

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
Факультет електроніки та інформаційних технологій

Кафедра електроніки, загальної та прикладної фізики

Кваліфікаційна робота магістра  
**ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВКОВИХ  
ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ**

Магістрант гр. ЕПм.п.-71

Б.М.Хизенко

Науковий керівник,  
д.ф.-м.н., професор

І.Ю.Проценко

Суми 2018



## РЕФЕРАТ

Об'єктом дослідження науково-дослідної роботи є кристалічна структура електропровідність високоентропійних сплавів на основі Al, Fe, Co, Ni, Cu.

Мета роботи полягає у дослідженні електрофізичних властивостей високоентропійних п'ятикомпонентних плівкових сплавів на основі Al, Fe, Co, Ni, Cu.

Унікальні електрофізичні властивості наноструктур дають можливість їх практичного застосування у мікроприладобудуванні і сенсорній техніці для створення елементів оперативної пам'яті, багатофункціональних сенсорів.

У роботі наведені результати досліджень кристалічної структури, фазового складу плівкових сплавів на основі Al, Fe, Co, Ni, Cu. Досліджено температурні залежності електроопору та термічного коефіцієнту опору (ТКО) високоентропійних сплавів. Вперше отримана розмірна залежність ТКО від загальної товщини багатошарової у вихідному стані плівкової системи. На основі цієї залежності були визначені основні параметри електроперенесення: ТКО при  $d \rightarrow \infty$  ( $\beta$ ) і ТКО, яке обумовлене зерномежовим розміюванням електронів ( $\beta_g$ ) та величина СДВП у дифузному наближенні.

Робота викладена на 37 сторінках, у тому числі включає 17 рисунків, 8 таблиць, список цитованої літератури із 29 джерел.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** плівкова система, високоентропійний сплав, електрофізичні властивості, кристалічна решітка, температурний коефіцієнт опору.

## ЗМІСТ

	с.
<b>ВСТУП</b> .....	5
<b>РОЗДІЛ 1 ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ВИСОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ</b> .....	6
1.1 Уявлення про ВЕСи .....	6
1.2 Властивості ВЕСів у масивному стані.....	10
1.3 Електрофізичні властивості ВЕСів.....	12
1.4 Використання ВЕСів.....	14
<b>РОЗДІЛ 2 ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ І ДОСЛІДЖЕННЯ ВИСОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ</b> .....	16
2.1 Методика і формування плівкових ВЕСів.....	16
2.2 Методика вимірювання опору і ТКО.....	17
2.3 Дослідження структури і фазового складу.....	18
<b>РОЗДІЛ 3 ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ</b> .....	20
3.1 Структурно-фазовий склад.....	20
3.2 Електрофізичні властивості .....	26
3.3 Розрахунок параметрів електроперенесення.....	29
<b>ВИСНОВКИ</b> .....	33
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ</b> .....	34

## ВСТУП

Швидкий розвиток сучасної науки та технологій потребує створення нових матеріалів, чиї механічні властивості вищі за вже використовувані на сьогоднішній день. Розробка сплавів з новим хімічним і фазовим складом обумовила приріст властивостей міцності конструкційних матеріалів. До таких матеріалів належать багатоконпонентні високоентропійні сплави. Високоентропійні сплави (ВЕС) – сплави, що мають у своєму складі 5 і більше елементів-металів, при цьому концентрація кожного коливається в інтервалі 5 – 35 % ат.

Актуальність цієї області матеріалознавства стала цікава тим, що обіцяла отримання матеріалів з високою міцністю, корозійною стійкістю, термостійкістю, високим ступенем опору зносу. До унікальних властивостей високоентропійних сплавів можна віднести високу стійкість до зношення, характеристику питомого опору, термічну стабільність, низький ступінь окиснення, твердість поверхні.

На даний момент досліджено достатньо значну кількість різних високоентропійних сплавів. Експерименти над ВЕСами мають в більшості випадків чисто науковий характер і визначають мету як встановлення закономірностей впливу різних зовнішніх факторів на властивості даного типу сплавів.

Об'єктом дослідження науково-дослідної роботи є кристалічна структура електропровідність високоентропійних сплавів на основі Al, Fe, Co, Ni, Cu.

Предметом досліджень є електрофізичні властивості високоентропійних сплавів на основі Al, Fe, Co, Ni та Cu, отриманих методом шарової конденсації і термовідпалювання.

Метою роботи є проведення експериментальних досліджень електрофізичних властивостей (питомий опір і термічний коефіцієнт опору) високоентропійних п'ятикомпонентних плівкових сплавів на основі Al, Fe, Co, Ni та Cu.

## РОЗДІЛ 1

### ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ВИСОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ

Високоентропійні сплави (ВЕСи) – це тверді розчини заміщення з вмістом від п'яти до тринадцяти компонентів з утворенням одного чи двох твердих розчинів. Високоентропійним сплавам притаманні однофазні та двофазні тверді розчини заміщення або аморфна структура, які мають більш високі значення міцності і термодинамічної стабільності в порівнянні з багатофазними матеріалами, оскільки підвищене значення ентропії змішування обумовлює термічну стійкість.

#### 1.1 Уявлення про ВЕСи

Вперше дослідження ВЕСів було розглянуто в роботах [1, 2]. В цих роботах було запропоновано нову концепцію створення металевих сплавів, яка базується на досягненні високої ентропії змішування різних компонентів з концентрацією, близькою до еквімолярної, для значного зменшення вільної енергії Гіббса та стабілізації твердого розчину з порівняно простою кристалічною структурою і задовільною комбінацією властивостей. Як правило ВЕСи містять одну або дві фази – це тверді розчини заміщення з ОЦК або ГЦК решіткою, або з ОЦК+ГЦК. Проста кристалічна структура зумовлює комбінацію унікальних властивостей, таких як, висока міцність термостабільність, високий опір зношування та корозії при різних температурах. Завдяки високій ентропії змішування забезпечується висока термостабільність ВЕС, яка сприяє гальмуванню процесів само- та гетеродифузії [1]. З них можуть бути виготовлені як об'ємні матеріали, так і покриття, плівки для різних галузей промисловості. ВЕС достатньо просто досліджувати та контролювати, їх можна отримувати такими ж методами, що і традиційні сплави: швидким гартуванням розплаву, литтям, електролізом та

механічним легуванням, напиленням плівок, [2].

Розрахунок ентропії змішування здійснюється за співвідношенням:

$$\Delta S_{mix} = \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i. \quad (1.1)$$

Для утворення високоентропійних сплавів повинні виконуватися декілька умов. Одна з них, це, наприклад, для шестикомпонентного сплаву, значення ентропії змішування  $\Delta S_{mix}$ , яке повинне бути більше за величину  $\Delta S_{mix} = 1,75R = 14,54$  Дж/(моль К) для еквіатомного сплаву [3]. Друга умова – це значення параметра різниці атомних розмірів, яке повинне бути меншим за 6,6%. Параметр різниці атомних розмірів визначається за формулою

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2}, \quad (1.2)$$

де  $r_i$  – атомний радіус  $i$ -тої компоненти,  $\bar{r} = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i r_i}$  – середній атомний радіус [4].

В роботі [2] було запропоновано класифікацію всіх можливих сплавів за ентропією змішування (рис. 1.1).

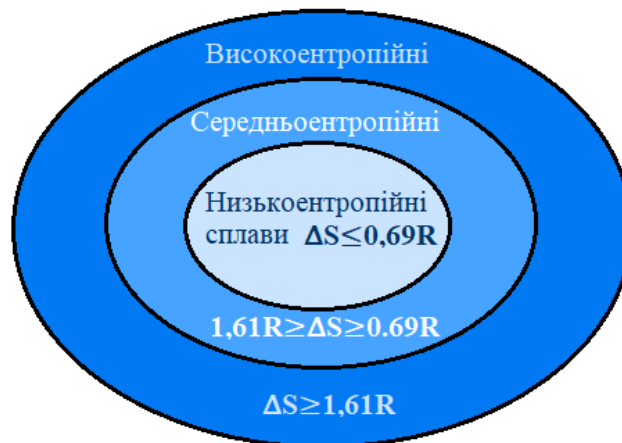


Рис. 1.1. Класифікація сплавів за ентропією змішування. Адаптовано із роботи [2]

Виходячи з ентропії змішування, сплави були поділені на три поля:

- низькоентропійні сплави – це традиційні сплави;
- високоентропійні сплави - це сплави з, принаймні, п'ятьма основними елементами;

- сплави середньої ентропії – це сплави з 2-4-ма основними елементами.

Високоентропійний ефект на посилення неупорядкованої фази розчину по суті знаходиться в полі високого ентропійного сплаву і має бути менш помітним у середньоентропійних сплавах. Підвищення є дуже значним з огляду на мікроструктуру та властивості [2].

На рисунку 1.2 зображено залежність ентропії змішування від кількості елементів у еквімолярних сплавах. Дана залежність ілюструє, що ентропія змішування для фаз розчинів збільшується з маленьких значень, властивих для звичайних сплавів до великих значень високоентропійних сплавів навіть для нееквімолярних варіантів.



Рис. 1.2. Залежність ентропії змішування від елементів в еквімолярному сплаві [2]

Оскільки стан твердого розчину з декількома елементами має велику ентропію змішування  $\Delta S_{mix}$ , тоді як стан інтерметалевого з'єднання – мале значення  $\Delta S_{mix}$ , твердий розчин має тенденцію бути більш стійким, ніж сполучний, особливо при підвищених температурах. З іншого боку, ентальпія змішування,  $\Delta H_{mix}$ , мультиелементних випадкових твердих розчинів не має істотної втрати в порівнянні зі способом упорядкованих інтерметалічних сполук, оскільки перші мають рясні пари на відміну від атомів, подібних до останньої. Це робить ентропію змішування дуже конкурентоспроможною у зниженні вільної енергії змішування випадкових твердих розчинів, крім випадків утворення міцних керамічних сполук, таких як оксиди, бориди, карбіди, нітриди та силіциди [2].



Фактори які забезпечують високі механічні властивості ВЕСів:

1. Суттєве спотворення кристалічної ґратки, що виникає внаслідок наявності різнорідних атомів елементів з різною електронною будовою, розмірами і термодинамічними властивостями;

2. Сповільнена дифузія атомів і їх кооперативне переміщення забезпечують стабільність фазового складу при термообробці;

3. Взаємодія різнорідних атомів, які утворюють в тому числі і гібридні зв'язки в кристалічній ґратці твердого розчину, що забезпечує композиційний ефект зміцнення в сплаві на атомарному рівні [5].

Серед особливостей, що характеризують електричні властивості ВЕСів можна виділити наступні:

- а) питоме значення електроопору ВЕСів досить значне – більше ніж  $10^{-6}$  Ом·м;
- б) температурний коефіцієнт електричного опору не великий, і складає величину менше ніж  $10^{-4}$  К<sup>-1</sup>;
- в) густина носіїв струму, визначена за даними Холівських досліджень, складає  $10^{22} \div 10^{23}$  см<sup>-3</sup>, що типово для звичайних металічних сплавів;
- г) у деяких сплавах виявляється Кондо-поведніка;
- д) залежність питомого опору від складу та структури виявляється лише в деяких випадках, а в більшості вплив композиційних ефектів встановити досить складно через наявність різного структурних утворень, таких як багатофазності, випадання преципітатів, утворення інтерметалітів, тощо [6].

Тверді розчини у високотропійних сплавах мають унікальну структуру, яка в значній мірі відрізняється від структури бінарних чи потрійних сплавів. Таким чином, в високоентропійних сплавах, з одного боку, з'являється можливість утворення і збереження багатоелементного твердого розчину заміщення як безпосередньо після кристалізації високоентропійного сплаву, такі при подальшій термомеханічній обробці, а з іншого – в твердому стані сплав отримує унікальне поєднання фізико-механічних характеристик.

ВЕС прийнято класифікувати по типу їх структури. Розрізняють ВЕС з ОЦК структурою, ВЕС з ГЦК структурою і ВЕС з ГЦП структурою.

## 1.2 Властивості ВЕСів у масивному стані

На рисунку 1.6 представлені мікроструктури високоентропійного еквіатомного сплаву FeCoNiMnCr у вихідному стані, після охолодження зразка до кімнатної температури і після зняття оксидного шару. На рисунку 1.6а можна спостерігати, що мікроструктура сплаву відповідає однорідному твердому розчину. Під час відпалювання при температурі 773 К в процесі високотемпературної рентгенівської дифракції було зафіксовано збільшення періоду ГЦК-решітки до  $a = 0,3633$  нм, при цьому оксидна плівка не була утворена [7].

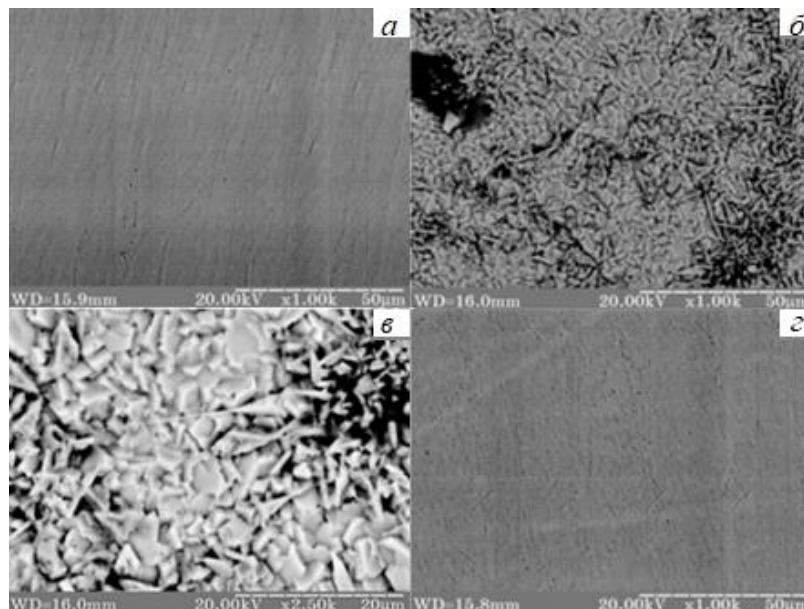


Рис. 1.6. Мікроструктури ВЕСу FeCoNiMnCr: у вихідному стані (а), після високотемпературного окислення ( $T=1273$  К) (б,в) та після зняття оксидного шару (г) [7]

Є багато факторів, які впливають на мікроструктуру і властивості ВЕС. Серед них найголовнішими є чотири ефекти: висока ентропія змішування, сильне спотворення кристалічної решітки, низька дифузійна активність і ефект коктейлю. У роботах [8, 9] розглянуто ефекти, що забезпечують унікальні властивості ВЕС.

Підвищене значення ентропії сприяє збільшенню межі розчинності речовин, утворенню високоентропійних фаз (твердих розчинів заміщення) з простими кристалічними структурами типу ОЦК, ГЦК, ГЦП [2,10-12] замість інтерметалідних сполук із низьким значенням ентропії (для інтерметалідних сполук стехіометричного складу, конфігураційна ентропія дорівнює нулю) [13, 14]. Тільки ретельно підібрані системи, що відповідають певним параметрам, утворюють лише тверді розчини заміщення.

Значне спотворення кристалічної ґратки твердого розчину викликане хаотичним розташуванням атомів різних елементів у вузлах решітки. Різні атомні радіуси складових системи приводять до викривлення кристалічної ґратки твердих розчинів, що викликає її сильне спотворення і підвищує характеристики міцності ВЕС [14-18].

Ефект спотворення ґратки дуже важливий, оскільки він визначає стабільність твердих розчинів. У ВЕСах ефект спотворення ґратки викликає твердорозчинне зміцнення, підвищення термостійкості, електричного опору і рентгенодифузне розсіювання, що схоже на температурний ефект при дифузійному розсіюванні рентгенівських променів[17-19].

Низька дифузійна активність сприяє утворенню та збереженню наноструктури в ВЕСах. Сплави отримані з розплаву можуть мати нанокристалічну структуру, оскільки швидкість росту кристалів значно менше за процес зародкоутворення. У роботах [20, 21] показано, що у ВЕСах, отриманих з розплаву, формується нанорозмірна фаза. Встановлено [22], що формування однотипного твердого розчину по всьому об'єму зразка під час вакуумно-дугового напилення забов'язане постійному локальному перерозподілу елементів у решітці. Як показав аналіз хімічного складу з діаметром зонда 0,5 нм, кожне нанозерно істотно відрізняється за складом. ВЕС у порівнянні з чистими металами та нержавіючими сталями мають найнижчий коефіцієнт дифузії [22].

Ефект коктейлю означає, що властивості сплаву можна регулювати змінюючи кількість компонентів та їх концентрацію у складі сплаву.

Оскільки структура ВЕСів має комплексний характер [22], то на атомному рівні її можна розглядати як композиційну. Таким чином, ВЕСи проявляють композиційний ефект, що походить від основних особливостей і взаємодії між усіма елементами вкупі з непрямими ефектами різних елементів на мікроструктуру.

### 1.3 Електрофізичні властивості ВЕСів

Значення електричного опору для литого  $\text{Al}(2.08)/\text{Co}/\text{Cr}/\text{Fe}/\text{Ni}$  при 4,2 та 300 К, показані на залежності  $\rho(T)$  на рисунку 1.3, становлять  $1,172 \cdot 10^{-6}$  і  $1,199 \cdot 10^{-6}$  Ом м, відповідно. Очевидно, що ці значення набагато вищі, ніж в традиційних кристалічних сплавах, але нижчі, ніж в аморфних.

Можна побачити, що залежність питомого опору (рис. 1.3 а) приблизно при 30 К має мінімум, що свідчить про ефект Кондо, тобто збільшення електричного опору немагнітного сплаву при температурі, близькій до нуля. На рис. 1.3 б в діапазоні від 4,2 до 50 К, також спостерігається ефект Кондо.

В роботі [24] було досліджено структурні, електрофізичні та магніторезистивні властивості плівкових високоентропійних сплавів. На рисунку 1.4 представлені залежності питомого опору від температури для

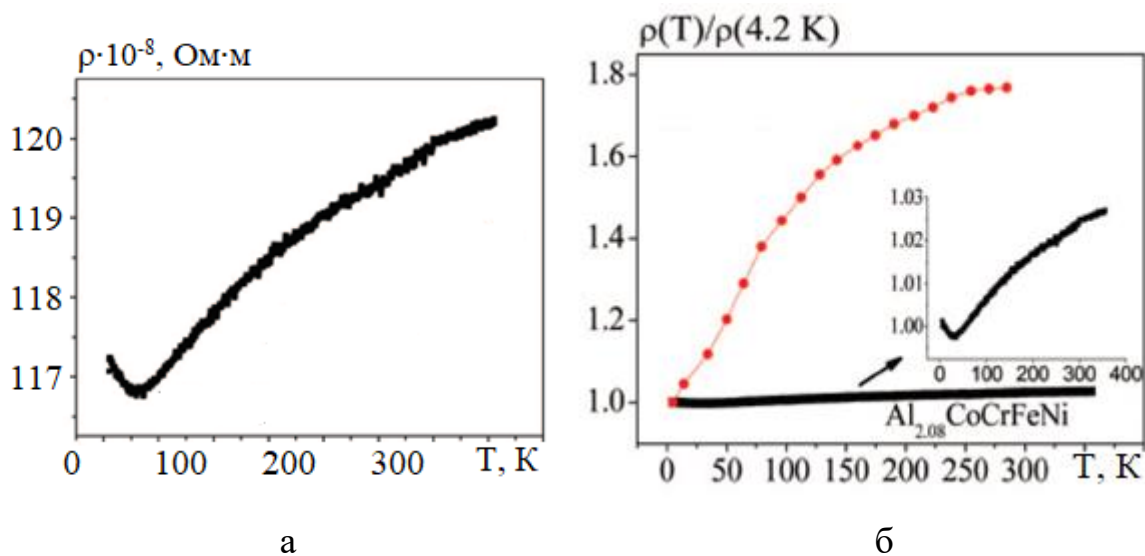


Рис. 1.3. Залежності питомого опору  $\rho(T)$  (а) та  $\rho(T)/\rho(4.2 \text{ K})$  (б) для  $\text{Al}(2.08)/\text{Co}/\text{Cr}/\text{Fe}/\text{Ni}$ . Адаптовано із роботи [23]

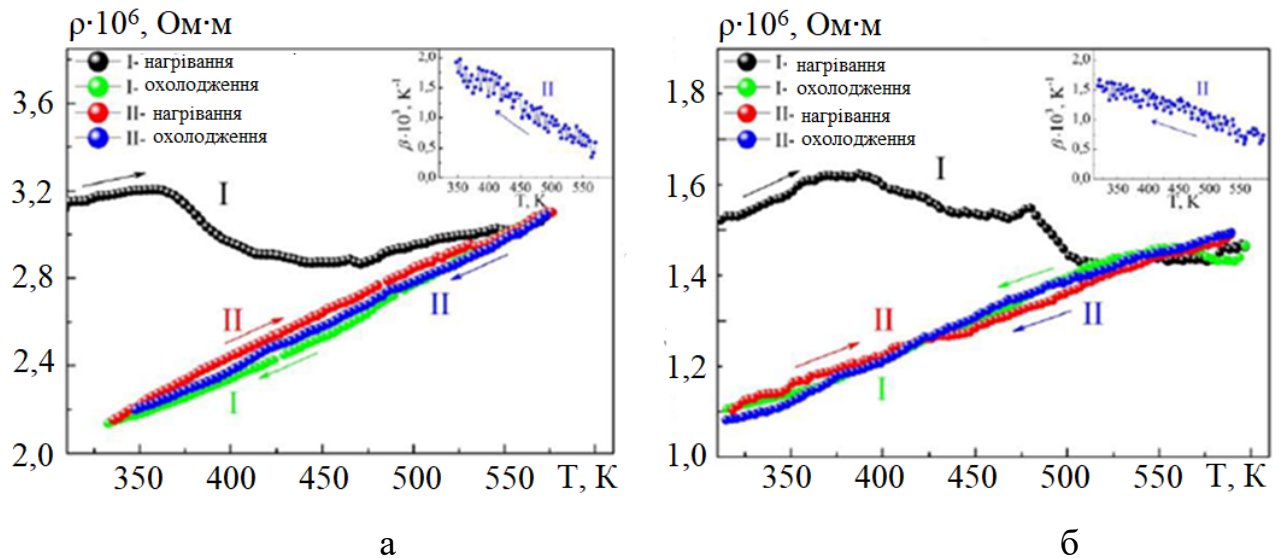


Рис. 1.4. Залежність питомого опору і ТКО (вставка) від температури відпалювання для зразків Al(4)/Cu(3,2)/Co(4,5)/Cr(5,2)/Fe(4,7)/Ni(4)/Π (а) та Ti(2,5)/Al(4)/Cu(3,2)/Co(4,5)/Cr(5,2)/Fe(4,7)/Ni(4)/Π (б) для двох циклів «нагрівання ↔ охолодження». Адаптовано із роботи [24]

високоентропійних сплавів Al(4)/Cu(3,2)/Co(4,5)/Cr(5,2)/Fe(4,7)/Ni(4)/Π та Ti(2,5)/Al(4)/Cu(3,2)/Co(4,5)/Cr(5,2)/Fe(4,7)/Ni(4)/Π. Дані ВЕСи були отримані електронно-променевим випаруванням з пошаровим осадженням кожного шару.

З графіків видно, що залежність після першого циклу нагрівання змінюється. Це пов'язано з заліковуванням дефектів типу «вакансія міжвузловий атом» в зразку. Про тип дефекту свідчить зменшення питомого опору при відпалюванні у I циклі «нагрів – охолодження». ТКО для даних плівок має порядок  $10^{-3} \text{ K}^{-1}$  [24]. Питомий опір ВЕСів збільшується разом з температурою, що відповідає залежності звичайних металевих сплавів.

Автори вищевказаної роботи спостерігали, так званий, двостадійний тензоефект ВЕСів, чого не спостерігалося ні в одношарових, ні в багатошарових плівках. Дана особливість проілюстрована на рисунку 1.5.

Перша стадія пластичної деформації відбулася при деформації до 1%, де, після 0,5%, коефіцієнт тензочутливості різко зростає від 12 до 25. Дане значення КТ властиве тільки для напівпровідникових матеріалів. В наступних

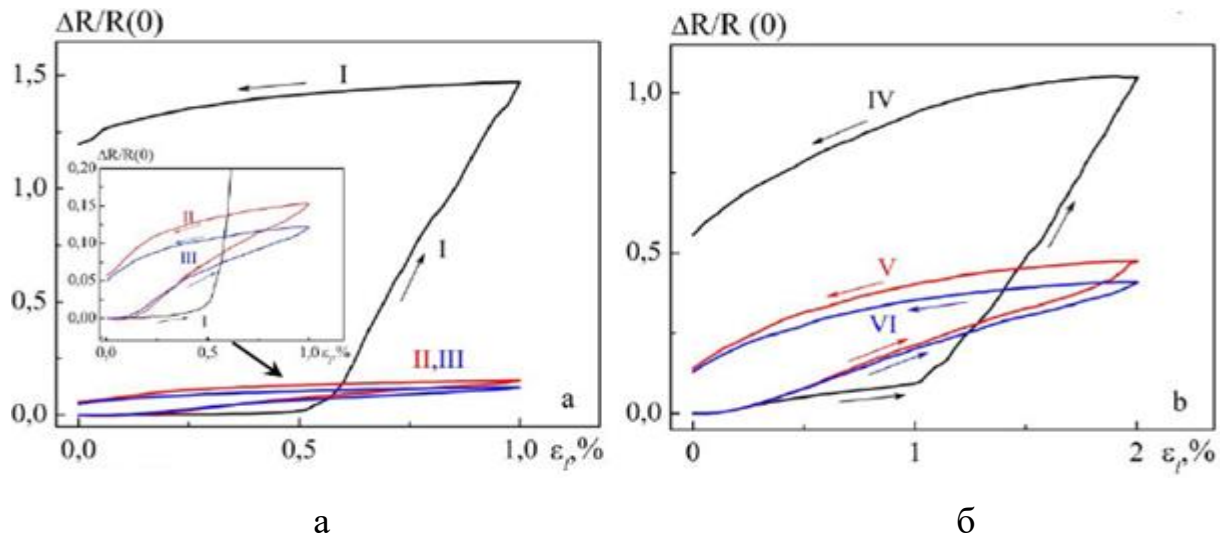


Рис. 1.5. Деформаційні залежності, з відображенням двостадійної пластичної деформації для зразків Al(4)/Cu(3,2)/Co(4,5)/Cr(5,2)/Fe(4,7)/Ni(4)/Π (а) та Ti(2,5)/Al(4)/Cu(3,2)/Co(4,5)/Cr(5,2)/Fe(4,7)/Ni(4)/Π (б) для трьох циклів «навантаження ↔ зняття навантаження» [24]

циклах в даному інтервалі КТ уже стає однорідним і має величину 12,5. За висновками авторів [24], це пов'язано з ефектом квазіпружності після релаксації пластичної деформації I-го типу. При деформації даного зразка до 2% спостерігається друга стадія пластичної деформації, де КТ різко збільшується з 12,5 до 90 і при наступних циклах знову має майже однакове значення КТ, що віднесли до релаксації пластичної деформації II-го типу [24].

#### 1.4 Використання ВЕСів

Завдяки тому, що ВЕСи поєднують такі властивості, як міцність, пластичність, зносостійкість, стійкість до знеміцнення і корозії, вони стали доволі перспективними для використання в промисловості. На основі даних сплавів можна виготовляти такі вироби, як ріжучий інструмент, форми для литва, покриття, стійкі до корозії, та інше. Було опубліковано роботи, в яких запропоновано використовувати ВЕС для адсорбції і десорбції водню та як матеріали для дифузійних бар'єрних шарів.

Результати роботи [25] показують, що однією із переваг високоентропійних сплавів є значне збільшення твердості в порівнянні з даною характеристикою складових елементів ВЕСу. Обрані вхідні матеріали за твердістю близькі за значеннями і воно не перевищує 1,5 ГПа, тоді як для кожного ВЕСа величина твердості більша за 4,0 ГПа.

Покриття високоентропійного сплаву  $\text{Ti}(20)/\text{Zr}(20)/\text{Nb}(20)/\text{Hf}(20)/\text{V}(20)/\text{Pt}$ , осаджене напиленням у вакуумі, має твердість величиною у 8,2 ГПа і достатньо високе значення відношення твердості до контактного модуля пружності ( $H/E_r$ ), яке дорівнює 0,077. Схожі величини твердості і співвідношення  $H/E_r$  були спостережені в литих високоентропійних сплавах, що були охолоджені з високою швидкістю і для яких характерна нанокристалічна структура.

В зв'язку з малою швидкістю дифузії елементів у ВЕСах [26], передбачається збільшена стійкість до окислення. Так як дані сплави мають багато елементів в своєму складі, процес їх окислення супроводжується утворенням складних з'єднань. Під дією високих температур всі елементи приймають участь в окисленні, утворюючи інколи складні високоентропійні оксиди [26].

## РОЗДІЛ 2

### ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ І ДОСЛІДЖЕННЯ ВИСОЕНТРОПІЙНИК СПЛАВІВ

#### 2.1 Методика формування плівкових ВЕСів

Для отримання високоентропійних сплавів на основі Al,Co,Fe,Ni та Cu, використовувалася вакуумна установка ВУП-5М (вакуум  $\sim 10^{-3} - 10^{-4}$  Па), виготовлена з нержавіючої сталі (рис. 2.1 а). Вакуумну герметизацію об'єму забезпечують гумові ущільнювачі. Для механічної стабільності установки, вона розташована на масивних штативах. Пристрої відпалювання, кварцові резонатори, термопари та інше розташовуються під випарниками в робочій камері. Випарники розміщуються на відстані  $\sim 70$  мм над підкладками. Роль запобіжників від забруднення зразків домішками, що утворюються на початку конденсації, виконують захисні маски.

Осадження здійснювалось пошарово на ситалову підкладку з геометричними розмірами  $(1 \times 10)$  мм<sup>2</sup>. З метою стабілізації свіжосконденсовані плівки витримувалися у вакуумі протягом 0,5 – 1,0 годин.



а



б

Рис. 2.1. Зовнішній вигляд ВУП-5М (а) та піч для термічної обробки зразків (б)



Отримані зразки різної товщини піддавались термічному відпалюванню для отримання високоентропійних сплавів. Відпалювання здійснювалося у вакуумі в спеціальній печі (рис. 2.1 б) в інтервалі температур  $T_e = 298 - 713$  К. До зразка під'єднувалася хромель-алюмілева термопара, за допомогою якої можна було контролювати температуру нагріву та охолодження.

Отримання плівок високоентропійних сплавів з компонентів Al, Co, Fe, Ni, і Cu відбувалося методом пошарового термічно-вакуумного випаровування. Для пошарової конденсації без розгерметизації у ВУП поміщають одночасно п'ять зразків, далі проводить відкачка вакууму і після цього відбувається пошарове розпилення матеріалу на підкладки та сіль, з подальшим охолодженням.

Для контролю товщини плівок безпосередньо в процесі напилення метод кварцового резонатора. Як датчики товщини використовувались кварцові пластини, які вмикалась в схему генератора.

Для знаходження товщини кожного шару ВЕСу, при напиленні, в робочу камеру поміщалося 2 зразки – один основний, на який пилився сплав, а інший для осадження окремо кожного шару і дослідження його в інтерферометрі МП4.

## 2.2 Методика вимірювання опору і ТКО

Щоб дослідити електрофізичні властивості високоентропійного сплаву було знято залежності опору отриманого зразка від його температури. Сплав піддавався кільком циклам нагрівання-охолодження. Для нагрівання зразка використовувалася піч для термічної обробки (рис. 2.1 б), в якій всередині знаходилася вольфрамова спіраль, на яку подавався струм. Температура контролювалася за допомогою встановленої в пічку термопари, яка підключалася до мультиметра U-NIT UT39A. Для регулювання температури використовувався регулятор напруги на електроді 1, до якого і була підключена термічна пічка. Для зняття опору зі зразка на пічці розміщувалися 2 електроди, під якими фіксувалася підкладка зі сплавом. Контакти від пічки до мультиметра були здійснені за допомогою контактних штирів всередині робочого об'єму, які

з'єднані з тримачами щупів ззовні вакуумної установки. Таким способом була підключена і термопара.

При нагріванні-охолодженні значення опору плівки записувалися в таблицю через кожні 5 градусів. Після зняття всіх даних для всіх циклів, значення опору і температури були занесені в комп'ютерну програму Excel 2010. В ній було розраховано і побудовано залежності питомого опору ВЕСу від температури. Також, за отриманими результатами було розраховано термічний коефіцієнт опору, та побудовано відповідні залежності.

### 2.3 Дослідження структури і фазового складу

Для дослідження кристалічної структури та фазового складу використовувалися методи електронної мікроскопії та електроннографії. З цією метою ми використовували просвічуючий електронний мікроскоп ПЕМ-125К з максимальною роздільною здатністю 0,2 нм та збільшенням  $1,3 \cdot 10^5$  крат. Методи ПЕМ дозволяють одержати інформацію про розміри, концентрацію та форму кристалітів (зерен); морфологію поверхні зразка; характер меж зерен (велико- чи малокутова); про дефекти кристалічної будови, такі, як вакансійні комплекси, дефекти пакування, двійники, лінійні та гвинтові дислокації, центри напружень.

Розшифровка електроннограм здійснювалася вже за традиційною методикою, яка включає в себе використання п'яти електроннографічних співвідношень. Це закон Бреггів, співвідношення, що поєднує сталу приладу та діаметри дифракційних кілець, квадратичні форми та інші співвідношення. Але, по суті, в методиці розшифровки електроннограм можна виділити 2 етапи. По-перше, потрібно визначити сталу приладу ( $C$ ), яка використовується в основній формулі для розрахунку параметра кристалічної решітки. Як еталон використовували плівки Al.

Для всіх еталонів загальною вимогою є точна інформація про  $d_{hkl}$  і їх слабка залежність від товщини зразка і розміру кристалітів. При нанесенні цих

еталонів на зразок можна досягти максимальної точності  $\Delta d_{hkl} = \pm 0,0005$  нм.

$$C = D_{hkl}^0 \cdot d_{hkl}^0,$$

де  $D_{hkl}^0$  та  $d_{hkl}^0$  – діаметри кілець та міжплощинні відстані для еталонного зразка.

Розрахунок міжплощинних відстаней ( $d_{hkl}$ ) здійснюється після вимірювання діаметра кілець на електронограмах від плівкового зразка:

$$d_{hkl} = \frac{C}{D_{hkl}}.$$

Для різних кристалічних сингоній квадратичні форми мають різну форму запису. Вони показують зв'язок між величинами  $d_{hkl}$ , параметрами  $a_{hkl}$ ,  $c_{hkl}$  та індексами Міллера ( $hkl$ ) [20].

У випадку кубічної сингонії квадратична форма має такий вигляд:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a_{hkl}^2}.$$

Параметр кристалічної ґратки  $a_{hkl}$  для кубічної сингонії можна виразити із попередньої формули.

## РОЗДІЛ 3

### ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

#### 3.1 Структурно-фазовий склад

У другому розділі даної роботи було описано методику, завдяки якій отримувалися зразки тонких плівок високоентропійних сплавів. Шари металів були нанесені в такій послідовності: Al, Co, Fe, Ni, Cu. Пари Al-Co та Fe-Ni було використано через те, що елементи Al та Fe мають високий ступінь окиснення на повітрі, на відміну від Co та Ni, якими і було перекрито попередні метали.

Зображення дифракційних картин та структури зразків до та після відпалення було отримано завдяки мікроскопу ПЕМ-125К.

*Таблиця 3.1*

**Загальна характеристика досліджуваних зразків**

№	Зразок ( <i>d</i> , нм)	<i>d</i> , нм
I	Co(5)/Al(18)/Fe(10)/Ni(20)/Cu(12)/П	65
II	Cu(13)/Ni(10)/Al(12)/Co(17)/Fe(32)/П	84
III	Cu(7)/Ni(15)/Al(21)/Co(17)/Fe(14)/П	74
IV	Cu(17)/Ni(17)/Al(15)/Co(12)/Fe(28)/П	89
V	Cu(15)/Ni(26)/Fe(21)/Co(23)/Al(15)/П	100

На рис. 3.1 зображено структуру та дифракційні картини першого зразка ВЕСу до та після відпалювання. Після відпалення на дифракційному зображенні можна спостерігати ГЦК структуру, а також деякі інші фази. Результати розрахунку електронogram наведено в табл. 3.2.

На рис. 3.2 зображено структуру та дифракційні картини другого зразка ВЕСу до та після відпалювання. У свіжосконденсованому стані невідпалена структура (рис. 3.2 а) є дрібнодисперсною. Якщо розглядати електронogramу (рис. 3.2 б) то можна побачити, що електронogramа ВЕСу містить у собі лінії

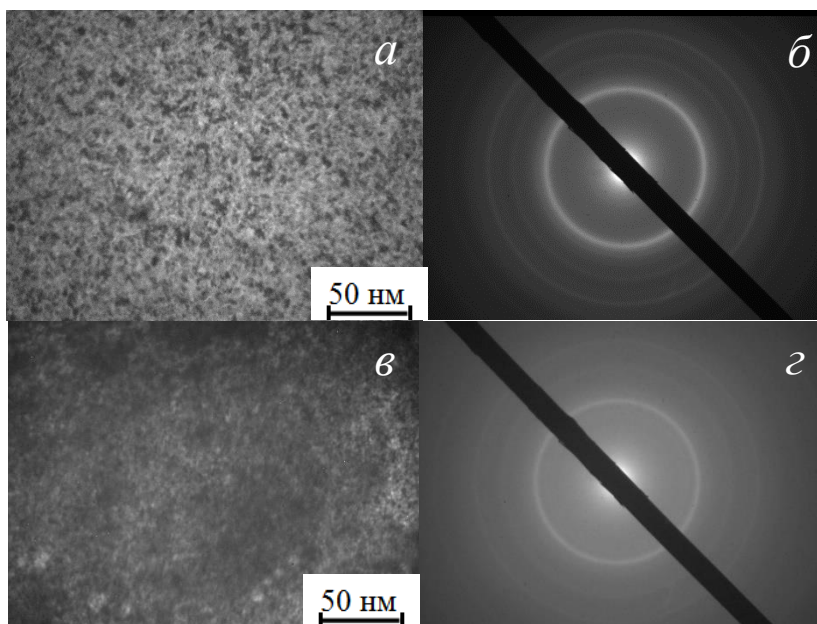


Рис. 3.1. Структура та дифракційна картина першого зразка ВЕСу до відпалювання (а,б) та після відпалювання (в, г)

Таблиця 3.2

**Розшифровка електронограм високоентропійної плівки**

**Co(5)/Al(18)/Fe(10)/Ni(20)/Cu(12)/ П**

№	$d_{hkl}, \text{Å}$		$hkl$	$a_{hkl}, \text{Å}$
Невідпалена				
1	2,052	ГЦК	111	3,554
2	1,779	ГЦК	200	3,558
3	1,433		-	-
4	1,265	ГЦК	220	3,578
5	1,174		-	-
6	1,071	ГЦК	311	3,553
Відпалена				
1	2,052	ГЦК	111	3,554
2	1,964		-	-
3	1,780	ГЦК	200	3,560
4	1,406		-	-
5	1,255	ГЦК	220	3,550
6	1,078	ГЦК	311	3,575
$\bar{a}_{не} = 3,561 \text{ Å}$ ;		$\bar{a}_в = 3,560 \text{ Å}$		

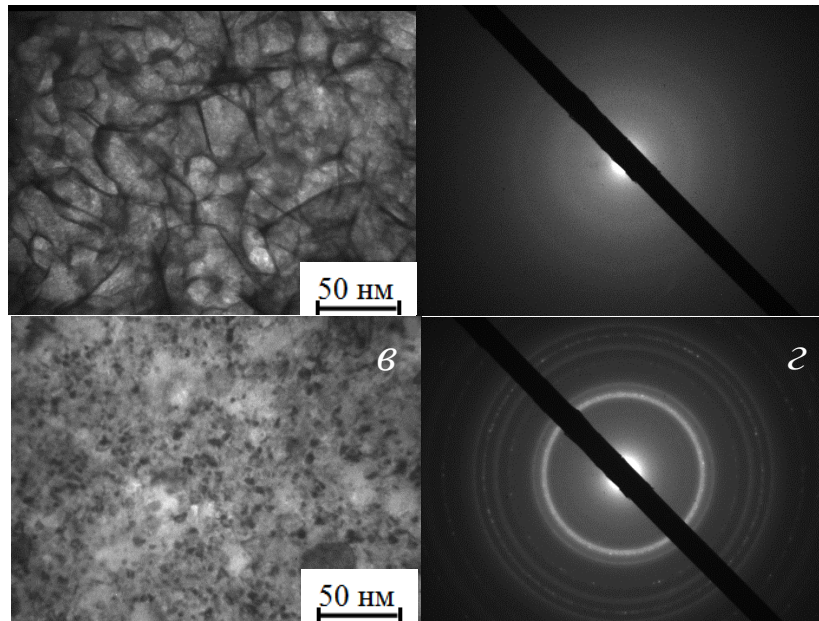


Рис. 3.2. Структура та дифракційна картина другого зразка ВЕСу до відпалювання (а,б) та після відпалювання (в, г)

Таблиця 3.3

**Розшифровка електронограм високоентропійної плівки**

**Cu(13)/Ni(10)/Al(12)/Co(17)/Fe(32)/П**

№	$d_{hkl}, \text{Å}$		$hkl$	$a_{hkl}, \text{Å}$
Невідпалена				
1	2,090	ГЦК	111	3,619
2	1,807	ГЦК	200	3,616
3	1,442		-	-
Відпалена				
1	2,071	ГЦК	111	3,587
2	1,794	ГЦК	200	3,588
3	1,415		-	-
4	1,273	ГЦК	220	3,600
5	1,168		-	-
6	1,085	ГЦК	311	3,600
7	0,900		-	-
$\bar{a}_{нв}=3,618 \text{ Å}$ ;		$\bar{a}_в=3,594 \text{ Å}$		

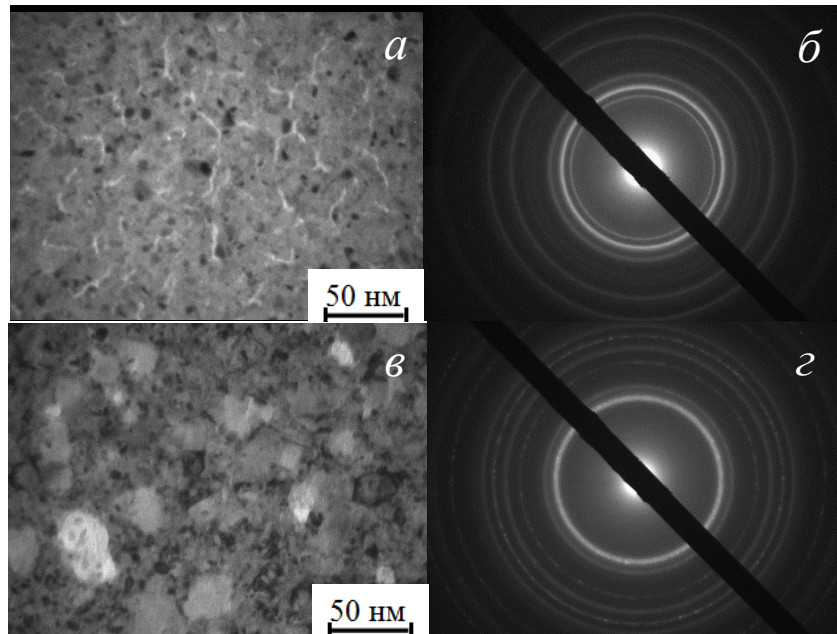


Рис. 3.3. Структура та дифракційна картина третього зразка ВЕСу до відпалювання (а,б) та після відпалювання (в, г)

Таблиця 3.4

**Розшифровка електронограм високоентропійної плівки**

**Cu(7)/Ni(15)/Al(21)/Co(17)/Fe(14)/П**

№	$d_{hkl}, \text{Å}$		$hkl$	$a_{hkl}, \text{Å}$
Невідпалена				
1	2,348	ГЦК	111	4,067
2	2,034	ГЦК	200	4,068
3	1,822		-	-
4	1,433	ГЦК	220	4,053
5	1,273		-	-
6	1,218	ГЦК	311	4,040
Відпалена				
1	2,071	ГЦК	111	3,587
2	1,794	ГЦК	200	3,588
3	1,265	ГЦК	220	3,578
4	1,080	ГЦК	311	3,582
5	1,033	ГЦК	222	3,578
6	0,893	ГЦК	400	3,572
$\bar{a}_{нв}=4,057 \text{ Å}$ ;		$\bar{a}_г=3,581 \text{ Å}$		

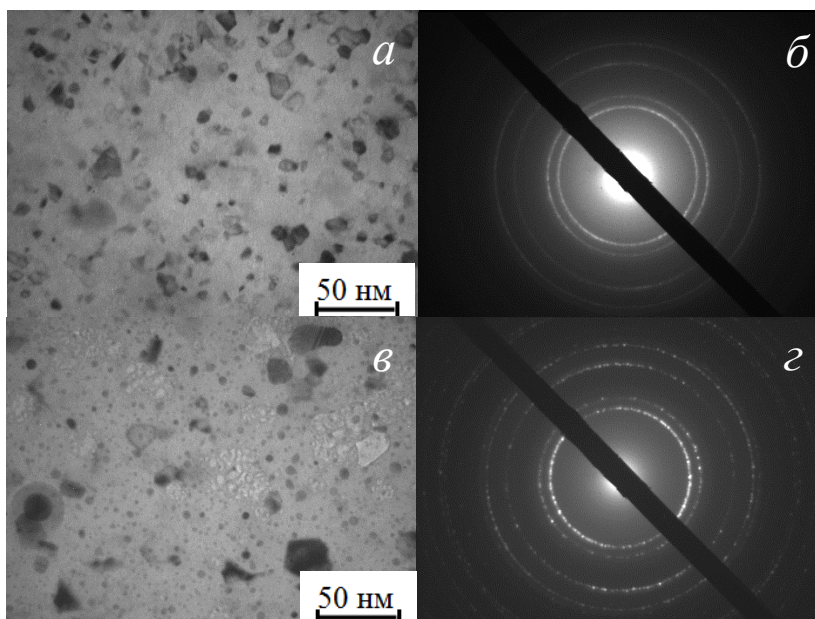


Рис. 3.4. Структура та дифракційна картина четвертого зразка ВЕСу до відпалювання (а,б) та після відпалювання (в, г)

Таблиця 3.5

**Розшифровка електронограм високоентропійної плівки**

**Cu(17)/Ni(17)/Al(15)/Co(12)/Fe(28)/П**

№	$d_{hkl}, \text{Å}$		$hkl$	$a_{hkl}, \text{Å}$
Невідпалена				
1	2,348	ГЦК	111	4,067
2	2,034	ГЦК	200	4,068
3	1,808		-	-
4	1,442	ГЦК	220	4,077
5	1,279		-	-
6	1,085		-	-
Відпалена				
1	2,348	ГЦК	111	4,067
2	2,034	ГЦК	200	4,068
3	1,434	ГЦК	220	4,056
4	1,222	ГЦК	311	4,053
5	1,174	ГЦК	222	4,067
$\bar{a}_{нв}=4,071 \text{ Å}$ ;		$\bar{a}_в=4,062 \text{ Å}$		



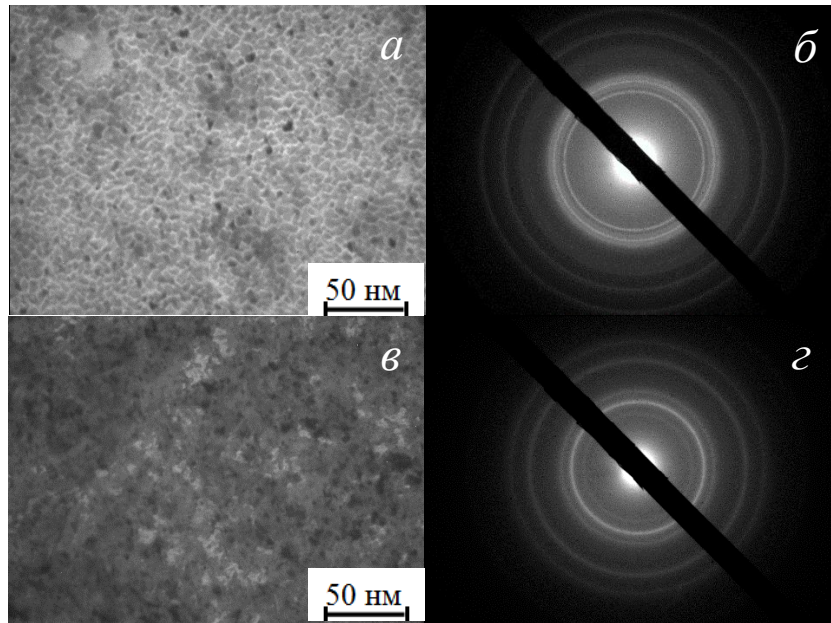


Рис. 3.5. Структура та дифракційна картина п'ятого зразка ВЕСу до відпалювання (а,б) та після відпалювання (в, г)

Таблиця 3.6

**Розшифровка електронограм високоентропійної плівки**

**Cu(15)/Ni(26)/Fe(21)/Co(23)/Al(15)/П**

№	$d_{hkl}, \text{Å}$		$hkl$	$a_{hkl}, \text{Å}$
Невідпалена				
1	2,338	ГЦК	111	4,050
2	2,063		-	-
3	2,025	ГЦК	200	4,050
4	1,824		-	-
5	1,43	ГЦК	220	4,045
6	1,22	ГЦК	311	4,046
Відпалена				
1	2,863		-	-
2	2,321	ГЦК	111	4,020
3	2,008	ГЦК	200	4,016
4	1,42	ГЦК	220	4,016
5	1,212	ГЦК	311	4,020
$\bar{a}_{нг}=4,048 \text{ Å};$		$\bar{a}_г=4,018 \text{ Å}$		

від декількох зразків. Результати розрахунку електронogram наведено в табл.3.3. На рис. 3.3 зображено структуру та дифракційні картини третього зразка ВЕСу до та після відпалювання. У свіжосконденсованому стані невідпалена структура (рис. 3.3 а) також є дрібнодисперсною. Результати розрахунку електронogram наведено в табл. 3.4. На рис. 3.4 зображено структуру та дифракційні картини четвертого зразка ВЕСу до та після відпалювання. Після відпалення на дифракційному зображенні можна спостерігати ГЦК структур. Результати розрахунку електронogram наведено в табл. 3.5. На рис. 3.5 зображено структуру та дифракційні картини п'ятого зразка ВЕСу до та після відпалювання. Результати розрахунку електронogram наведено в табл. 3.6.

### 3.2 Електрофізичні властивості

На рисунку 3.6 а-д представлені залежності питомого опору від температури I–V зразка відповідно. На залежностях спостерігається зменшення питомого опору. Це пов'язано з заліковуванням дефектів кристалічної ґратки високоентропійного сплаву. При охолодженні відбувається доволі плавне зменшення питомого опору. Звернемо увагу, що кожен цикл відпалювання відбувався до температури 713 К.

На рисунку 3.7 представлені графіки залежності термічного коефіцієнта опору від температури для зразків високоентропійних сплавів для першого циклу термовідпалювання.

Всі значення ТКО було розраховано за формулою:

$$\beta = \frac{1}{\rho_{300}} \cdot \frac{\Delta\rho}{\Delta T}, \quad (3.1)$$

де  $\beta$  – термічний коефіцієнт опору;  $\rho_{300}$  – початкове значення величини питомого опору;  $\Delta T = 5$  К.

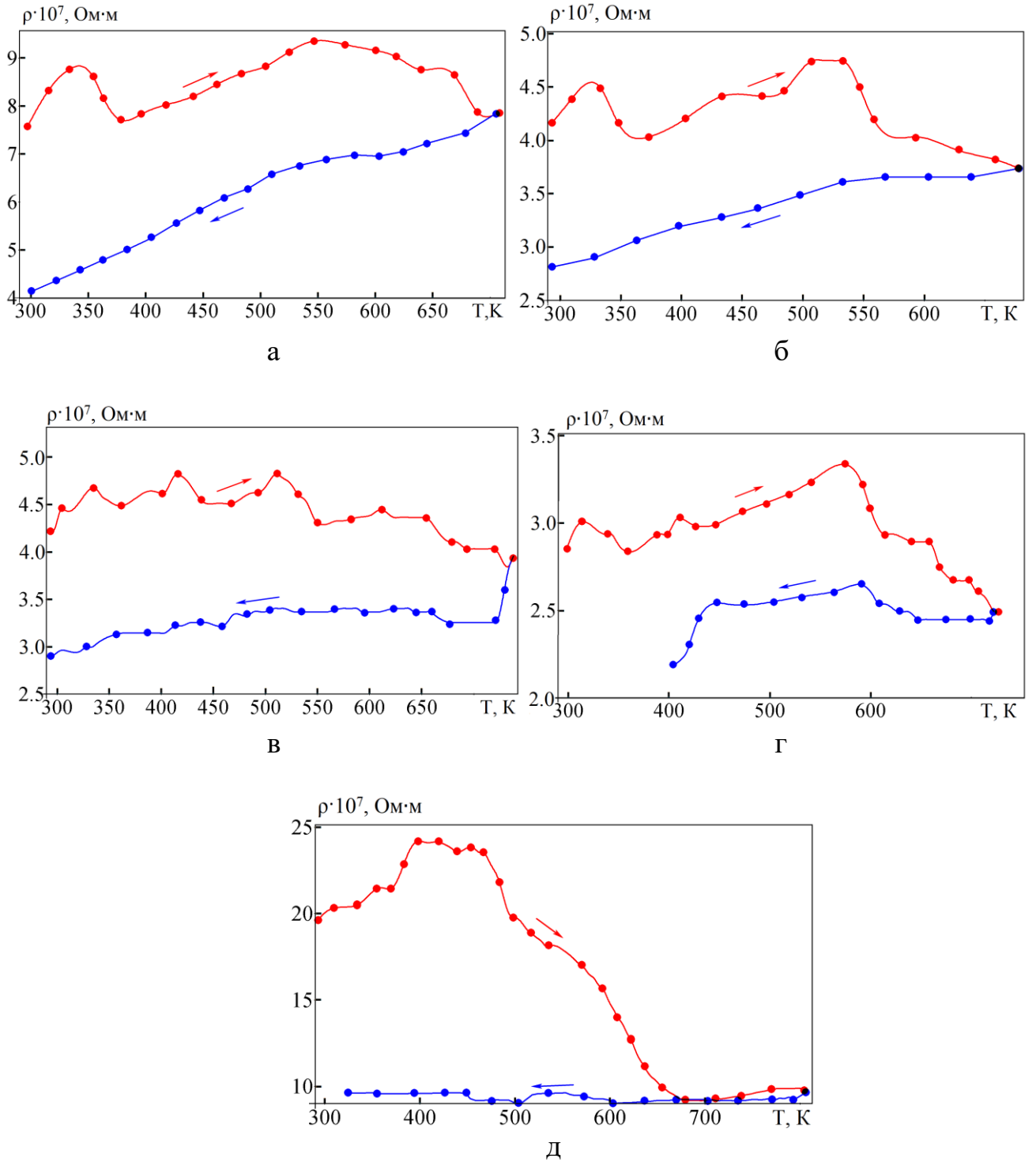
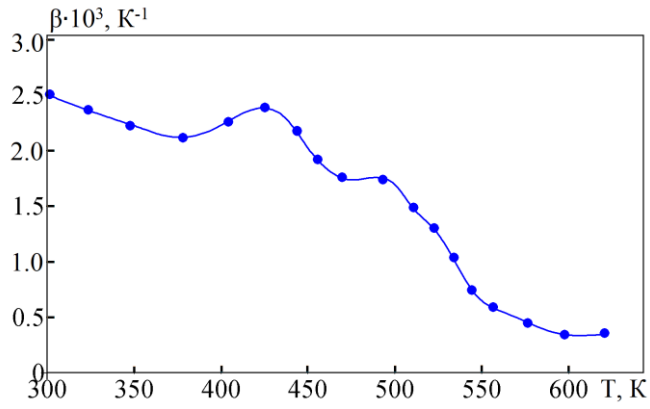
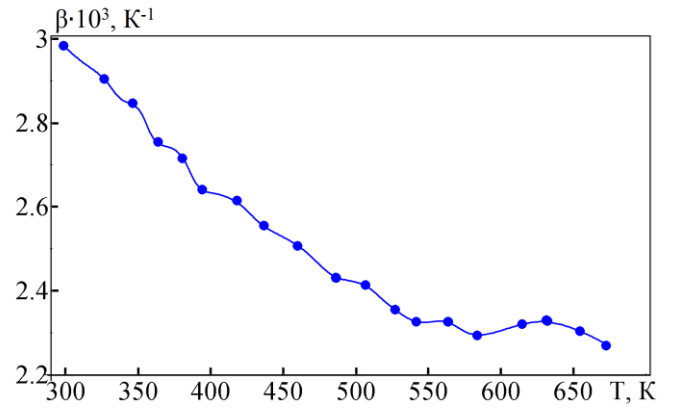


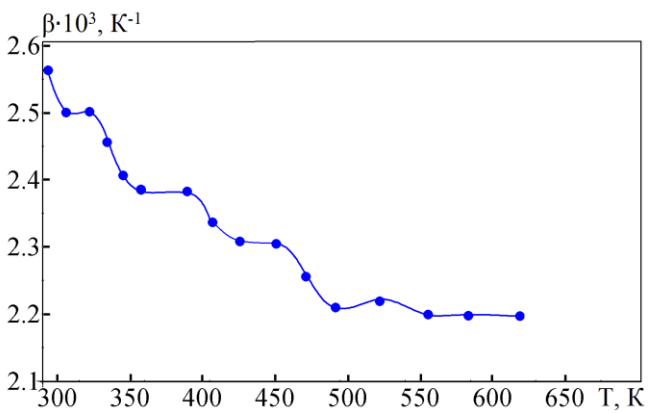
Рис 3.6. Залежності питомого опору від температури для зразків ВЕСу I–V (а-д)



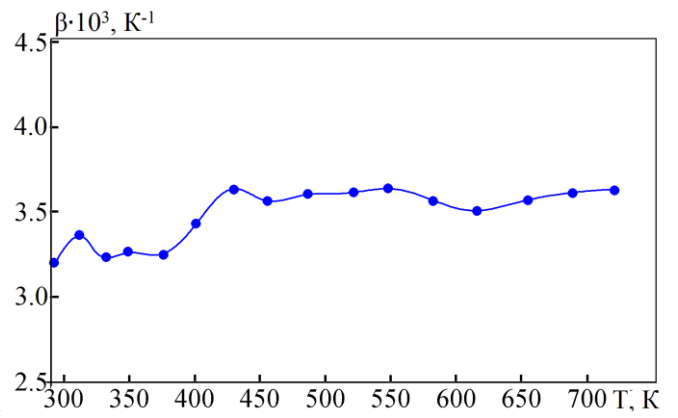
а



б



в



г

Рис 3.7. Залежності ТКО від температури для зразків ВЕСу I–IV (а-г)

Плівки Ni, Fe і Co входять в склад високоентропійних сплавів, тому для розуміння процесів в цих сплавах необхідно вивчити окремі компоненти, зокрема Ni, Fe і Co. Такі дослідження були проведені на прикладі Fe і Ni [27].

### 3.3 Розрахунок параметрів електроперенесення

Для зразків наведених в таблиці 3.6 нами вперше була здійснена спроба оцінити величину ТКО при умові  $D \rightarrow \infty$  та розрахувати значення середньої довжини вільного пробігу (СДВП) електронів провідності у плівкових ВЕС [28].

Таблиця 3.6

#### ТКО для плівкових ВЕС при $T = 300$ К

Зразок ( $d$ , нм)	$d$ , нм	$1/d \cdot 10^2$ , нм <sup>-1</sup>	$\beta \cdot 10^3$ , К <sup>-1</sup>	$\beta d 10^2$ , нм·К <sup>-1</sup>
Fe(18)/Co(12)/Al(15)/Ni(17)/Cu(17)/П	79	1,27	3,24	25,9
Fe(22)/Co(17)/Al(12)/Ni(10)/Cu(13)/П	74	1,35	3,00	22,2
Al(4)/Cu(3)/Co(5)/Cr(5)/Fe(5)/П	22	4,55	2,00	4,4
Cr(8)/Al(5)/Co(7)/Cu(5)/Ni(7)/Fe(7)/П	39	2,56	1,80	7,2
Co(5)/Al(18)/Fe(10)/Ni(20)/Cu(12)/П	65	1,54	2,86	18,6
Cu(17)/Ni(17)/Al(15)/Co(12)/Fe(28)/П	89	1,12	3,64	32,4

З цією метою були використані дві теоретичні моделі, що описують розмірний ефект у тонкоплівкових матеріалах. Перша модель – це модель Фукса-Зондгеймера (3.2). Друга модель - лінеаризоване співвідношення ТТП (3.3). У рамках цих моделей залежність  $\beta(D)$  спрямляється в координатах  $\beta \cdot d - d$ :

$$\beta \cdot d \cong \beta_{\infty} \cdot d - \frac{3}{8} \lambda_{\infty} (1 - p) \cdot \beta_{\infty}, \quad (3.2)$$

$$\beta \cdot d \cong \beta_g \cdot d - \lambda_g (1 - p) \cdot \beta_g \cdot H(\alpha), \quad (3.3)$$

де ТКО, який обумовлений розсіюванням електронів провідності на межах зерен, дефектах кристалічної будови та фононах  $\beta_g \cong \beta_{\infty}$ ;  $\lambda_g \cong \lambda_{\infty}$  – СДВП;

$p$  – коефіцієнт дзеркальності зовнішніх поверхонь плівки;  $H(\alpha)$  – відома функція, яка у нашому випадку  $\cong 0,3$ .

Як видно із наведених рівнянь, кутовий коефіцієнт залежності  $\beta \cdot d(d) = \beta_\infty$  або  $\beta_g$ , а за величиною відрізка, який відсікається по осі  $y$ , можна розрахувати величину СДВП. Були отримані наступні результати у дифузному наближенні ( $p = 0$ ). Значення величин ТКО і СДВП (табл. 3.7) ще раз підтверджують думку про те, що плівкові ВЕС можна розглядати як одношарові багатокомпонентні зразки.

Якщо привести співвідношення 3.3 до рівняння прямої ( $y = a \cdot x - b$ ) та побудувати усереднюючу пряму, як показано на рис. 3.8, то можна свідчити про те, що точка перетину прямої з віссю  $\beta \cdot d$  відповідає значенню  $b$ , яке рівне  $7,7 \cdot 10^{-2} \text{ нм/К}^{-1}$ , тобто рівне  $\lambda_g(1 - p) \cdot \beta_g \cdot H(\alpha)$ . Далі знайдемо значення усіх складових.

Для знаходження значення  $\beta_g$  необхідно скористатись співвідношенням (3.3). Тангенс кута нахилу графіку 3.8 і дає величину  $\beta_g = 4,18 \cdot 10^{-3}, \text{ К}^{-1}$ . Провівши усереднюючу пряму (рис. 3.9), знайдемо точку перетину з віссю  $\beta$ , яка буде відповідати значенню  $\beta_\infty$ . З рисунка бачимо, що  $\beta_\infty = 4,2 \cdot 10^{-3}, \text{ К}^{-1}$ .

Далі знайдемо значення  $H(\alpha)$ . Для цього спочатку потрібно визначити  $\alpha$ , скориставшись наступним співвідношенням:  $\alpha = \frac{\lambda}{L} \cdot \frac{R}{1-R}$ , де,  $\lambda$  – СДВП (для моделі ФЗ рівна 73 нм, для ТПП рівна 85 нм);  $L$  – середній розмір кристалітів рівний 35 нм (судячи з мікроснімків кристалічної структури досліджуваних зразків);  $R \cong 0,1 - 0,15$ . При  $\lambda_\infty = 73$  нм отримуємо величину  $\alpha = 0,23$ , а при  $\lambda_g = 85$  нм –  $\alpha = 0,27$ .

Завдяки отриманих значень, знайдемо величину  $H(\alpha)$  на рис. 3.10. Судячи з даної залежності можна свідчити про те, що величина  $H(\alpha)$  становить 0,32.

Таблиця 3.7

### Результати розрахунків параметрів електроперенесення

Модель	ТКО, $\text{К}^{-1}$	СДВП, нм	$p$	$H(\alpha)$
ФЗ	$3,5 \cdot 10^{-3}$	73	0	-
ТПП	$3,5 \cdot 10^{-3}$	85	0	0.3

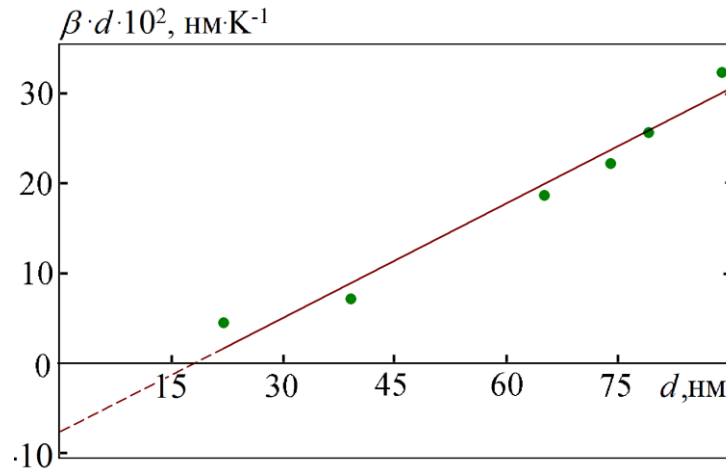


Рис. 3.8. Залежність  $\beta d$  від товщини плівкових ВЕС

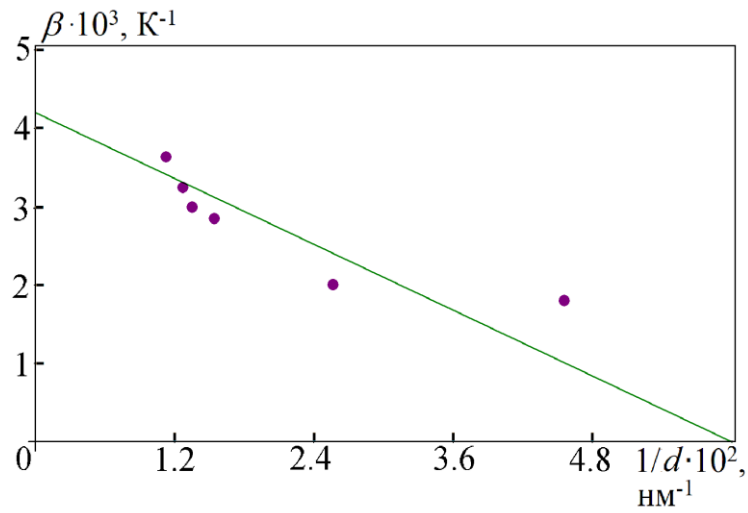


Рис. 3.9. Залежність ТКО від  $1/d$  для знаходження  $\beta_\infty$

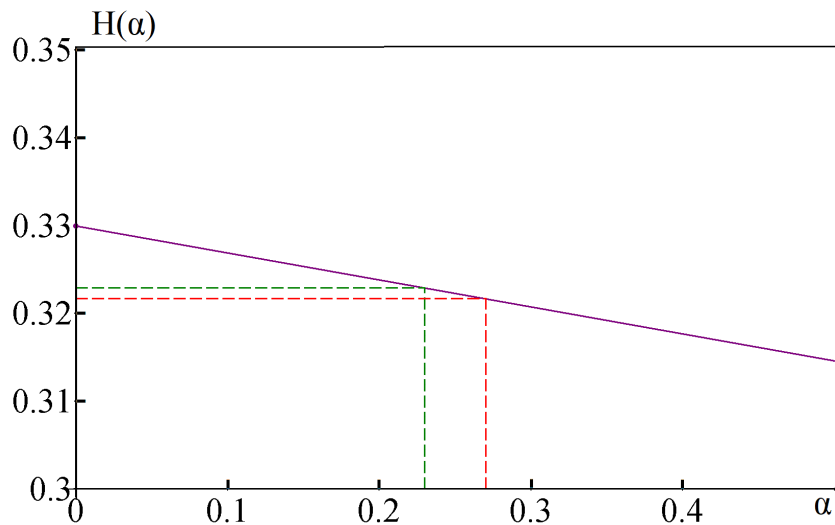


Рис. 3.10. Залежність  $H(\alpha)$  від  $\alpha$

Отже, після одержання розмірної залежності ТКО від загальної товщини багатошарової плівкової системи, на основі цієї залежності вперше у практиці плівкових ВЕС були визначені основні параметри електроперенесення: ТКО при  $d \rightarrow \infty$  ( $\beta_\infty$ ) і ТКО, яке обумовлене зерномежовим розміюванням електронів ( $\beta_g$ ) та СДВП у дифузному наближенні. Аналізуючи дані результати та порівнявши їх між собою можна зробити висновок, що теоретичні моделі Фукса-Зондгеймера та Тельє, Тоссе й Пішара задовільно узгоджуються одна з одною. Оскільки модель Фукса-Зондгеймера описує розмірний ефект у монокристалічних плівках, а лінеаризоване співвідношення ТТП у полікристалічних, то остаточний висновок свідчить про те, що процес зерномежового розсіювання у випадку ВЕСих систем на основі Al, Fe, Ni, Co і Cu суттєво не впливає на електрофізичні властивості (величина питомого опору і термічний коефіцієнт опору).



## ВИСНОВКИ

1. Високоентропійні сплави – це один з нових класів перспективних матеріалів електроніки, який має унікальні властивості, такі як висока стійкість до зношування, високий питомий опір, термічна стабільність, низький ступінь окиснення, твердість поверхні тощо.

2. Установлено, що на дифракційних картинах після відпалювання зразків спостерігається базова ГЦК структура, про що свідчить величина параметру решітки  $\bar{a} = 3,578 \text{ \AA}$ . Кристалічна структура високоентропійних плівок у свіжосконденсованому стані дрібнодисперсна, а при відпалюванні зразків до  $T = 760 \text{ K}$  відбувається укрупнення кристалітів (середній розмір  $L \cong 35 \text{ nm}$ ).

3. Після конденсації плівки ВЕСів мали питомий опір  $10^{-7} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ , який у процесі відпалювання зменшується у 1,5-2 рази. Температурні залежності питомого опору мають лінійний характер, при цьому його величина слабо залежить від температури.

4. Отримана розмірна залежність ТКО багатосарової плівкової системи у вихідному стані. На основі цієї залежності вперше у практиці плівкових ВЕС були визначені основні параметри електроперенесення: ТКО при  $d \rightarrow \infty$  ( $\beta_{\infty} = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ) і ТКО, яке обумовлене зерномежовим розміюванням електронів ( $\beta_g = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ) та величина СДВП, яка в рамках моделі ФЗ дорівнює 73 нм, а в рамках моделі ТПІ – 85 нм.

5. Відповідність результатів у рамках двох моделей говорить про те, що зерномежове розсіювання електронів у нашому випадку не відіграє суттєвої ролі в електрофізичних властивостях.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. Yeh J.W., Chen S.K., Lin S.J. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements; novel alloy design concepts and outcomes // *Journal Advanced Engeneeing Materials*. – 2004. – V.6. – P. 299 - 303.
2. Yeh J.W., Chen Y.L., Lin S.J. High-Entropy Alloys – A New Era of Explotation // *Materials Science Forum*. – 2007. – V.560. – P. 1-9.
3. Юркова О.І., Чернявський В.В., Кравченко О.І., Кальян О.І. Формування структури і фазового складу еквіатомних сплавів системи Cu-Ni-Al-Fe-Cr під час механічного легування // *Наукові вісті НТУУ "КПІ"*. – 2014. – №5. – С. 89-95.
4. Ивченко М.В., Пушин В.Г., Wanderka N. Высокоэнтропийные эквиатомные сплавы AlCrFeCoNiCu: гипотезы и экспериментальные факты // *Журнал технической физики*. – 2014. – V.2. – С. 57-69.
5. Карпець М.В., Мисливченко О.М., Макаренко О.С., Крапивка М.О., Горбань В.Ф. Мікроструктура і фізико-механічні властивості високоентропійного сплаву AlCrCoNiCuFex // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2014. – № 3. – С. 661-665.
6. Семенько М.П., Остапенко Р.В. Особенности структуры высокоэнтропийного сплава FeCoNiCrMn // *Журнал нано- и электронной физики*. – 2018. №4. – С. 04032-1 – 04032-10.
7. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А. Механические свойства многокомпонентного титанового сплава // *Проблемы прочности*. – 2010. – № 5. – С. 178-189.
8. Chuang M.H., Tsai M.H., Wang W.R., Lin S.J., Yeh J.W., Microstructure and wear behavior of AlxCo1.5CrFeNi1.5Tiy high-entropy alloys // *Acta Material*. – 2011.–V.59. – P.6308-6317.
9. Hemphill M.A., Yuan T., Wang G.Y., Yeh J.W., Tsai C.W., Chuang A., Liaw P.K. Fatigue behavior of Al0.5CoCrCuFeNi high entropy alloys // *Acta Material*. – 2012. – V.60. – P. 5723-5734.

10. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П. Распределение элементов в литых многокомпонентных высокоэнтропийных однофазных сплавах с ОЦК кристаллической решеткой // Композиты и наноматериалы. – 2012. – №3. – С. 48-65.
11. Фирстов С.А., Роголь Т.Г., Крапивка Н.А., Пономарев С.С., Ковыляев В.В., Рудык Н.Д., Карпец М.В., Мысливченко А.Н. Влияние скорости кристаллизации на структуру, фазовый состав и твердость высокоэнтропийного сплава AlTiVCrNbMo // Деформация и разрушение материалов. – 2013. – №10. – С. 8-15.
12. Fu Z., Chen W., Fang S., Zhang D., Xiao H., Zhu D. Alloying behavior and deformation twinning in a CoNiFeCrAl<sub>0.6</sub>Ti<sub>0.4</sub> high entropy alloy processed by spark plasma sintering // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – V.553. – P. 316-323.
13. Юркова А.И., Чернявский В.В., Кравченко А.И. Формирование структуры и фазового состава нанокристаллического сплава CuNiAlFeCr методом механического легирования // Металлофизика и новейшие технологии. – 2014. – №4. – С. 477-490.
14. Zhang S., Wu C.L., Zhang C.H. Phase evolution characteristics of FeCoCrAlCuVxNi high entropy alloy coatings by laser high-entropy alloying // Materials Letters. – 2015. – V.141. – С. 7-9.
15. Yeh J.-W. Recent progress in high-entropy alloys // Annales de chimie – science des matériaux. – 2006. – V.31. – P.633-648.
16. Tsai M.-H., Yeh J.-W. High-entropy alloys: a critical review // Materials Research Letters. – 2014. – V.2. – P.107-12.
17. Praveen S., Murty B.S., Kottada R.S. Alloying behavior in multi-component AlCoCrCuFe and NiCoCrCuFe high entropy alloys // Materials Science and Engineering A. – 2012. – V.534. – P. 83-89.
18. Hsueha H.T., Shena W.J., Tsaib M.H., Yeh J.W. Effect of nitrogen content and substrate bias on mechanical and corrosion properties of high-entropy films

- (AlCrSiTiZr)<sub>100-x</sub>N<sub>x</sub> // *Surface and coatings technology*. – 2012. – V.19. – P. 4106-4112.
19. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П. Формирование состава дендритов в литых многокомпонентных высокоэнтропийных однофазных сплавах с ОЦК кристаллической решеткой // *Современные проблемы физического материаловедения*. – 2012. – №21. – С. 3-21.
  20. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А. Печковский Э.П. Механические свойства литых многокомпонентных сплавов при высоких температурах // *Современные проблемы физического материаловедения*. – 2008. – №17. – С. 126-139.
  21. Murty B.S., Yeh J.W., Ranganathan S. *High-Entropy Alloys Chennai*. – Elsevier, 2014. – 218 p.
  22. Gao M.C., Yeh J.-W., Liaw P.K., Zhang Y. *High-Entropy Alloys. Fundamentals and Applications*. – Switzerland: Springer International Publishing, 2016. – 516 p.
  23. Chen S.K., Kao Y.F. Near-constant resistivity in 4.2–360 K in a B2 Al<sub>2.08</sub>CoCrFeNi // *AIP* – 2012. – V.2. – P.012111.
  24. Vorobiov S.I., Kondrakhova D.M., Nepijko S.A, Poduremne D.V., Shumakova N.I., Protsenko I.Yu. Crystalline Structure, Electrophysical and Magnetoresistive Properties of High Entropy Film Alloys // *Journal of Nano- and Electronic Physics*.–2016. – V.8. – № 3. – P. 03026-1–03026-5.
  25. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А. Сверхтвердые покрытия из высокоэнтропийных сплавов // *Наука та інновації*. – 2013. – № 5. – С. 32-39.
  26. Карпец М.В., Мисливченко О.М., Макаренко О.С., Крапивка М.О., Горбань В.Ф. Высокотемпературное дифрактометрическое исследование особенностей окисления сплава FeCoNiMnCr // *Металлофиз. новейшие технол.* – 2014. – № 6. – С. 329-840.

27. Ivashchenko M.M., Buryk I.P., Khudenko B.M. Structural properties and IR – spectroscopy of Ni- and Fe-based heterogenous metal films // Journal of Nanomaterials: Applications & Properties. – 2016 – V.8. – P.01NTF12 – 1-01NTF12 – 4.
28. Odnodvoretz L.V., Poduremne D.V., Protsenko Z.M., Panchal C.J., Suryavanshi P.S., Mehta P.K., Kher V.H., Protsenko I.Yu., Shumakova N.I. Thermal coefficient of resistance of high-entropy film alloys // Journal of Nanomaterials: Applications & Properties. – 2018 – V.1. – P.01SPN87-1 – 0101SPN87-4.
29. Shumakova M., Il`n S., Rylova A., Bereznyak Yu., Khyzenko B., Protsenko I.Yu. Granular effect in multicomponent film materials // Journal of Nanomaterials: Applications & properties. – 2018 – V.3. – P.03TFNMC74-1.