

电化学沉积制备的纳米级高熵合金薄膜及其理化性能

周杰, 孙萍, 王雪, 谢佳珈

成都信息工程大学光电工程学院, 四川 成都

收稿日期: 2023年4月10日; 录用日期: 2023年5月23日; 发布日期: 2023年5月31日

摘要

高熵合金(High-entropy alloys, HEAs)表现出有趣的理化特性。然而, 制备纳米级的HEA薄膜仍然是一个挑战。在此, 我们在水溶液体系中使用单步电化学沉积方法, 制备了一种Fe-Co-Ni-Cu-Zn高熵合金薄膜。并使用XRD和SEM-EDS技术研究制备薄膜的微观形貌和晶体结构, 表征发现五种金属元素实现了共沉积, 元素分布均匀, 组成薄膜形态大小在200~550 nm, 并形成了单一的面心立方(FCC)固溶相结构。同时薄膜还具备典型的软磁性特征(饱和磁化强度为23.22 emu/g, 矫顽力为90 Oe)和电学性能(电阻率为4.67 mΩ·cm)。这项研究为基于电化学技术的高性能HEA的简便制备提供了有效途径, 同时也证明了HEA在磁性和电气方面具有各种潜在的应用。

关键词

高熵合金, 电化学沉积, 薄膜

A Nanoscale High-Entropy Alloy Thin Film Fabricated by Electrochemical Deposition and Its Physicochemical Properties

Jie Zhou, Ping Sun, Xue Wang, Jiajia Xie

College of Optoelectronic Engineering, Chengdu University of Information Technology, Chengdu Sichuan

Received: Apr. 10th, 2023; accepted: May 23rd, 2023; published: May 31st, 2023

Abstract

High-entropy alloys (HEAs) exhibit interesting physicochemical properties. However, it is still

challenging to prepare nanoscale HEA film. Herein a simple electrochemical co-deposition method was carried out in an aqueous system to prepare Fe-Co-Ni-Cu-Zn HEA film. The XRD and SEM-EDS techniques are applied to investigate the crystalline and surface element distribution. All five elements are deposited, forming a singleface-centered cubic (FCC) phase structure with particle sizes ranging from 200 to 550 nm. The films also have typical soft magnetic characteristics (saturation magnetisation strength of 23.22 emu/g and coercivity of 90 Oe) and electrical properties (resistivity of 4.67 mΩ·cm). This study provides an effective pathway for facile preparation of high-performance HEAs based on electrochemical technology, and also proves that HEAs as candidate magnetic and electrical materials have various potential applications.

Keywords

High Entropy Alloys, Electrochemical Deposition, Thin Films

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

金属材料是推动人类社会发展的物质基础,随着材料科学的不断发展和新材料的不断涌现,新型合金材料的开发已打破传统的以单一元素为主元的理念。与传统的金属和合金相比,新兴的高熵合金具有更好的化学和物理性能[1]。在2004年,Yeh [2]报道了一种所有元素按一定比例组成的新型合金。与其他金属材料相比,它表现出更高的构型熵,这种合金因此被命名为高熵合金。目前,HEA被粗略定义为由原子含量为5%~35%的元素组成[3]。此外,一些报道还将原子比接近相等的三元和四元单相固溶体合金视为HEA。与传统的多组分合金相比,高熵合金凝固后元素倾向于混乱无序的排列,产生了高的混合熵效应,倾向于形成单相或多相面心立方结构(FCC)、体心立方结构(BCC),或密排六方结构(HCP)的简单固溶体组织[4],减少了金属间化合物相出现的可能性。因此,由于HEA独特的成分和结构特征,使其表现出比传统材料优越的物理化学性能,如更高的硬度、强度、耐腐蚀、独特的电、磁特性等[5]。由于其优越的物理化学性质,越来越多具有各种化学计量的HEA正在被探索和设计,并且HEA在机械、磁性和催化领域也具有巨大的实用潜力和广阔的发展前景[6],因此,关于高熵合金的制备、应用等值得进一步研究。

高熵合金作为一种全新的合金材料倍受关注,制备高熵合金的方法有许多种,最常见的是通过真空电弧熔化、粉末冶金、机械合金化等物理方法制备高熵合金的粉末和块体材料。但这些方法在能源消耗、仪器和制造设备方面的成本很高,限制了其推广应用。电化学沉积是一种可行的、具有成本效益的材料制备方法,它不需要昂贵的设备。此外电解液成分配置简单,材料成本低、易于制备,对环境友好而倍受关注。并且使用电化学沉积通过改变沉积参数,能容易地控制材料的组成和形态,并可以在复杂几何形状的基底上进行材料的制备,为后面的各领域工程应用提供了极大的便利,它有望成为制备新型HEA的一种有效方法。

关于使用电化学沉积方法制造HEA的报道很少,从电解液体系划分主要分为两个,分别为在有机溶剂体系和水溶液体系中。2008年,Yao [7]等报道了在二甲基甲酰胺-乙腈有机电解液中使用恒电位沉积方法制备的Bi-Fe-Co-Ni-Mn高熵合金薄膜,退火后薄膜合金结构为FCC固溶体组成,且表现出硬磁性能,因此这种HEA呈现出作为磁性材料的潜在应用。Soare等[8]在相同有机体系中制备了Al-Cr-Fe-Mn-Ni和Al-Cr-Cu-Fe-Mn-Ni高熵合金薄膜,实现了合金中多种元素的成功共沉积,具有BCC固溶体结构,且

表现出良好的耐腐蚀性。在水溶液电解液体系中也能制备, Aliyu [9]等在钢基板上电沉积出石墨烯-Al-Cr-Fe-Co-Ni-Cu 高熵合金复合涂层, 合金结构显示为固溶相结构, 并表现出比钢基板更好的抗腐蚀性。Chokkakula 团队[10]采用脉冲电沉积在水溶液中制备出不同形态的 Fe-Co-Ni-Cu-Zn 高熵合金, 通过 SEM 及 XRD 等分析显示出所有金属元素的成功共沉积, 形成了固溶体结构, 且均表现出良好的软磁性能。这些研究证明了使用电化学沉积能成功制备 HEA 薄膜材料, 并呈现出比传统物理方法更简便的操作过程, 制备的高熵合金也与所选择元素呈现出相似的性能。并且, HEA 的微观结构、表面形貌和物理化学性质可由制备过程的参数进行控制。但是由于 HEA 的沉积机理较为复杂, 仍然需要对使用电化学沉积法制备 HEA 薄膜进行更多探索。但该技术显示了其潜在的适用性, 并为大规模, 便捷的制备 HEA 薄膜提供了一种新方法。

在这项工作中, 我们报告了通过在水溶液中使用恒电位电化学沉积法制备了一种 Fe-Co-Ni-Cu-Zn HEA 纳米薄膜。实现了五种金属元素的共沉积, 元素分布均匀, 形成了单一的面心立方(FCC)固溶相结构。同时薄膜还具备典型的软磁性特征和低电阻率。这项研究为使用电化学方法轻松制备高性能的 HEA 提供了途径, 同时也证明了 HEA 在磁性和电气方面具有各种潜在的应用。

2. 实验

HEA 薄膜是在水溶液体系中进行制备的, 所需电解质的化学成分列于表 1。它包括七水硫酸铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、七水硫酸钴($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、六水硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、五水硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)和七水硫酸锌($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 浓度分别为 0.2、0.25、0.35、0.005、0.01 mol L⁻¹。在电解液中分别加入二水柠檬酸钠(0.05 mol/L)和柠檬酸(0.5 mol/L)作为络合剂, 硼酸(0.5 mol/L)作为缓冲剂, 次磷酸钠(0.01 mol/L)作为还原剂。为了提高电导率, 还在电解液中加入了氯化钾(0.5 mol/L)。所制备的电解液的 PH 值使用硫酸调整为低于 1。

Table 1. The chemical composition of electrolytes

表 1. 电解质的化学成分组成

电解质	FeSO_4	CoSO_4	NiSO_4	CuSO_4	ZnSO_4
浓度(mol/L)	0.2	0.25	0.35	0.005	0.01

用三电极沉积装置进行沉积制备。用石墨棒作为对电极, 用甘汞电极作为参考电极, 用 Ti 片($15 \times 10 \times 0.02$ mm)作为工作电极。在电镀之前, 将 Ti 基底在砂纸上抛光, 然后在 H_2SO_4 溶液(1 mol/L)中进行刻蚀, 以清除基底表面杂质, 再使用超纯水清洗干燥备用。再将电解液水浴加热至 55°C 并保持温度, 在 -1.5 V 恒电位下持续沉积 10 分钟。电沉积结束后, 将薄膜在超纯水中浸泡 1 分钟, 再使用无水乙醇冲洗, 最后放入干燥箱进行干燥。

HEA 薄膜的形态和化学成分用配备有能量色散 X 射线光谱仪(EDS)的 TESCAN MIRA LMS 扫描电子显微镜(SEM)进行分析。HEA 薄膜的晶体结构是用 Rigaku Miniflex 600 和 BRUKER D8 ADVANCE 的 X 射线衍射仪(XRD)进行测定。HEA 薄膜的磁性能是用 LakeShore 7404 振动样品磁力计(VSM)测试。样品的电阻率是用 ST2258C 多功能数字四探针分析仪测量。

3. 结果和讨论

图 1 中显示了不同倍数下的 HEA 薄膜的微观形态图像。图 1(a)中可观察到 HEA 薄膜显示出呈现出明显的金属薄膜状形态, 表面整体光滑平整, 在边缘观察到有少量微小颗粒, 分析后得知主要为单金属离子的沉积, 在高熵合金薄膜沉积覆盖完 Ti 基底后, 在电位的持续作用下, 少数金属离子发生了额外的

沉积(主要为 Cu^{2+})。从图 1(b)~(d)中可以看出, HEA 薄膜由均匀分布的致密颗粒团组成且分布均匀, 颗粒大小在 200~550 纳米(图 1(d))。同时, 为了确认所有五种金属元素的共沉积, 对 HEA 薄膜的元素种类及组成进行了 EDS 分析, 如图 2 所示, 显示出 HEA 薄膜成功实现了 Fe、Co、Ni、Cu、Zn 五种金属元素的共沉积, 且选定的五种金属元素均匀的分布在 Ti 基底上。如图 2 所示的 EDS 图像也显示出相同的结果, 表面成功实现了五种金属元素的共沉积, HEA 薄膜的金属元素组成成分如表 2 所示。

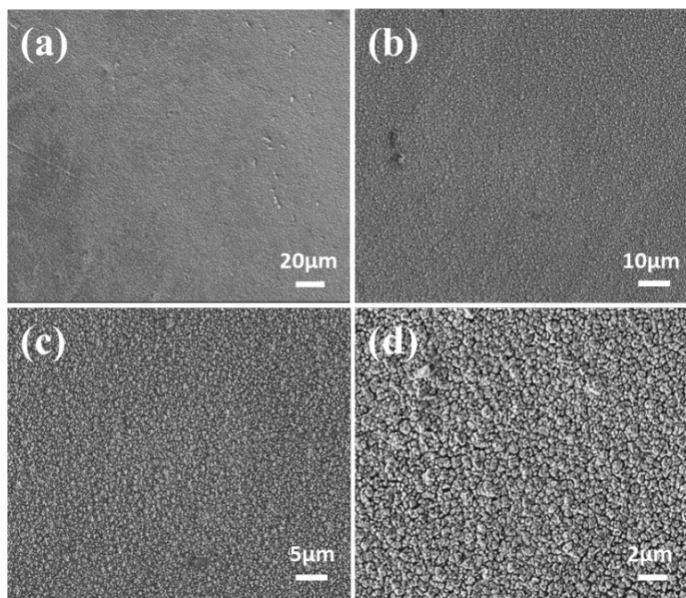


Figure 1. SEM images with varies magnifications of the Fe-Co-Ni-Cu-Zn HEA film.

图 1. 不同倍数下 Fe-Co-Ni-Cu-Zn 高熵合金薄膜的 SEM 图像

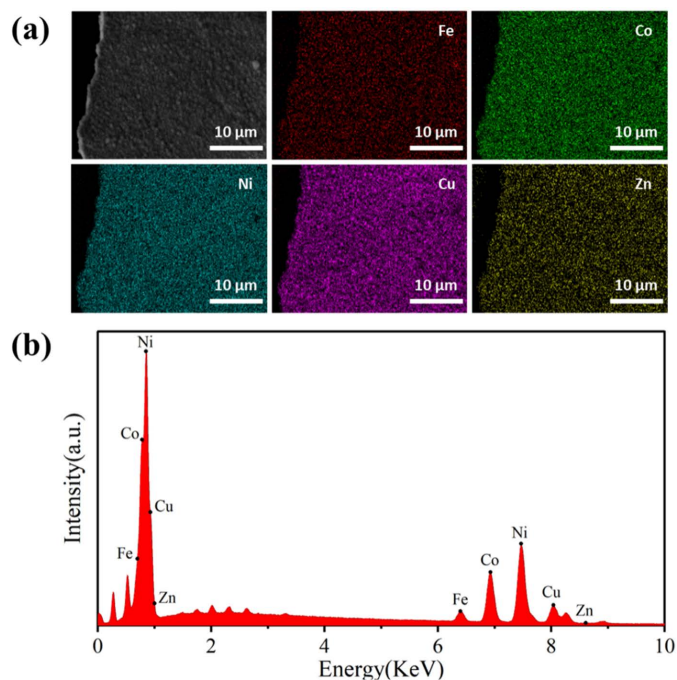


Figure 2. The EDS spectra for the Fe-Co-Ni-Cu-Zn HEA film

图 2. Fe-Co-Ni-Cu-Zn 高熵合金薄膜的 EDS 能谱图像

Table 2. The elemental content of the HEA film**表 2.** 高熵合金薄膜成分组成

元素	质量比(%)	原子质量比(%)
Fe	5.26	5.49
Co	33.55	33.90
Ni	38.20	38.87
Cu	21.78	20.62
Zn	1.21	1.12

对制备的 Fe-Co-Ni-Cu-Zn HEA 薄膜进行了相结构上的分析,如图 3 所示。分别对带 Ti 片基底的 HEA 薄膜和单独的 HEA 薄膜进行了相结构分析,图 3(a)中使用常规 XRD 进行测试,由衍射图可观察到,与单独的 Ti 基底的衍射峰(黑线)相比,带基底的 HEA 薄膜(红线)形成了 2 个单独的特征峰(分别在 $2\theta \approx 44^\circ$, $2\theta \approx 51^\circ$),并且在 $2\theta \approx 76^\circ$ 时的衍射峰强度中有明显增强。因此使用 GIXRD 技术对不带基底的 HEA 薄膜进行单独测量,如图 3(b)所示,观察到 HEA 薄膜具有三个明显的特征衍射峰,分别对应为(2 0 0), (1 1 1), (2 2 0)晶格面,且都为面心立方(FCC)的固溶体相,并且对 HEA 薄膜测试的 XRD 图谱与现有使用其他方法制备 Fe-Co-Ni-Cu-Zn 高熵合金相比[11] [12] [13],特征衍射峰具有高的相似性,说明成功制备了具有 FCC 单相结构的 HEA 薄膜。同时 XRD 未检测到其它复杂结构,这有可能归因为 HEA 导致的低自由能,并使随机固溶体比有序相更加稳定[14] [15]。将 HEA 薄膜的 XRD 图谱与 SEM 表征数据结合在一起进行分析可得知,成功制备了具有 FCC 单相结构的 HEA 薄膜,实现了五种金属元素的共沉积。

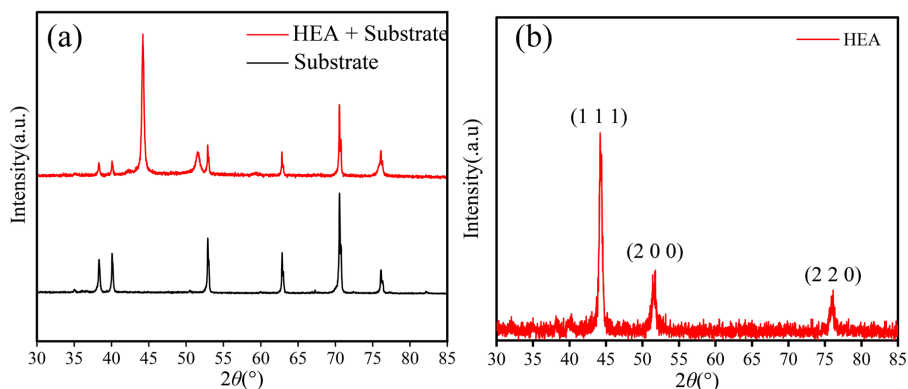


Figure 3. XRD pattern of HEA film (a) XRD pattern with Ti substrate; (b) XRD pattern of Fe-Co-Ni-Cu-Zn HEA film
图 3. 高熵合金薄膜的 XRD 图谱(a) 带 Ti 基底的 XRD 图谱; (b) Fe-Co-Ni-Cu-Zn 高熵合金薄膜的 XRD 图谱

在本文中选择了 Fe、Co、Ni 等铁磁性元素作为合金主元,高熵合金因其独特的结构具备的“鸡尾酒”特性,能通过增加具有额外性能的金属元素,添加 Cr、W、Mo 等来增加合金的硬度、耐腐蚀性等性能,添加 Fe、Co、Ni 等铁磁性元素增加合金的磁学性能[16]。又因为五种金属元素天然都具有良好的电学性能,又加上 Fe、Co、Ni 等铁磁性元素的影响,因此对 HEA 薄膜的磁学和电学性能进行了测试。图 4 显示了对 HEA 薄膜测试的磁滞回线。HEA 薄膜完整的磁滞回线如图 4(a)所示,从图中可以看出 HEA 的饱和磁化强度(M_s)为 23.22 emu/g,并且对图 4(a)进行局部放大,如图 4(b)所示薄膜的矫顽力为 90.00 Oe,可看出薄膜表现出明显的软磁特性。HEA 薄膜表现出来的软磁特征可能是因为其结晶度较高,因为最近关于 HEA 的报告中表明,纳米结构材料的软磁特性较高[17]。合金薄膜拥有明显磁性特征主要是因为 Fe、Co、Ni 等铁磁性元素内部相邻原子的电子之间的静电交换作用,其迫使各原子的磁矩平行或者反向平行

排列,使得一个小区域内的各个原子的磁矩按同一方向排列,最终形成自发磁化区域——磁畴。因此,即使在有 Cu 等抗磁性元素情况下,合金薄膜也能表现出明显的磁性特征。

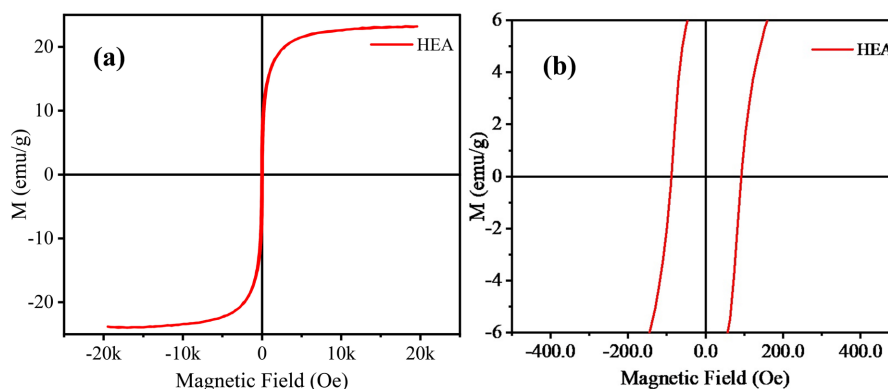


Figure 4. The room temperature hysteresis loop (a) Complete hysteresis loop image; (b) Locally enlarge hysteresis loop image

图 4. 室温磁滞回线图像(a) 完整磁滞回线图像; (b) 局部放大磁滞回线图像

为验证薄膜的电学性能,在室温下对 HEA 薄膜进行了单独的电阻率性能测试,选取了 HEA 薄膜的不同位置进行了测试,如图 5 所示位置,对制备薄膜正反面的上、下、左、右等八个位置分别进行了单独测试,可以发现在不同位置测量的电阻率数值上是相似的,也侧面的说明制备 HEA 薄膜的均匀性很好,得到 HEA 薄膜的平均电阻率为 $4.67 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$,比使用相同仪器测试的相同大小的 Ti 基底电阻率($4.94 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$)略低,表现出较好的电学性能。其电学性能主要为金属元素对薄膜制备的影响,因金属元素天然具有优越的导电性能,金属元素内部存在大量的可以自由移动的自由电子,易在外电场作用下沿着电场方向作定向运动,形成电流,从而显示良好的导电性。

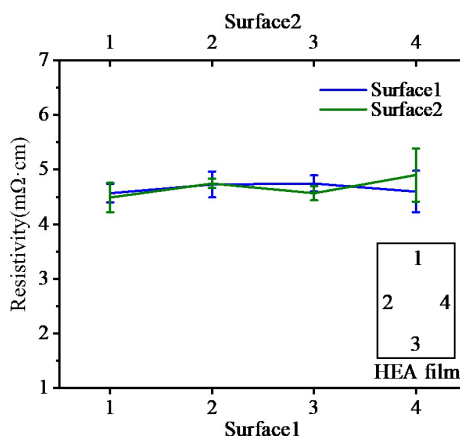


Figure 5. The electrical resistivity of the HEA film at different positions

图 5. 高熵合金薄膜不同位置的电阻

4. 总结

通过在水溶液电解质中进行恒电位电化学沉积制备出了纳米级的 Fe-Co-Ni-Cu-Zn HEA 薄膜。所制备的 HEA 薄膜,表征发现实现了五种金属元素的共沉积,元素分布均匀,组成薄膜颗粒形态大小在 $200\sim 550 \text{ nm}$,并形成了单一的面心立方(FCC)固溶相结构。并且显示出明显的软磁特性(饱和磁化强度为 23.22

emu/g, 矫顽力为 90 Oe)和良好的电学性能(电阻率为 4.67 mΩ·cm)。这些结果表明, 这种 HEA 在磁和电方面的应用很有前景, 如生物传感和生物信号采集。本研究为利用电化学方法简便地制备高性能的 HEA 提供了途径, 这些 HEA 显示了利用其磁和电特性优势应用于不同领域的能力。

参考文献

- [1] Zhang, Y., Zuo, T.T., Tang, Z., *et al.* (2014) Microstructures and Properties of High-Entropy Alloys. *Progress in Materials Science*, **61**, 1-93. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001>
- [2] Yeh, J.-W., Chen, S.-K., Lin, S.-J., *et al.* (2004) Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. *Advanced Engineering Materials*, **6**, 299-303. <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>
- [3] Senkov, O.N., Wilks, G.B., Miracle, D.B., Chuang, C.P. and Liaw, P.K. (2010) Refractory High-Entropy Alloys. *Intermetallics*, **18**, 1758-1765. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.05.014>
- [4] Santodonato, L., Zhang, Y., Feyngenson, M., *et al.* (2015) Deviation from High-Entropy Configurations in the Atomic Distributions of a Multi-Principal-Element Alloy. *Nature Communications*, **6**, Article No. 5964. <https://doi.org/10.1038/ncomms6964>
- [5] Koželj, P., Vrtnik, S., Jelen, A., *et al.* (2014) Discovery of a Superconducting High-Entropy Alloy. *Physical Review Letters*, **113**, Article ID: 107001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.107001>
- [6] George, E.P., Raabe, D. and Ritchie, R.O. (2019) High-Entropy Alloys. *Nature Reviews Materials*, **4**, 515-534. <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0121-4>
- [7] Yao, C.-Z., Zhang, P., Liu, M., *et al.* (2008) Electrochemical Preparation and Magnetic Study of Bi-Fe-Co-Ni-Mn High Entropy Alloy. *Electrochim Acta*, **53**, 8359-8365. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.06.036>
- [8] Soare, V., Burada, M., Constantin, I., *et al.* (2015) Electrochemical Deposition and Microstructural Characterization of AlCrFeMnNi and AlCrCuFeMnNi High Entropy Alloy Thin Films. *Applied Surface Science*, **358**, 533-539. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.07.142>
- [9] Aliyu, A. and Srivastava, C. (2019) Microstructure-Corrosion Property Correlation in Electrodeposited AlCrFeCoNiCu High Entropy Alloys-Graphene Oxide Composite Coatings. *Thin Solid Films*, **686**, Article ID: 137434. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.137434>
- [10] Pavithra, C.L.P., Janardhana, R.K.S.K., Reddy, K.M., *et al.* (2021) One-Dimensional Co-Cu-Fe-Ni-Zn High-Entropy Alloy Nanostructures. *Materials Research Letters*, **9**, 285-290. <https://doi.org/10.1080/21663831.2021.1896588>
- [11] Zhang, Y.Z., Chen, Y.D., Qin, Q.D. and Li, W. (2020) Synthesis of FeCoNiCuZn Single-Phase High-Entropy Alloy by High-Frequency Electromagnetic-Field Assisted Ball Milling. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **498**, Article ID: 166151. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166151>
- [12] Huang, J., Wang, P.L., Li, P., Yin, H. and Wang, D. (2021) Regulating Electrolytic Fe_{0.5}CoNiCuZn_x High Entropy Alloy Electrodes for Oxygen Evolution Reactions in Alkaline Solution. *Journal of Materials Science & Technology*, **93**, 110-118. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.03.046>
- [13] Soni, V.K., Sanyal, S. and Sinha, S.K. (2018) Investigation of Phase Stability of Novel Equiatomic FeCoNiCuZn Based-High Entropy Alloy Prepared by Mechanical Alloying. *AIP Conference Proceedings*, **1953**, Article ID: 030253. <https://doi.org/10.1063/1.5032588>
- [14] Jayaraman, T.V., Thotakura, G.V. and Rathi, A. (2019) Phase Evolution, Structure, and Magnetic Characterization of Mechanosynthesized Ni₄₀Fe₃₀Co₃₀ Medium-Entropy Alloy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **489**, Article ID: 165466. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165466>
- [15] Luo, S.C., Gao, P., Yu, H.C., *et al.* (2019) Selective Laser Melting of an Equiatomic AlCrCuFeNi High-Entropy Alloy: Processability, Non-Equilibrium Microstructure and Mechanical Behavior. *Journal of Alloys and Compounds*, **771**, 387-397. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.290>
- [16] Quarterman, P., Sun, C., Garcia-Barriocanal, J., *et al.* (2018) Demonstration of Ru as the 4th Ferromagnetic Element at Room Temperature. *Nature Communications*, **9**, Article No. 2058. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04512-1>
- [17] Pavithra, C.L.P., Janardhana, R.K.S.K., Reddy, K.M., *et al.* (2021) An Advancement in the Synthesis of Unique Soft Magnetic CoCuFeNiZn High Entropy Alloy Thin Films. *Scientific Reports*, **11**, Article No. 8836. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-87786-8>