

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

Кафедра електроніки, загальної та прикладної фізики

Кваліфікаційна робота магістра

**ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛІВ ЯК ЕЛЕМЕНТІВ
ЕЛЕКТРОННИХ ДАТЧИКІВ**

Магістрант гр. ЕП.м - 81н



А.Г. Чикомасов

Науковий керівник

к.ф - м.н., ст. викладач



Ю.М. Шабельник

Завідувач кафедри ЕЗПФ,

д.ф. – м.н., професор



І.Ю. Проценко

РЕФЕРАТ

Предметом дослідження є фізичні властивості плівкових матеріалів як елементів електронних датчиків.

Метою роботи є аналіз фізичних властивостей різних типів плівкових матеріалів та можливість їх застосування як елементів електронних датчиків, визначення їх переваг і недоліків.

Розглянуто електрофізичні властивості різних типів плівкових матеріалів, таких як багат шарові структури, спін-вентилі, гранульовані плівкові сплави та високоентропійні сплави. Установлені фактори, що впливають на механічні властивості таких структур, а особливо, ВЕСів. Це, передусім, товщина окремих шарів тонкоплівкових структур, концентрація окремих компонентів, температурний режим, вплив зовнішніх фізичних полів тощо. Плівкові матеріали зі спін-залежним розсіюванням електронів знайшли широке прикладне застосування в електронному мікроприладобудуванні.

Робота викладена на 29 сторінках і складається з двох розділів, містить 12 рисунків, 1 таблицю.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: БАГАТОШАРОВА СТРУКТУРА, МУЛЬТИШАР, СПІН-ВЕНТИЛЬ, ВИСОКОЕНТРОПІЙНИЙ СПЛАВ, МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ.

ЗМІСТ

ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1. ГРАНУЛЬОВАНІ ПЛІВКОВІ СПЛАВИ ТА СПІН-ВЕНТИЛЬНІ СТРУКТУРИ	6
1.1 Терморезистивні властивості гранульованих плівкових сплавів.....	6
1.2 Магніторезистивні властивості плівкових систем.....	12
РОЗДІЛ 2. ВИСОКОЕНТРОПІЙНІ ПЛІВКОВІ СПЛАВИ: ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ	16
2.1 Високоентропійні сплави та їх властивості.....	16
2.2 Механічні властивості плівкових високоентропійних сплавів.....	20
2.3 Застосування високоентропійних сплавів.....	23
ВИСНОВКИ	26
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	27

ВСТУП

На сьогодні магнітна мікро- та наноелектроніка, в основі якої лежать результати наукових досліджень останніх років займається розробками і виготовленням нових носіїв цифрової інформації, різних типів датчиків тощо. Спінтроніка – наука яка вивчає даний напрям є однією з найважливіших галузей науки.

Найбільший інтерес представляє спін-клапанні структури на основі магнітних та благородних металів. Розробка чутливих елементів електронних датчиків на основі вище зазначених металів дозволяє як збільшити щільність запису/зчитування інформації, так і дозволяє підвищити чутливість. Також вивчення електрофізичних та магніторезистивних властивостей дозволяє створювати нові види тонкоплівкових датчиків.

Так, одним із ефективних методів щодо підвищення фізико-механічних характеристик таких датчиків є використання нових перспективних матеріалів. Це гранульовані плівкові сплави, та, особливо, високоентропійні сплави (ВЕС). Високоентропійні сплави – це сплави, що містять у своєму складі п'ять і більше металевих елементів (концентрація кожного елемента лежить в межах від 5 до 35 атомарних відсотків) і відрізняються високою ентропією змішування. Вони можуть бути використані при виготовленні як об'ємних матеріалів, так і покриття для застосування у різних галузях промисловості.

Метою роботи є аналіз фізичних властивостей різних типів плівкових матеріалів та можливість їх застосування як елементів електронних датчиків, визначення їх переваг і недоліків.

РОЗДІЛ 1. ГРАНУЛЬОВАНІ ПЛІВКОВІ СПЛАВИ ТА СПІН-ВЕНТИЛЬНІ СТРУКТУРИ

1.1. Терморезистивні властивості гранульованих плівкових сплавів

Матеріали зі спін-залежним розсіювання електронів характеризуються покращеними електрофізичними (питомий опір (ПО), температурний коефіцієнт опору (ТКО), коефіцієнт тензочутливості (КТ) та ін.), магніторезистивними (магнітоопір (МО), анізотропний магнітоопір (АМО), гігантський магнітоопір (ГМО), коерцитивність та ін.) властивостями та стабільними фізичними характеристиками, що дозволяє створювати на їх основі елементну базу мікро- і наноелектроніки та спінтроніки [1].

Гранульовані плівкові сплави, наприклад, на основі Ag та Co відносяться до систем зі спін-залежним розсіювання електронів та складаються із матриці із немагнітного матеріалу (Ag), в яку вкраплені феромагнітні гранули Co розміром від декількох ангстрем до декількох нанометрів [2]. Утворення гранульованого плівкового сплаву в системах на основі благородних та магнітних металів пов'язане з тією особливістю, що компоненти такої плівкової системи мають обмежену взаємну розчинність у масивному стані [3]. Схематична структура такого сплаву та мікроструктура представлені на рисунку 1.

Для отримання гранульованих плівкових сплавів із спін-залежним розсіюванням електронів використовуються здебільшого наступні методи: пошарова та одночасна вакуумна конденсація, випарування масивних сплавів та електрохімічне осадження.

Аналіз робіт вчених, що присвячені вивченню величини МО зразків, отриманих цими методами (див., наприклад [4]), показав, що незалежно від методики отримання значення величини МО суттєво не змінюється. Як видно з рис. 2, величина МО знаходиться у межах від 1,5 до 7 % (вимірювання проводилися при $T = 300$ К). Це можна пояснити тим, що у всіх випадках відбувається утворення обмеженого т. р. з виділенням наногранул Co.

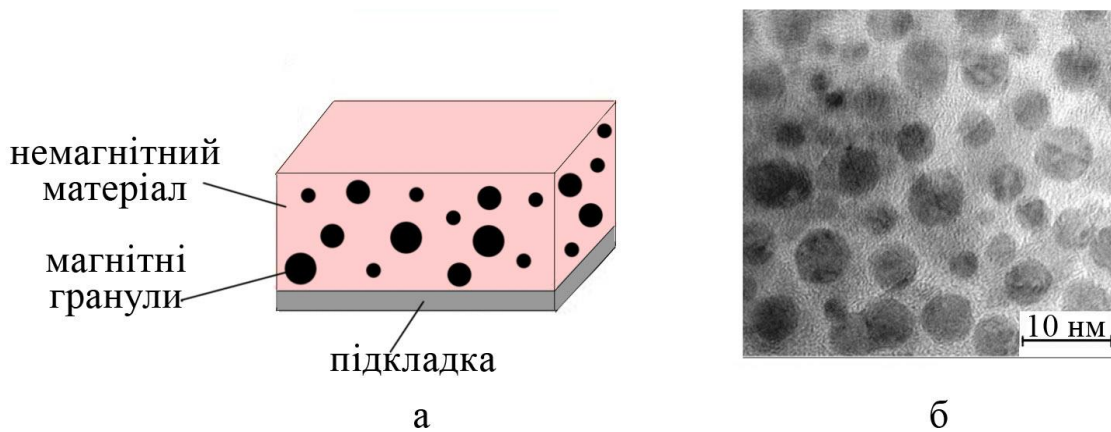


Рисунок 1 – Схема гранульованого сплаву AgCo (а) та його мікроструктура після відпалювання до температури 600 К, отримана в режимі високої розрізняювальної здатності (б). Адаптовано із роботи [4]

Значна зміна величини МО спостерігається при зміні (зменшенні) температури вимірювання або при переході від перпендикулярної (коли струм протікає перпендикулярно площині зразка) до паралельної (у цьому випадку струм протікає паралельно площині зразка) геометрії вимірювання. Так, в роботах В. Пратта та ін. [5] на прикладі структур у вигляді мультишарів на основі Co і Cu або Ag та Fe і Cr було показано, що величина МО не перебільшує 10 %, при вимірюванні у перпендикулярній геометрії. У той же час при паралельній геометрії МО досягає 40 % (температура вимірювання $T = 4,2$ К). Подібний результат був отриманий і при дослідженні магніторезистивних властивостей гранульованих сплавів CoAg при паралельній геометрії [6].

Такий широкий діапазон значень (а саме, від 1 до 40 %) може бути пов'язаний із режимами термообробки [7] або зміною концентрації атомів Co [8]. Із рис. 3 можна бачити, що розмірна залежність МО має нелінійний характер. Згідно роботи [21] на концентраційних залежностях для гранульованого плівкового сплаву $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ при низьких температурах $T = 4,2$ К величина МО зростає з 27 до 43 % при збільшенні концентрації магнітної компоненти в діапазоні від 14 до 37 ат.%. При наступному збільшенні концент рації Co відбувається

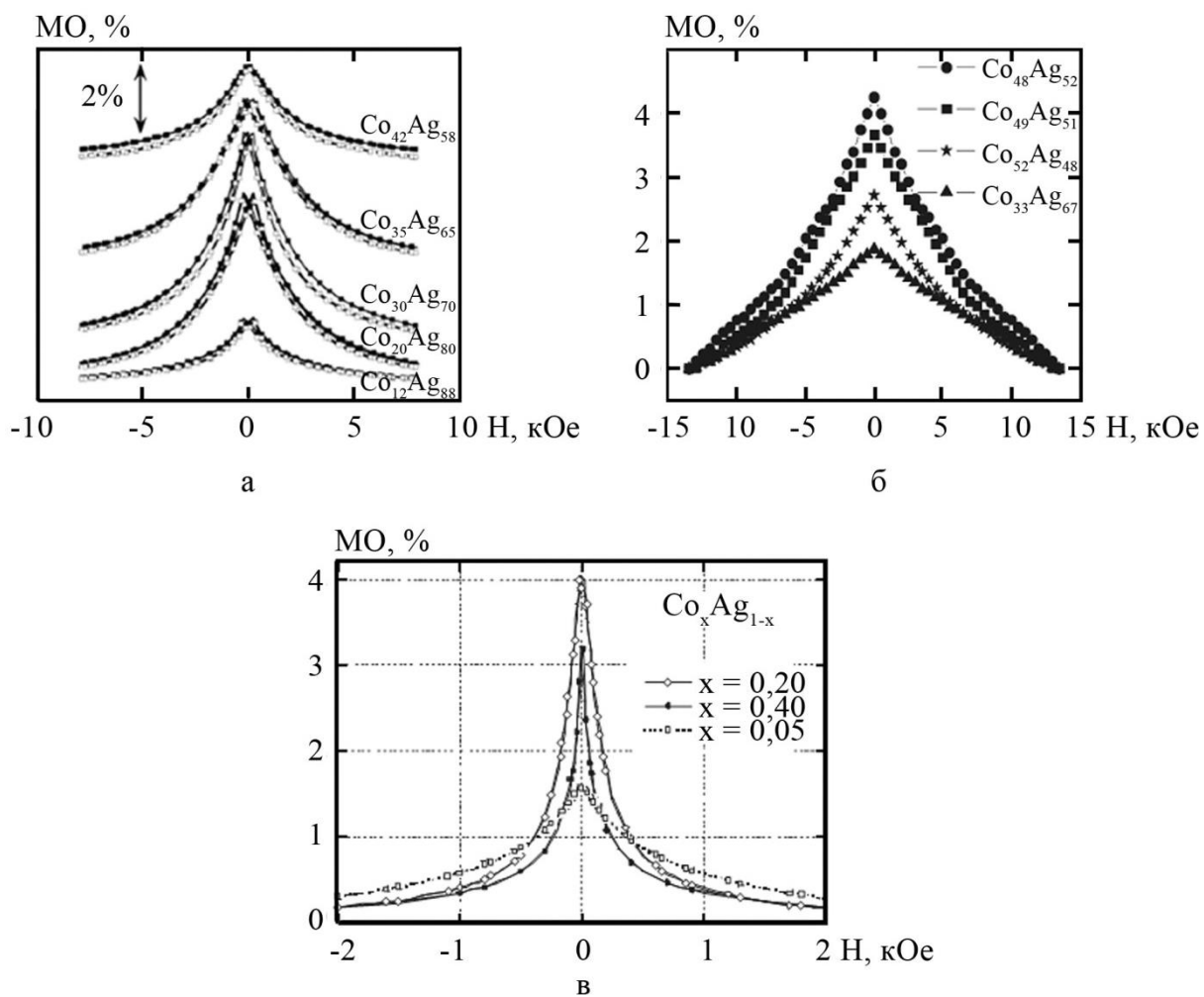


Рисунок 2 – Залежність МО при $T = 300$ К від величини поля для гранульованих сплавів $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$, що були отримані різними методиками: електрохімічне осадження (а) [6], (в) [7] та високочастотне розпилення (б) [8]

стрибкоподібне зменшення величини МО, а при $c_{Co} = 60$ ат.% досягається мінімальне значення ($\Delta R/R = 2\%$). При $T = 300$ К спостерігаємо аналогічний характер залежності. Пікові значення на залежностях спостерігаються при $c_{Co} = 38$ ат.% та відповідають величині $\Delta R/R = 20\%$. Аналогічну поведінку концентраційної залежності спостерігали і автори роботи [9]. Є лише невелике зменшення максимальної величини МО ($\Delta R/R = 34\%$ при $c_{Co} = 28$ ат.%, а також при $T = 10$ К; $\Delta R/R = 10\%$ при $c_{Co} = 32$ ат.% та $T = 300$ К). Автори роботи [13] показали, що форма кривих магнітоопору також змінюється в залежності від концентрації магнітної компоненти, однак, при цьому максимальне значення МО складає величину 4% при $T = 300$ К і концентрації Co 20 ат.%, та 14% – при концентрації Co 13 ат.% при 10 К. Має місце поступове зміщення піку на залежностях в сторону менших концентрацій магнітної компоненти у порівнянні з даними робіт [10]. Потрібно зазначити, що велика величина МО в може бути пов'язана із процесами розсіювання електронів на магнітних моментах гранул, що, у свою чергу, є результатом прояву ефекту ГМО.

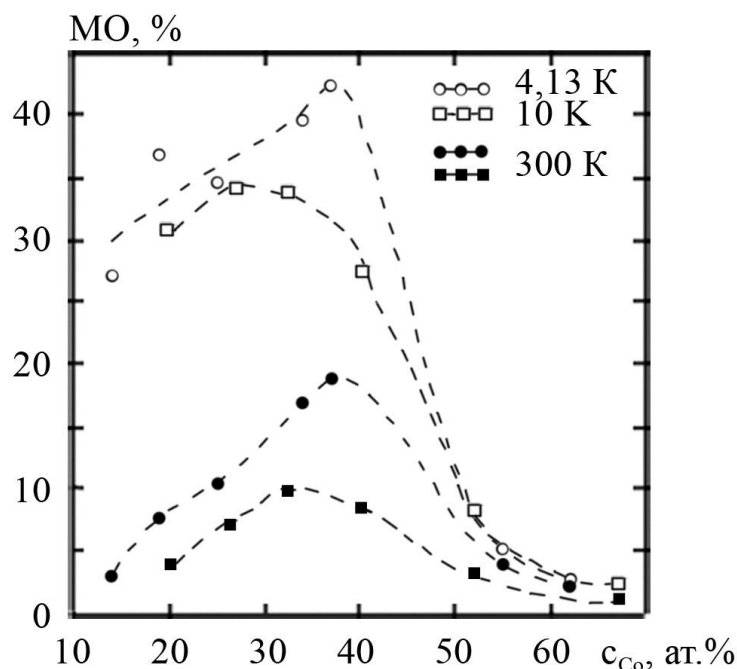


Рисунок 3 – Залежність величини МО від концентрації атомів Со при різних температурах вимірювання: ● та ○ із роботи [9]; □ та ■ із роботи [10]

При термообробці гранульованих тонкоплівкових структур на основі Ag та Co відбувається збільшення розмірів гранул магнітного матеріалу. Це вносить свій вплив, в першу чергу, на величину МО. Також на значення МО може впливати концентрація дефектів кристалічної будови [8, 9]. Так, вченими в роботі [8] показано, що в системі $\text{Co}_{22}\text{Ag}_{78}$ при термовідпаленні до 300 К, 400 К та 500 К відбувається зростання МО до значень 9%, 12% та 13% відповідно. Хоча наступне відпалювання до температури 600 та 700 К приводить до зменшення значень МО, які вже становлять лише 8 та 5%. Автори такі результати пояснюють особливістю гранульованого стану плівкових зразків, при збільшенні температури відпалювання відбувається ріст гранул (від 2,3 нм при 300 К до 30 нм при 700 К). Також вчені спостерігали дефекти кристалічної структури. Це стосується нерівномірного розподілу гранул магнітного матеріалу в немагнітній матриці, а також розмиття інтерфейсу на межі поділу гранула/матриця. У випадку обробки зразків лазером (10 імпульсів потужністю $1 \cdot 10^{-5}$ Дж/м², $1,5 \cdot 10^{-5}$ Дж/м² та $2 \cdot 10^{-5}$ Дж/м²) МО зменшується у чотири рази у порівнянні з невідпаленими структурами (16% при 10 К, 12% при 77 К і 4% при 300 К [9]). У цьому випадку при термообробці спостерігається нерівномірний розподіл гранул магнітної компоненти, що приводить до зменшення внеску спін-залежного розсіювання електронів у загальну величину опору зразка.

Також у роботах [7] проводилось дослідження впливу температури самої підкладки на величину МО. У роботі [7] показано, що температура підкладки не впливає на магнітні властивості. При $T_{\text{п}} = 270$ К, 570 К і 720 К максимальні значення МО становили 13% при $T_{\text{п}} = 270$ К і концентрації магнітної компоненти $c_{\text{Co}} = 45$ ат.%. У роботі [10] були досліджені зразки $\text{Co}_{37}\text{Ag}_{53}$. Максимальне значення МО, що становило 19,5 % спостерігалось при $T_{\text{п}} = 370$ К і 470 К. Наступне відпалювання до 670 К приводить до зменшення величини МО до 9%, а для зразків, які були отримані при $T_{\text{п}} = 300$ К максимальні значення МО становили 14% при $T_{\text{в}} = 520$ К.

Автори роботи [7] проводили дослідження магнітних і магніторезистивних

властивостей гранульованих плівкових структур з різною товщиною шару Ag: [Ag(2,6)/Fe(0,2)]₇₅Ag(0,8 – 2,6)/Si, де в дужках – товщина окремих шарів у нм. Питомий опір ρ гранульованого сплаву автори [7] представляли у вигляді правила Маттісена. А з урахуванням електрон-магнетонного розсіювання це співвідношення можна записати у вигляді:

$$\rho(T, B) = \rho_r + \rho_{ph}(T) + \rho_m(T, B), \quad (1.1)$$

де ρ_r – залишковий опір; $\rho_{ph}(T)$ – внесок у питомий опір електрон-фононої взаємодії; $\rho_m(T, B)$ – внесок у питомий опір електрон-магнетонної взаємодії.

Функція $\rho_{ph}(T)$ виражається співвідношенням Блоха-Грюнайзена:

$$\rho_{ph}(T) = \alpha_1 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} \quad (1.2)$$

де α_1 – кутовий коефіцієнт залежності $\rho(T, B)$ при $B \rightarrow 0$; Θ_D – температура Дебая.

Розрахунок внеску у питомий опір електрон-магнетонної взаємодії $\rho_m(T, B)$ здійснювався за співвідношенням:

$$\rho_m(T, B) = \alpha_2 \left[s - \left(s + \frac{1}{2} \right) \coth \frac{(2s+1)g\mu_B B}{2kT} + \frac{1}{2} \coth \frac{g\mu_B B}{2kT} \right], \quad (1.3)$$

де s – загальна величина спіну; μ_B – магнетон Бора; B – індукція магнетного поля.

При деяких неточностях розрахунків (наприклад, автори у роботі приймали $\Theta_D \approx 210$ К; використовували значення величини $s = 17$ або $12,5\mu_B$ для

різних товщин шарів) автори [9] отримали цікаві результати стосовно температурної залежності $\rho_{ph}(T)$ та $\rho_m(T, B)$. Ними було встановлено, що $\rho(T, 0)/\rho_r$ змінюється у межах від 1,35 (при $T \cong 0$ К) до 2,07 (при $T = 300$ К). В той час як $\rho(T, B)/\rho_r$ змінювалась у межах від 1,0 (при $T \cong 0$ К та $B = 12$ Т) до 2,07 (при $T = 300$ К та $B = 12$ Т). Неочікуваним виявилось значення величини $\rho_m(T, B)$, яке стало меншим у порівнянні із ρ_r . Наприклад, при $B = 12$ Т $\rho_m(T, B)/\rho_r \cong 0$ ($T \approx 0$ К) і зростає до 0,11 (при $s = 12,5\mu_B$) або 0,24 (при $s = 17\mu_B$). Потрібно зазначити, що у даному випадку мова йде про СЗРЕ на магнітних моментах гранул ОЦК Fe у матриці твердого розчину Ag(Fe).

1.2 Магніторезистивні властивості плівкових систем

З появою у першій половині ХХ століття магнітних носіїв інформації все більш актуальним стало вивчення властивостей тонких феромагнітних структур. З відкриттям анізотропного магнітоопору (АМО), а також гігантського магнітоопору (ГМО) у 1980-х роках почалися вестися інтенсивні дослідження магніторезистивних властивостей багатошарових структур, мультишарів або гранульованих сплавів на основі магнітних та немагнітних металів (рис. 4). Такі структури отримали назву матеріалів із спин-залежним розсіюванням електронів (СЗРЕ),

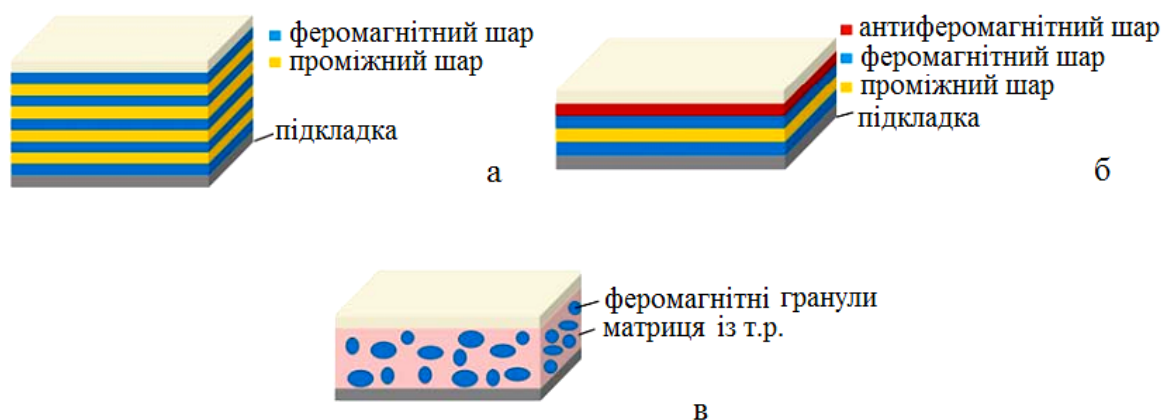


Рисунок 4 – Схематичне зображення плівкових структур: мультишар (а), спин-вентиль (б), гранульований сплав (в).

а на початку 2000-х років [11] активно став розвиватися новий напрям в електроніці – спінтроніка. Саме розвиток даного напрямку став поштовхом до розв’язку багатьох не вирішених на той час задач фізики магнітних тонких плівок.

Зарубіжні учені почали вивчення магніторезистивних та магнітних властивостей ще наприкінці минулого століття. Дослідженням гранульованих плівкових сплавів займалися, наприклад велика кількість вчених [12], які вивчали також і магніторезистивні властивості плівкових систем на основі Co та Cu або Ag. Робота [12] присвячена вивченню властивостей сплавів на основі Co і Cu з концентрацією магнітної компоненти Co від 19 до 28 ат. %. Дослідження проводили в інтервалі температур $T = 10\text{--}100$ К. При температурі 10 К були досягнуті максимальні значення ГМО, що становили 20%. Такі значення були отримані в плівковій системі із концентрацією магнітної компоненти $c_{Co} = 19$ ат. %. Було виявлено, що величина ГМО залежить, в першу чергу, від концентрації. Так, при $c_{Co} = 19$ ат. % і $T = 100$ К величина ГМО дорівнює 7 %, а при $c_{Co} = 28$ ат. % і тій самій температурі вимірювання 100 К вже тільки 2 %. Термовідпалення до $T_g = 750$ К приводить до невеликого збільшення значення ГМО. Наприклад, у плівкових зразках з $c_{Co} = 19$ ат. % значення ГМО становило 2 % (при 300 К), а потім різко зросло до 8 % (при термообробці протягом 60 хв при $T_g = 750$ К). Таку поведінку автори пов’язували із утворенням гранульованого плівкового сплаву.

Ще одним фактором, який впливає на величину значення МО або ГМО, крім термообробки, є геометрія протікання електричного струму, при якій відбуваються вимірювання. Виділяють три геометрії – перпендикулярну, поперечну та паралельну (рис. 5). Так, при переході від перпендикулярної (СРР-геометрія) до паралельної (СІР-геометрія) у роботі В. Пратта та ін. [15] у мультишарах на основі Co та Cu або Ag, а також Fe та Cr при пошаровій конденсації значення ГМО збільшується з 10% до 40% відповідно.

В іншій роботі [14], яка присвячена дослідженню властивостей плівкових сплавів на основі Co та Ag було показано аналогічний характер залежності ГМО від температури термообробки до системи на основі Co і Cu. Термообробка

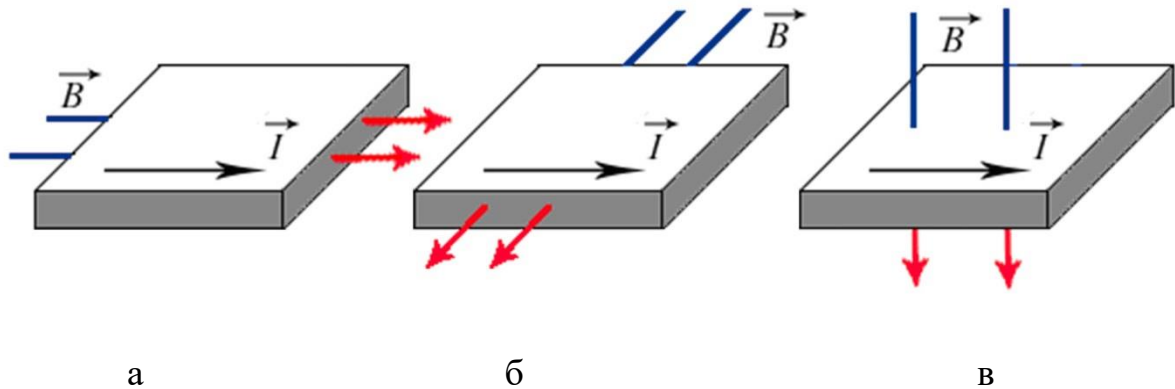


Рисунок 5 – Схеми паралельної (а), поперечної (б) та перпендикулярної (в) геометрій вимірювання магнітоопору

тонких плівкових зразків на основі Co і Ag з концентрацією магнітної компоненти $c_{Co} = 26$ ат. % при $T_e = 473$ К протягом 60 хв приводила до збільшення значення ГМО із 48 до 55 % ($T_e = 10$ К). Але вже термообробка при вищих температурах – 673 К приводить до зменшення значення ГМО (37 % при $T_e = 10$ К).

Такий значний інтервал значень ГМО, який спостерігали вчені (від 1 до 40 %), в першу чергу, пов'язаний із зміною концентрації атомів магнітної компоненти – Co та вибором режимів термообробки [18]. Так, згідно даних роботи [18] на концентраційних залежностях для плівкових зразків на основі Ag та Co при температурі вимірювання 4,2 К величина ГМО може збільшитися з 27 до 43 % при загальній концентрації c_{Co} від 14 до 37 ат. %. Відповідно. При наступному збільшенні концентрації атомів магнітної компоненти (Co) відбувається стрибкоподібне зменшення значення ГМО і при $c_{Co} = 60$ ат.% можна спостерігати його мінімальне значення – 2 %. При температурі вимірювання 300 К можна спостерігати подібний характер залежності (максимальні значення досягаються при $c_{Co} = 38$ ат.%).

На сьогодні вище зазначені плівкові структури, а саме мультишари та гранульовані плівкові сплави широко застосовуються при виготовленні елементів електронних датчиків. Це насамперед, спіновий діод та транзистор, схема та принцип роботи якого зображений на рисунку 6.

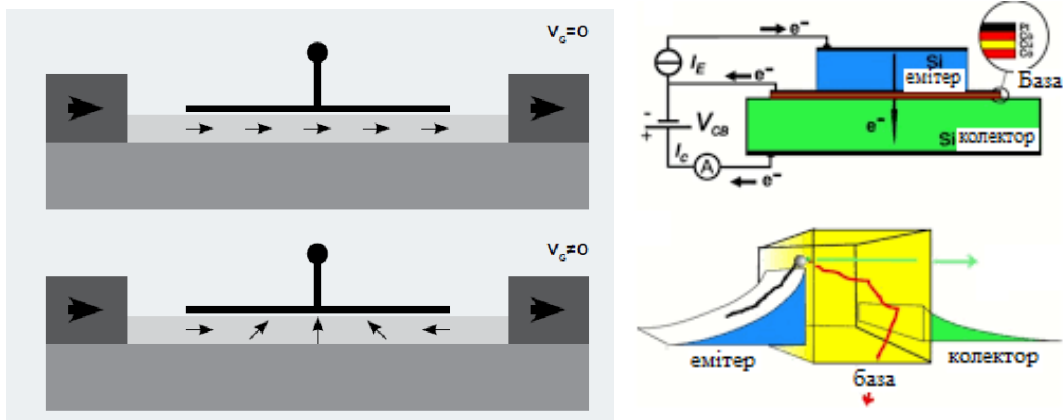


Рисунок 6 – Принцип роботи та структура спінового транзистора.
Із роботи [12]

Такі чутливі елементи використовуються у різноманітних сенсорах: від датчиків знаходження кута повороту, швидкості обертання та амплітуди коливань об'єктів, що обертаються або ж виконують коливальні рухи до датчиків Холла та датчиків вологості.

РОЗДІЛ 2

ВИСОКОЕНТРОПІЙНІ ПЛІВКОВІ СПЛАВИ: ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ

2.1 Високоентропійні сплави та їх фізичні властивості

У 2004 р. група дослідників (Yeh. J.-W., Chen S.K., Lin S.-J., et al.) запропонували новий клас багатокомпонентних матеріалів із високою ентропією змішування. Дані матеріали отримали назву високоентропійних сплавів (HEA) і спричинили велику зацікавленість дослідників різних країн стосовно не тільки їх структурних і механічних та магнітних властивостей, а і плівкових матеріалів із нижчим ступенем ентропійності, зокрема, середньоентропійних сплавів (MEA). Особливістю цих досліджень є те, що масивні зразки HEA отримуються шляхом вакуумно-дугового або магнетронного розпилення, багато разів переплавленої багатокомпонентної шихти на основі феромагнітних та немагнітних металів. Така методика формування зразків дуже складна і недоступна для багатьох дослідників. Даний проект спрямований на вирішення цієї проблеми іншими методичними прийомами, а саме пропонується апробована авторами проекту методика формування зразків шляхом одночасної або пошарової конденсації п'яти і більше компонент із різних випарників. Наступна термообробка до 700-900 К дозволить гомогенізувати фазовий склад і розподіл елементів в об'ємі плівок. Така методика отримання зразків має свої переваги перед загальноприйнятою, оскільки дозволяє більш гнучко варіювати концентрацією окремих компонент і загальною товщиною зразка.

На рис. 7 представлено залежності ентропії змішування від кількості складових елементів у сплаві. Дана залежність показує, що зі збільшенням кількості компонентів сплаву його ентропія змішування зростає. Так, при ентропії змішування до $0,69R$ виділяють клас низькоентропійних матеріалів, від $0,69R$ до $1,61R$ – середньоентропійні сплави, більше $1,61R$ – високоентропійні сплави.

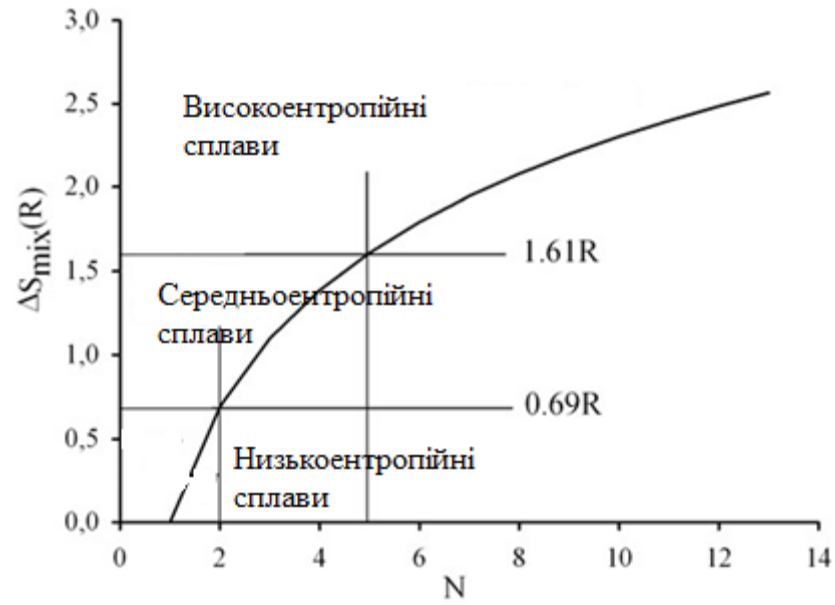


Рисунок 7 – Ентропія змішування ВЕС залежно від кількості хімічних елементів. Адаптовано із роботи [22]

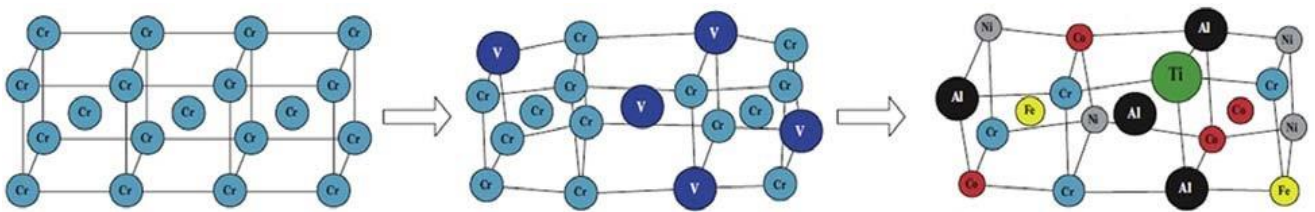


Рисунок 8 – Схема формування ОЦК-гратки ВЕСу типу $AlCoCrFeNiTi_{0.5}$. Адаптовано із роботи [22]

Під час утворення ВЕС спостерігається спотворення кристалічної ґратки. Це явище виникає через наявність у структурі сплаву атомів різних хімічних елементів, що характеризуються розрізною електронною будовою, розмірами і термодинамічними властивостями. Це, однозначно, впливає як на структуру, так і на фізичні властивості отриманого сплаву. Вище описаний процес зображений на рис. 8.

Дифузія атомів та їх часткове перемішування забезпечують стабільність фазового складу при термообробці. Взаємодія різних атомів, які утворюють і гібридні зв'язки в кристалічній ґратці твердого розчину забезпечує композиційний ефект зміцнення в сплаві на атомарному рівні [23].

Деякі останні десятиліття значну увагу науковці приділяють дослідженню ВЕС, про що свідчить велика кількість опублікованих наукових робіт. Наприклад, в роботі [23] описуються механічні властивості, термодинаміка ВЕС, розглянуто моделювання їх мікроструктури та методи їх отримання.

ВЕСи характеризуються термостабільними характеристиками, гарними механічними властивостями (твердість, зносостійкість, міцність при високих температурах, корозійна стійкість, пластичність при низьких температурах і надпластичні властивості) [22].

Узагальнюючий аналіз механічних властивостей різних ВЕС представлений у роботі [24]. На рис. 8 представлені дані стосовно відношення межі пружності до твердості, а також межі текучості до пластичності (рис. 9, 10) ВЕС, що дозволяє використовувати ці сплави у екстремальних умовах.

Таким чином, гарні характеристики ВЕС (магнітні властивості, зносостійкість, твердість, міцність, пластичність, опір окисленню та корозії тощо) забезпечуються гомогенністю розподілу атомів різних хімічних елементів, що входять до складу сплаву, а також наявністю в твердих розчинах нанорозмірних субструктур, що приводять до сильних спотворень кристалічної ґратки через відмінності атомних радіусів елементів заміщення. Фізичні властивості ВЕС залежать від складу та мікроструктури сплаву. Підходи, що дозволяють змодулювати формування необхідної структури, на сьогоднішній день потребують

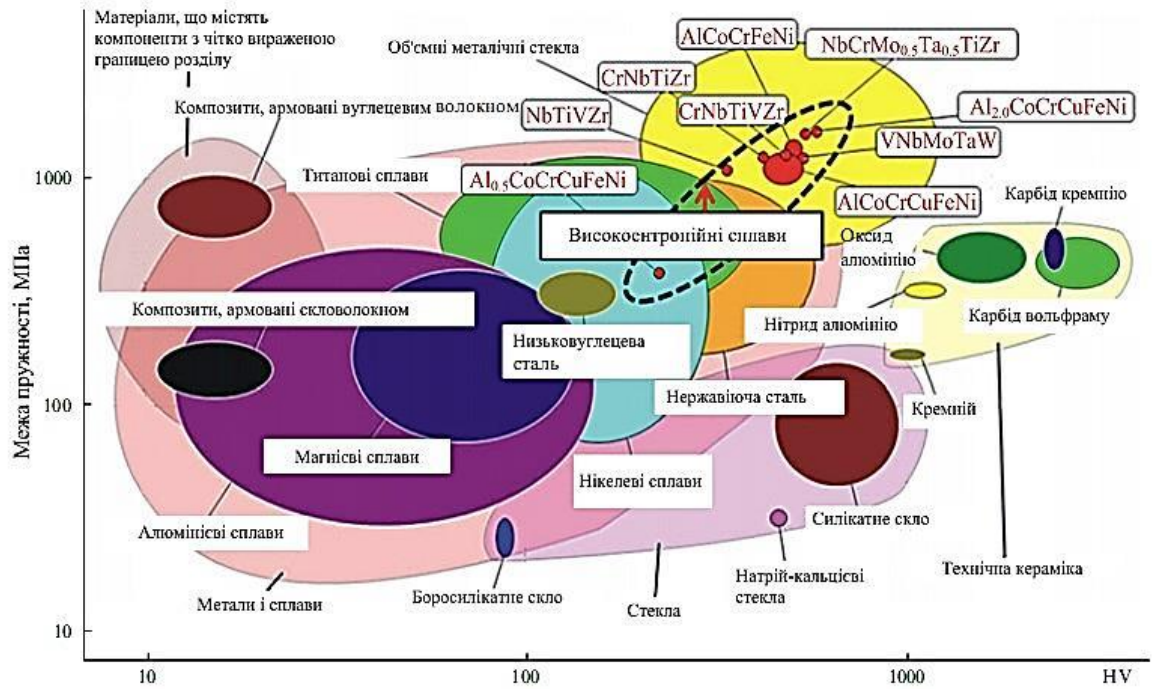


Рисунок 9 – Відношення межі пружності до твердості для композитів, кераміки, скла, металевих сплавів та ВЕС. Адаптовано із роботи [24]

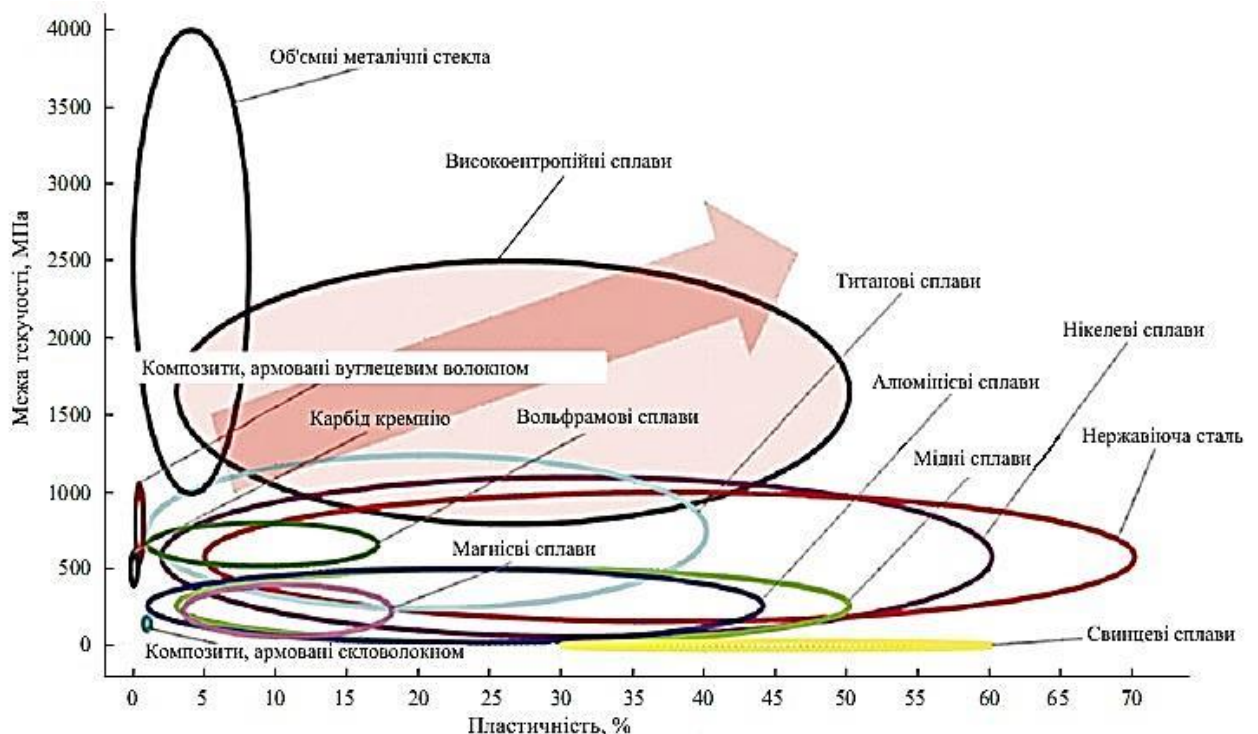


Рисунок 10 – Відношення межі текучості до пластичності ВЕС. Адаптовано із роботи [24]

додакового вивчення. Для отримання ВЕС, які характеризуються такими механічними властивостями, необхідні додаткові дослідження.

2.2 Механічні властивості плівкових високоентропійних сплавів

Протягом останнього часу вченими був розроблений новий клас матеріалів – ВЕСи, які мають покращені механічні характеристики. На відміну від звичайних металевих сплавів на основі 1-2 хімічних елементів ВЕС зазвичай містить 5-7 компонент. Кожні компоненти в такому сплаві містяться в еквімолярних пропорціях. Це означає, що концентрація кожного елемента становить від 5 до 35 атомарних відсотків [25]. З теоретичної точки зору і структури такого матеріалу велика кількість компонент приводить до утворення інтерметалідних фаз. Це, звичайно, знижує пластичність та оброблюваність такого матеріалу, хоча через високі значення ентропії змішування, ВЕСи складаються з простих твердих розчинів (ОЦК, ГЦК, або їх суміші). Також вони володіють покращеними по відношенню до звичайних сплавів механічними властивостями: міцні, пластичні, зносостійкі [26], стійкі до корозії, що робить їх дуже привабливими для промислового застосування. З такого типу сплавів виготовляють ріжучий інструмент, форми для литва, корозійно- та зносостійкі покриття, штампи тощо. Дослідження багатьох вчених показали, що на формування фаз у ВЕСах впливає, насамперед, розміри атомів компонентів сплаву, ентропія змішування, ентальпія змішування та концентрація валентних електронів [27]. На сьогодні напрацьований великий об'єм даних стосовно впливу вплив елементів з малою (Al, Ti) або великою (Cu, Ni, Ag) кількістю валентних електронів на системи ВЕС в цілому. Хоча, потрібно зазначити, що наукових статтях менше зустрічається інформації (менш досліджені) про вплив елементів з середньою електронною концентрацією (Fe, Mn, Re) на структуру і механічні властивості ВЕСів. Хоча такі сплави також використовуються для функціональних елементів електронних датчиків.

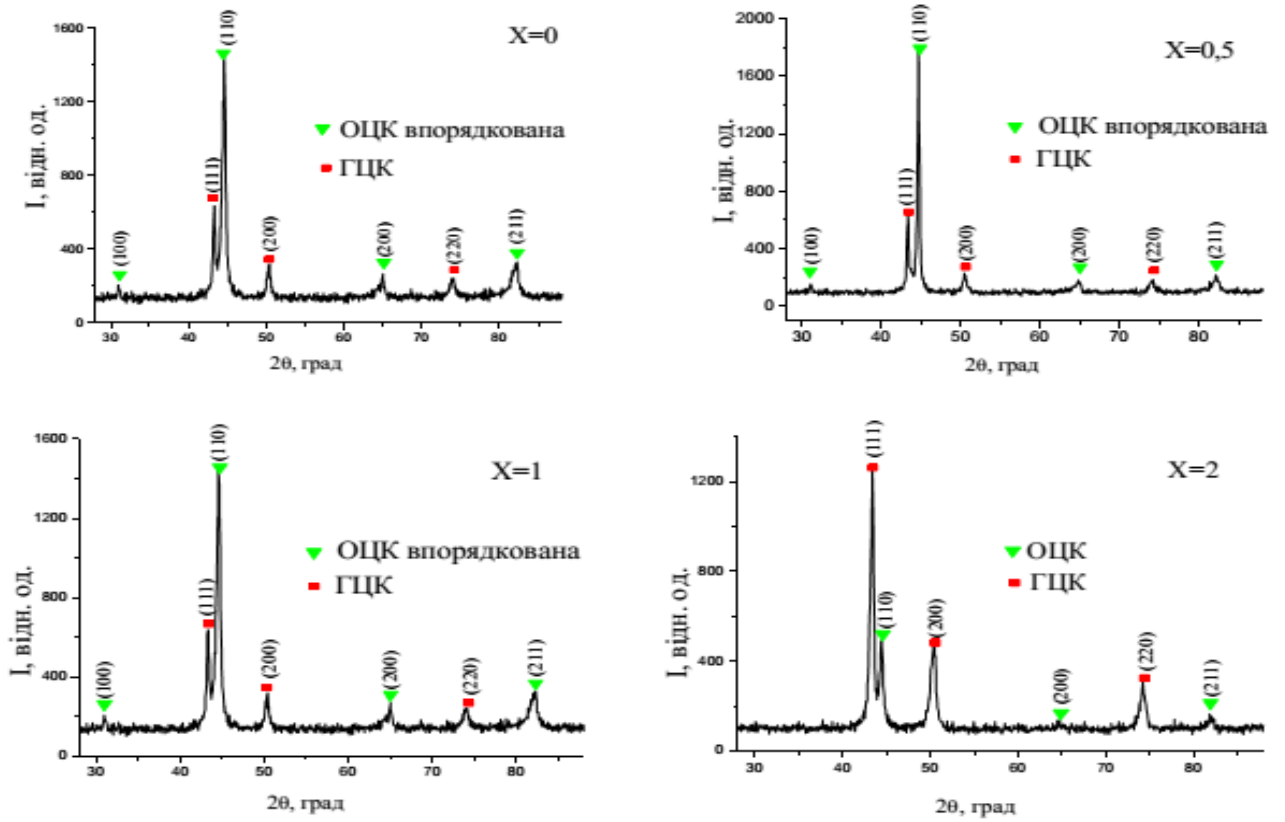


Рисунок 11 – Рентгеноструктурний аналіз сплавів системи AlCrCoNiCuFe_x з різним вмістом заліза (де x-атомарне співвідношення компонентів). Адаптовано із роботи [29]

На даний час стандартним критерієм для передбачення типу твердого розчину у ВЕС з відомими складовими елементами є концентрація валентних ($s+d$) електронів сплаву [28]. При $E/A < 7,2$ ел./ат. формується стабільний ОЦК твердий розчин, якщо це значення становить $7,2 < E/A < 8,2$ ел./ат., то утворюється суміш ОЦК+ГЦК, а при $E/A > 8,2$ ел./ат. – ГЦК твердий розчин [28].

Приведемо коротку характеристику ВЕСу типу AlCrCoNiCuFex, середня кількість електронів на атом в якому становить $E/A \approx 7,8$ ел./ат. (дані табл. 1). Це може свідчити про те, що кожен сплав такої конфігурації повинен з суміші ГЦК + ОЦК фаз, причому співвідношення фаз, а також мікроструктура та механічні властивості, не повинні суттєво відрізнятися. Рентгеноструктурний аналіз, який був проведений [29], підтверджує це твердження. Жоден з досліджуваних вище зазначених сплавів, що представлені в таблиці 1 не містить більше ніж двох фаз (рис. 10), фазовий склад – ГЦК + впорядкована ОЦК складові. Винятком є сплав AlCrCoNiCuFe₂, де впорядкування в ОЦК-фазі не спостерігаються. Кількісне співвідношення фаз в сплавах AlCrCoNiCuFex при різних концентраціях суттєво відрізняється. Залежність між вмістом заліза у досліджуваних зразках AlCrCoNiCuFex і кількісним співвідношенням фаз твердих розчинів приведено в табл. 1. При $x = 1$ – кількість ОЦК-фази є максимальною – 72,5 ваг. %, при $x = 2$ в сплаві спостерігається мінімум ОЦК-фази, що становить 13,5 ваг. %, а при $x = 0$ та $x = 0,5$ –кількість ОЦК-фази дорівнює 66 ваг. % і 61 ваг. % відповідно.

Значення твердості досліджуваних зразків (високоентропійних сплавів) представлені в таблиці 1. AlCrCoNiCuFe₂ характеризується значенням твердості 4,9 ГПа, що є значно нижче, ніж в інших сплавах. Значення твердості добре корелює із результатами рентгеноструктурного аналізу. Чим більша кількість ОЦК-фази в сплаві, тим вища твердість плівкового зразка. Причину підвищеної твердості ОЦК-фази в порівнянні з ГЦК-фазою можна пояснити тим, що деформація в цьому випадку відбувається шляхом ковзання по певним кристалографічним площинам. Такі площини характеризуються тим, що вони є сильно упакованими атомами і, чим вища щільність упаковки площини, тим менше зусиль потрібно надати для ковзання в ній.

Концентрація валентних електронів, механічні характеристики, фазовий склад та періоди ОЦК і ГЦК ґраток ВЕС системи AlCrCoNiCuFex [29]

Марка ВЕС	К-кість. ел./ат.	Механічні властивості			ОЦК		ГЦК	
		Твер- дірсть, ГПа	$E_{\text{експ}}$, ГПа	$E_{\text{розр}}$, ГПа	К- кість. % ваг	Парам., нм	К- кість. %ваг	Парам., нм
AlCrCoNiCu	7,8	5,7	111	219	66	0,2890	34	0,3638
AlCrCoNiCuFe _{0.5}	7,817	5,6	121	218	61	0,2885	39	0,3637
AlCrCoNiCuFe	7,83	6,0	129	217	72,5	0,2878	27,5	0,3627
AlCrCoNiCuFe ₂	7,858	4,9	131	216	13,5	0,2877	86,5	0,3612

Для ОЦК-ґратки такою площиною є [110]. Вона чинить значно більший опір ковзанню атомів внаслідок меншої щільності, а також більшої несиметричності, ніж площина ковзання ГЦК ґратки – [111]. Приведені в табл. 1 значення теоретичного та експериментального модуля пружності ($E_{\text{експ}}$ і $E_{\text{розр}}$), як ми бачимо, не співпадають між собою. Дана характеристика сплаву не узгоджується із правилом суміші (закон Вегарда).

2.3 Застосування високоентропійних сплавів

Перші дослідження ВЕСів почалися близько 10 років тому, а систематизування досліджень та більш глибоке дослідження сплавів триває близько 5 років. Не зважаючи на це вже існують перші сплави, які свідчать про перспективність даного класу матеріалів, а також сплави, які знайшли промислове застосування. На рис. 12 (а) зображено підшипник отриманий методом лиття на основі сплаву $\text{Co}_{1,5}\text{CrFeNi}_{1,5}\text{Ti}_{0,5}$. Як зазначається у роботі [30] цей сплав має більший питомий опір, а також кращу зносостійкість і корозійну стійкість у розчині солоної води та сірчаної кислоти ніж сплави на основі хрому та кобальту - Стеліт 6. І може використовуватись у нафтовидобувній промисловості, а

також в якості шатунів та затискачів в установках при дослідженні матеріалів на розрив при підвищених температурах до 1000 °С.

У сплаві $Al_{0,3}CrFe_{1,5}MnNi_{0,5}$ після термічної обробки на поверхні утворюється ρ -фаза з твердістю по Віккерсу 10,9 ГПа, в той час як основа має твердість 3,4 ГПа за Віккерсом. Зносостійкість цього матеріалу в 1,45 рази вища ніж у інструментальної сталі SKD61 (аналог сталь 4X5MФ1С) і в 1,3 рази ніж у підшипникової сталі SUJ2. Таке поверхнєве зміцнення дозволяє використовувати цей сплав для виготовлення фільтрів (рис. 12 б), валів, а також деталей, що вимагають високої міцності і зносостійкості [31].



Рисунок 12 – Фотографії виробів з ВЕСів, що застосовуються в промисловості а) підшипник виготовлений зі сплаву $Co_{1,5}CrFeNi_{1,5}Ti_{0,5}$; б) фільтр з ВЕСу $Al_{0,3}CrFe_{1,5}MnNi_{0,5}$ із зміцненим поверхневим шаром. Із роботи [31]

Зареєстровано патент на використання ВЕСів у якості припою для пайки твердо-сплавного інструменту до сталюї державки. Наприклад сплав зі складом 10-15 % Ti, 18-25 % Cu, 12-18 % Ni, 10-15 % Zr, 15-20 % Fe, 10-15 % Cr, 0,5-2,5 % Sn, та 0,01-2 % з домішковими елементами як Bi, Ga чи In, що дозволяє отримати більш стійкий до корозії та міцний зварний шов з міцністю на розрив близько 200 МПа. Також запропоновано сплав Ti 20-25 %, Cu 25-30 %, Ni 20-25 %, Fe 15-20 %, Cr 10-13 %, Sn 0,5-5 %, In 0,01-2 %, Ga 0,01-2%, використовувати для пайки титанових сплавів та нержавіючих сталей [31].

ВЕСи можуть використовуватись в якості дифузійних бар'єрів, наприклад сплав AlMoNbSiTaVZr. Шар з товщиною 100 нм запобігає дифузії Cu та Si один в одного навіть при температурі 700 °C [32].

Карбідні та нітридні ВЕСи (керамічні ВЕСи), можуть використовуватись в якості зносостійких покриттів і наноситись навіть на металооброблювальний ріжучий інструмент або швидкоріжучі сталі та використовуватись в якості біомедичних покриттів.

Деякі багатокомпонентні сплави проявляють відмінні суперпарамагнітні, феромагнітні властивості і м'якомагнітні властивості. Це робить імовірним їх використання в електроніці [30].

В зв'язку з стійкістю ВЕСів до радіаційного опромінення та корозійної стійкості можливе застосування в ядерній енергетиці. Сплави на основі тугоплавких металів, можуть використовуватись у виготовленні деталей що працюють при високих температурах або термозахисних покриттях. ВЕСи з низькою густиною та високою міцністю можуть використовуватись в авіаційній або аерокосмічній промисловостях. Також в паливній енергетиці для зберігання та транспортування водню [15].

ВИСНОВКИ

1. Розглянуто електрофізичні властивості різних типів плівкових матеріалів, таких як багат шарові структури, спін-вентилі, гранульовані плівкові сплави та високоентропійні сплави. Установлені фактори, що впливають на механічні властивості таких структур, а особливо, ВЕСів. Це – товщина окремих шарів тонкоплівкових структур, концентрація окремих компонентів, температурний режим, вплив зовнішніх фізичних полів тощо

2. Для отримання гранульованих плівкових сплавів із спін-залежним розсіюванням електронів використовуються здебільшого наступні методи: пошарова та одночасна вакуумна конденсація, випарування масивних сплавів та електрохімічне осадження.

3. Величина значення ГМО тонкоплівкових структур залежить, в першу чергу, від концентрації. Так, для структур на основі Со та Аg при $c_{Co} = 19$ ат. % і $T = 100$ К величина ГМО дорівнює 7 %, а при $c_{Co} = 28$ ат. % і тій самій температурі вимірювання 100 К вже тільки 2 %.

4. Досліджено вплив елементного складу ВЕСу на фазовий склад, мікроструктуру та механічні властивості. Так, сплави $AlCrFeCoNi$ та $AlCrFeCoNiCu_{0.5}$ мають високі механічні властивості при кімнатній температурі та перспективу практичного використання.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Структурно-фазовий стан, стабільність інтерфейсів та електрофізичні властивості двошарових плівкових систем / С.І. Проценко, І.В. Чешко, Д.В. Великодний [та ін.] // *Успехи физ. мет.* – 2007. – Т.8, №4. – С. 247–278.
2. Glushko O. / Recovery of electrical resistance in copper films on polyethylene terephthalate subjected to a tensile strain / O. Glushko, V. M. Marx, C. Kirchlechner // *Thin Solid Films.* – 2016. – V. 552. – P. 141–145.
3. Однодворець Л. В. Електрофізичні та магніторезистивні властивості плівкових матеріалів в умовах фазоутворення / Л.В. Однодворець, С.І. Проценко, А.М. Черноус, [за заг. ред. проф. І.Ю. Проценка]. – Суми: Вид-во СумДУ, 2011. – 203 с.
4. Структурно-фазовий стан, електрофізичні та магнеторезистивні властивості твердих розчинів у плівкових системах на основі Со і Сu або Аg та Fe і Cr або Cu / Д.М. Кондрахова, Ю. М. Шабельник, О.В. Синашенко, І. Ю. Проценко // *Успехи физ. метал.* – 2012. – Т. 13. – С. 241–267.
5. Hite D.A. / In situ conductance characterization of Fe/Ag multilayer contacts on GaAs // D.A. Hite, S.E. Russek, D.P. Pappas // *J. Appl. Phys.* – 2003. – V. 94. – P. 621–625.
6. Influence of the interface on the electronic channel switching of a Fe–Ag thin film on a Si substrate / J. Alonso, M.L. Fdez-Gubieda, G. Sarmiento [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – V. 95. – P. 082103.
7. Magnetic and transport properties of Fe–Ag granular multilayers / M. Csontos, J. Balogh, D. Kaptás // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 73. – P. 184412.
8. Parkin S.S.P. Giant magnetoresistance in magnetic nanostructures // *Annu. Rev. Mater. Sci.* – 1995. – V. 25. – P. 357 – 388.
9. Пам'ять завтрашнього дня. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://it-tehnolog.com/> (Дата доступу: 17.04.2020 р.).
10. Daughton J.M. GMR applications // *J. Magn. Magn. Mater.* - 1999. - № 192.- P.334-342.

11. Johnson B., Kenneth E. Magnetic materials and structures for thin-film recording media // *J. Appl. Phys.* – 2000. – V.87, №9. – P. 144-151.
12. Spintronics based random access memory: a review / Sabpreet Bhatti, Rachid Sbi-aa, Atsufumi Hirohata, [et al.] // *Mater. Today.* – 2017. – V. 20. – pp. 530-548.
13. ГМО сенсоры. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.cs.cmu.edu/~sensing-sensors/readings/GMR_sensor_catalog.pdf (Дата доступа: 16.04.2020 г.)
14. Janssen X., J. van L. Jzendoorn and M. W. Prins. On-chip manipulation and detection of magnetic particles // *Biosens. Bioelectron.* – 2018. – V.23. – P.833-838.
15. Positive/negative magnetostrictive GMR trilayer systems as strain gauges / S. Dokupli, M.-T. Bootsmann, S. Stein et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* -2005.- V.290-291. - P.795 - 799.
16. Zhang H., Wang W. Microfabrication and test of a magnetic field sensor using electrodeposited thin film of giant magnetoresistive (Cu/Co)_x multilayers // *Microsystem Technol.* – 2003. – V.9. – P.436-440.
17. *Nanomagnetism and Spintronics.* (Ed. by Teruya Shinjo). – Elsevier, 2016. – 347 p.
18. Berkowitz A.E. Exchange anisotropy – a review / A.E. Berkowitz, K. Takano // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1999. – V. 200. – P. 552–570.
19. Giant magnetoresistance with current perpendicular to the multilayer planes / W.P. Pratt Jr., S.-F. Lee, P. Holody [et al.] // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2016. – V. 126. – P. 406–409.
20. Giant magnetoresistance in heterogeneous Cu–Co and Ag–Co alloys films (invited) / A.E. Berkowitz, J.R. Mitchell, M.J. Carey [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 1993. – V. 73. – P. 5320–5325. GMR in co-evaporated Co–Ag granular thin films / M.M. Pereira de Azevedo, G.N. Kakazei, A.F. Kravetz [et al.] // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1999. – V. 196–197. – P. 40–42.
21. Влияние содержания никеля на износостойкость литого высокоэнтропийного сплава VCrMnFeCoNi_x / М. В. Карпец, В. Ф. Горбань, А. Н. Мысливченко [и др.] // *Новые материалы.* – 2016. – №1. – С. 56-61.

22. Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов и нитридных покрытий на их основе / А. Д. Погребняк, А. А. Багдасарян, И. В. Якущенко [и др.] // Успехи химии. – 2014. – №83 (11). – С. 1027-1061.
23. Alloy Design and Properties Optimization of High-Entropy Alloys / Y. Zhang, X. Yang, P.K. Liaw // Journal of the Minerals Metals & Materials Society. – 2012. – V. 64, Issue 7. – pp. 830-838.
24. Aluminum alloying effects on lattice types, microstructures, and mechanical behavior of high-entropy alloys systems / Z. Tang, M.C. Gao, H. Diao [et al.] // Journal of the Minerals Metals & Materials Society. – 2013. – V. 65. – p. 1848.
25. Yeh J.W. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes / J.W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin, [et al.] // Adv. Eng. Mater.– 2004. – V. 6. – P. 299 – 303.
26. S. Firstov, V. Gorban' , N. Krapivka , E. Pechkovskiy, Kompozity i Nanomaterialy. – 2011. – V. 2. – P. 5.
27. Firstov S. Novyy klass materialov-vysokoentropiynnye splavy i pokrytiya / S. Firstov, V. Gorban', N. Krapivka, [et al.] // Vestnik TGU . – 2013. – V. 18 №4. – P. 1938 –1940.
28. Panpan Li. Composition dependence of structure, physical and mechanical properties of FeCoNi(MnAl)_x high entropy alloys / Panpan Li, Anding Wang, C.T. Liu // Intermetallics. – 2017. – V. 87. – pp. 21-26.
29. S. Firstov, V. Gorban', N. Krapivka, E. Pechkovskiy, M. Karpets, Sovremennyye problemy fizicheskogo materialovedeniya. – 2011. – V. 20. – P. 48.
30. Chun-Liang Chen. Microstructure and mechanical properties of AlCuNiFeCr high entropy alloy coatings by mechanical alloying / Chun-Liang Chen, Suprianto // Surface and Coatings Technology. – 2020. – V. 386. – p. 125443.
31. George E.P. High entropy alloys: A focused review of mechanical properties and deformation mechanisms / E.P. George, W.A. Curtin, C.C. Tasan // Acta Mater. – 2020. – V. 188. – pp. 435-474.
32. Ивченко М. В. Высокоэнтропийные эквиатомные сплавы AlCrFeCoNiCu: гипотезы и экспериментальные факты / М. В. Ивченко, В. Г. Пушин, N. Wanderka. // Журнал технической физики. – 2014. – №2. – С. 57.