та в окремих секторах 6, це дозволяє отримати однорідний по всій площі підкладки зразок. Контроль за товщиною осаджених матеріалів здійснюється за допомогою "свідків" 7 та кварцового резонатора 11.

При електропроменевому випаровуванні, для випаровування тугоплавких металів як випарники використовують ЕПГ і на випарники подають напругу до 2 кВ.

Для підтвердження ефективності даного способу одержання плівкових ВЕС було проведено ряд експериментів [13]. Після гомогенізації шляхом термічного відпалювання зразків формується ГЦК-фаза твердого розчину ВЕС із параметром $a=0,360-0,365$ нм (у сплавах на основі Cu, Cr, Fe, Ni та Co) або $a=0,402-0,405$ нм (у сплавах на основі Al, Cr, Fe, Ni та Co), тобто плівки стають однофазними (фіг. 2).

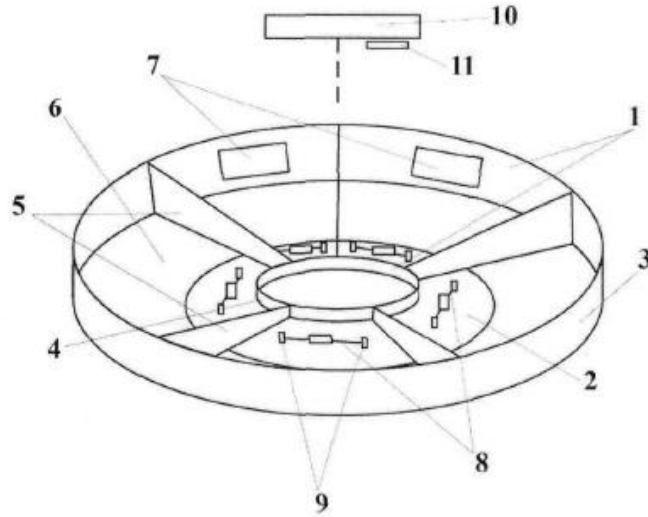
Таким чином, запропонований спосіб одержання багатокомпонентних плівкових ВЕС дає змогу отримати зразки достатньо високої чистоти і однофазного складу з наперед заданими параметрами.

Джерела інформації:

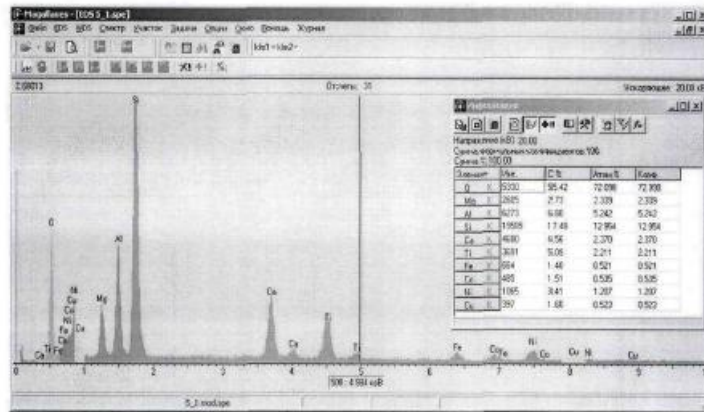
- 5 1. Nanostructured high-entropy alloys with multi-principal elements-novel alloy design concepts and outcomes / J.W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin, J.Y. Gan, T.S. Chin, T.T. Shun // *Adv. Eng. Mater.* - 2004. - V. 6, № 5. - P. 299-303.
2. Фирстов С.А. Механические свойства многокомпонентного титанового сплава / С.А. Фирстов, В.Ф. Горбань, Н.А. Крапивка // *Проблемы прочности.* - 2010. - № 5. - С. 178-189.
- 10 3. Tsai M. -H. High-entropy alloys: A critical review / M.-H. Tsai, J.-W. Yeh // *Mater. Res. Lett.* - 2014. - V. 2, № 3. - P. 107-123.
4. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications / B. Gludovatz, A. Hohenwarter, D. Catoor, E. Chang // *Science.* - 2014. - V. 345. - № 6201. - P.1153-1158.
- 15 5. Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов и нитридных покрытий на их основе / А. Д. Погребняк, А. А. Багдасарян, И. В. Якущенко, В. М. Береснев // *Успехи химии.* - 2014. - Т. 83, № 11. - С. 1027-1061.
6. Вплив Ni на фазовий склад високоентропійних сплавів / М. В. Карпець, О. С. Макаренко, О. М. Мисливченко, В. Ф. Горбань // *Наукові вісті НТУУ "КПІ".* - 2014. - № 2. - С. 46-52.
- 20 7. Grain growth and the Hall-Petch relationship in a high-entropy FeCrNiCoMn alloy / W. H. Liu, Y. Wu, J.Y. He, T.G. Nieh, Z. P. Lu // *Scripta Mater.* - 2013.- V. 68, № 7. - P. 526-529.
8. Влияние давления азота при осаждении сверхтвердых TiN покрытий на их свойства / А.А. Андреев, В.М. Шулаев, В.Ф. Горбань, В.А. Столбовой // *Фізична інженерія поверхні.* - 2007. - Т. 5, № 3-4. - P. 203-206.
- 25 9. Koch C. Mechanical milling/alloying of intermetallics / C. Koch, J. Whittenberger // *Intermetallics.* - 1996. - V. 4, № 5. - P. 339-355.
10. Влияние фазового состава литых высокоэнтропийных сплавов на механические свойства / С.А. Фирстов, В.Ф. Горбань, Н.А. Крапивка, Э.П. Печковский // *Современные проблемы физического материаловедения: Сб. научн. трудов.* - Киев: ИПМ НАН Украины. - 2011. - Вып. 20. - С. 21-37.
- 30 11. Патент на винахід № 98085, МПК С23С14/30, опубл. 14.04.2012, бюл. № 7.
12. V. Jari. An apparatus for evaporation comprising an effusion cell and a method of growing a film on a substrate. Patent EP2130941 (B1), опубл. 24.07.2013.
- 35 13. Crystalline structure, electrophysical and magnetoresistive properties of high-entropy film alloys / S.I. Vorobiov, D.M. Kondrakhova, S.A. Nepijko, D.V. Poduremne, N.I. Shumakova, I.Yu. Protsenko // *J. Nano-Electron. Phys.* - 2016. - V. 8, № 3. - P. 03026-1-03026-5.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- 40 1. Пристрій для одержання плівкових високоентропійних сплавів, який складається з вакуумної камери, в якій встановлені випарники і на однаковій відстані від них розташована підкладка, який **відрізняється** тим, що у вакуумну камеру на керамічний ізолятор встановлена система суміщених екранів, яка являє собою два циліндри більшого і меншого діаметрів, що з'єднані між собою радіальними перегородками, які ділять внутрішній простір системи суміщених екранів на рівні сектори, в кожному з яких на керамічному ізоляторі розміщений випарник, який
- 45 підключений до двох електричних контактів, що з'єднані з елементом живлення, а на внутрішній стороні зовнішньої стінки кожного з секторів прикріплений "свідок" для визначення товщини нанесеної плівки.
2. Пристрій для одержання плівкових високоентропійних сплавів за п. 1, який **відрізняється** тим, що випарники можуть бути виконані у формі човника, корзинки або електронно-променевої
- 50 гармати.



Фиг. 1



Фиг. 2

Комп'ютерна верстка М. Мацело

Міністерство розвитку економіки, торгівлі та сільського господарства України,
вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601