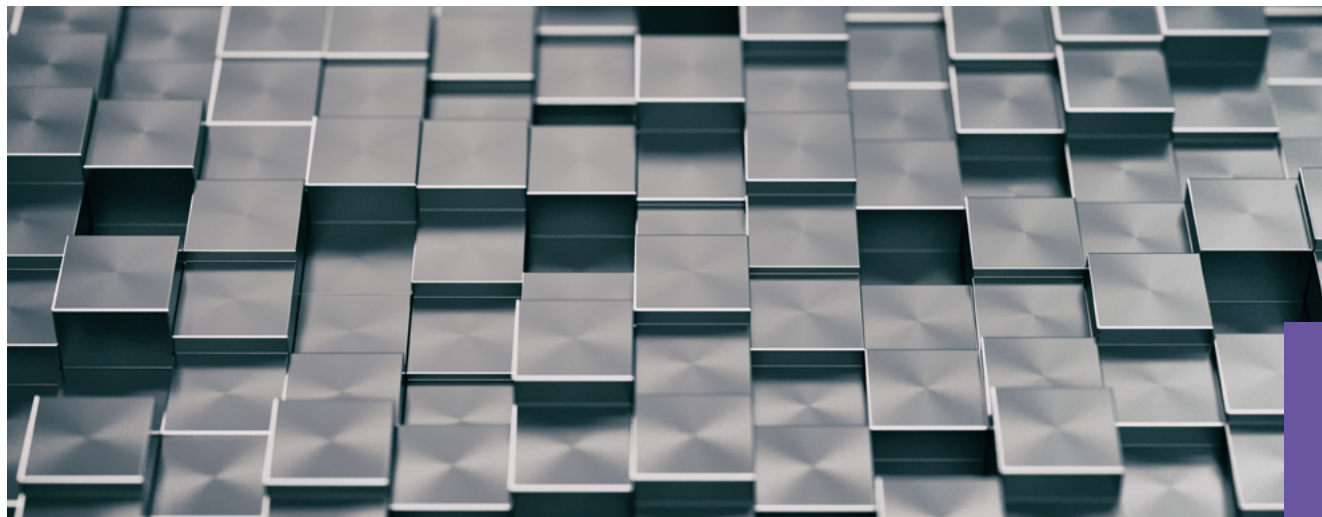




ADAM PIKUL (INSTYTUT NISKICH TEMPERATUR I BADAŃ STRUKTURALNYCH IM. W. TRZEBIATOWSKIEGO PAN WE WROCŁAWIU)

RAFAŁ IDCZAK (UNIwersYTET WROCŁAWSKI, WYDZIAŁ FIZYKI I ASTRONOMII)

STOPY O WYSOKIEJ ENTROPII – SKĄD TEN SZUM WOKÓŁ NICH?

Stopy o wysokiej entropii (ang. High-Entropy Alloys, HEA) od mniej więcej dwóch dekad zajmują stałe i ważne miejsce w programach wielu konferencji naukowych poświęconych fizyce ciała stałego i nauce o materiałach. Powodem są ich wyjątkowe właściwości, które budzą duże zainteresowanie ze względu na potencjalne zastosowania technologiczne. W tym artykule przedstawiamy krótko obecny stan wiedzy na temat tych wyjątkowych stopów oraz najważniejsze wyniki kilkuletniej pracy zespołu naukowców z Wydziału Fizyki i Astronomii Uniwersytetu Wrocławskiego oraz z Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu w ramach realizacji projektu badawczego finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

SŁOWO O ŁĄCZENIU METALI

Aby zrozumieć istotę stopów o wysokiej entropii, musimy odwołać się do termodynamiki, a dokładniej do termodynamicznego opisu syntez chemicznych. Zaprezentowane podejście jest siłą rzeczy bardzo ogólne, wręcz podstawowe, ale w zupełności wystarczy do zrozumienia istoty HEA.

Wyobraźmy sobie zatem, co się dzieje, kiedy próbujemy połączyć kilka pierwiastków chemicznych (w szczególności metali) ze sobą^[1]. Z termodynamicznego punktu widzenia w procesie ich mieszania zmienia się energia wewnętrzna układu, którym jest zbiór atomów wszystkich mieszanych składników. (Mówimy na razie o mieszaniu, bo połączenie chemiczne pierwiastków niekoniecznie musi nastąpić). Ponieważ energia wewnętrzna jest trudna do określenia, o wiele wygodniej jest posługiwać się energią swobodną Gibbsa G (zwaną też entalpią swobodną), a dokładniej zmianą tej energii ΔG podczas procesu termodynamicznego^[2]. Wyraża się ona przez różnicę zmiany entalpii ΔH oraz iloczynu temperatury i zmiany entropii zachodzącej w danym procesie, tj. $T\Delta S$. W przypadku próby łączenia pierwiastków rozpatrujemy zmianę energii swobodnej Gibbsa związaną z mieszaniem składników, czyli:

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T \Delta S_{\text{conf}} \quad (1)$$

Indeks conf w przypadku zmiany entropii jest tożsamy z indeksem mix, ale używa się go dla podkreślenia faktu, że entropia zmienia się – jak za chwilę zobaczymy – ze względu na ułożenie (konfigurację) atomów w układzie.

Aby uzyskać nowy produkt syntezy, zmiana energii swobodnej Gibbsa w procesie łączenia pierwiastków musi być ujemna, czyli proces musi być dla danego układu korzystny energetycznie. Musi być więc spełniony podstawowy warunek:

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T \Delta S_{\text{conf}} < 0 \quad (2)$$

W wielu klasycznych układach metalicznych dominującą rolę odgrywa zmiana entalpii, jednak w stopach wieloskładnikowych wkład entropowy może stać się istotny, zwłaszcza w wysokich temperaturach. Rozważmy, z jaką jej zmianą możemy mieć do czynienia. Dość oczywiste scenariusze są następujące:

- $\Delta H_{\text{mix}} < 0$ (czyli energia wewnętrzna produktu jest wyraźnie niższa od łącznej energii wewnętrznej substratów). Z taką sytuacją mamy do czynienia wtedy, kiedy pierwiastki składowe chętnie się łączą ze sobą. W rezultacie w wyniku syntezy metali otrzymujemy krystalograficznie uporządkowany związek międzymetaliczny. Oznacza to, że atomy poszczególnych metali zajmują pewne określone pozycje w strukturze krystalicznej i tworzą

1 Zob. np. Józef Szafara „Termodynamika chemiczna stosowana” (WNT, Warszawa, 2016, ISBN: 9788320433708).

2 Krótkie przypomnienie definicji i znaczenia potencjałów termodynamicznych przedstawione zostało w ramce pod artykułem.

między sobą wiązania (tutaj: metaliczne lub kowalencyjne). (Odpowiednikiem tego scenariusza w przypadku niemetali byłoby otrzymanie nowego związku chemicznego, na przykład wody w wyniku połączenia wodoru i tlenu).

- $\Delta H_{\text{mix}} \lesssim 0$ (czyli energia wewnętrzna produktu jest tylko nieco niższa od sumy energii wewnętrznej substratów).

W tym przypadku atomy metali nie unikają się wzajemnie i mogą się połączyć ze sobą, przy czym jest im to raczej obojętne, z czym się łączą i obok jakiego sąsiada w strukturze krystalicznej się znajdują. W wyniku takiego procesu otrzymujemy stopy metaliczne lub roztwory stałe o prostych strukturach krystalicznych (np. bcc, fcc lub hcp), w których pozycje atomowe w każdej komórce elementarnej są obsadzone przez atomy pierwiastków składowych w przybliżeniu losowo. (Odpowiednikiem tego typu procesu w przypadku cieczy i lekkich pierwiastków byłoby otrzymanie roztworu, na przykład wodnego roztworu soli kuchennej).

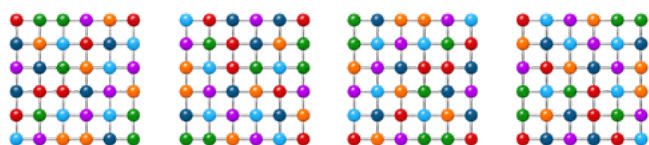
- $\Delta H_{\text{mix}} > 0$ (czyli energia wewnętrzna produktu jest wyższa od energii wewnętrznej oddzielnych pierwiastków).

W tym przypadku atomy różnych pierwiastków nie mają absolutnie żadnego powodu do mieszania się, więc unikają się wzajemnie. W wyniku próby syntezy takich pierwiastków otrzymujemy co najwyżej niejednorodny zlepek poszczególnych metali, które wprawdzie się stopiły, ale nie wymieszały. Taki „stop” jest niejednorodny, a jego niejednorodność czasem widać nawet gołym okiem. (Odpowiednikiem takiej próby syntezy w przypadku cieczy byłaby na przykład próba połączenia oleju z wodą).

A jak to się ma do stopów o wysokiej entropii? Przypomnijmy, że ściśle rzecz biorąc, o powodzeniu syntezy decyduje nie tyle zmiana samej entalpii, ale zmiana energii swobodnej Gibbsa (2), czyli również zmiana entropii konfiguracyjnej. Cóż to takiego?

ENTROPIA KONFIGURACYJNA

Rozważmy zbiór N kulek o różnych kolorach wymieszanych ze sobą w przypadkowy sposób, ale ułożonych na pewnej określonej, dwuwymiarowej siatce N dozwolonych pozycji. Będą one reprezentowały atomy pierwiastków składowych stopu, a siatka – strukturę krystaliczną. Niech tych różnych atomów (kolorów) będzie n . Dla uproszczenia przyjmijmy też, że liczba atomów każdego rodzaju (kulek każdego koloru) jest jednakowa i wynosi N/n . Pytanie brzmi: na ile sposobów możemy rozmieścić takie kulki na naszej siatce? Rys. 1 pokazuje zaledwie cztery przykładowe sposoby rozmieszczenia kulek. W termodynamice każdy z takich możliwych sposobów rozmieszczenia elementów układu nazywamy mikrostanem układu (innymi słowy, rys. 1 przedstawia cztery mikrostany). Zauważmy, że tych mikrostanów może być ogromna liczba, ponieważ mogą się one różnić od



Rys. 1. Kilka przykładowych sposobów rozmieszczenia różnokolorowych kulek symbolizujących atomy na dwuwymiarowej siatce kwadratowej (tj. mikrostanów układu).

siebie zaledwie położeniem dwóch kulek o różnych kolorach! (Uwaga: zamiana miejscami kulek tego samego koloru to nie jest dla nas zmiana stanu – nie jesteśmy w stanie różnić atomów tego samego pierwiastka).

Dzięki kombinatoryce wiemy, że liczba takich mikrostanów (oznaczymy ją symbolem Ω) wynosi^[3]:

$$\Omega = \frac{N!}{\left(\frac{N}{n}\right)! \left(\frac{N}{n}\right)! \dots} = \frac{N!}{\left(\frac{N}{n}\right)!^n}. \quad (3)$$

Uważni Czytelnicy na pewno zauważą, że jest to uogólnienie dobrze znanego z liceum symbolu Newtona:

$$\Omega = \binom{k}{1} = \frac{k!}{1!(k-1)!}, \quad (4)$$

który opisuje liczbę możliwych wyborów podzbioru o określonej liczbie elementów l z większego zbioru o liczbie elementów k , czyli de facto liczbę możliwych konfiguracji dwóch podzbiorów: l oraz $k - l$. (Aby dostrzec tę analogię, należy przyjąć, że kolor determinuje tylko liczbę elementów podzbioru, a losowaniu podlegają ich położenia).

Ale wróćmy do naszych kolorowych kulek. Skoro znamy już liczbę możliwych konfiguracji takiego układu, to możemy obliczyć entropię układu. Zgodnie z definicją Boltzmann^[4] entropia układu o liczbie mikrostanów Ω wynosi:

$$S_{\text{conf}} = k_B \ln \Omega, \quad (5)$$

gdzie k_B oznacza stałą Boltzmann, lub w wersji dla jednego mola cząsteczek:

$$S_{\text{conf}} = R \ln \Omega \quad (6)$$

gdzie R oznacza stałą gazową (obydwa wzory pochodzą z rozważań właściwości gazu doskonałego w ramach mechaniki statystycznej, ale są one uniwersalne). Wtedy:

$$S_{\text{conf}} = R \ln \frac{N!}{\left(\frac{N}{n}\right)!^n} \approx R \ln n, \quad (7)$$

przy czym pominęliśmy tutaj przekształcenia prowadzące do uproszczenia wzoru (wykorzystuje się w tym celu dobrze znany wzór Stirlinga: $\ln n! \approx n \ln n - n$). Ponieważ stan wyjściowy ma z definicji entropię zerową (dowolny, odseparowany zbiór jednokolorowych kulek ma entropię $R \ln 1 = 0$, więc ich suma jest również zerowa), to zmiana entropii konfiguracyjnej po wymieszaniu będzie opisywana wzorem:

$$\Delta S_{\text{conf}} \approx R \ln n. \quad (8)$$

Wynika stąd ważny wniosek: im więcej pierwiastków użyjemy do syntezy, z tym większą zmianą entropii konfiguracyjnej będziemy mieć do czynienia.

To jest kluczowa obserwacja. Zauważmy bowiem, że jeśli liczba pierwiastków użytych do syntezy będzie wystarczająco duża, zmiana entropii konfiguracyjnej może zdominować zmianę energii swobodnej Gibbsa we wzorze (1) i uczynić ją ujemną nawet w przypadku $\Delta H_{\text{mix}} > 0$. Innymi słowy: wysoka entropia konfiguracyjna może stabilizować roztwór stały nawet wtedy, gdy entalpia mieszania nie faworyzuje jednoznacznie takiej fazy.

Uwaga: opis ten zakłada jednak idealnie losowe rozmieszczenie atomów, podczas gdy w rzeczywistych HEA mogą występować lokalne preferencje chemiczne i lokalny porządek bliskiego zasięgu. Ponadto ostateczna struktura stopu zależy również od takich czynników jak entalpia mieszania, różnice promieni atomowych (rys. 2), struktura elektronowa oraz efekty kinetyczne.

3 Zob. np. Witold Lipski „Kombinatoryka dla programistów” (WNT, Warszawa, 2007, ISBN: 9788320432596).

4 Patrz ramka pod artykułem.

STOPY O WYSOKIEJ ENTROPII

W tym momencie z naszych rozważań wyłączymy zupełnie związki międzymetaliczne, a zajmijmy się już tylko stopami metalicznymi (a przynajmniej z dominującym udziałem metali). Z punktu widzenia liczby pierwiastków metali biorących udział w syntezie (a co za tym idzie wielkości zmiany entropii konfiguracyjnej) przez długi czas rozróżniało się trzy grupy takich stopów^[5]:

- $\Delta S_{\text{conf}} < R \ln 2$ (tj. $\Delta S_{\text{conf}} < 0,69R$) – stopy o niskiej entropii (ang. low-entropy alloys, LEA). Przykładem takiego stopu jest stal węglowa i stal nierdzewna (składają się one przede wszystkim z żelaza i węgla w znaczących ilościach, choć zawierają oczywiście pewne niezbędne domieszki).
- $R \ln 2 \leq \Delta S_{\text{conf}} < R \ln 5$ (tj. $0,69R \leq \Delta S_{\text{conf}} < 1,61R$) – stopy o średniej entropii (ang. medium-entropy alloys, MEA). Do tej kategorii należą specjalistyczne stopy głównie do zastosowań medycznych i lotniczych.
- $\Delta S_{\text{conf}} \geq R \ln 5$ (tj. $\Delta S_{\text{conf}} \geq 1,61R$) – stopy o wysokiej entropii.

Przyjmowało się więc dość powszechnie, że stopy o wysokiej entropii muszą zawierać co najmniej pięć pierwiastków składowych w znaczących i niekoniecznie równych ilościach (w praktyce ich atomy muszą stanowić co najmniej 5% wszystkich atomów w próbce). Obecnie granica ta nie jest traktowana rygorystycznie, bo wiele stopów HEA zawiera tylko cztery składniki. Oprócz tego część środowiska naukowego odchodzi od definicji opartej wyłącznie na liczbie składników jako zbyt uproszczonej.

WŁAŚCIWOŚCI STOPÓW O WYSOKIEJ ENTROPII

Można by w tym miejscu zapytać, co czyni stopy o wysokiej entropii wartymi badania. Mówiąc bardzo ogólnie: ich właściwości mechaniczne połączone z ciekawymi właściwościami fizycznymi. Można wyróżnić cztery efekty obserwowane w tych stopach, przy czym wszystkie one są ze sobą mocno powiązane^[6].

Po pierwsze – jak wykazaliśmy wyżej – przypadkowe rozmieszczenie atomów daje niższą energię swobodną. Dlatego omawiane stopy mają często postać stabilnych lub metastabilnych roztworów stałych i krystalizują zwykle w bardzo prostych strukturach krystalicznych o wysokiej symetrii (regularnej bcc lub fcc, rzadziej heksagonalnej hcp i o niższej symetrii). Zgodnie z postacią członu $-T \Delta S_{\text{conf}}$ wysoka temperatura zwiększa wkład entropowy do energii swobodnej, co może sprzyjać stabilizacji roztworu stałego.

Nie należy jednak zapominać o tym, że wysoka temperatura może też aktywować segregację i wydzielenie, więc jednofazowość nie jest gwarantowana.

Po drugie, w stopach o wysokiej entropii mamy do czynienia z efektem dystorsji sieci. W tym miejscu należy sobie uświadomić, że rzeczywiste elementy naszego układu, czyli atomy poszczególnych pierwiastków różnią się od siebie chemicznie i fizycznie, choćby wielkością i modulem sprężystości. To powoduje, że prosta sieć krystaliczna stopu o wysokiej entropii jest lokalnie i losowo zdeformowana. To z kolei jest źródłem trwałych naprężeń na poziomie atomowym – zakotwiczenia dyslokacji i trudniejszego ich ruchu. W konsekwencji HEA charakteryzują się wyższą twardością i wyższą granicą plastyczności, wyższą odpornością na pękanie i propagację mikropęknięć, a także podwyższoną odpornością na napromienianie (ang. irradiation), czyli powstawanie defektów w sieci krystalicznej pod wpływem promieniowania jonizującego.

Po trzecie, w wielu HEA obserwuje się obniżoną ruchliwość atomów i wysoką stabilność mikrostruktury, choć dawniej postulowany uniwersalny efekt powolnej dyfuzji jest dziś przedmiotem dyskusji. Niemniej jednak ze względu na obecność w stopie wielu pierwiastków o różnych energiach wiązania i promieniach atomowych zakłócone są kanały dyfuzji atomów w sieci krystalicznej. Dzięki temu stopy o wysokiej entropii wykazują zmniejszone tempo pełzania i rekrytalizacji w wysokich temperaturach, stąd mają bardzo stabilną mikrostrukturę przez długi czas – mają mniejszą skłonność do tworzenia wydzielen, wzrostu ziaren i segregacji pierwiastków, tworzenia faz drugorzędnych, co zwiększa odporność chemiczną HEA (choćby na korozję).

Z tego względu stopy o wysokiej entropii są obiecującą klasą materiałów dla zastosowań wymagających wysokiej odporności mechanicznej, termicznej i chemicznej oraz długotrwałej stabilności eksploatacyjnej. W różnych opracowaniach i Internecie najczęściej mówi się o ich potencjalnym wykorzystaniu jako materiału na łopatki turbin w silnikach lotniczych lub w elektrowniach, osłony termiczne i przewody ciepłe reaktorów jądrowych, opancerzenie, powłoki, osłony i elementy rakiet i statków kosmicznych, narzędzia skrawające, łożyska pracujące w agresywnym środowisku (np. w kwasach), wymienniki ciepła i rury w reaktorach chemicznych, zawory, pompy i mieszałki, a także jako implanty biomedyczne, śruby, płytki i endoprotezy.

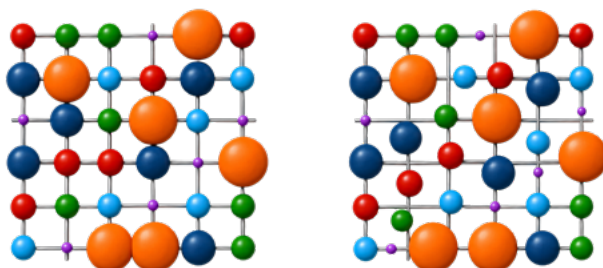
Z punktu widzenia fizyki bodaj najistotniejszy jest czwarty efekt, tzw. efekt koktajlu, który polega na tym, że stop wielu różnych metali może mieć zupełnie unikatowe właściwości, znacznie różniące się od prostej sumy właściwości pierwiastków składowych. Z tego powodu myśli się o stopach o wysokiej entropii jako o materiałach funkcjonalnych, czyli materiałach o specjalnych właściwościach, m.in. magnetycznych, termoelektrycznych, katalitycznych, jako o materiałach magazynujących wodór, czy też jako o materiałach nadprzewodzących.

NADPRZEWODNIKI HEA

W projekcie, który mieliśmy przyjemność prowadzić, zajmowaliśmy się poszukiwaniem stopów o wysokiej entropii wykazujących nadprzewodnictwo. Choć zjawisko to odkryto ponad sto lat temu i jest ono dziś wykorzystywane w silnych elektromagnesach m.in. w rezonansie magnetycznym, akceleratorach cząstek czy w laboratoriach badających

5 L. Sun, R. J. Cava "High-entropy alloy superconductors: Status, opportunities, and challenges", *Physical Review Materials* 3, 090301 (2019).

6 Y. F. Ye i in. "High-entropy alloy: challenges and prospects", *Materials Today* 19, 349 (2016).



Rys. 2. Model dwuwymiarowego stopu o wysokiej entropii złożonego z atomów o różnych rozmiarach bez zmiany pozycji atomów (po lewej) i z przykładową deformacją sieci (po prawej).

właściwości fizyczne materii, jego szersze zastosowanie nadal ograniczają wysokie koszty oraz wymagania technologiczne. Szczególnym problemem są właściwości mechaniczne wielu materiałów nadprzewodzących, które bywają kruche i trudne w eksploatacji. To właśnie dlatego stopy HEA wzbudziły zainteresowanie naukowców.

W 2014 roku Primož Koželj i jego współpracownicy z Uniwersytetu w Ljublanie w Słowenii donieśli na łamach czasopisma *Physical Review Letters* o odkryciu nadprzewodnictwa w stopie o wysokiej entropii^[7]. Stop o składzie chemicznym $\text{Ta}_{34}\text{Nb}_{33}\text{Hf}_8\text{Zr}_{14}\text{Ti}_{11}$ został otrzymany metodą topienia łukowego i wykazywał jednofazową strukturę typu bcc pomimo obecności w nim pięciu różnych pierwiastków o znacznie różniących się promieniach atomowych i masach. Szczegółowe badania oporu elektrycznego, ciepła właściwego oraz podatności magnetycznej przeprowadzone w niskich temperaturach wykazały, że materiał ten jest konwencjonalnym nadprzewodnikiem II rodzaju o temperaturze krytycznej $T_c \approx 7,3$ K oraz górnym polu krytycznym $\mu_0 H_{c2} \approx 8,2$ T.

Był to przełomowy moment, ponieważ wcześniej wydawało się mało prawdopodobne, że tak złożone, wieloskładnikowe układy będą sprzyjać powstawaniu uporządkowanych stanów kwantowych, takich jak nadprzewodnictwo. Odkrycie to zainspirowało szereg badaczy do poszukiwań nadprzewodników HEA i otworzyło nowe kierunki badań nad mechanizmami nadprzewodnictwa w warunkach ekstremalnego nieporządku. Początkowo badano układy podobne do oryginalnego stopu $\text{Ta}_{34}\text{Nb}_{33}\text{Hf}_8\text{Zr}_{14}\text{Ti}_{11}$, ale wraz z upływem czasu odkryto wiele nowych stopów HEA wykazujących właściwości nadprzewodzące.

DLACZEGO NADPRZEWODNIKI HEA SĄ CIEKAWE

Po ponad dekadzie intensywnych badań nadprzewodniki HEA wyłaniają się jako osobna i niezwykle interesująca klasa materiałów nadprzewodzących. Ich właściwości różnią się znacząco od tych obserwowanych w innych nadprzewodnikach, takich jak niektóre czyste pierwiastki, konwencjonalne lub amorficzne stopy, ceramiki tlenkowe lub nadprzewodniki żelazowe. Różnorodność możliwych kombinacji składu chemicznego oraz stechiometrii sprawia, że nadprzewodniki HEA oferują ogromną przestrzeń do projektowania materiałów o pożądanym parametrach.

Obecnie nadprzewodniki HEA dzieli się na cztery główne typy w zależności od struktury krystalicznej^[8]:

- Typ A – stopy zawierające metale przejściowe grup 3, 4 i 5, inne metale przejściowe trzeciego okresu oraz półmetale, takie jak Si i Ge. Krystalizują w strukturze bcc o stosunkowo małych parametrach sieciowych.
- Typ B – stopy złożone wyłącznie z metali przejściowych piątego okresu (szczególnie późnych grup). One również krystalizują w strukturze bcc, ale o większych parametrach sieciowych.
- Typ C – stopy krystalizujące w strukturze chlorku cezu (CsCl), tworzone z mieszanek metali wczesnych i późnych grup bloku d.
- Typ D – stopy o strukturze hcp.

Jedną z najbardziej zaskakujących właściwości nadprzewodników HEA jest ich niezwykła odporność na działanie wysokiego ciśnienia. Przykładowo nadprzewodnictwo

w stopie TaNbHfZrTi utrzymuje się nieprzerwanie aż do 190 GPa^[9], co odpowiada warunkom panującym w zewnętrznym jądrze Ziemi. Tak wysoka stabilność fazy nadprzewodzącej jest zjawiskiem niemal niespotykanym wśród znanych nadprzewodników. Ciekawą obserwacją jest także to, że T_c nadprzewodników HEA zależy nie tylko od liczby elektronów walencyjnych (VEC), ale również od obecności konkretnych pierwiastków, szczególnie Nb i Ti, które znacząco podnoszą T_c nawet przy tej samej wartości VEC. Wskazuje to na możliwość precyzyjnego projektowania właściwości nadprzewodzących poprzez odpowiedni dobór składu chemicznego.

Kolejnym istotnym aspektem jest zdolność nadprzewodników HEA do przenoszenia bardzo wysokich gęstości prądu krytycznego J_c . W szczególności stopy o strukturze bcc, takie jak TaNbHfZrTi ^[10] czy NbScTiZr ^[11] przygotowane za pomocą odpowiedniej obróbki cieplnej osiągają wartości J_c porównywalne z obserwowanymi w komercyjnych przewodach Nb-Ti. Zjawisko to jest ściśle związane z obecnością naprężeń sieciowych oraz mikrostrukturą eutektyczną, które pełnią rolę efektywnych centrów kotwiczenia wirów magnetycznych. W niektórych materiałach HEA zaobserwowano również tzw. *fish tail effect*, czyli nietypowe zwiększenie J_c w wyższych polach magnetycznych, związane z obecnością nanometrycznych faz wtórnych (np. klastrów o rozmiarze ok. 10 nm)^[12]. Tego typu mikrostruktury przypominają znane z przewodów Nb-Ti wytrącenia α -Ti, które są kluczowe dla ich wysokiej wydajności. *Fish tail effect* wskazuje na obecność skutecznych centrów kotwiczenia w wysokich polach, co jest kluczowe dla zastosowań technologicznych, np. w magnesach nadprzewodzących pracujących w silnych polach.

Połączenie wymienionych właściwości z wysoką odpornością mechaniczną, chemiczną i termiczną charakterystyczną dla wielu stopów o wysokiej entropii sprawia, że nadprzewodniki HEA są interesujące nie tylko z punktu widzenia badań podstawowych, ale również potencjalnych zastosowań technologicznych.

NADPRZEWODNIKI HEA ODKRYTE WE WROCŁAWIU

Grupa naukowców z Wydziału Fizyki i Astronomii Uniwersytetu Wrocławskiego oraz z Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN kierowana przez jednego z nas (dr. hab. Rafała Idczaka, prof. uczelni) jest obecnie jednym z najbardziej aktywnych zespołów zajmujących się nadprzewodnikami HEA w Polsce. W ciągu ostatnich kilku lat udało nam się przeprowadzić szereg kompleksowych badań nad strukturą krystaliczną, właściwościami fizycznymi oraz strukturą elektronową nowych materiałów HEA.

Do najważniejszych osiągnięć naszego zespołu należy odkrycie pierwszych nadprzewodzących HEA zawierających Mo, W i Th: $(\text{NbTa})_{0,67}(\text{MoHfW})_{0,33}$ ^[13] oraz $(\text{NbTa})_{0,67}(\text{MoWTh})_{0,33}$ ^[14]. Osoby zorientowane w materiałach nadprzewodzących zauważą z pewnością, że zastosowano tutaj metodę dodawania kolejnych pierwiastków do znanego wcześniej stopu nadprzewodzącego NbTa, tak aby uczynić z niego stop o wysokiej entropii.

9 K. Jasiewicz i in. "Pressure effects on the electronic structure and superconductivity of $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$ high entropy alloy", *Physical Review B* 100, 184503 (2019).

10 S.-G. Jung i in. "High critical current density and high-tolerance superconductivity in high-entropy alloy thin films", *Nature Communications* 13, 3373 (2022).

11 J. Kitagawa i in. "Superconducting properties of eutectic high-entropy alloy superconductor NbScTiZr ", *Materials Today Communications* 40, 109690 (2024).

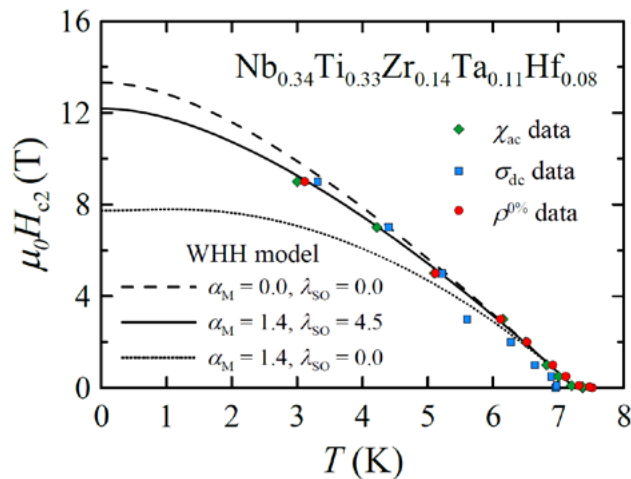
12 L. Gao i in. "Fish tail effect and the vortex phase diagram of high-entropy alloy superconductor", *Applied Physics Letters* 120, 092602 (2022).

13 P. Sobota i in. "Superconductivity in the high-entropy alloy $(\text{NbTa})_{0.67}(\text{MoHfW})_{0.33}$ ", *Physical Review B* 106, 184512 (2022).

14 P. Sobota i in. "Superconductivity in high-entropy alloy system containing Th", *Scientific Reports* 13, 16317 (2023).

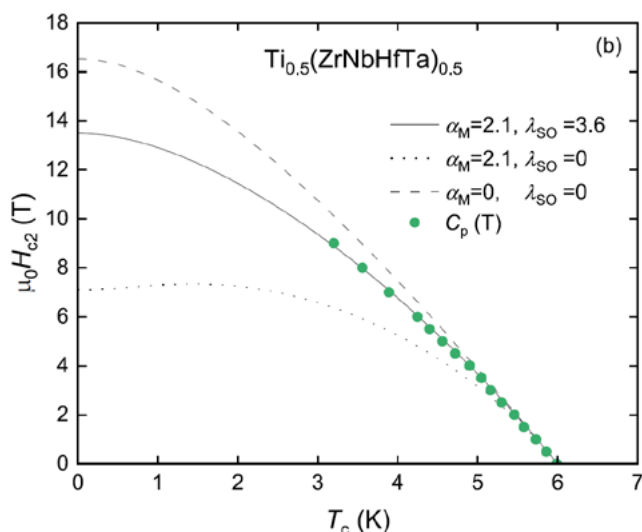
7 P. Koželj i in. "Discovery of a Superconducting High-Entropy Alloy", *Physical Review Letters* 113, 107001 (2014).

8 L. Zeng i in. "Recent advances in high-entropy superconductors", *NPG Asia Materials* 16, 60 (2024).



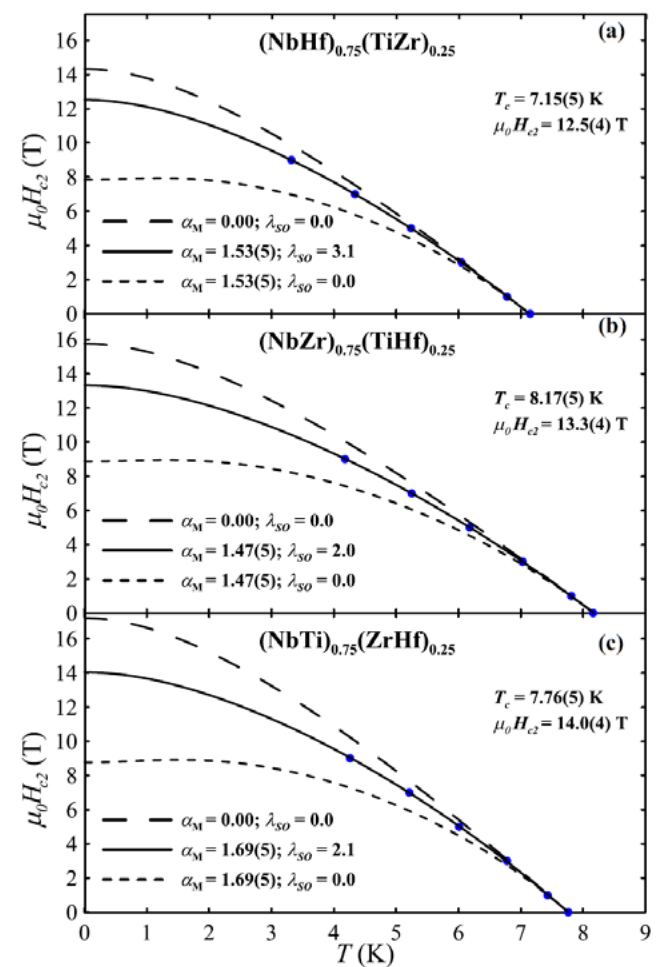
Rys. 3. Zależność $\mu_0 H_{c2}(T)$ dla stopu $\text{Nb}_{0.34}\text{Ti}_{0.33}\text{Hf}_{0.08}\text{Zr}_{0.14}\text{Ta}_{0.11}$ sporządzona na podstawie analizy wyników pomiarów oporności właściwej, ciepła właściwego oraz namagnesowania przy użyciu modelu WHH^[15]; szczegóły analizy opisane zostały w pracy Materials 16, 5814 (2023), z której została zapożyczona ilustracja.

Ponieważ otrzymane w ten sposób materiały oparte na matrycy NbTa wykazują stosunkowo niskie wartości parametrów krytycznych, rozpoczęliśmy syntezę nowych stopów opartych na matrycy NbTi, która – jak wiadomo – ma znacznie lepsze właściwości nadprzewodzące niż NbTa. Pierwszym krokiem było przygotowanie stopu $\text{Nb}_{0.34}\text{Ti}_{0.33}\text{Hf}_{0.08}\text{Zr}_{0.14}\text{Ta}_{0.11}$ ^[15], w którym zawartości Ti i Ta zostały zamienione względem wcześniej znanego $\text{Nb}_{0.33}\text{Ta}_{0.34}\text{Hf}_{0.08}\text{Zr}_{0.14}\text{Ti}_{0.11}$ ^[16]. Rys. 3 przedstawia diagram fazowy nadprzewodnictwa w układzie $\text{Nb}_{0.34}\text{Ti}_{0.33}\text{Hf}_{0.08}\text{Zr}_{0.14}\text{Ta}_{0.11}$ otrzymany na podstawie wyników eksperymentów oraz ich analizy przy użyciu modelu WHH (Werthamera–Helfand–Hohenberga)^[17]. Pokazuje on, że nowy stop ma znacznie wyższe górne pole krytyczne $\mu_0 H_{c2}(0)$ niż stop pierwotny (odpowiednio 12,2 T i 8,3 T) przy zachowaniu podobnej temperatury krytycznej T_c (odpowiednio 7,5 K i 7,3 K), co przekłada się bezpośrednio na wyższy potencjał aplikacyjny stopu $\text{Nb}_{0.34}\text{Ti}_{0.33}\text{Hf}_{0.08}\text{Zr}_{0.14}\text{Ta}_{0.11}$.



Rys. 4. Zależność $\mu_0 H_{c2}(T)$ dla stopu $\text{Ti}_{0.5}(\text{ZrNbHfTa})_{0.5}$ sporządzona na podstawie analizy wyników pomiarów ciepła właściwego przy użyciu modelu WHH^[15]; szczegóły analizy można znaleźć w pracy Acta Materialia 285, 120666 (2025), z której została zapożyczona ilustracja.

Zauważyliśmy również, że chociaż czysty tytan krystalizujący w strukturze heksagonalnej jest bardzo słabym nadprzewodnikiem pierwszego rodzaju ($T_c < 0,4$ K, $\mu_0 H_{c2}(0) < 0,1$ T), to stopy o strukturze bcc i dużej zawartości Ti osiągają znacznie lepsze parametry nadprzewodzące. Skłoniło nas to do rozpoczęcia syntezy nowych HEA bogatych w tytan. Przypuszczaliśmy, że stopy tego typu mogą wykazywać wyższe wartości T_c i H_{c2} niż wcześniej badany $\text{Nb}_{0.34}\text{Ti}_{0.33}\text{Hf}_{0.08}\text{Zr}_{0.14}\text{Ta}_{0.11}$ ^[13]. I rzeczywiście, $\text{Ti}_{0.5}(\text{ZrNbHfTa})_{0.5}$ oraz $\text{Ti}_{0.5}(\text{VNbHfTa})_{0.5}$ okazały się nadprzewodnikami o $T_c \approx 6$ K oraz $\mu_0 H_{c2}(0) > 12$ T^[18]. Szczególnie interesujący okazał się stop $\text{Ti}_{0.5}(\text{ZrNbHfTa})_{0.5}$, dla którego wyznaczono wartość $\mu_0 H_{c2}(0) = 13,5$ T (rys. 4). Zgodnie z obecnym stanem wiedzy jest to najwyższa wartość spośród wszystkich znanych nadprzewodników HEA o strukturze bcc.



Rys. 5. Diagramy fazowe $\mu_0 H_{c2}(T)$ dla stopów $(\text{NbHf})_{0.75}(\text{TiZr})_{0.25}$, $(\text{NbZr})_{0.75}(\text{TiHf})_{0.25}$ oraz $(\text{NbTi})_{0.75}(\text{ZrHf})_{0.25}$ sporządzone na podstawie analizy wyników pomiarów ciepła właściwego przy użyciu modelu WHH^[15]; szczegóły analizy zostały omówione w artykule Physical Review B 112, 014513 (2025), z którego zapożyczono ilustrację.

W jednej z najnowszych prac naszego zespołu pokazaliśmy, że reguła Matthiasa, wiążąca temperaturę przejścia nadprzewodzącego z liczbą elektronów walencyjnych (VEC), nie wystarcza do przewidywania właściwości nadprzewodzących HEA. Zbadaliśmy trzy izoelektronowe stopy: $(\text{NbHf})_{0.75}(\text{TiZr})_{0.25}$, $(\text{NbZr})_{0.75}(\text{TiHf})_{0.25}$ oraz $(\text{NbTi})_{0.75}(\text{ZrHf})_{0.25}$, wszystkie o tej samej wartości VEC = 4,375^[19]. Mimo identycznej liczby elektronów walen-

¹⁵ R. Idczak i in., "Enhanced Superconducting Critical Parameters in a New High-Entropy Alloy $\text{Nb}_{0.34}\text{Ti}_{0.33}\text{Zr}_{0.14}\text{Ta}_{0.11}\text{Hf}_{0.08}$ ", Materials 16, 5814 (2023).

¹⁶ P. Koželj i in., "Discovery of a Superconducting High-Entropy Alloy", Physical Review Letters 113, 107001 (2014).

¹⁷ N. R. Werthamer, E. Helfand, and P. C. Hohenberg, "Temperature and Purity Dependence of the Superconducting Critical Field, H_{c2} . III. Electron Spin and Spin-Orbit Effects", Physical Review 147, 295–302 (1966)

¹⁸ P. Sobota i in., "New type of Ti-rich HEA superconductors with high upper critical field", Acta Materialia 285, 120666 (2025).

¹⁹ R. Idczak i in., "Violation of Matthias rule: Elemental composition as the key determinant of critical temperature in bcc high-entropy superconductors", Physical Review B 112, 014513 (2025).

cyjnych stopy te wykazywały wyraźnie różne temperatury krytyczne – od 7,14 K do 8,17 K, co zostało zaprezentowane na rys. 5. Zaobserwowaliśmy również, że najwyższe wartości $\mu_0 H_{c2}(0)$ osiągały stopy bogate w tytan. Innymi słowy, o właściwościach nadprzewodzących HEA decyduje nie tylko liczba elektronów walencyjnych, ale również konkretny skład chemiczny stopu.

ŁYŻKA DZIEGCIU

Na zakończenie należy zaznaczyć, że wiele proponowanych zastosowań stopów HEA nie doczekało się jeszcze szerokiego wdrożenia przemysłowego i pozostaje na etapie badań lub wczesnej komercjalizacji. Istotnym ograniczeniem są wysokie koszty surowców, ponieważ stopy te często zawierają znaczne udziały drogich pierwiastków zamiast powszechnie stosowanych tanich metali, takich jak żelazo. Problemem bywają również trudności technologiczne związane z syntezą i obróbką materiałów wieloskładnikowych, które nierzadko wymagają wysokich temperatur i precyzyjnej kontroli procesu.

Dodatkowym wyzwaniem pozostaje ogromna liczba możliwych kombinacji składu chemicznego, utrudniająca przewidywanie właściwości nowych stopów. Jednocześnie

sprawia to, że stopy HEA pozostają jedną z najbardziej fascynujących klas współczesnych materiałów. Wciąż odkrywane są nowe układy o zaskakujących właściwościach mechanicznych, magnetycznych czy nadprzewodzących, a granice możliwości tych materiałów nadal nie są dobrze poznane. Stopy HEA są stosunkowo młodą klasą materiałów, dlatego niewykluczone, że część technologii przyszłości będzie oparta właśnie na stopach, które dziś istnieją jedynie w laboratoriach.

AUTORZY



Prof. dr hab. **Adam Pikul** (ORCID: 0000-0002-5998-0707) jest profesorem Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu. Specjalizuje się w fizyce materii skondensowanej, zwłaszcza w badaniach magnetyzmu, układów silnie skorelowanych, materiałów kwantowych opartych na aktywnościach oraz stopów o wysokiej entropii.



Dr hab. **Rafał Idczak**, prof. UWr (ORCID: 0000-0002-4001-8649) jest profesorem na Wydziale Fizyki i Astronomii Uniwersytetu Wrocławskiego. Zajmuje się naukowo projektowaniem i charakteryzacją materiałów funkcjonalnych, w tym nadprzewodzących stopów o wysokiej entropii.

FUNKCJE STANU W TERMODYNAMICE

Z II zasady termodynamiki wiadomo, że izolowany układ termodynamiczny dąży do stanu równowagi, a w procesie tym entropia wzrasta, osiągając maksimum. Pojęciem stowarzyszonym z entropią jest prawdopodobieństwo termodynamiczne Ω , które definiujemy jako liczbę możliwych mikrostanów, odpowiadających danemu makrostanowi (p, V, T) . Zauważmy, że parametr Ω , podobnie jak entropia S również rośnie podczas przebiegu procesu i osiąga w stanie równowagi swoje maksimum. Jest to konsekwencją naturalnego założenia, że prawdopodobieństwo termodynamiczne w tym stanie powinno być największe. Jeśli tak, to istnieje jakaś zależność funkcyjna $S = f(\Omega)$. Entropia (podobnie jak energia) jest wielkością addytywną, zaś prawdopodobieństwo termodynamiczne jest wielkością multiplikatywną. Oznacza to, że jeżeli mamy dwa niezależne podukłady A i B i odpowiadające im dwa niezależne makrostany, to ich całkowita entropia wyraża się wzorem:

$$S = S_A + S_B = f(\Omega) = f(\Omega_A \cdot \Omega_B) = f(\Omega_A) + f(\Omega_B)$$

Funkcją, która spełnia zależność: $f(\Omega_A \cdot \Omega_B) = f(\Omega_A) + f(\Omega_B)$ jest logarytm. Zatem $S \sim \ln \Omega$.

Z fenomenologicznej definicji entropii $\Delta S = \Delta Q / T$ (zwanej czasem ciepłem zredukowanym) wiemy, że wymiar entropii to J/K. Otrzymane wyżej wyrażenie logarytmiczne musimy zatem pomnożyć przez wielkość o tym wymiarze. Intuicja fizyczna podpowiada nam, że wielkością tą powinna być fundamentalna stała fizyki, jaką jest stała Boltzmanna $k_B \cong 1,38 \times 10^{-23} \text{ J / K}$.

Poza energią wewnętrzną U definiowane są także inne potencjały termodynamiczne, których użyteczność polega między innymi na tym, że w określonych warunkach wielkości te osiągają swoje minima i określają kierunek procesów samorzutnych.

Entalpia: $H = U + pV$.

Entalpia swobodna (funkcja Gibbsa): $G = H - TS$.

Energia swobodna (funkcja Helmholtza): $F = U - TS$.

Widzimy też, że $G - F = pV$. W ciałach stałych, które są mało ściśliwe, ta różnica jest do pominięcia, co oznacza, że $\Delta G \cong \Delta F$ oraz $\Delta H \cong \Delta U$. W przebiegu procesów termodynamicznych stosujemy oczywiście przyrosty omawianych wielkości. Wszystkie potencjały termodynamiczne są funkcjami stanu, tzn. ich zmiany zależą tylko od stanu końcowego i początkowego procesu. Funkcje stanu należy odróżnić od funkcji procesu, takich jak ciepło Q lub praca W , które dodatkowo zależą od drogi, tzn. od sposobu przejścia ze stanu początkowego do końcowego. Warto zapamiętać, że w warunkach izotermiczno-izobarycznych minimum przyjmuje funkcja G , zaś w warunkach izotermiczno-izochorycznych minimum osiąga funkcja F . Podobnie, energia U osiąga minimum w warunkach izoentropowo-izochorycznych (S, V – stałe) zaś entalpia H w warunkach izoentropowo-izobarycznych. Entropia S w układach izolowanych w stanie równowagi zawsze osiąga maksimum.