

УДК 669.017

УКПШ

№ держреєстрації № 0118U003580

Інв. №

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

40007, м.Суми, вул. Р.-Корсакова,2

e-mail: i.protsenko@aph.sumdu.edu.ua

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової роботи,
д-р фіз.-мат. наук, професор

_____ А.М. Чорноус

З В І Т

ПРО НАУКОВО - ДОСЛІДНУ РОБОТУ

**ФАЗОВИЙ СКЛАД, ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ТА МАГНІТОРЕЗИСТИВНІ
ВЛАСТИВОСТІ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ (ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ)**

ПЛІВКОВИХ СПЛАВІВ

(проміжний)

Начальник НДЧ,

канд. фіз.-мат.наук, с.н.с.

Д.І. Курбатов

Керівник НДР,

д-р фіз.-мат. наук, професор

І.Ю.Проценко

Суми – 2018

Рукопис закінчено 21 грудня 2018 року

Результати роботи розглянуті науковою радою, протокол № 6 від 27.12.2018 р.

СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР, головний науковий співробітник, д-р фіз.-мат. наук, професор	21.12.2018 р.	І.Ю. Проценко (пункти 3.2.1, 3.2.2, загальні висновки)
Відповідальний виконавець, провідний науковий співробітник, д-р фіз.-мат. наук, професор	21.12.2018 р.	Л.В.Однодворець (пункти 3.1.1., 3.1.2., перелік умовних позначень)
Старший науковий співробітник, канд. фіз.-мат. наук, доцент	21.12.2018 р.	Н.І. Шумакова (підрозділ 1.3, перелік джерел посилання)
Молодший науковий співробітник	21.12.2018 р.	Д.В. Подуремне (підрозділи 1.1 і 1.2)
Провідний інженер, зав. лабораторіями	21.12.2018 р.	О.С. Лободюк (підрозділ 2.1)
Інженер II категорії, провідний фахівець	21.12.2018 р.	А.О.Степаненко (підрозділ 2.2 і 2.3)
Інженер II категорії, аспірант	21.12.2018 р.	Д.І.Салтиков (пункт 3.1.3)
Інженер II категорії, аспірант	21.12.2018 р.	Ю.С.Березняк (підрозділ 2.1)
Лаборант, студент	21.12.2018 р.	А.С.Кулак (графічний матеріал)
Лаборант, студент	21.12.2018 р.	А.К.Рилова (підрозділ 2.1, графічний матеріал)

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 45 с., 21 рис., 4 таблиці, 40 джерел.

СЕРЕДНЬОЕНТРОПІЙНИЙ СПЛАВ, ВИСОКОЕНТРОПІЙНИЙ СПЛАВ, ТВЕРДИЙ РОЗЧИН, ОДНОЧАСНА КОНДЕНСАЦІЯ, ПОШАРОВА КОНДЕНСАЦІЯ, ФАЗОВИЙ СКЛАД, ДИФУЗІЙНИЙ ПРОФІЛЬ, ГМО

Об'єкт досліджень – процеси фазоутворення у високоентропійних плівкових сплавах, отриманих одночасною або пошаровою конденсацією 5-6-ти компонент.

Методи дослідження – вакуумна конденсація металів (Co, Fe, Ni, Cr, Cu, Al) при пошаровому або одночасному їх осадженні; електронна мікроскопія і електронографія; енергодисперсійна спектроскопія, вторинно – іонна мас – спектрометрія; магніто- і терморезистивні вимірювання.

Розроблена методика формування середньо- і високоентропійних плівкових сплавів шляхом одночасної або пошарової конденсації окремих компонент. Було встановлено, що кожний окремий шар Fe, Co, Ni, Cu і Al має тип і параметр кристалічної решітки, які відповідають в межах похибки експериментальним величинам для масивних зразків. У плівкових системах з різною кількістю шарів (середньо- або високоентропійні сплави) перемішування компонент відбувається, починаючи з другого або третього шару залежно від металів, на основі яких формуються окремі шари. У п'ятикомпонентних зразках (високо-ентропійні плівкові сплави), отриманих одночасною конденсацією, спостерігається двофазний склад ГЦК фаза ($a = 0,402 - 0,405$ нм) і сліди ОЦК фази, яка відповідає інтерметалідам на основі Ni і Al або Fe і Cr. Після відпалювання фазовий склад гомонізується і відповідає ГЦК фазі із параметром $a = 0,360 - 0,365$ нм. У плівках, отриманих двома методами конденсації, спостерігається ультрадисперсна структура із розмірами кристалітів 10 – 15 нм, в яких не спостерігається субструктура.

СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ

СЕС, ВЕС – середньо-ентропійні і високоентропійні сплави;

ОЦК, ГЦК – об’ємноцентрована кубічна, гранецентрована кубічна;

т.р. – твердий розчин;

d, D, L – товщина окремого шару, загальна товщина багат шарової плівки, середній розмір кристалітів;

d_{hkl}, a – міжплощинна відстань, параметр решітки;

$T_{п}, T_{в}$ – температура підкладки, температура відпалювання;

c – концентрація атомів;

П, МП – підкладка, межа поділу шарів;

ВІМС, ЕДС – вторинно-іонна мас-спектрометрія, енерго-дисперсійна спектроскопія;

ρ, β (ТКО) – питомий опір, термічний коефіцієнт опору;

МО, ГМО – магнітоопір, гігантський магнітоопір;

λ_0 (СДВП) – середня довжина вільного перебігу електронів;

p – коефіцієнт дзеркальності поверхні плівки

ЗМІСТ

ВСТУП	6
1 ОСОБЛИВОСТІ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ У МАСИВНОМУ І ПЛІВКОВИХ СТАНАХ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)	8
1.1 Фазовий склад.....	8
1.2 Властивості високоентропійних сплавів у масивному виді.....	14
1.3 Мікроструктура і властивості високоентропійних плівкових сплавів	18
2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	20
2.1 Методика отримання зразків.....	20
2.2 Методика дослідження фазового складу і кристалічної структури.....	22
2.3 Спектральні методи дослідження.....	24
3 ФАЗОВИЙ СКЛАД, ТЕРМО- ТА МАГНІТОРЕЗИСТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОНЕНТНИХ ПЛІВКОВИХ СПЛАВІВ	27
3.1 Фазовий склад і дифузійні процеси в середньоентропійних плівкових сплавах на основі Ni або Fe і Mo та Fe, Co і Cu.....	27
3.1.1 Сплави на основі Ni, або Fe і Mo.....	27
3.1.2 Сплави на основі Fe і Pd або Pt.....	28
3.1.3 Сплави на основі Fe, Co і Cu.....	32
3.2 Фазовий склад, електро- та магніторезистивні властивості високоентропійних плівкових сплавів на основі Co, Fe, Ni, Cr, Cu та Al.....	35
3.2.1 Фазовий склад.....	35
3.2.2 Термо- і магніторезистивні властивості високоентропійних плівкових сплавів (додаткові аргументи).....	37
ВИСНОВКИ	40
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ	41

ВСТУП

Відкриття [1] нового класу матеріалів – високоентропійних сплавів (ВЕС) – спричинило велику зацікавленість до цих матеріалів у масивному стані та вивчення їх фазового складу, кристалічної структури і механічних властивостей. Особливістю цих досліджень є те, що зразки отримуються шляхом вакуумно-дугового або магнетронного випаровування багато разів переплавленої багатокомпонентної шихти на основі гексагональних (Ti, Zr, Hf) та ОЦК (V, Nb, Ta та ін.) металів (I група ВЕС) або на основі феромагнітних (Co, Ni, Fe) та ГЦК (Cu, Cr, Al та ін.) металів (II група ВЕС).

Згідно загальноприйнятої класифікації (див., наприклад, [2, 3] та ін. авторів) двокомпонентні сплави відносяться до т.зв. низькоентропійних сплавів; при кількості базових компонент $n = 3-4$ стабілізуються середньоентропійні сплави, а при $n = 5-14$ – високоентропійні сплави. Плівкові матеріали формувалися на основі таких груп металів: Fe і Cu; Cu і Cr; Cr, Co і Ni; Fe, Ni і Mo; Fe, Co, Cu, Ag та Au.

Великий об'єм дослідження фазового складу і механічних властивостей масивних ВЕС виконали вітчизняні дослідники (див. наприклад, [2 – 4,6]) авторами [5] інтенсивно проводяться дослідження механічних властивостей нітридних фаз ВЕС. Серед результатів зарубіжних дослідників перш за все необхідно відмітити роботу [7], в якій детально вивчена кристалічна структура зразків, що дозволило встановити її кореляцію із механічними характеристиками (твердість і мікротвердість, температурна залежність пружних модулів, напруження у залежності від деформації, межа пружної і пластичної деформації і т.п.). Детальне дослідження питання формування багатофазного складу, утворення інтерметалевих фаз та твердих розчинів (т.р.) на прикладі середньо- і високоентропійних сплавів проведено у роботі [8]. Авторами робіт [9, 10] здійснена перевірка закону Холла-Петча та започатковані дослідження магнітних (намагніченість насичення та коерцитивність) і електрофізичних (питомий опір) властивостей, а в роботі [11]

започатковані дослідження фазового складу плівкових ВЕС. Таким чином, можна зробити висновок про те, що на даний момент накопичений великий об'єм як експериментальних, так і теоретичних досліджень фазового складу і механічних властивостей ВЕС у масивному стані, хоча, при цьому, електрофізичні та магніторезистивні властивості, як відмічалось вище, були досліджені лише епізодично.

Дво- і багатокомпонентні плівкові системи можна класифікувати наступним чином.

1. Низькоентропійні матеріали (двокомпонентні плівки) на основі:
 - феромагнітних (Fe, Co, Ni) і благородних (Pd, Pt, Ag) металів;
 - феромагнітних (Fe, Co, Ni) і тугоплавких (Mo) металів;
 - легкоплавких ГЦК (Al, Cu) та ОЦК (Cr) металів.

2. Середньоентропійні матеріали (три- та чотирикомпонентні плівки).

3. Високоентропійні матеріали (багатокомпонентні плівки).

Дослідження властивостей високоентропійних плівкових сплавів було започатковано авторами [12, 13].

1 ОСОБЛИВОСТІ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ У МАСИВНОМУ І ПЛІВКОВОМУ СТАНАХ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

1.1 Фазовий склад

Розроблений близько десяти років тому новий клас металевих з'єднань, так званих високоентропійних сплавів (ВЕС), є унікальним класом багатокомпонентних матеріалів [14-16]. ВЕСи містять не менш 5 основних металевих елементів, атомний відсоток кожного з яких складає від 5 до 35%. В отриманих з'єднаннях відбувається формування однофазного стабільного твердого розчину заміщення (переважно ГЦК- або ОЦК-гратки), який є одночасно високоміцним і термодинамічно стійким [17]. Причина цього – висока ентропія змішування, яка забезпечує стабілізацію утворення твердого розчину й запобігає формування інтерметалідних фаз у процесі кристалізації [18].

Численні дослідження підтверджують можливість формування нанорозмірних кристалічних або аморфних структур у ВЕСах. Це викликано значним викривленнями ґраток, через різницю атомних радіусів складових елементів сплаву. Властивості ВЕСів значною мірою визначаються впливом процесів, які не завжди притаманні традиційним багатоелементним сплавам, а саме: вплив ентропії змішування; вплив викривлення кристалічної ґратки сформованого твердого розчину; вплив уповільненої дифузії та ефект перемішування.

Формування однофазного твердого розчину заміщення, замість формування багатофазного з'єднання, суперечить правилу фаз Гіббса, яке визначає кількість фаз залежно від кількості складових елементів, а саме:

$$P = C + 1 - F, \quad (1.1)$$

де P – кількість фаз у системі, що знаходиться у рівновазі;

C – кількість складових елементів;

F – максимальне число ступенів свободи.

Таким чином, у шести- або у семиелементних системах повинно формуватися мінімум 7 і 8 рівноважних фаз, відповідно.

Однак дане правило не діє у випадку високоентропійних сплавів, тому що в їхньому випадку формування фазово-структурного складу регулюється ентропією змішування. Згідно постулатів термодинаміки, формування твердого розчину в речовині відбувається за рахунок мінімуму вільної енергії системи. Однак, це також вимагає високої ентропії з'єднання у вихідному, і рідкому стані, для стабілізації сформованого твердого розчину, і запобігання утворення інтерметалідів. Величина конфігураційної ентропії змішування описується співвідношенням Больцмана в наступному виді:

$$\Delta S_{\text{конф}} = R \ln n, \quad (1.2)$$

де $\Delta S_{\text{конф}}$ – конфігураційна ентропія змішування;

R – універсальна газова постійна; n – кількість елементів у системі.

Таким чином, конфігураційна ентропія системи з ростом кількості складових елементів збільшується (рис. 1.1).

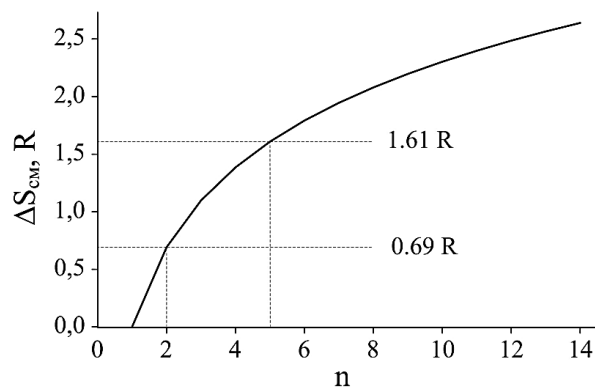


Рисунок 1.1 – Ентропія змішування еквімолярного сплаву залежно від кількості складових елементів системи [18]

Кількісним параметром, що описує вплив ентропії та ентальпії змішування, і також температури плавлення на утворення твердого розчину, є коефіцієнт Ω [19, 20].

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{mix}}{|\Delta H_{mix}|}, \quad (1.3)$$

де T_m – середня температура плавлення сплаву з n -елементами;

ΔS_{mix} – ентропія змішування;

ΔH_{mix} – ентальпія змішування.

Середня температура плавлення описується наступним співвідношенням [19, 20]:

$$T_m = \sum_{i=1}^n c_i (T_m)_i, \quad (1.4)$$

де $(T_m)_i$ – точка плавлення i -го елементу.

Значення коефіцієнту Ω використовується як оцінка здатності з'єднання формувати твердий розчин. Як уже зазначалося, висока ентропія значно збільшує ступінь змішуваності, і знижує вільну енергію Гіббса. Згідно рівнянь Гіббса, зниження вільної енергії приводить до більш ймовірного утворення випадкових твердих розчинів, і внесок ентропії в формування такої структури буде більш вагомим при підвищенній температурі.

Викривлення кристалічних ґраток у ВЕСах відбувається за рахунок змішування атомів різних радіусів. На відміну від традиційних сплавів, де можна чітко розділити розчинники, і розчинені атоми, у випадку ВЕСів атоми складових елементів мають однакову ймовірність зайняти той або інший вузол у кристалічній ґратці сформованого неупорядкованого розчину.

Параметр δ [21] використовується для опису впливу різниці атомних радіусів складових елементів, і він дорівнює:

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2}, \quad (1.5)$$

де r_i – атомний радіус i -го компоненту;

c_i – концентрація i -го компоненту;

\bar{r} – середній атомний радіус, який визначається за формулою:

$$\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i. \quad (1.6)$$

У першу чергу, викривлення кристалічних ґраток впливають на напружено-деформований стан матеріалу, що позначається на властивостях одержуваних матеріалів. Зміною концентрації лише одного складового елемента з, наприклад, п'яти, можна добитися зміни структури від аморфної до кристалічної, а за властивостями – збільшенню питомого електричного опору, внаслідок зміни щільності точкових дефектів.

Той факт, що кожен атом складового елемента високоентропійного сплаву може з однаковою ймовірністю зайняти той або інший вузол у кристалічній ґратки, впливає на кінетику дифузії. Різномірність атомів приводить до зміни потенціальної енергії між вузлами кристалічних ґраток, а її флуктуації потенціальної енергії знижують дифузію елементів у матриці.

Таким чином, у ВЕС спостерігається мінімальний коефіцієнт дифузії. Це впливає на безліч факторів, наприклад – ріст зерен відбувається повільніше, збільшується міцність при термічній обробці, більша ймовірність формування наноструктур і нанорозмірних формувань.

Остання особливість ВЕСів – це наявність так званого ефекту перемішування. У деяких випадках, у ВЕСах формуються окрім основної фази інші – як упорядковані, так і неупорядковані – фази. Цей факт трохи не сходиться з висловленнями вище, але слід урахувати той факт, що на

Таблиця 1.1 - Параметри для багатокomпонентних матеріалів [21]

Матеріал	Розрахункові параметри		S _{зм.} , R	Фазовий склад
	δ	ΔH, кДж/моль		
1	2	3	4	5
Al _{0.3} CoCrFeNi	3.76	7.27	1.54	ГЦК
Al _{0.5} CrCuFeNi ₂	4.20	2.51	1.52	
CoCrFeNiPd	4.46	7.04	1.61	
CoCrCu _{0.5} FeNi	0.84	0.49	1.58	
CuNiFeCrMo	3.58	4.64	1.61	
CuNi ₂ FeCrAl _{0.2}	2.94	0.12	1.44	
CuNi ₂ FeCrAl _{0.4}	3.86	1.70	1.50	
CuNi ₂ FeCrAl _{0.5}	4.20	2.51	1.52	
Cu _{0.75} NiCoFeCrAl _{0.25}	3.25	0.71	1.72	
Cu _{0.5} NiCoFeAl _{0.5} Cr	4.37	4.60	1.75	
Cu _{0.5} NiCoCrAl _{0.5} Fe ₂	4.08	3.53	1.68	
Cu _{0.5} NiCoCrAl _{0.5} Fe ₃	3.84	2.84	1.57	
Cu _{0.5} NiCoCrAl _{0.5} Fe _{3.5}	3.74	2.58	1.52	
FeCoNiCrCu	1.03	3.20	1.61	
FeNi ₂ CrCuAl _{0.2}	2.94	0.12	1.44	
FeCrMnNiCo	3.27	4.16	1.61	
FeCoNiCrCuAl _{0.3}	3.42	0.16	1.79	
FeCoNiCrCuAl _{0.5}	4.17	1.52	1.77	
FeNi ₂ CrCuAl _{0.6}	4.49	3.27	1.53	
NiCoFeCrAl _{0.25}	3.48	6.75	1.53	
NiCoFeCrAl _{0.3}	3.76	7.27	1.54	
NiCoFeCrAl _{0.375}	4.12	7.99	1.56	
AlCo ₃ CrCu _{0.5} FeNi	4.88	7.25	1.62	Багатофазний склад
AlCo ₂ CrCu _{0.5} FeNi	5.17	7.67	1.71	
Al _{0.5} CoCrFeNi	4.60	9.09	1.58	
Al _{0.5} CoCrCuFeNiTi _{0.4}	5.49	6.42	1.90	

Продовження таблиці 1.1

1	2	3	4	5
$Al_{0.5}CrFeNiCoCuTi_{0.6}$	5.92	8.40	1.92	Багатофазний склад
$Al_{0.5}CrFeNiCoCuTi_{0.8}$	6.26	10.11	1.92	
$Al_{0.5}CoCrCuFeNiTi_{1.0}$	6.53	11.60	1.93	
$Al_{0.5}CoCrCuFeNiTi_{1.2}$	6.76	12.89	1.92	
$Al_{0.5}CoCrCuFeNiTi_{1.4}$	6.94	14.02	1.91	
$Al_{0.5}CoCrCuFeNiTi_{1.6}$	7.09	15.01	1.90	
$Al_{0.5}CoCrCuFeNiTi_{1.8}$	7.21	15.86	1.89	
$Al_{0.5}CoCrCuFeNiTi_{2.0}$	7.31	16.60	1.88	
$CuNi_2FeCrAl_{0.9}$	5.15	5.22	1.56	
$CuNi_2FeCrAl_{1.2}$	5.60	6.78	1.57	
$CuNi_2FeCrAl_{1.5}$	5.93	8.05	1.57	
$Cu_{0.5}Ti_{0.5}CrFeCoNiAl_{0.5}$	5.97	10.84	1.89	
$FeNi_2CrCuAl$	5.32	5.78	1.56	
$FeNi_2CrCuAl_{1.2}$	5.60	6.78	1.57	
$FeCoNiCrCuAl_{0.8}$	4.92	3.61	1.79	
$FeCoNiCrCuAl$	5.28	4.78	1.79	
$FeCoNiCrCuAl_{1.5}$	5.89	7.05	1.78	
$FeCoNiCrCuAl_{2.0}$	6.26	8.65	1.75	
$FeCoNiCrCuAl_{2.3}$	6.40	9.38	1.73	
$FeCoNiCrCuAl_{2.8}$	6.57	10.28	1.68	
$FeCoNiCrCuAl_{3.0}$	6.61	10.56	1.67	
$FeCoNiCuAl$	5.61	5.28	1.61	

формування декількох фаз впливають особливі умови одержання, а також елементний склад ВЕСів (таблиця 1.1). Але, у незалежності від цього, властивості ВЕСів залежать як від внеску окремих елементів, так і сформованих фаз. У випадку високоентропійних сплавів можна з великою точністю передбачити лише стан речовини (тобто чи буде отриманий сплав аморфним, або кристалічним, як це було показано в роботі [21]).

Можливо змінювати властивості одержуваних покриттів з погляду хімічної взаємодії складових елементів (як між собою, так і з хімічно активними

речовинами, наприклад, киснем), типу кристалічних ґраток у нормальному стані, ефекту додавання того або іншого елемента у випадку традиційних сплавів, і т.д. Однак навіть відносно невеликі зміни в концентрації різних складових елементів сплавів можуть приводить до значних змін фазового стану, фізико-механічних властивостей, і т.д. Тому, практичне дослідження різних по складу високоентропійних плівкових сплавів є перспективною задачею сучасного матеріалознавства.

1.2 Властивості високоентропійних сплавів у масивному сплаві

У своїй попередній роботі 2016 року [12] ми акцентували увагу на тому, що у літературі повністю відсутні роботи, які були б присвячені дослідженню електрофізичних і магніторезистивних властивостей високоентропійних сплавів як у масивному (покриття), так і в плівковому стані, що і обумовило вибір тематики даного проекту. Як у попередні роки, так і на кінець 2018 року основним предметом досліджень були кристалічна структура, твердість, коефіцієнт тертя та магнітні властивості. Для порівняння на рис.1.2 і 1.3 наведена мікроструктура різних ВЕС [22, 23], яка не має помітних відмін. Хімічний аналіз вздовж покриття TiVZrNbHfTa [23] вказує (рис.1.4) на певну осциляцію кожної компоненти покриття від 3,5 ат.% (Ta) до 13,5 ат.% (V). Не дивлячись на це, відмічають на дисторсію кристалічної решітки, але впливають на фізико-механічні властивості.

Крім процитованої роботи [23], необхідно вказати на дуже змістовний цикл робіт вітчизняних дослідників [24 - 26]. У роботі [24] вивчений вплив швидкості нагрівання і охолодження матеріалів підкладки (Cu або нержавіюча сталь) на структуру ВЕС еквіатомного складу AlCuCoFeNiCr . Установлено, що покриття, на відміну від структури катода не містять дендритів, а представлені зернами різної дисперсності. Це є результатом не тільки різних температур нагрівання підкладок, але і швидкості охолодження покриття.

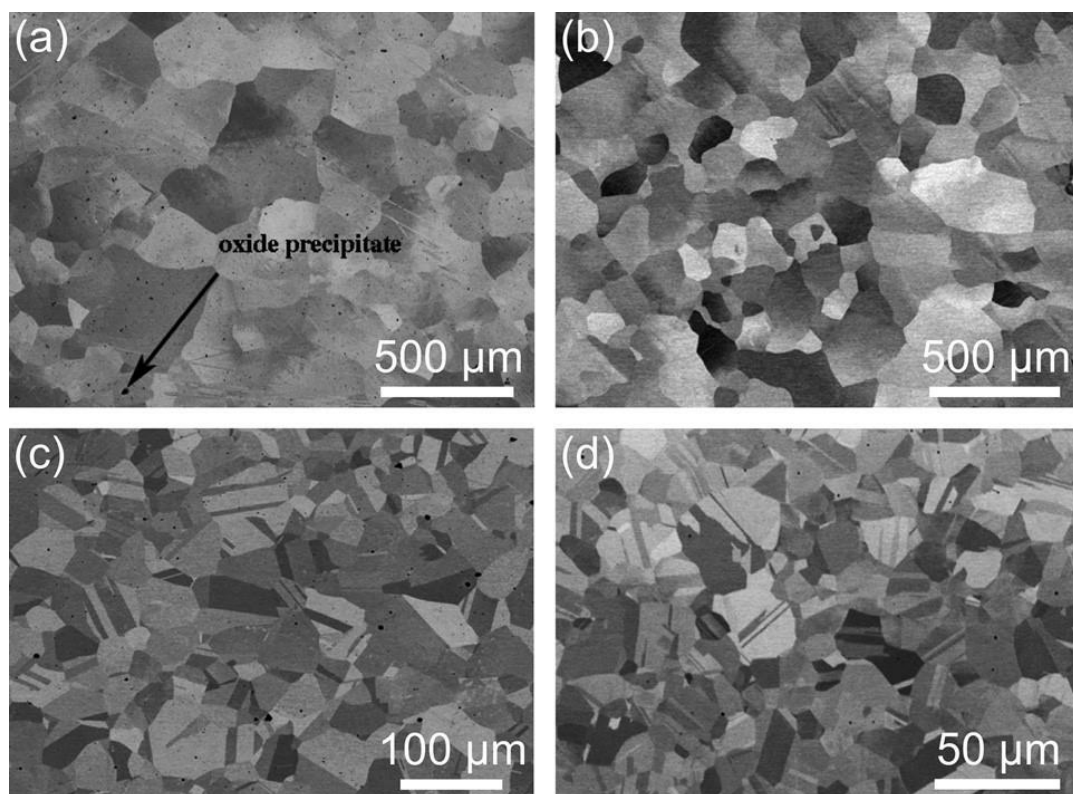


Рисунок 1.2 – Мікроструктура ВЕСів CrMnFeCoNi(a), CrFeCo(b), після гомогенізації та CrMnFeCoNi(c) і CrFeCoNi (d) після горячої прокатки. Із відкритого електронного джерела [22]

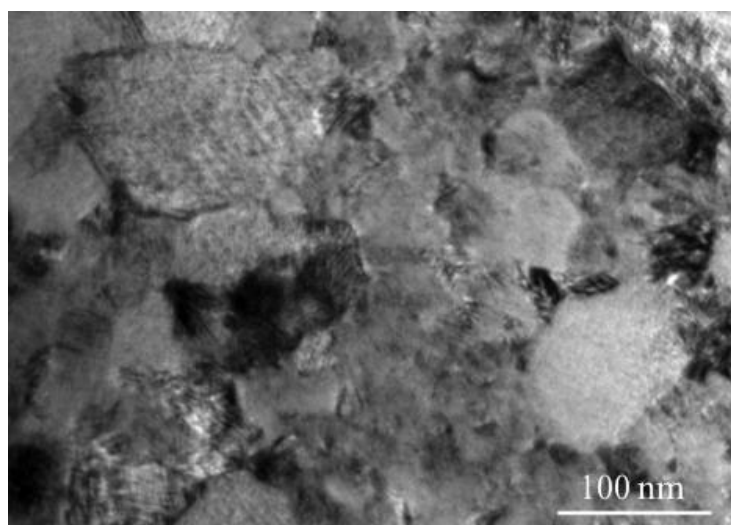


Рисунок 1.3 – Структура покриття ВЕСу TiVZrNbHf, отриманого вакуумно-дуговим прозпиленням. Із відкритого електронного джерела [23]

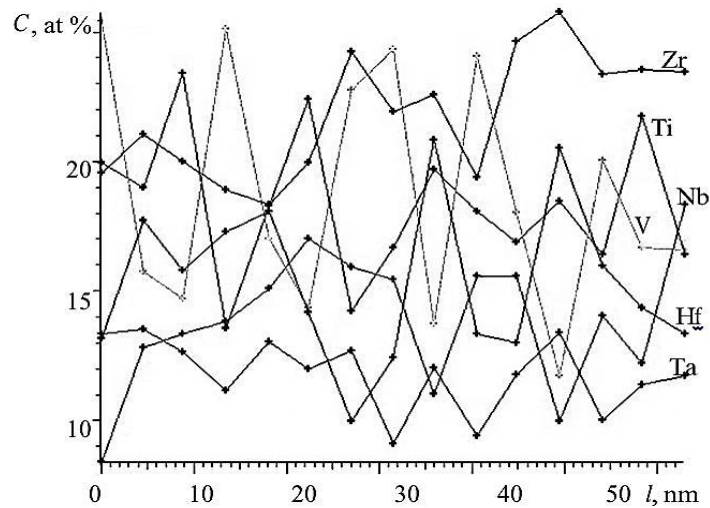


Рисунок 1.4 – Хімічний аналіз покриття із ВЕС TiVZrNbHfTa із кроком зонда менше 6 нм. Із відкритого електронного джерела [23]

Показано, що у випадку підкладки із нержавіючої сталі, покриття мають ОЦК решітку із розміром зерен 2,5 – 15 нм у міжкрапельних зонах. На ділянках підкладки падіння крапель зерна мають розмір 15 – 50 нм і спостерігається багато фаз різного ступеня досконалості. У покриттях на підкладці Cu зерна мають розміри 150 – 350 нм і значно меншу кількість стабільних фаз.

У роботах [25, 28] проаналізовані важливі питання взаємного зв'язку твердості ВЕСів і дисторсії кристалічної решітки [25] (рис.1.5) та твердості атомної невідповідності (співвідношення (1.5)) [28] (рис.1.6). не дивлячись на те, що зовні рис.1.4 і 1.5 відрізняються, але таке враження складається через дуже пізні інтервали величини δ . Автори [25] зробили висновок, що при збільшенні невідповідності атомів у ВЕСах відбувається зменшення розмірів ОКР, а збільшення дисторсії приводить до збільшення твердості. Автори [27] акцентують увагу на тому, що немає кореляції між максимумами δ і мікротвердості (рис. 1.5), і тому дисторсія решітки не може бути основним фактором впливу на мікротвердість ВЕСу CoCrFeMnNi, що можливо буде правильним величини δ (3-4% в [27] і 0-20% в [25]).

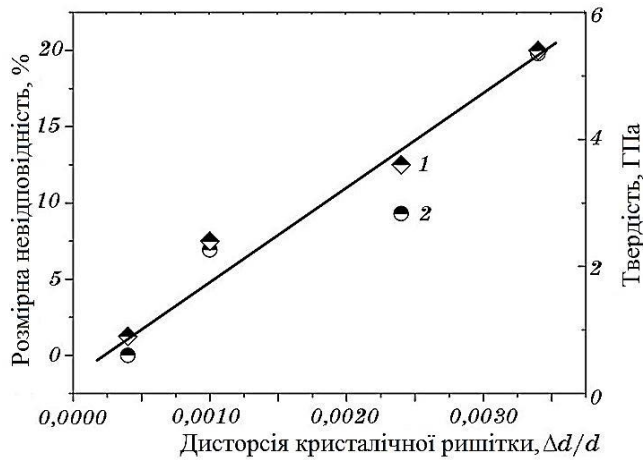


Рисунок 1.5 – Зв'язок дісторсії кристалічної решітки ВЕСів і твердості та розмірної невідповідності атомів δ . Із відкритого електронного джерела [25]

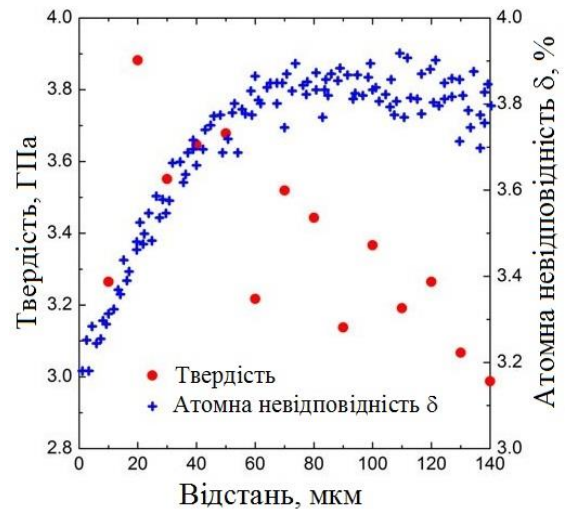


Рисунок 1.6 – Зв'язок між мікротвердістю і розмірної невідповідності атомів δ . Із відкритого електронного джерела [27]

Цікавий цикл робіт стосовно фізичних властивостей ВЕСів виконаний під керівництвом Семеняка М.П. (див., наприклад, [28, 29]). Зокрема, в [28] досліджений вплив холодної деформації (ϵ) прокаткою на структуру та електротransпортні властивості ВЕСу CrMnFeCoNi . Установлено, що з ростом ϵ питомий опір ρ зменшується, а ТКО (β) зростає, що відрізняється від поведінки ρ і β у більшості типових металевих сплавів. Форма залежності $\rho(T)$ говорить про реалізацію у ВЕСах CrMnFeCoNi т.зв. К – стану. Його прояв полягає у збільшенні електроопору при відпалюванні холодно-деформованих зразків. Збільшення електроопору пов'язано із утворенням стабільних мікродоменів з певним типом ближнього порядку, що оумовлює появу додаткового механізму розсіювання електронів провідності. Автори [28] допускають, що утворення доменів відбувається при дифузії атомів Cr або Mn атомів Ni.

У роботі [29] продовжені дослідження електричних властивостей ВЕСів FeCoNiCrMn та температурної залежності магнітної сприйнятливості. Крім того,

автори [29] установили, що структура такого ВЕСу характеризується неоднорідностями нанометрового розміру, які розглядаються як наслідок метастабільного стану сплаву.

1.3 Мікроструктура і властивості високоентропійних плівкових сплавів

Огляд літературних даних [30] містить широкий спектр експериментальних даних стосовно кристалічної структури плівкових ВЕСів, отриманих іонним розпиленням. У випадку еквімолярного плівкового ВЕСу AlCrMoTaTiZr формується одна ГЦК фаза, в той час як у сплаві AlCoCrCuFeNi – дві фази ГЦК і ОЦК, причому при збільшенні концентрації Al відбувається перехід ГЦК → ОЦК, що не прокоментовано авторами, оскільки більш ймовірним повинен бути перехід ОЦК → ГЦК. Автори [30] пояснюють причину ГЦК → ОЦК переходу збільшенням дисторсії ГЦК → ОЦК переходу збільшенням дисторсії ГЦК решітки при збільшенні концентрації атомів Al. Рисунок 1.7 із роботи [30] ілюструє відміну в гомогенності вихідного сплаву і тонких плівок. У цій же роботі представлені результати інших авторів стосовно впливу атомів Ge або In на мікроструктуру тонких плівок CoCrCuFeNi. Було виявлено, що атоми і Ge, і In спричиняють фазовий перехід від ГЦК не до ОЦК, а до аморфної фази. Ця обставина до великої міри врахована нами [31] при дослідженні магніторезистивних властивостей низькоентропійних сплавів на основі Fe і Pd або Pt з добавкою атомів Ge. Крім цього, у роботі [30] представлені результати порівняльного аналізу механічних і електрохімічних властивостей покриттів і тонких плівок ВЕСів однакового хімічного складу. Автори [30] також відмічають суттєву відміну фізико-механічних властивостей покриттів і плівкових матеріалів.

У той же час, підкреслимо, що результати досліджень електрофізичних і магніторезистивних властивостей плівкових ВЕСів в [30] не представлені, що підкреслює актуальність тематики даного проекту.

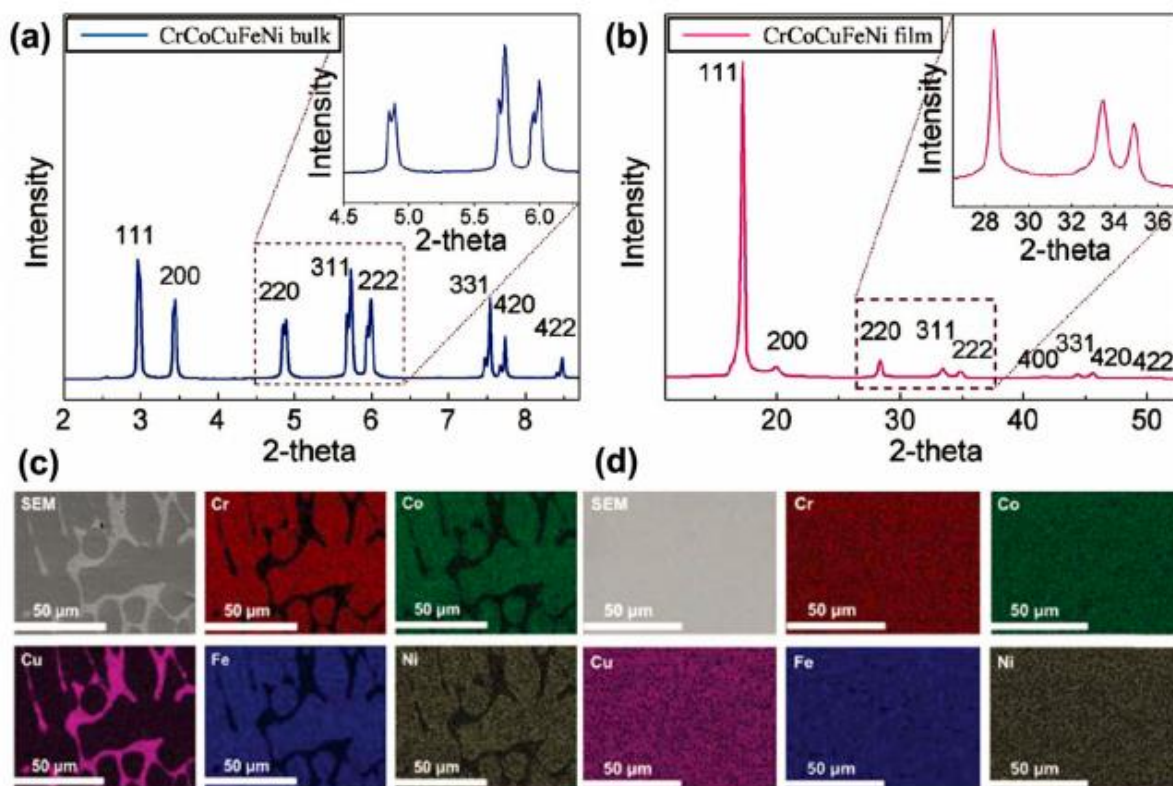


Рисунок 1.7 – Дифузійні картини від сплаву у вихідному стані CrCoCuFeNi (a) і плівки CrCoCuFeNi (b), карта розповсюдження елементів у сплаві (c) і плівці ВЕСів (d). Із відкритого інтернет ресурсу [30]

2. МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Методика отримання плівкових зразків

Для формування плівкових матеріалів різного ступеня ентропійності на основі Fe, Ni, Co, Cu, Al, Ag, Au, Pd, Pt, Mo і Cr використовувались вакуумна установка типу ВУП-5М ($p \sim 10^{-3}$ - 10^{-4} Па), схема робочої камери якої наведена на рис.2.1. Пошарова або одночасна конденсація плівок проводилась з використанням випарників двох типів: молібденових човників або «гусариків» та електронно-променевих гармат.

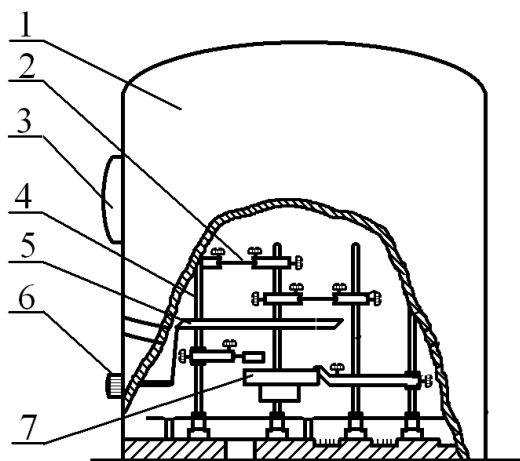


Рисунок 2.1 – Схема робочої камери ВУП-5М (а): 1 – корпус робочої камери; 2 – випарувачі; 3 – спостережувальне віконце; 4 – стійка; 5 – захисна маска; 6 – обертова ручка маски; 7 – столик для відпалювання зразків

Плівкові матеріали формувалися шляхом варіювання швидкості конденсації (ω), температури підкладки ($T_n = 300 - 500$ К) і температури відпалювання ($T_e = 300 - 900$ К). Випарування проводилося електронно-променевим (Co, Mo) та терморезистивним (Fe, Ni, Cr, Al, Cu, Ag, Pd, Pt) методами, товщина окремих шарів (d) варіювалась від 10 до 30 нм.

Час відпалювання при максимальній температурі складав 15 хвилин, а швидкість охолодження 3 К/хв. Пристрої для отримання плівкових зразків та подальшого їх дослідження розміщувались в корпусі робочої камери. За допомогою цифрових мультиметрів типу UT70D та UT70B контролювалися відповідно електричний опір (точність $\pm 0,05\%$) плівок та температура (точність ± 1 К) підкладки,

при використанні хромель – алюмелевої термопари. Експериментальні дані з мультиметрів через інтерфейс RS232 (RS485) передавалися на комп'ютер. Товщини плівок контролювалися *in situ* методом кварцового резонатора (точність 10 %), для чого використовувалися промисловий резонатор типу РГ-08 з частотою 10 МГц, генератор електричних коливань, схему якого та частотомір ЧЗ-54.

Одновременна конденсація металів проводилась при окремому розташуванні випарників, підкладок та датчиків товщини (рис.2.2 а). На позиції рис.2.2б представлена схема розміщення випарників, яка дозволяє здійснювати як пошарову, так і одночасну конденсацію зразків.

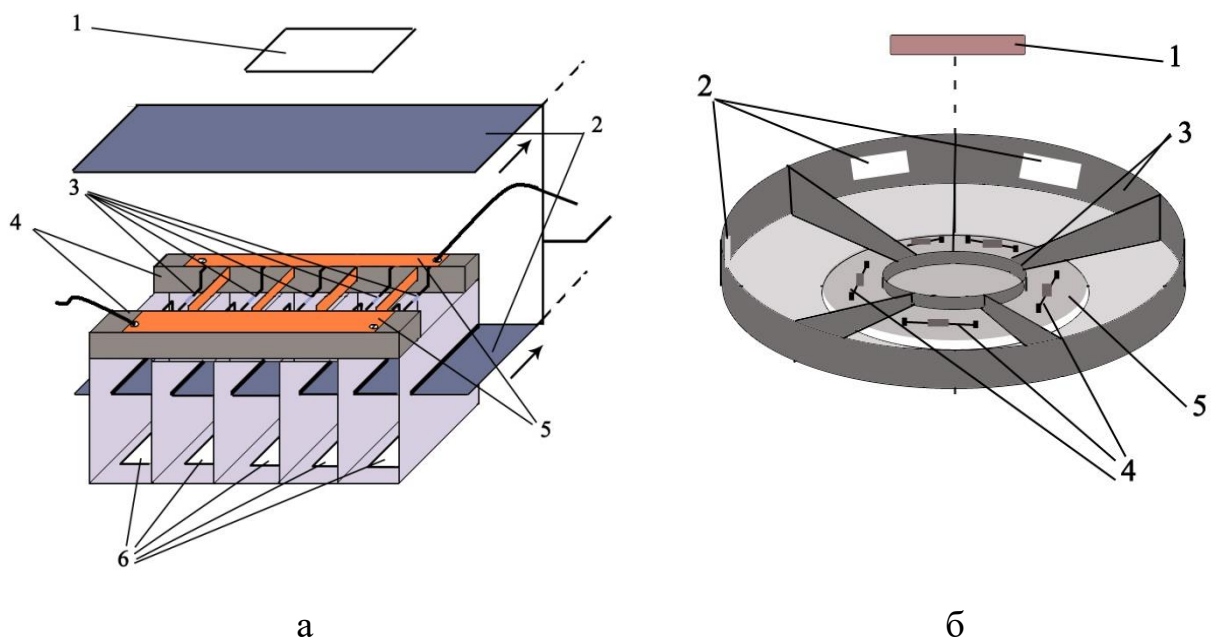


Рисунок 2.2 – Конструкція систем випарників для одночасної конденсації (а): 1 – підкладка; 2 – суміщені рухливі екрани; 3 – вольфрамові випарники; 4 – керамічні ізолятори; 5 – металеві контакти для підведення напруги до випарників; 6 – свідки для визначення товщини окремих компонентів ВЕС інтерферометричним методом; конструкція випарників для одночасної і пошарової конденсації (б): 1 – підкладка; 2 – свідки для вимірювання товщини; 3 – система суміщених екранів; 4 – вольфрамові випарники; вольфрамові випарники; 5 – керамічний ізолятор

2.2. Дослідження фазового складу і кристалічної структури

Дослідження фазового складу здійснювалося методом електроннографії та просвічуючої електронної мікроскопії (прилад ПЕМ-125К).

Квадратичні форми для кристалітів кубічної та гексагональної сингонії мають такий вигляд:

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

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + kh + k^2}{a_{hkl}^2} + \frac{l^2}{c_{hkl}^2}, \quad a_{hkl} = \frac{2}{\sqrt{3}} d_{hkl} \sqrt{h^2 + kh + k^2}, \quad c_{00l} = l d_{00l},$$

де d_{hkl} – міжплощинна відстань;

h, k, l – індекси Міллера;

a_{hkl} і c_{hkl} – параметри кристалічних решіток у межах відповідних сингоній.

Як еталон використовували відпалену плівку Al товщиною $d = 30 - 40$ нм, що забезпечувало точність вимірювання міжплощинних відстаней $\Delta d_{hkl} = \pm(10^{-3} - 10^{-4})$ нм та відповідної точності для параметрів решіток:

$$\Delta a_{hkl} = \pm \Delta d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \text{ - кубічна сингонія;}$$

$$\Delta a_{hkl} = \pm \Delta d_{hkl} \frac{2}{\sqrt{3}} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \text{ і } \Delta c_{hkl} = \pm \Delta d_{hkl} \cdot l \text{ - гексагональна сингонія.}$$

На прикладі одношарових плівок як компонент середньо- та високоентропійних плівкових сплавів розглянемо результати дослідження фазового складу та кристалічної структури. Так, наприклад, у невідпалених плівках Mo і Cr середній розмір зерен $L \cong 10$ нм, тоді як у плівках Ni та Fe – $L \cong d$. При відпалюванні до температури $T_s \cong 750 - 800$ К в плівках Mo величина L практично не змінювалась, в той час, як в плівках Cr, Ni та Fe – збільшувалася в 1,5 – 2 рази.

Результати досліджень структурно-фазового складу плівок Ni, Fe та Cr наведені на рис.2.3. При конденсації з середньою швидкістю порядку 1 нм/с та $T_n \cong 400$ К формувалися полікристалічні плівки ГЦК-фази Ni, ОЦК-фаз Fe та Cr.

При відпалюванні до $T_b \cong 750 - 800$ К спостерігалось утворення оксидів Fe_3O_4 та Cr_2O_3 . На рис. 2.4 наведені мікроструктура, електронограми від плівок Ag і Co у свіжезконденсованому стані та після термовідпалювання до 700 К та їх розшифровка. Плівки Ag, як і Cu, після конденсації мають кристалічну структуру з кристалітами розміром 10-15 нм. При термовідпалюванні відбувається процес інтенсивної рекристалізації, при якому середній розмір зерен у плівках Ag і Cu збільшується приблизно у 5-6 разів. На електронограмах у вихідних плівках поряд із лініями від ГЦП – Co спостерігаються лінії високотемпературної ГЦК фази, причиною появи яких є утворення дефектів пакування, які в процесі термообробки заліковуються.

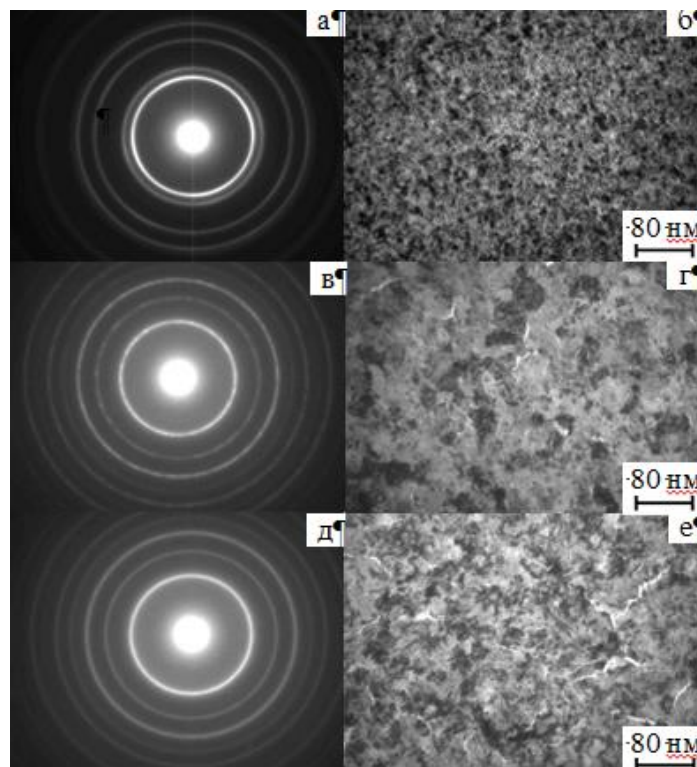


Рисунок 2.3 – Електронограми і мікроструктура невідпалених нанокристалічних плівок Ni (а,б), Fe (в,г) та Cr (д,е) товщиною $d \cong 20$ нм

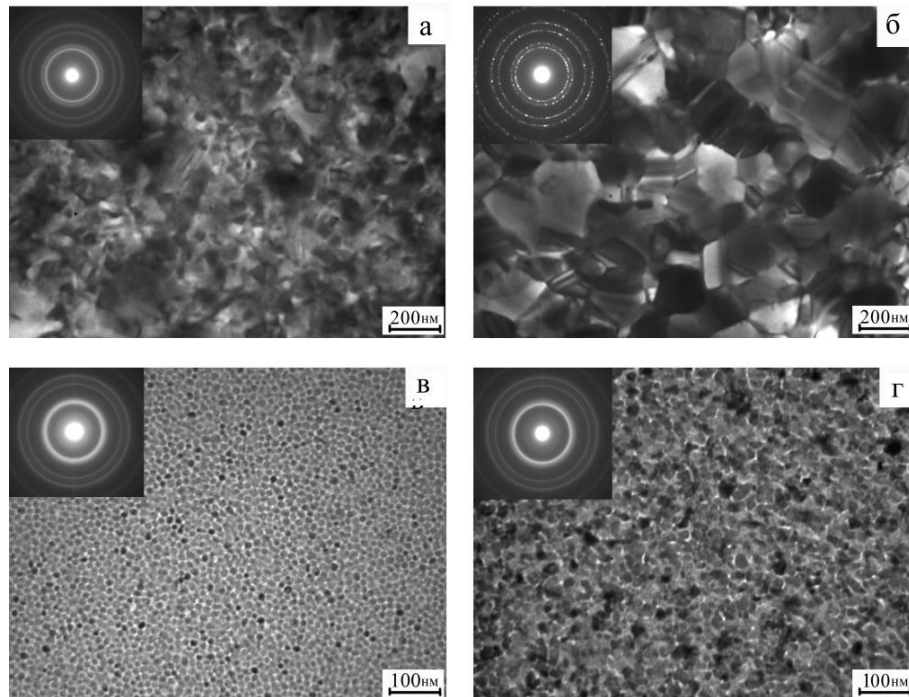


Рисунок 2.4 – Кристалічна структура плівок Ag(60)/П (а, б) та Со/П (60) (в, г) у невідпаленому (а, в) та відпаленому до 700 К (б, г) станах

2.3. Метод вторинно-іонної мас-спектрометрії та спектральні методи

Особливості дифузійних процесів у дво-, три- та багатокомпонентних плівкових матеріалах були досліджені методом вторинно-іонної мас-спектрометрії (ВІМС) на приладі MS-7201M. На основі мас-спектрів, отриманих на різних стадіях травлення плівкових зразків пучком первинних іонів Ar^+ , були побудовані дифузійні профілі, за якими визначались коефіцієнти дифузії. Відмітимо, що точне визначення коефіцієнтів дифузії на основі експериментальних результатів, є досить складною задачею з точки зору визначення коефіцієнтів об'ємної, зерномежевої або поверхневої дифузії окремо. Тому використовують означення «ефективний» коефіцієнт взаємної дифузії (D), який розраховувався на основі співвідношення Уішпла:

$$c \cdot c_0^{-1} = \operatorname{erfc} [z \cdot (4 \cdot D \cdot \tau)^{-1/2}],$$

де c – середня концентрація глибині z (у нашому випадку це середнє значення сигналу вторинних іонів в об'ємі плівки);

c_0 – середня концентрація при $z=0$ (у нашому випадку це середнє значення за 15 – 20 вимірами сигналу вторинних іонів із поверхні зразка);

z – глибина проникнення атомів на домішки;

D – ефективний коефіцієнт дифузії;

τ – час дифузії.

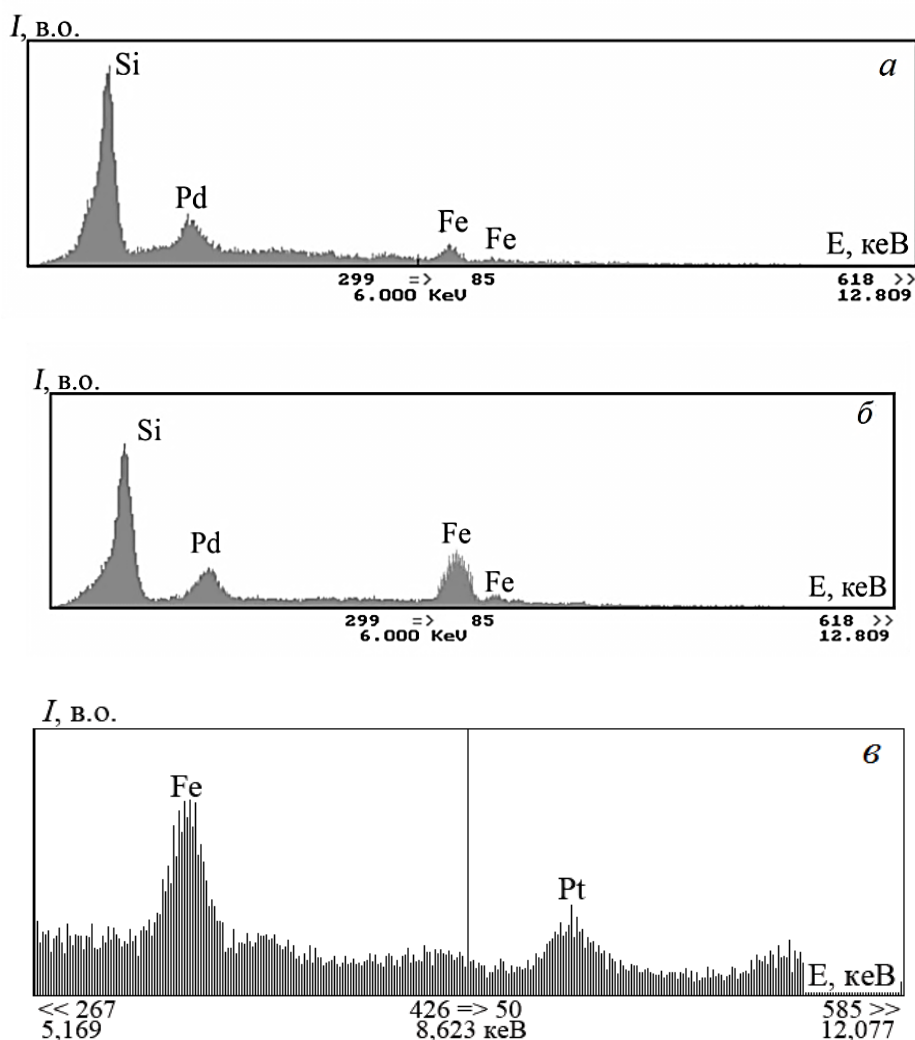


Рисунок 2.5 - Спектри ЕДА для плівкових систем: а – $[\text{Pd}(1,4)/\text{Fe}(0,6)]_{10}/\Pi$ ($c_{\text{Fe}} = 35\%$); б – $[\text{Pd}(0,4)/\text{Fe}(0,6)]_{10}/\Pi$ ($c_{\text{Fe}} = 65\%$) і в – $\text{Fe}(46)/\text{Pt}(18)/\Pi$ ($c_{\text{Fe}} = 72\%$)

Метод ВІМС забезпечує високу чутливість за масами та дає пряму інформацію про елементний склад зразків, але основним недоліком методу залишається руйнування досліджуваного об'єкта внаслідок його витравлювання. Для розрахунку концентрації атомів окремих компонент плівок використовувалось співвідношення:

$$C_i = \frac{D_i d_i \mu_i^{-1}}{\sum_{i=1}^n D_i d_i \mu_i^{-1}}, \quad (2.1)$$

де D і μ – густина і молярна маса.

Дослідження елементного складу зразків проводилося на растровому електронному мікроскопі РЕММА-102 JEOL, який обладнаний відповідними приставками та використовується для аналізу елементного складу речовини за довжиною хвилі або енергії квантів характеристичного рентгенівського випромінювання з подальшою обробкою за допомогою спеціального програмного забезпечення. Роздільна здатність приладу складає 3 нм при прискорюючій напрузі 0,3 – 30 кВ. На рис. 2.5 зображені приклади ЕДС спектрів від пліткових зразків на основі Fe і Pd або Pt відповідно. Розрахунки, проведені за формулою (2.1), задовільно узгоджуються з даними рис. 2.5, які були отримані методом енергодисперсійного аналізу.

3 ФАЗОВИЙ СКЛАД, ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ТА МАГНІТОРЕЗИСТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ

3.1.1. Фазовий склад і дифузійні процеси в середньоентропійних плівкових сплавах на основі Ni або Fe і Mo та Fe, Co і Cu

3.1.1. Сплави на основі Fe і Ni або Mo

У роботі [32] наведені результати електроннографічних та електронно-мікроскопічних досліджень плівкових сплавів на основі α -Mo (аморфної фази) і металевих компонент ГЦК-Ni або ОЦК-Fe різної концентрації. На електроннограмі (рис.3.1) для невідпаленого плівкового сплаву $Ni_{75}Mo_{25}$ ($c_{Ni} \cong 75\text{ат.}\%$, $c_{Mo} \cong 25\text{ ат.}\%$) головним чином фіксуються лінії від кристалографічних площин ГЦК-фази Ni з параметром кристалічної ґратки близьким до 0,351 нм. Інша компонента знаходилась у аморфному стані (спостерігалось слабке гало). Після вакуумної термообробки протягом 15 хв. при $T_b \cong 750\text{K}$ та охолодження до кімнатної температури поблизу дифракційних кілець, що належали ГЦК-Ni, було зафіксовано утворення нових дифракційних кілець дещо меншого діаметру. Додаткові кільця ідентифіковано як максимуми від кристалографічних площин (111), (200), (220) та (311) з відповідними міжплощинними відстанями 0,208, 0,180, 0,127 та 0,108 нм. Останні належали метастабільній ГЦК-фазі Ni_3Mo , а розрахункова величина параметра кристалічної ґратки становила $a = 0,360 \pm 0,001\text{нм}$.

Для свіжозконденсованих плівок $Ni_{75}Mo_{25}$ фіксується нанодисперсна будова (рис.3.1б) з середнім розміром зерен близько 10 нм. Слід відмітити, що кристаліти та їх межі насичуються атомами домішок вже на стадії конденсації. Про що свідчить розмиття ліній (рис.3.1а). Після відпалювання утворюється характерна для полікристалічних плівок Ni будова (див. рис.3.1г). Поміж дрібних кристалітів можна бачити значно більші, які утворилися внаслідок рекристалізаційних процесів. Середній розмір зерен становить близько 40 нм. Однак, на мікроснімку можна

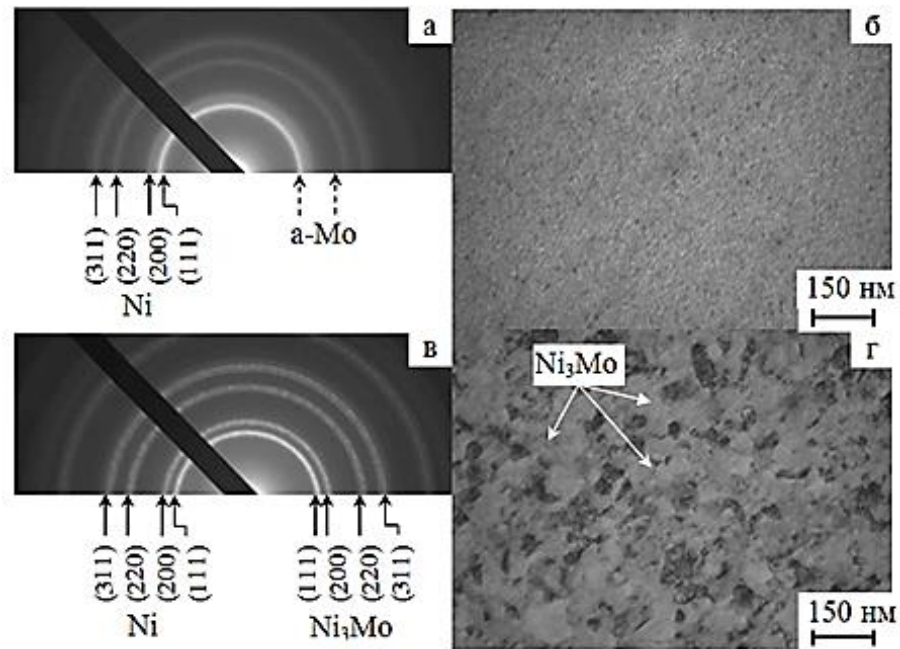


Рисунок 3.1 – Електронограми і мікроструктура від плівкового сплаву $Ni_{75}Mo_{25}$ при $d \cong 30$ нм після конденсації (а,б) та відпаленого при $T_b \cong 750K$ (в,г)

виділити окремі кристаліти, які мають темний та світлий контрасти. Світлі зерна п'ятикутної форми належать метастабільній ГЦК-фазі Ni_3Mo , а темні – ГЦК-фазі Ni .

Таким чином, плівкові матеріали на основі Fe і Ni або Mo не можуть бути віднесені до низькоентропійних сплавів, оскільки вони утворюють інтерметаліди. Ця обставина буде нами враховуватись при підборі компонент для високоентропійних сплавів.

3.1.2 Сплави на основі Fe і Pd або Pt

Електронографічні дослідження [31] показали, що в таких системах вже в процесі конденсації при температурі підкладки $T_n \cong 300 - 350$ К утворюється неупорядкований ГЦК т.р.(Fe, Pd) (рис. 3.2) або ГЦК т.р. (Fe, Pt) (табл. 3.1). Для невідпалених і відпалених зразків Fe/Pd/П параметри решітки дорівнюють $a_1 = 0,392$ нм і $a_2 = 0,394$ нм відповідно.

У табл. 3.1 наведена розшифровка електронограми від ГЦК т.р. (Fe, Pt). Постійне значення параметра решітки по усім п'яти лініям на електронограмі говорить про утворення гомогенного неупорядкованого т.р. (Fe, Pt). Термообробка таких плівкових систем призводить до упорядкування і, як результат цього – утворення фази $L1_0$ -FePt (рис.3.3). Незважаючи на те, що при термообробці до 700 або 900 К може відбуватись утворення оксидів Fe, процес термообробки у вакуумі 10^{-4} – 10^{-5} Па можна провести без утворення або із утворенням їх мінімальної кількості. Електронографічно перехід неупорядкована \rightarrow упорядкована фаза фіксується при $T_b \cong 630 - 670$ К (мультишари на основі Fe і Pt), 780 К (мультишари на основі Fe і Pd) та 820 (двошарові плівки Fe/Pd), хоча температура переходу збільшується у міру зростання товщини окремих шарів. Відмітимо, що тетрагональні викривлення кубічних решіток FePd і FePt незначні: 0,995 – 0,975, оскільки параметри ГЦТ решітки близькі до величини параметра ГЦК решітки.

У мультишарах $[Pd(1,1)/Fe(0,9)]_5/P$, $[Pd(1,1)/Fe(1,1)]_5/P$ і $[Pd(1,1)/Fe(1,1)]_5/P$ (загальна концентрація атомів заліза $c_{Fe} = 50$ і 55 ат.%, відповідно) в інтервалі температур 300 – 460 К, унаслідок процесів, обумовлених КСД, спостерігалось формування неупорядкованої ГЦК-FePd фази (рис.3.4). Із підвищенням температури до $T = 780$ К відбувається поступове упорядкування ГЦК-FePd фази і перехід до ГЦТ-FePd з параметрами решітки $\bar{c}_{FePd} = 0,368 - 0,369$ нм і $\bar{a}_{FePd} = 0,387 - 0,388$ нм. Поряд із упорядкованою фазою $L1_0$ лінії від α -Fe не проявляються.

Унаслідок КСД, яка сприяє протіканню твердофазної реакції, в плівках при пошаровій конденсації відбувається часткове упорядкування ГЦК-FePd фази і зменшення температури фазового переходу ГЦК-FePd \rightarrow ГЦТ-FePd у порівнянні з масивними зразками приблизно на 300 К (для мультишарів) та приблизно на 200 К (для двошарових зразків). Таке зменшення можна пояснити більш інтенсивними дифузійними процесами в мультишарах, в яких товщина окремих шарів має менше значення у порівнянні з двошаровими системами.

Величина параметра кристалічної решітки неупорядкованої фази залежить від

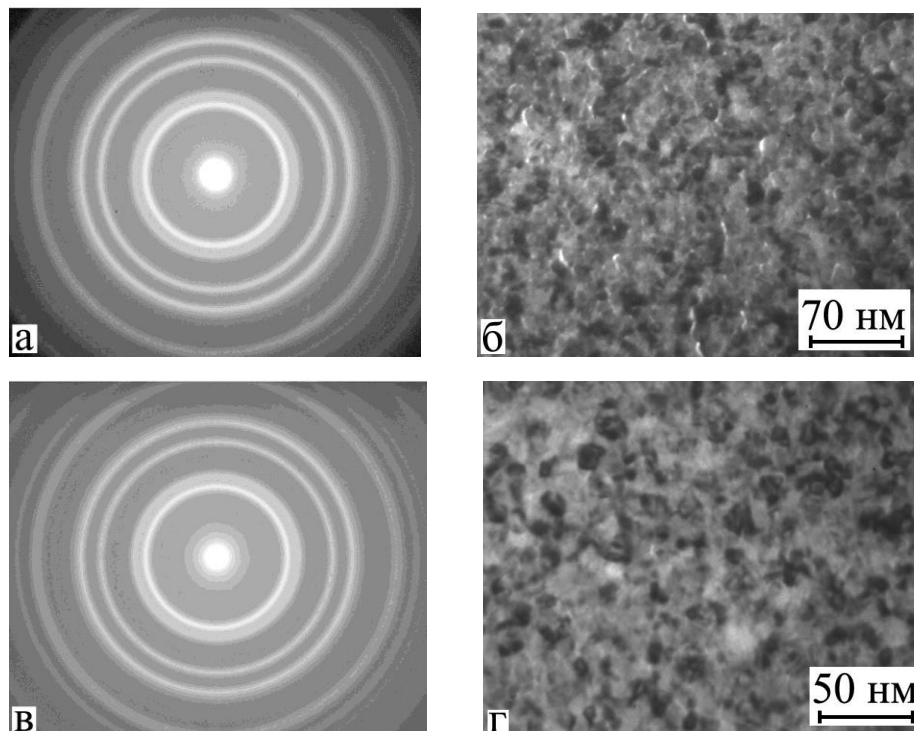


Рисунок 3.2 – Електронограми та кристалічна структура плівкової системи Pd(10)/Fe(30)/П при $T = 300$ (а, б) і 600 К (в, г)

Таблиця 3.1 – Розшифрування електронограми від плівки Fe(46)/Pt(18)/П після конденсації

№ п/п	I , в.о.	d_{hkl} , нм	hkl	a , нм	Фаза
1	ДС	0,222	111	0,385	ГЦК - FePt
2	С	0,192	200	0,384	
3	ср	0,136	220	0,385	
4	ср	0,116	311	0,385	
5	сл	0,111	222	0,384	
$a_0(\gamma\text{-Fe}) = 0,363$ нм; $a_0(\text{Pt}) = 0,392$ нм ; $\bar{a} = 0,384$ нм ДС – дуже сильна; С – сильна; ср – середня; сл - слабка					

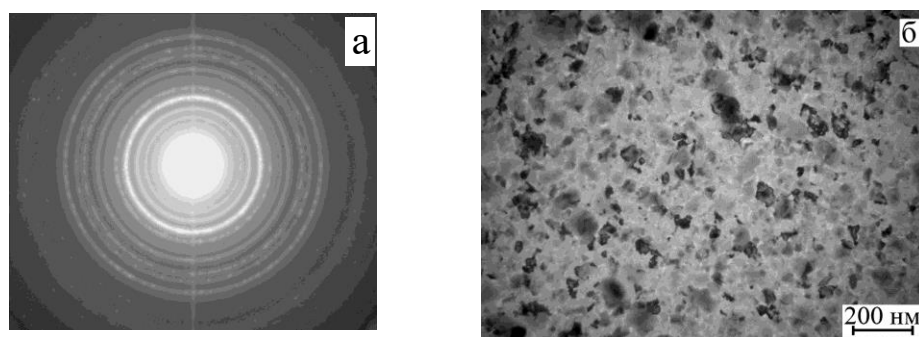


Рисунок 3.3 – Утворення $L1_0$ фази FePd: електронограма (а) після відпалювання плівки до $T_c \cong 850$ К та відповідна мікроструктура (б)

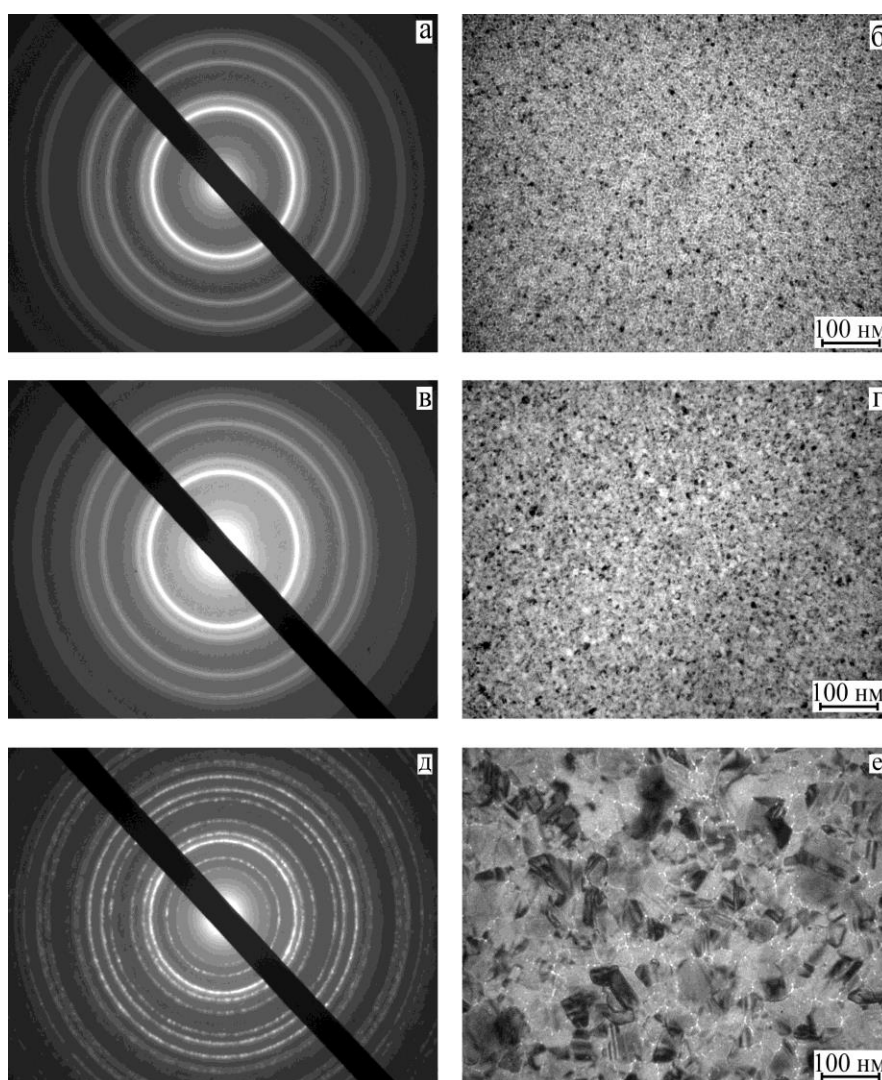


Рисунок 3.4 – Дифракційні картини та мікроструктура від мультишарів $[Pd(1,1)/Fe(0,9)]_5/Pt$, отриманих при $T = 300$ (а, б) та відпалених до 460 (в, г) і 780 К (д, е)

загальної концентрації атомів Fe в плівці і має значення $\bar{a} = 0,388$ нм ($c_{Fe} = 45 - 50$ ат.%) близьке до параметра решітки плівки Pd ($\bar{a} = 0,389$ нм), що свідчить про формування ГЦК-FePd фази на її основі. Збільшення концентрації заліза приводить до формування неупорядкованої ГЦК-FePd фази у процесі конденсації та упорядкованої фази ГЦТ-FePd - після термообробки до 780 К.

Як і у випадку плівок на основі Fe і Ni або Mo, плівкові системи на основі Fe і Pd або Pt не можуть бути віднесені до низькоентропійних матеріалів, оскільки їх компоненти утворюють інтерметаліди, а не тверді розчини.

3.1.3 Сплави на основі Fe, Co і Cu

У наших роботах [33, 34] представлені результати досліджень структурно-фазового стану середньоентропійних плівкових систем на основі кобальтового пермалою Fe_xCo_{1-x} ($x \approx 0,2$) та Cu. Показано, що фазовий склад свіжосконденсованих плівок відповідає ОЦК- Fe_xCo_{1-x} + ГЦП-Cu , а після відпалювання за 700 К фіксується лише ОЦК- Fe_xCo_{1-x} . У тришарових плівок $Fe_xCo_{1-x}/Cu/Fe_xCo_{1-x}$ з $d_F = 20-40$ нм та $d_N = 5-20$ нм фазовий склад відповідає евтектиці ОЦК - Fe_xCo_{1-x} + ГЦК т.р. Cu (Fe або Co) незалежно від умов термообробки (табл. 3.2).

На прикладі дво- та тришарових плівкових систем, які відносяться до низько- і середньоентропійних сплавів, FeCo/Cu/П та FeCo/Cu/FeCo/П були вивчені фазовий стан і дифузійні процеси, що призводять до перемішування елементів. У плівках, які пройшли термообробку до 700К, фіксується ОЦК-FeCo та т.р. атомів Fe і Co у решітці Cu - ГЦК-Cu(Fe, Co). Відпалювання до 700 К спричиняє перемішування шарів, як на це вказують результати досліджень методом вторинно-іонної мас-спектрометрії (рис.3.4). Як витікає із цих даних у свіжосконденсованих дво- чи тришарових плівкових системах до великою міри зберігається індивідуальність окремих шарів (рис.3.4 а, с, f). У термовідпалених зразках, як уже відмічалось,

Таблиця 3.2 – Розшифровка електронограм від невідпаленої та відпаленої у вакуумі ($p \sim 10^{-6}$ Gf) за 700 К плівки $Fe_xCo_{1-x}/Cu/Fe_xCo_{1-x}$ ($x \approx 0,2$), $d_F = 35$ нм ферромагнітний шар, $d_N = 10$ нм – неферромагнітний шар

Невідпалена					Відпалена при 700 К					
I, в.о.	d, Å	hkl	Фаза	a, Å	I, в.о.	d, Å	hkl	Фаза	a, Å	a ₀ , Å
ДС	2,084	110	ОЦК- Fe_xCo_{1-x}	2,947	ДС	2,058	110	ОЦК- Fe_x	2,913	2,861 (α -Fe)
		111	ГЦК - т.р. Cu (Fe,Co)	3,605			111	Co _{1-x}	3,567	
		100	ГЦЦ-Со	a=2,529 c=4,121				ГЦК - т.р. Cu (Fe,Co)		
сл	1,920	101	ГЦЦ-Со	a=2,536 c=4,128	сп	1,842	200	ГЦК - т.р. Cu (Fe,Co)	3,684	
сл	1,860	200	ГЦК - т.р. Cu (Fe,Co)	3,721	сп	1,457	200	ОЦК- Fe_x Co _{1-x}	2,913	
сл.	1,500	102	ГЦЦ-Со		сп	1,307	220	ГЦК - т.р. Cu (Fe,Co)	3,695	
сп	1,455	200	ОЦК- Fe_xCo_{1-x}	2,913	сп.	1,195	211	ОЦК- Fe_xCo_{1-x}	2,927	
сп	1,307	220	ГЦК - т.р. Cu (Fe,Co)	3,669						
сп	1,191	211	ОЦК- Fe_xCo_{1-x}	2,916						

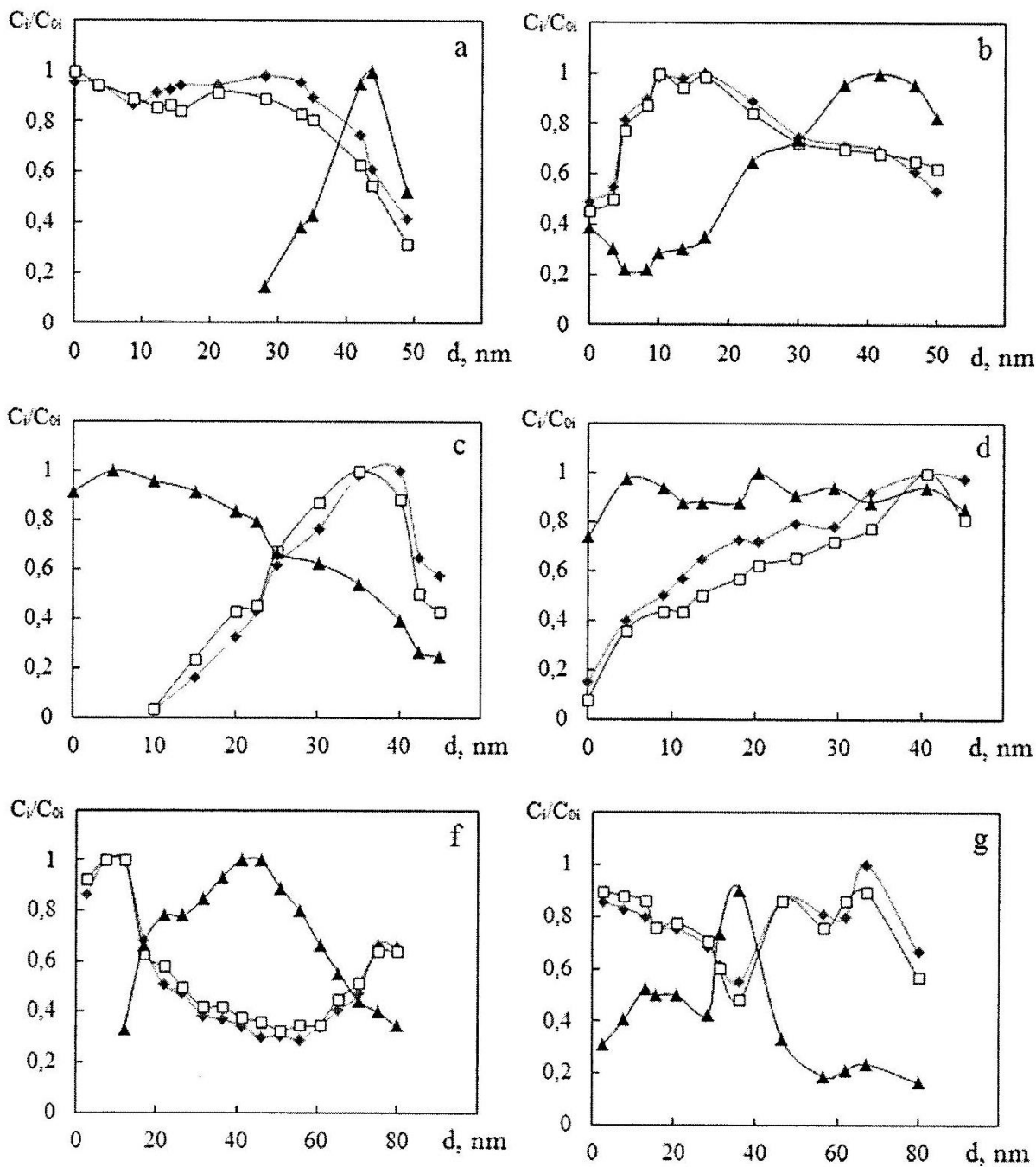


Рисунок 3.4 – Концентраційні профілі для плівкових систем $Fe_xCo_{1-x}(30)/Cu(20)/\Pi$ (a, b), $Cu(20)/Fe_xCo_{1-x}(30)/\Pi$ (c, d) і $Fe_xCo_{1-x}(30)/Cu(20\text{ nm})/Fe_xCo_{1-x}(30)/\Pi$ (f, g): \blacklozenge – Fe, \blacktriangle – Cu, \square – Co після конденсації (a, c, f) та після відпалювання при температурі 700К (b, d, g). C_i – концентрація i -го елемента при зміні товщини; C_{0i} – максимальна концентрація i -го елемента

відбувається перемішування компонент, причому, що важливо підкреслити, спостерігаються дифузійні профілі як для атомів Co, так і Fe. Стосовно цього ефекту можна висунути гіпотезу про те, що лише деяка доля молекул FeCo дисоціюють при випаруванні пермалою і при взаємодії з пучком первинних іонів, ті молекули FeCo, які збереглися, вони не фіксуються мас-спектрометром MS-7201M (Рис.3.5 b, d, g).

Таким чином, інформація, наведена на рис.3.5 лише якісно показує, які процеси перемішування відбуваються в дво- і тришарових системах, оскільки кількісні дані стосовно концентрації перемішаних атомів Fe і Co недостовірні.

3.2 Фазовий склад, електро- та магніторезистивні властивості високоентропійних плівкових сплавів на основі Co, Fe, Ni, Cr, Cu та Al

3.2.1 Фазовий склад

На рис. 3.5 наведені приклади типової дифракційної картини і мікроструктура плівкових зразків у невідпаленому і відпаленому до 800K стані. Слід відмітити, що багатокомпонентні плівкові системи на основі Fe, Co, Al, Ni та Cu мають нееквіатомний склад і, значить, дещо різну концентрацію магнітних компонент. Це проявляється у деякі відмінні мікроструктури як у вихідному стані, так і після термообробки (порівняти позиції на рис.3.6).

Дифракційні дослідження вказують на те, що у плівкових ВЕС основними фазами можуть бути ГЦК фази на основі Cu із параметром $a = 0.3604 - 0.3650$ нм або $a = 0.4016 - 0.4050$ нм при надлишку Al в сплаві. У першому випадку поряд із лініями від базової ГЦК фази спостерігаються сліди фази із параметром решітки близьким до параметра a -Fe або ОЦК Cr, яка трактується як твердий розчин a -Fe(Cr). Інколи спостерігаються сліди іншої фази, яку ми трактуємо як інтерметалід NiAl.

Мікрочастинки темного контрасту (ми їх будемо називати квазігранулами), на наш погляд, мають магнітну природу і відіграють важливу роль в електрофізичних і

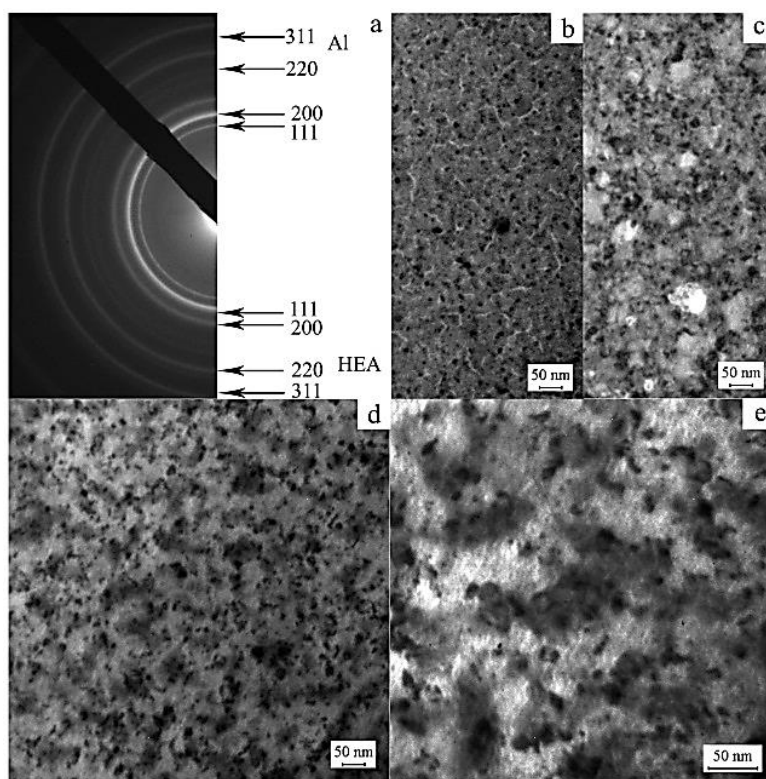


Рисунок 3.5 – Дифракційні картини (a) і мікроструктура плівкових систем Fe(22)/Co(17)/Al(12)/Ni(10)/Cu(13)/П (b,c) та Fe(18)/Co(12)/Al(15)/Ni(17)/Cu(17)/П (d, e) у невідпаленому (a,b,d) і відпаленому до 800 К стані (c, e). На позиції (a) показана дифракційна картина від ВЕСу із додатковими лініями від еталону у вигляді плівки Al

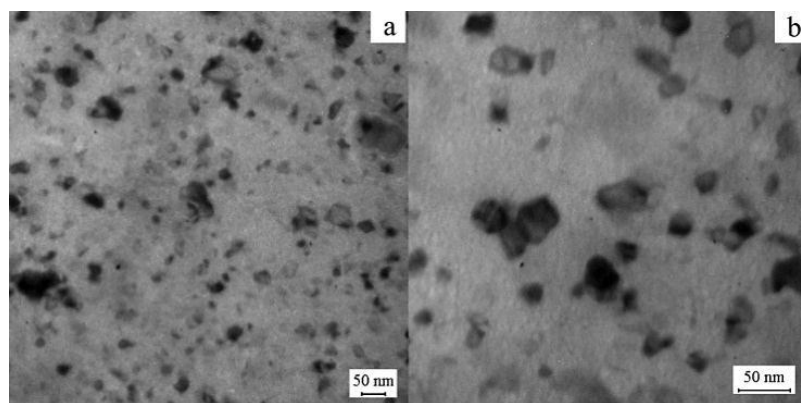


Рисунок 3.6 – Мікроструктура плівки Fe(14)/Co(17)/Al(21)/Ni(15)/Cu(7)/П у невідпаленому (a) і відпаленому (b) станах

магніторезистивних властивостях. На таких квазігранулах може відбуватись спін-залежне розсіювання електронів, що є необхідною умовою реалізації гігантського магнітного опору (ГМО).

Той факт, що у нашому випадку, відпалені ВЕСи мають фактично лише ГЦК – фазу можна пояснити ефективними процесами перемішування компонент і гомогенізації фазового складу при наших методиках формування плівкових зразків.

3.2.2 Термо- і магніторезистивні властивості високоентропійних плівкових сплавів (додаткові аргументи)

Результати попередніх досліджень електрофізичних і магніторезистивних властивостей високоентропійних плівкових сплавів у порівнянні із низько- та середньоентропійними наведені нами в роботах [35 – 40]. Такого роду дані служать нам додатковим аргументами стосовно висновку про можливе утворення феромагнітних частинок, на яких можливе спін-залежне розсіювання електронів.

На прикладі плівки Fe(32)/Co(17)/Al(12)/Ni(10)/Cu(13)/П рисунок 3.7 ілюструє типову температурну залежність питомого опору (ρ) і ТКО (β). Немонотонний характер залежності ρ при відпалюванні (поява двох максимумів) пояснюється процесами упорядкування структури та заліковуванням дефектів кристалічної будови. При охолодженні спостерігається лінійна залежність $\rho(T)$ і типова залежність $\beta(T) \sim 1/T$. Величина ТКО при $T=300\text{K}$ змінюється у межах $(1,8 - 3,0) \cdot 10^{-3}\text{K}^{-1}$ (рис. 3.8, вставка).

Дослідження магнітоопору (МО) були проведені у геометрії струм j в площині плівки при трьох взаємних орієнтаціях магнітного поля: повздовжня ($\vec{B} // \vec{j}$), поперечна ($\vec{B} \perp \vec{j}$) та перпендикулярний ($\vec{B} \perp \vec{j}$) при робочому струмі 0,5 – 1 мА. Типові залежності величини магнітоопору від індукції B представлені на рис. 3.8.

Таблиця 3.3 – ТКО для плівкових ВЕС при $T = 300$ К

Зразок (d , нм)	d , нм	Концентрація, ат.%	$\beta \cdot 10^3$, К ⁻¹
Al(20)/Co(34)/Fe(32)/Ni(38)/Cu(31)/П	155	18/22/23/23/13/П	3,00
Cu(17)/Ni(17)/Al(15)/Co(12)/Fe(28)/П	89	20/21/12/15/32/П	3,64
Fe(28)/Co(12)/Al(15)/Ni(17)/Cu(17)/П	89	33/15/12/21/19/П	3,24
Fe(32)/Co(17)/Al(12)/Ni(10)/Cu(13)/П	84	38/22/10/13/17/П	3,00
Fe(14)/Co(17)/Al(21)/Ni(15)/Cu(7)/П	74	20/26/21/23/10/П	2,57
Cr(8)/Al(5)/Co(7)/Cu(5)/Ni(7)/Fe(7)/П	39	19/8/21/12/19/19/П	1,80
Al(4)/Cu(3)/Co(5)/Cr(5)/Fe(5)/П	22	11/13/19/20/19/17/11/П	2,00

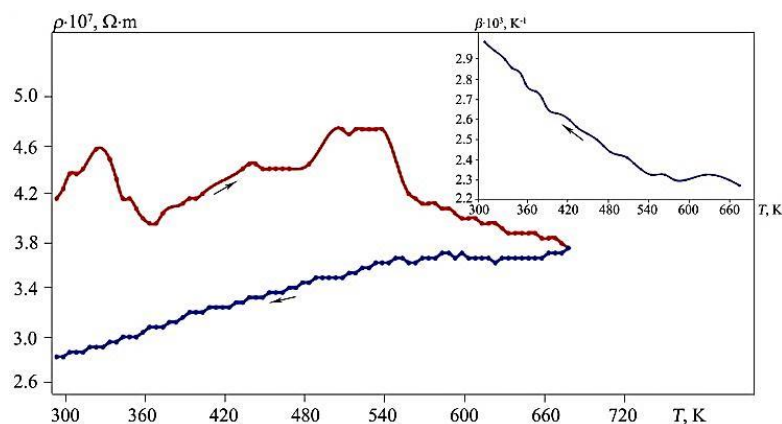


Рисунок 3.7 – Приклад температурної залежності опору і ТКО (на вставці) для ВЕСу Fe(18)/Co(12)/Al(15)/Ni(17)/Cu(17)/П

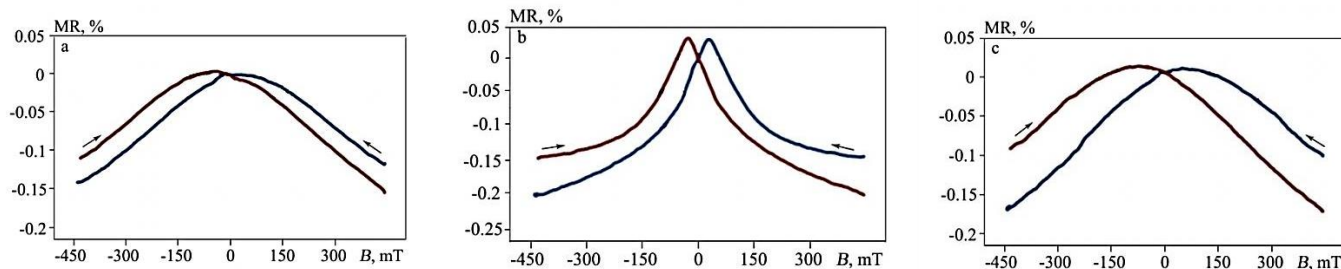


Рисунок 3.8 – Польові залежності магнітоопору для плівкової системи Co(20)/Ni(14)/Cu(19)/Fe(29)/Al(18)/П при трьох орієнтаціях індукції відносно електричного струму: поздовжній (а), поперечній (б) і перпендикулярній (с). Стрілками показані напрями намагнічування – розмагнічування

Амплітуда МО в межах 0,15 – 0,17% у трьох геометрія вимірювання і його польова залежність говорять про реалізацію ефекта ГМО. Така ситуація можлива лише у випадку спін-залежного розсіювання електронів, і тому ми приходимо до висновку, що таке розсіювання відбувається на квазігранулах, оскільки іншого механізму запропонувати неможливо.

ВИСНОВКИ

У результаті виконання НДР зроблені наступні висновки.

1. Розроблена методика формування високоентропійних плівкових сплавів шляхом пошарової або одночасної конденсації окремих компонент, що має свої переваги перед методами іонного або магнетронного розпилення при формуванні масивних ВЕСів.

2. Показано, що плівкові матеріали на основі Fe і Ni або Mo та Fe і Pd або Pt не можуть бути віднесені до низькоентропійних сплавів, а плівки на основі Fe, Ni та Co до середньоентропійних, оскільки в них утворюються інтерметаліди, а не тверді розчини, що буде враховане при підборі компонент для високоентропійних сплавів.

3. Установлено, що в плівкових системах з різною кількістю шарів, які характеризуються середньою або високою ентропійністю, перемішування металевих компонент відбувається, починаючи вже з другого або третього шару.

4. Показано, що у високоентропійних плівкових сплавах після конденсації спостерігається двофазний склад ГЦК фаза ($a = 0,360 - 0,365$ нм або при надлишку Al $a = 0,402 - 0,405$ нм) і сліди ОЦК фази, яка відповідає інтерметалідам на основі Ni і Al або Fe і Cr. Установлено, що після відпалювання фазовий склад гомогенізується і відповідає ГЦК фазі на основі Cu із параметром $a = 0,360 - 0,365$ нм.

5. Попередні дослідження електрофізичних і магніторезистивних властивостей вказують на відносно великі значення питомого опору і ТКО, що можна пояснити дефектністю плівок і додатковим розсіюванням електронів провідності на магнітних квазігранулах, та на наявності ефекту гігантського магнітоопору в результаті спін-залежного розсіювання електронів на нанокристалітах інтерметалевих фаз.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Yeh J.W., Chen S.K., Lin S.J., Gan J.Y., Chin T.S., Shun T.T. Nanostructured high-entropy alloys with multi-principal elements—novel alloy design concepts and outcomes // *Advanced Engineering Materials*. – 2004. – V.6 (5). – P. 299 – 303.
2. Погребняк А.Д., Багдасарян А.А., Якущенко И.В., Береснев В.М. Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов и нитридных покрытий на их основе // *Успехи химии*. – 2014. – V.83, №11. – P. 1027 – 1061.
3. Древаль Л.А., Агравал П.Г., Турчанин М.А. Высокоэнтропийные сплавы как материалы // *Вісник Донбаської державної машинобудівної академії*. – 2014. – №1(32). – С.58 – 64.
4. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Андреев А.О. и др. Сверхтвердые покрытия из высокоэнтропийных сплавов // *Наука та інновації*. – 2013. – Т.9, №5. – С.32 – 39.
5. Карпець М.В., Макаренко О.С., Мисливченко О.М. та ін. Вплив Ni на фазовий склад високоентропійних сплавів // *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*. – 2014. – №2. – С.46 – 52.
6. Sobol O.V. Pogrebnyak A.D., Yakushchenko I.V. et al. Microstructure, physical and chemical properties of nanostructured coatings // *Mater. Chem. Phys.* – 2014. – V.147(3). – P.1079 – 1091.
7. Gludovatz B., Hohenwarter A., Catoor D. et. al. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications // *Metal Alloys*. – 2014. – V.345. – Iss.6201. – P.1153 – 1158.
8. Senkov O.N., Miller J.D., Miracle D.B. et. al. Accelerated exploration of multi-principal element alloys // *Nature Comm.* – 2015. – DOI:10.1038/ncomms7529.
9. Zhang H., Siu K.W., Liao W. et. al. In situ mechanical characterization of CoCrCuFeNi high-entropy alloy // *Mater. Res. Express*. – 2016. – V.3, №9. – P.094002–1–094002–8.
10. Zhang Y., Zuo T., Cheng Y. et. al. High-entropy alloys with high saturation

magnetization, electrical resistivity, and malleability // *Sci. Rep.* – 2013. – V.3, DOI: 10.1038/srep01455.

11. Braeckman B.R. , Boydens F., Hidalgo H. et. al. High entropy alloy thin films deposited by magnetron sputtering of powder targets // *Thin solid films.* – 2015.– V.580. – P.71 – 76.

12. Vorobiov S.I., Kondrakhova D.M., Nepijko S.O, Poduremne D.V., Shumakova N.I., Protsenko I.Yu. // *J. Nano- Electron. Phys.* – 2016. – V.8, №3. – P. 03026.

13. Березняк Ю.С., Подуремне Д.В., Проценко І.Ю., Шмук І.І., Матеріали XIII Міжнародної конференції «Фізичні явища в твердих тілах». – 2017. – С. 45.

14. Texture, strain and alloying in sputtered granular magnetic films / V. Franco, X. Batlle, A. Labarta, J. Bassas, F. Sandiumenge // *Acta Mater.* – 1999. – V. 47. – P.1661 – 1670.

15. Zhang Y., Zuo T. T., Tang Z., Gao M. C., Dahmen K. A., Liaw P. K., Lu Z. P. Microstructures and properties of high-entropy alloys // *Prog. Mater. Sci.* . – 2014. – V. 61. – P. 1–93.

16. Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.-J., Gan J.-Y., Chin T.-S., Shun T.-T., Tsau C.-H., Chang S.-Y. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes // *Adv. Eng. Mater.* – 2004. – V. 6. – P. 299–303.

17. Shun T.-T., Hung C.-H., Lee C.-F. Formation of ordered/disordered nanoparticles in FCC high entropy alloys // *J. Alloys Compd.* – 2010. – V. 493. – P. 105–109.

18. Yeh J.-W. Recent progress in high-entropy alloys // *Ann. Chim. Sci. des Matériaux.* – 2006. – V. 31, №6. – P. 633–648.

19. Zhang Y., Zhou Y. J. Solid Solution Formation Criteria for High Entropy Alloys // *Mater. Sci. Forum.* – 2007. – V. 561–565. – P. 1337–1339.

20. Tsai K.-Y., Tsai M.-H., Yeh J.-W. Sluggish diffusion in Co–Cr–Fe–Mn–Ni high-entropy alloys // *Acta Mater.* – 2013. – V. 61, №13. – P. 4887–4897.

21. Ye Y.F., Wang Q., Lu J., Liu C.T., Yang Y. High-entropy alloys: challenges and

prospects // *Materials Today*. – 2016. – V.19, №6. – P.349 – 362.

22. Gali A., George E.P. Tensile properties of high- and medium-entropy alloys // *Intermetallics*. – 2013. – V.39. – P.74 – 78.

23. Gorban V.F. Andreev A.A., Shaginyan L.R., Firstov S.A., Karpets M.V. Danilenko N.I. High-entropy coating – structure and properties // *J. Superhard Mater.* – 2018. – V.40, №2. – P.19 – 36.

24. Надутов В.М., Волосевич П.Ю., Прошак А.В., Панарин В.Е. СВАВИЛЬНЫЙ Н.Е. Структура ионно-плазменных покрытий из высокентропийного сплава AlFeNiCoCuCr // *Металлофиз. новейшие технол.* – 2017. – Т.39, №11. – С.1525 – 1545.

25. Мысливченко А.Н., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А. Структурное состояние литых высокентропийных сплавов с ГЦК-решеткой и его влияние на характеристики твердости // *Металлофиз. новейшие технол.* – 2017. – Т.39, №12. – С.1589 – 1598.

26. Nadutov V.M., Zaporozhets O.I., Makarenko S.Yu., Dordienko M.O., Mikhailovsky V.A. Mussbauer and ultrasonic study of the as-cast high-entropy Al_xCuCrCoNiFe alloys // *Металлофиз. новейшие технол.* – 2017. – Т.39, №5. – С.621 – 632.

27. Li Z., Ludwig A., Savan A., Springer H., Raabe D. Combinatorial metallurgical synthesis and processing of high-entropy alloys // *J. Mater. Res.* – 2018. – DOI 10.1557/jmr.2018.2145.

28. Mazur Yu.P., Ostapenko R.V., Semen'ko M.P. Influence of a cold deformation on the electrical resistivity of CrMnFeCoNi high-entropy alloys // *Ukr. J. Phys.* – 2017. – V.62, №5. – P.413 – 421.

29. Семенько М.П., Остапенко Р.В. Особливості структури високоентропійного сплаву FeCoNiCrMn // *Ж. нано-електрон. фіз.* – 2018. – Т.10, №4. – С.04032-1 – 04032-10.

30. Li W., Liu P., Liaw P.K. Microstructures and properties of high-entropy alloy films and coatings: a review // *Mater. Res. Lett.* – 2018. – V.6, №4. – P.199 – 229.

31. Власенко О.В., Ткач О.П., Шумакова Н.І., Олександрів Л.В. Магніторезистивні та магнітооптичні властивості двокомпонентних плівкових сплавів на основі заліза // Ж. нано- електрон. фіз. – 2018. – Т.10, №4. – С.04016-1 – 04016-4.

32. Buryk I.P., Hrychanovs'ka T.M., Poduremne D.V., Stepanenko A.O. Structure and electrophysical properties of double-component film alloys based on molybdenum and iron or nickel // J. Nano- Electron. Phys. – 2018. – V.10, №5. – P.05026-1 – 05026-4.

33. Салтиков Д.І., Шкурдода Ю.О., Проценко І.Ю. Структурно-фазовий стан та електропровідність плівкових структур на основі ОЦК фази сплаву Fe-Co та Cu // Журнал нано- та електронної фізики. – Т.10, №3. 2018. – С.04031-1 - 04031-6.

34. Салтиков Д.І., Шкурдода Ю.О., Проценко І.Ю. Вплив умов термообробки на магніторезистивні властивості тришарових структур $Fe_{0,2}Co_{0,8}/Cu/Fe_{0,2}Co_{0,8}$ – Журнал нано- та електронної фізики. – 2018.– Т.10, №4. 2018. – С.04031-1 - 04031-5.

35. Bereznyak Yu., Odnodvoret L.V., Poduremne D., Protsenko I.Yu., Shabelnyk Yu.M. High-entropy film alloys: electrophysical and magnetoresistive properties / Springer Proceedings in Physics. Nanooptics, nanophotonics, nanostructures, and their applications. Editors O. Fesenko, L. Yatsenko: Springer International Publishing , 2018. – P. 17 – 24.

36. Bereznyak Yu.S., Odnodvoret L.V., N.I. Shumakova, I.Yu. Protsenko, Z.M. Protsenko, C.J. Panchal, Priya. S. Suryavanshi, P.K. Mehta Thermal coefficient of Resistance of High-entropy Film Alloys // IEEE 8th International Conference on “Nanomaterials: Applications & Properties”. – Sumy State University. – P. 01SPN87-1 - 01SPN87-4.

37. Bereznyak Yu., Opielak M., Poduremne D., Protsenko I., Shabelnyk Yu. Crystalline structure and physical properties of multicomponent (high-entropy) film alloys - XII-th International Conference on Ion Implantation and Other Applications of ions and Electrons, Poland, Kazimierz Dolny, 2018. – P.111.

38. Shumakova N.I., Stepanenko A.O., Rylova A.K., Tkach O.P. Magnetoresistive properties of double-component film materials based on Fe or Co and Ag / Modern

problems of Condensed Matter V-th international Conference. – Kyiv National University. – 2018. – P. 67 – 68.

39. Bereznyak Yu. S., Poduremne D.V., Shabelnyk Yu.M., Protsenko I.Yu. High-entropy alloys: thermal coefficient of resistance and magnetoresistance / Modern problems of Condensed Matter V-th international conference, Kyiv National University. – 2018. – P.43.

40. Vorobiov S.I., Protsenko S.I., Panchal C.J., Odnodvoretz L.V., Poduremne D.V., Protsenko I.Yu. Magnetoresistance and magnetic properties high-entropy film alloys with FCC lattice / International Research and Practice Conference: Nanotechnology and Nanomaterials, NANO-2018. – Kyiv National University, 2018. – P. 494.