

УДК 669.017

УКПП

№ 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. Черноус

З В І Т
ПРО НАУКОВО - ДОСЛІДНУ РОБОТУ
ФАЗОВИЙ СКЛАД, ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ТА МАГНІТОРЕЗИСТИВНІ
ВЛАСТИВОСТІ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ (ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ)
ПЛІВКОВИХ СПЛАВІВ
(остаточний)

Керівник НДР,
д-р фіз.-мат. наук, проф.



І.Ю.Проценко

Суми – 2020

Рукопис закінчено 21 грудня 2020 р.
Результати роботи розглянуті науковою радою, протокол № 6 від 23.12.2020 р.

СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР, головний науковий співробітник, д-р фіз.-мат. наук, професор	21.12.2020 р.	І.Ю. Проценко (підпункти І.3.2.1, І.3.2.2; пункти II.1.2; II.3.2; III.3.2; загальні висновки)
Відповідальний виконавець, провідний науковий співробітник, д-р фіз.-мат. наук, професор	21.12.2020 р.	Л.В.Однодворець (підпункти І.3.1.1., І.3.1.2.; пункти II.3.1; III.2.2; перелік умовних позначень)
Старший науковий співробітник, канд. фіз.-мат. наук, доцент	21.12.2020 р.	Н.І. Шумакова (пункт І.1.3, II.2.3; III.3.1; перелік джерел посилання)
Старший науковий співробітник, канд. фіз.-мат. наук, доцент	21.12.2020 р.	І.О. Шпетний (пункт III.1.1)
Молодший науковий співробітник	21.12.2020 р.	Д.В. Подуремне (пункти І.1.1, І.1.2; II.3.3)
Провідний інженер, зав. лабораторіями	21.12.2020 р.	О.С. Лободюк (пункт І.2.1; II.2.1; таблиці)
Інженер II категорії, провідний фахівець	21.12.2020 р.	А.О.Степаненко (підрозділ 2.2 і 2.3)
Інженер II категорії, аспірант	21.12.2020 р.	Д.І.Салтиков (підпункт І.3.1.3; пункти II.2.2, III.1.2)
Інженер II категорії, аспірант	21.12.2020 р.	Ю.С.Березняк (пункт І.2.1)
Лаборант, студент	21.12.2020 р.	Клочок В.С. (пункт II.2.1)
Лаборант, студент	21.12.2020 р.	А.С.Кулак (графічний матеріал)
Лаборант, студент	21.12.2020 р.	А.К.Рилова (пункт І.2.1; табличний і графічний матеріал)

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 92 с., 30 рис., 10 таблиць, 64 джерела.

ВИСОКОЕНТРОПІЙНИЙ ПЛІВКОВИЙ СПЛАВ, ТЕРМІЧНИЙ КОЕФІЦІЄНТ ОПОРУ, КОЕФІЦІЄНТ ТЕНЗОЧУТЛИВОСТІ, МАГНІТООПІР, АМО і ГМО, ФЕНОМЕНОЛОГІЧНА МОДЕЛЬ

Об'єкт дослідження – процеси фазових переходів, концентраційні та температурні ефекти в електрофізичних та магніторезистивних властивостях високоентропійних плівкових сплавів (ВЕС).

Предмет дослідження – еволюція кристалічної структури плівкових ВЕС у залежності від концентрації компонент і способу термообробки, їх електрофізичні та магніторезистивні властивості.

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.

Уперше запропонована і реалізована методика отримання плівкових високоентропійних сплавів шляхом одночасної або пошарової конденсації 5-6 компонент із наступною термообробкою до 700 – 900 К. У рамках теоретичних моделей Тельє, Тоссе і Пішар, на основі експериментальної залежності ТКО від загальної товщини плівок, розраховані такі параметри електроперенесення. Уперше у високоентропійних плівкових сплавах спостерігався двостадійний ефект тензочутливості, що супроводжується збільшенням коефіцієнта тензочутливості від 12 до 90 одиниць. Розроблені та апробовані на феноменологічному рівні моделі для ТКО, КТ і магнітоопору. Установлені умови трансформації ізотропного магнітоопору в анізотропний магнітоопір. Установлена кореляція між ступенем ентропійності плівкових сплавів із різною архітектурою до гомогенізації та їх електрофізичними та магніторезистивними властивостями.

ЗМІСТ

	С.
Скорочення та умовні позначки.....	7
Вступ.....	9
Частина 1 Формування 5-6-ти компонентних плівкових сплавів і дослідження їх структурно-фазового складу.....	12
1 Особливості властивостей високоентропійних сплавів у масивному і плівковому станах (літературний огляд).....	12
1.1 Фазовий склад.....	12
1.2 Властивості високоентропійних сплавів у масивному стані.....	18
1.3 Мікроструктура і властивості високоентропійних плівкових сплавів.....	22
2 Методика і техніка експериментальних досліджень.....	24
2.1 Методика отримання плівкових зразків.....	24
2.2 Методика дослідження фазового складу і кристалічної структури.....	26
2.3 Спектральні методи дослідження.....	28
3 Фазовий склад, електрофізичних та магніторезистивні властивості компонентних плівкових сплавів.....	31
3.1 Фазовий склад і дифузійні процеси в середньоентропійних плівкових сплавах на основі Ni або Fe і Mo та Fe, Co і Cu.....	31
3.1.1 Сплави на основі Fe і Ni або Mo.....	31
3.1.2 Сплави на основі Fe і Pd або Pt.....	32
3.1.3 Сплави на основі Fe, Co і Cu.....	36
3.2 Фазовий склад, електро- та магніторезистивні властивості високоентропійних плівкових сплавів на основі Co, Fe, Ni, Cr, Cu та Al.....	39
3.2.1 Фазовий склад.....	39
3.2.2 Термо- і магніторезистивні властивості високоентропійних плівкових сплавів (додаткові аргументи).....	41

Частина 2	Дослідження	електрофізичних	властивостей	
	багатокомпонентних (високоентропійних) сплавів.....			44
4	Електрофізичні властивості високоентропійних сплавів у масивному стані: температурні та концентраційні залежності (літературний огляд).....			44
	4.1 Температурна залежність.....			44
	4.2 Концентраційна залежність			46
5	Методика і техніка експерименту.....			48
	5.1 Методика вимірювання питомого опору та термічного коефіцієнта опору.....			48
	5.2 Контроль хімічного складу.....			51
	5.3 Методика вимірювання коефіцієнта тензочутливості.....			53
6	Електропровідність, термічний коефіцієнт опору та тензочутливість.....			56
	6.1 Температурна і концентраційна залежність питомого опору і термічного коефіцієнту опору.....			56
	6.2 Узагальнення результатів терморезистивних досліджень.....			62
	6.3 Тензорезистивні властивості плівкових високоентропійних сплавів...			63
	6.4 Теоретична модель для ТКО і КТ високоентропійних плівкових сплавів.....			65
Частина 3	Магніторезистивні	властивості	багатокомпонентних	
	(високоентропійних) сплавів.....			69
7	Умови реалізації ГМО або АМО, розмірні, температурні та концентраційні залежності ГМО і АМО.....			69
	7.1 Умови реалізації ГМО та АМО.....			69
	7.2 Розмірні, температурні та концентраційні залежності ГМО і АМО.....			70

8 Узагальнення результатів і установлення кореляції між ступенем ентропійності та термо- і магніторезистивними властивостями.....	73
8.1 Термічний коефіцієнт опору.....	73
8.2 Магніторезистивні властивості.....	74
9 Термо- і магніторезистивні властивості багатокомпонентних плівкових матеріалів: феноменологічний підхід.....	77
9.1 Термічний коефіцієнт опору.....	77
9.2 Нормальний МО і ГМО.....	79
Перелік джерел посилання	84
Висновки.....	90

СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАКИ

СЕС, ВЕС – середньо- і високоентропійні сплави;

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

т.р. – твердий розчин;

d, D, L – товщина окремого шару, загальна товщина багатошарової 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

a – параметр решітки;

c – концентрація атомів;

$\lambda_0, \lambda_{\infty}, \lambda_g$ – середня довжина вільного пробігу електронів провідності (СДВП);

α – параметр зерномежового розсіювання;

$N(\alpha)$ – функція розсіювання електронів;

χ (КТ) – коефіцієнт поздовжньої тензочутливості;

ε_1 – поздовжня деформація;

$\beta_{в}$ – польовий коефіцієнт опору;

B – індукція магнітного поля;

β_1 – ТКО і-го елемента;

β_{ci} – температурний коефіцієнт концентрації і-го елемента;

$\beta_{вci}$ – польовий коефіцієнт концентрації і-го елемента;

$\Delta S_{\text{зм}}$ – ентропія змішування компонент у ВЕС;

c_{mj}, ρ_{mj} – концентрація і питомий опір j -ої компоненти;

β_{mBj} – польовий коефіцієнт опору j -ї магнітної компоненти;

GMR – гігантський магнітоопір;

MR – нормальний магнітоопір;

$\beta_{\text{B}}^{\text{MR}}, \beta_{\text{B}}^{\text{GMR}}$ – польові коефіцієнти нормального і гігантського МО.

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 досліджень 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 необхідно відмітити роботу [7], в якій детально вивчена кристалічна структура зразків, що дозволило встановити її кореляцію із механічними характеристиками (твердість і мікротвердість, 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]. Унікальні механічні властивості високоентропійних сплавів (ВЕС) у масивних зразках виступає постійним стимулом вивчення впливу їх елементного складу як на механічні, так і електрофізичні та магнітні властивості. З точки зору нашої тематики найбільший інтерес мають роботи [14-16], в яких представлені результати досліджень ВЕС на основі Co, Fe, Ni, Cu, Al, Cr, оскільки плівкові сплави нами також формуються на прикладі вказаних металів. Особливістю цих робіт є те, що в [14,15], можливо вперше, проведені дуже детальні дослідження впливу концентрації однієї із компонент – Al в [14] і Co в [15] – на механічні, електричні і магнітні властивості. Особливістю роботи [3] є те, що в ній проведені дослідження на прикладі тонких плівок, отриманих методом іонного розпилення.

Певний інтерес представляють результати досліджень, представлених в [17-20], в яких елементний склад відрізняється лише заміною діамагнітних металів Cu або Al на Mn, що покращує магнітні властивості. Не дивлячись на деяку відмінність елементного складу ВЕС у нашому випадку і в роботах [17-20], допустимо порівняння результатів стосовно фазового складу, термічного коефіцієнту опору, характеру концентраційної залежності ТКО від концентрації однієї із компонент ВЕС, хоча мова йде про різний характер зразків – масивні покриття або тонкі плівки. Дослідження процесів фазоутворення у 5-ти або 6-ти компонентних плівкових сплавах на основі металів визначило мету першого етапу НДР.

На другому етапі НДР були досліджені електрофізичні властивості (терморезистивний і тензорезистивний ефекти) плівкових ВЕС на основі металів. На основі температурної і концентраційної залежностей питомого опору проведено розрахунки термічного коефіцієнту опору та побудовані його температурні та концентраційні залежності. Дослідження тензорезистивного ефекту та розрахунок коефіцієнтів поздовжньої тензочутливості зразків здійснювались в області пружної (0-1%) та пластичної деформації (1-2%). Розроблена напівфеноменологічна модель термо- і тензоефекту, основним положенням якої є реалізація гранульованого стану у високоентропійному сплаві.

На момент виконання завдань третього етапу НДР ситуація із дослідженням властивостей ВЕС кардинально не змінилась, оскільки на плівкових ВЕС вони не проводились, а найбільш відомою роботою залишалась [14], в якій, як було відмічено вище, детально вивчені концентраційні залежності питомого опору і розраховані електронні властивості масивних високоентропійних покриттів. Стосовно магніторезистивних властивостей плівкових ВЕС, то в літературі були відсутні будь-які дані.

У зв'язку з цим нами були проведені детальні дослідження магніторезистивних властивостей у такій послідовності:

- установлені умови реалізації магнітоопору із ознаками ГМО та умови його трансформації в АМО;
- вивчені розмірні, температурні та концентраційні ефекти для ГМО;
- проведене узагальнення результатів у контексті взаємозв'язку між величинами ТКО і ГМО та ентропією змішування елементів у плівкових ВЕС;
- розроблена феноменологічна модель термо- і магніторезистивних властивостей, на основі якої можна здійснювати прогноз температурної і польової (від індукції магнітного поля) залежності ТКО і польової залежності нормального та гігантського МО.

Частина 1 ФОРМУВАННЯ 5-6-ТИ КОМПОНЕНТНИХ ПЛІВКОВИХ СПЛАВІВ І ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СКЛАДУ

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 багатоконпонентних 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 ВЕС. 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, які знаходяться в рівновазі залежно від кількості компонент, а саме:

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

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

C – кількість компонент;

F – максимальне число термодинамічних 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:

$$\Delta S_{зм} = R \cdot \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i, \quad (1.2)$$

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

R – універсальна газова постійна; c_i – концентрація компонент.

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

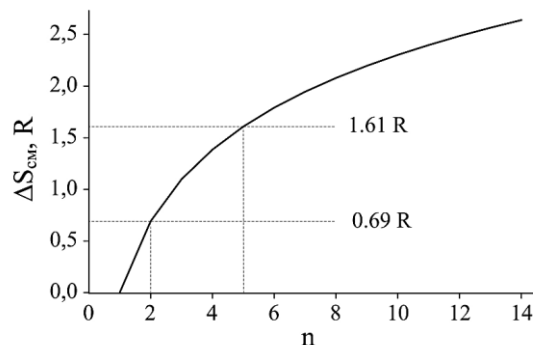


Рисунок 1.1 – Ентропія змішування екімолярного сплаву залежно від кількості компонент [18]

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;

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 елемента.

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 ВЕС 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 ВЕС – 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 (табл. 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 виді

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.

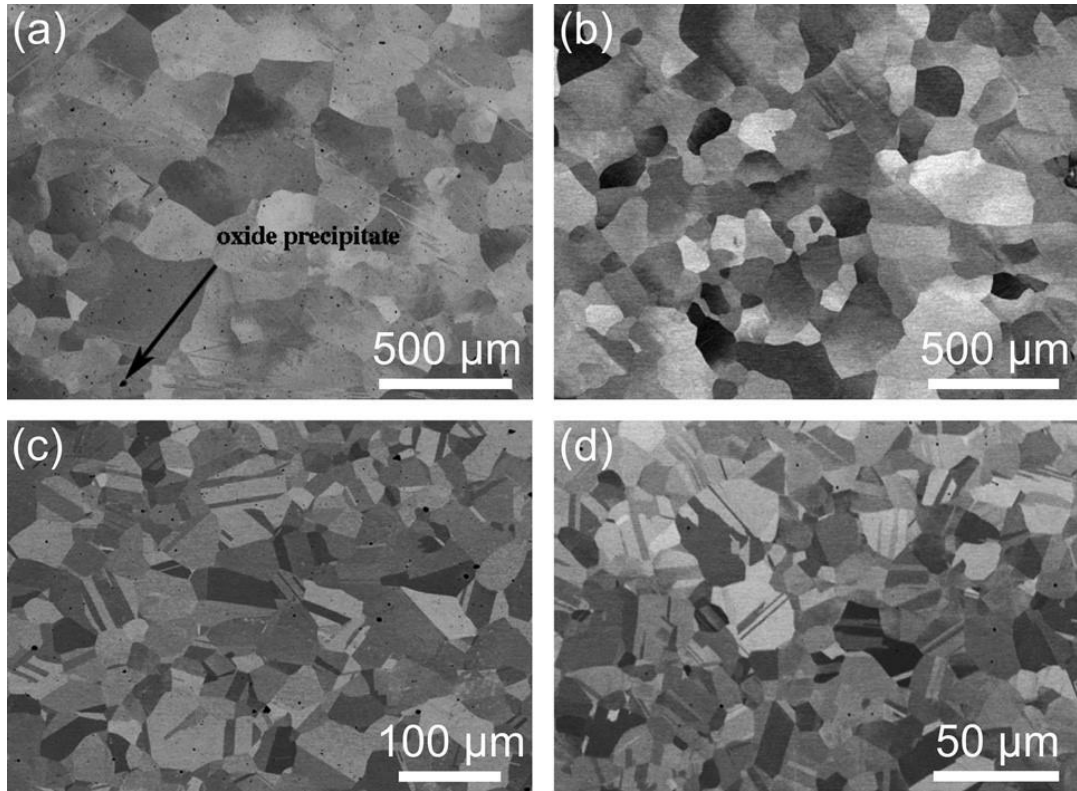


Рисунок 1.2 – Мікроструктура ВЕСів CrMnFeCoNi(a), CrFeCo(b), після гомогенізації та CrMnFeCoNi(c) і CrFeCoNi (d) після горячої прокатки. Із відкритого електронного джерела [22]

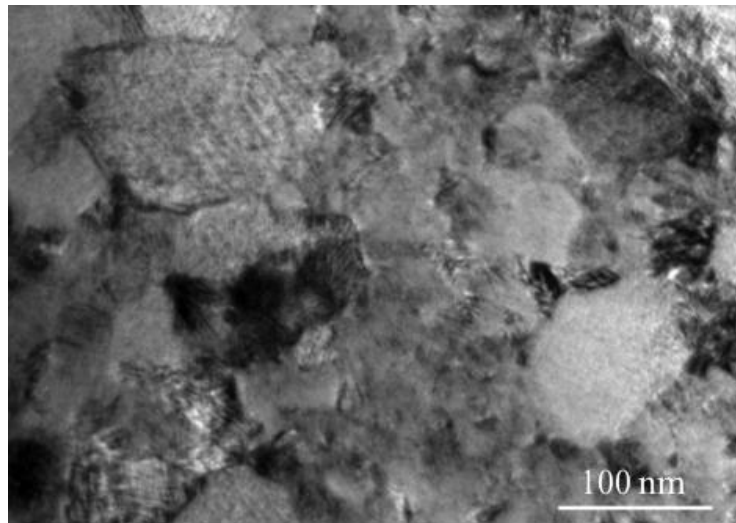


Рисунок 1.3 – Структура покриття ВЕСу TiVZrNbHf, отриманого вакуумно-дуговим прозпиленням. Із відкритого електронного джерела [23]

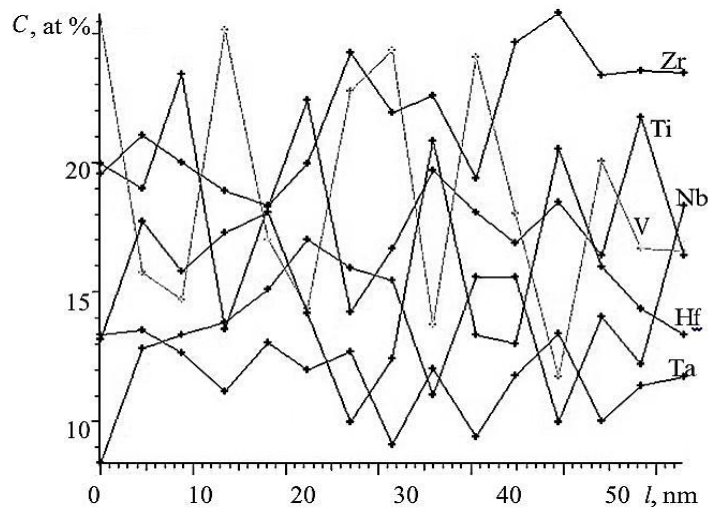


Рисунок 1.4 – Хімічний аналіз покриття із ВЕС TiVZrNbHfTa із кроком зонда менше 6 нм. Із відкритого електронного джерела [23]

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 (I.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]).

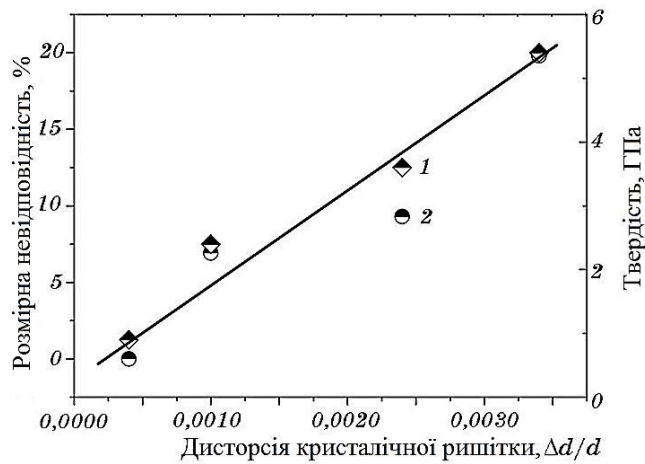


Рисунок 1.5 – Зв'язок дісторсії кристалічної решітки ВЕСів і твердості та розмірної невідповідності атомів δ . Із відкритого електронного джерела [25]

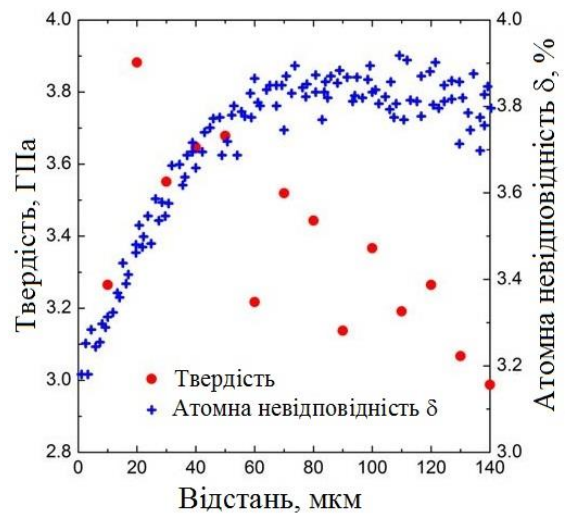


Рисунок 1.6 – Зв'язок між мікротвердістю і розмірної невідповідності атомів δ . Із відкритого електронного джерела [27]

Цікавий цикл робіт стосовно фізичних властивостей ВЕСів виконаний під керівництвом Семенька М.П. (див., наприклад, [28, 29]). Зокрема, в [28] досліджений вплив холодної деформації (ϵ) прокаткою на структуру та електротранспортні 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 обумовлює 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 ВЕС, 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.

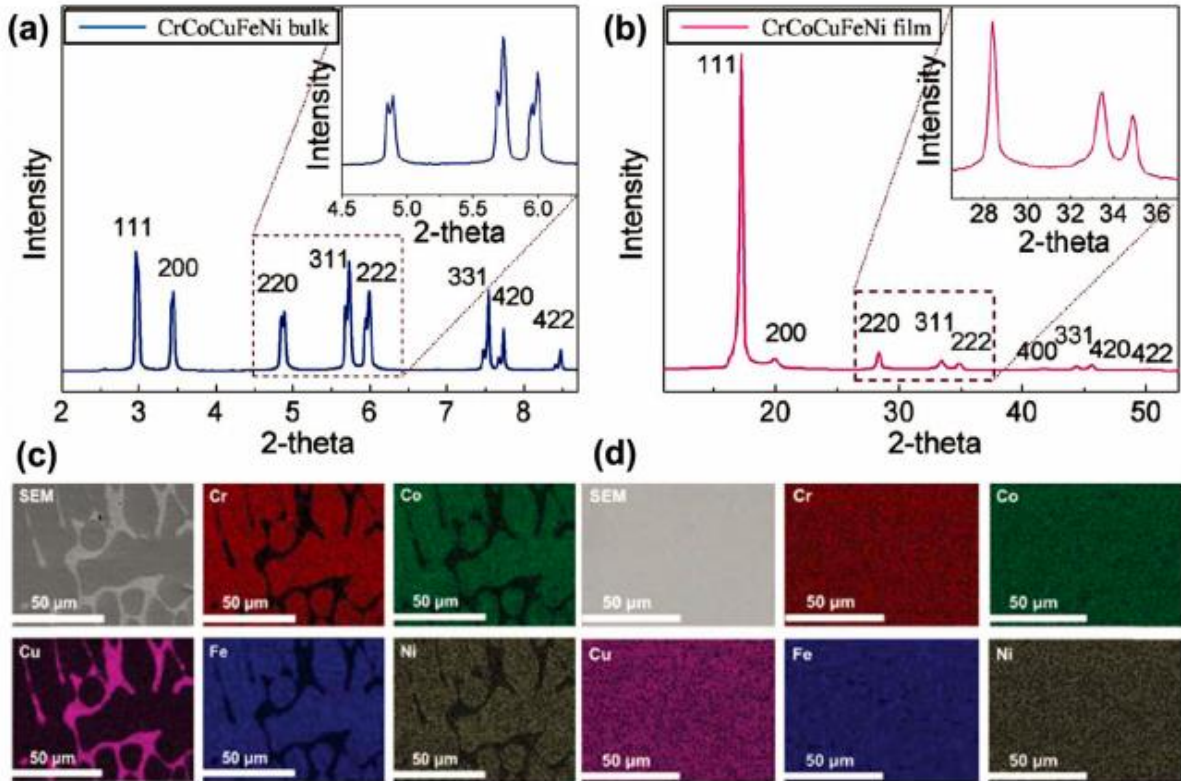


Рисунок 1.7 – Дифузійні картини від сплаву у вихідному стані CrCoCuFeNi (a) і плівки CrCoCuFeNi (b), карта розповсюдження елементів у сплаві (c) і плівці ВЕС (d). Із відкритого інтернет ресурсу [30]

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

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.

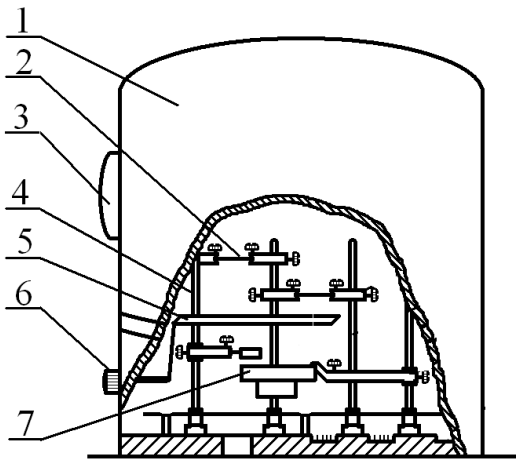


Рисунок 2.1 – Схема робочої камери ВУП-5М (а): 1 – корпус робочої камери; 2 – випарувачі; 3 – спостережувальне віконце; 4 – стійка; 5 – захисна маска; 6 – обертова ручка маски; 7 – столик для відпалювання зразків

Плівкові матеріали формувалися шляхом варіювання швидкості конденсації (ω), температури підкладки ($T_n = 300 - 500$ К) і температури відпалювання ($T_s = 300 - 900$ 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. У робочій вакуумній камері знаходилися пристрої для формування плівкових матеріалів та вивчення їх властивостей. З використанням цифрових мультиметрів UT70D та UT70B контролювалися електричний опір (точність $\pm 0,05\%$) плівок і температура (точність ± 1 К) підкладки відповідно. Використовувалась хромель – алюмелева термопара. 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.

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

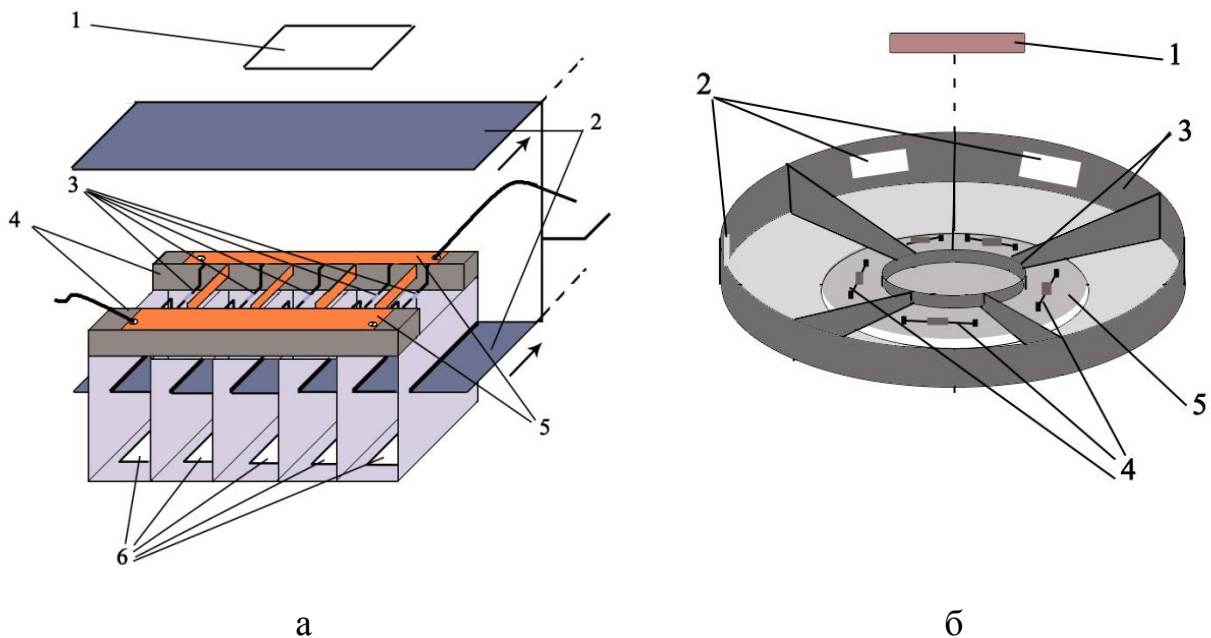


Рисунок 2.2 – Конструкція систем випарників для одночасної конденсації (а): 1 – підкладка; 2 – суміщені рухливі екрани; 3 – вольфрамові випарники; 4 – керамічні ізолятори; 5 – металеві контакти для підведення напруги до випарників; 6 – свідки для визначення товщини окремих компонентів ВЕС інтерферометричним 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 Методика 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:

$$\Delta a_{hkl} = \pm \Delta d_{hkl} \text{ – кубічна сингонія;}$$

$$\Delta a_{hkl} = \pm \Delta d_{hkl} \text{ і } \Delta c_{hkl} = \pm \Delta d_{hkl} \text{ – гексагональна сингонія.}$$

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, електронोगрами 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.

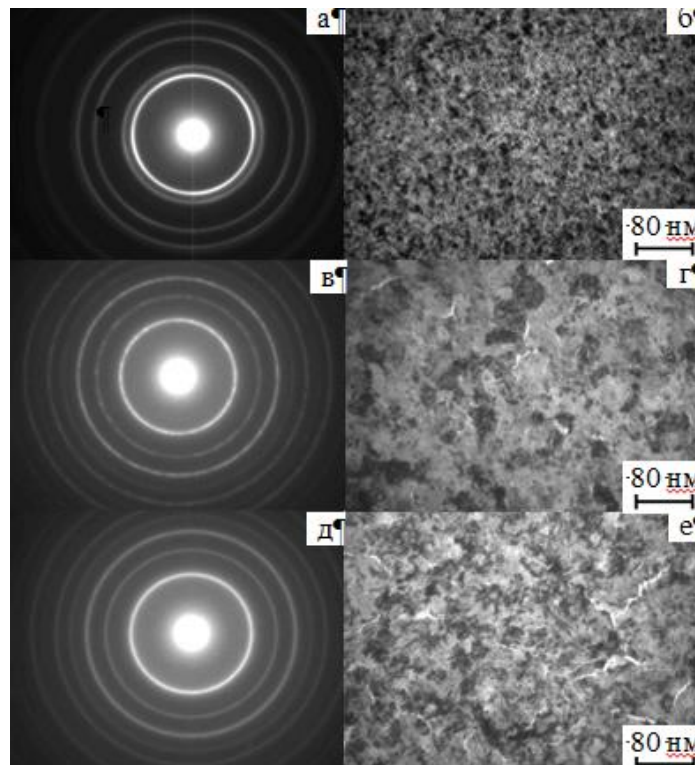


Рисунок 2.3 – Електронोगрами і мікроструктура невідпалених нанокристалічних плівок Ni (а,б), Fe (в,г) та Cr (д,е) товщиною $d \cong 20$ нм

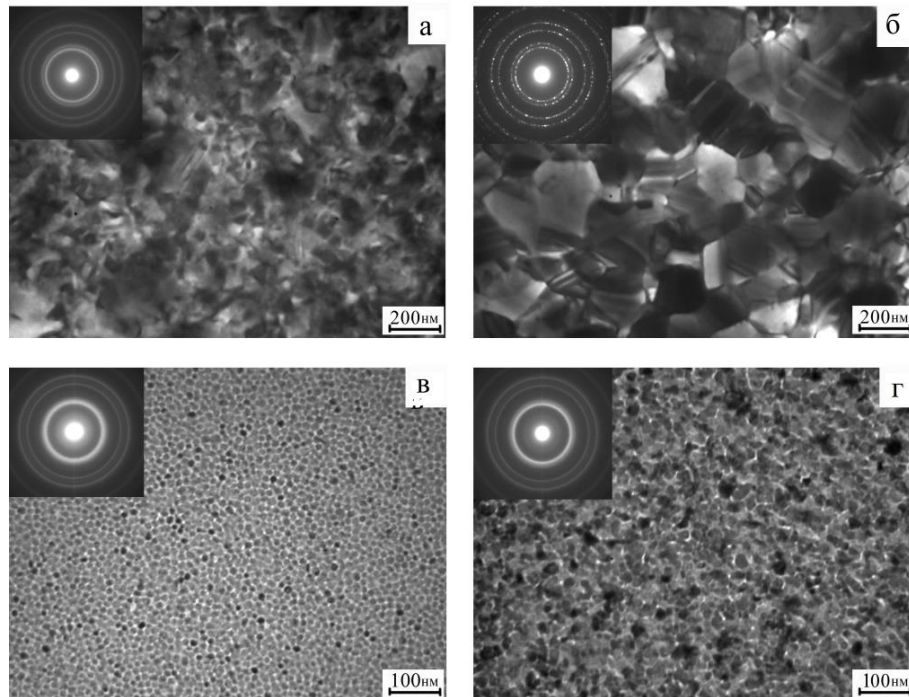


Рисунок 2.4 – Кристалічна структура плівок Ag(60)/П (а, б) та Со/П (60) (в, г) у невідпаленому (а, в) та відпаленому до 700 К (б, г) станах

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 Уіппла:

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

де c – середня концентрація глибини 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.

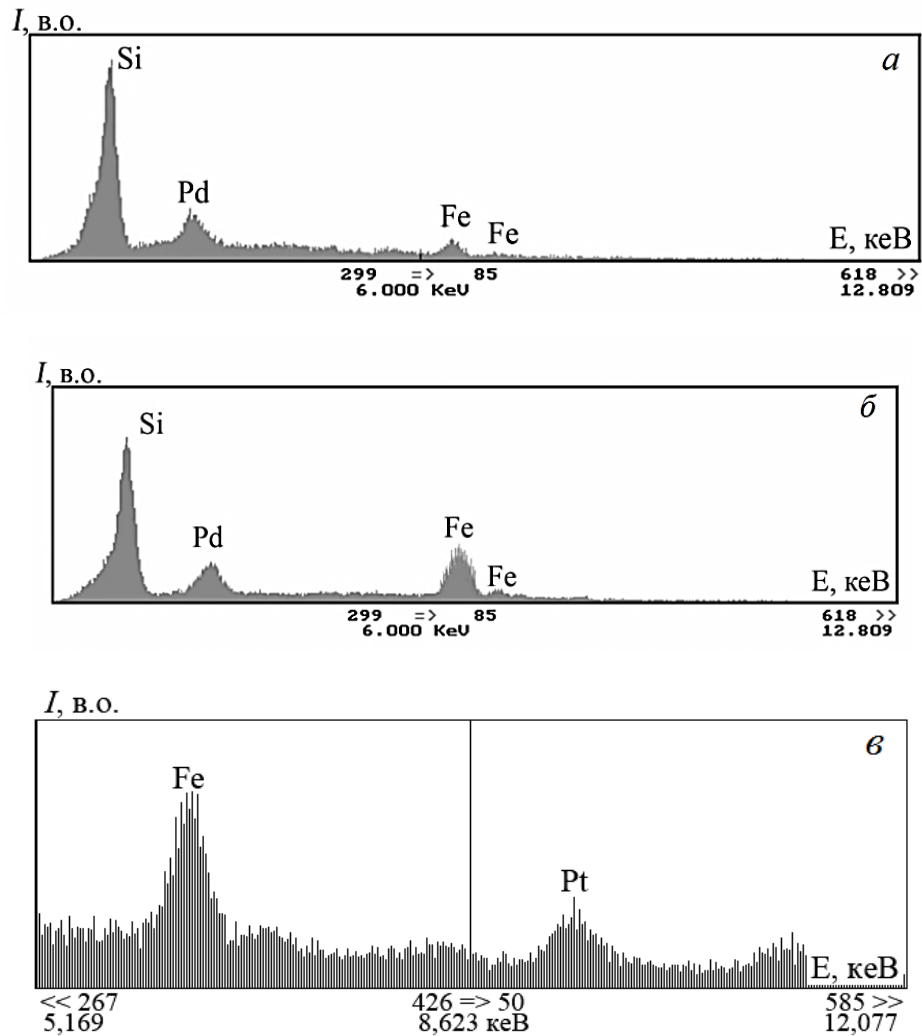


Рисунок 2.5 – Спектри ЕДА для плівкових систем: а – $[\text{Pd}(1,4)/\text{Fe}(0,6)]_{10}/\Pi$ ($c_{\text{Fe}} = 35\%$); б – $[\text{Pd}(0,4)/\text{Fe}(0,6)]_{10}/\Pi$ ($c_{\text{Fe}} = 65\%$) і в – $\text{Fe}(46)/\text{Pt}(18)/\Pi$ ($c_{\text{Fe}} = 72\%$)

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 представлені приклади ЕДС спектрів від плівкових 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 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 $Ni_{75}Mo_{25}$ ($c_{Ni} \cong 75$ ат.%, $c_{Mo} \cong 25$ 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 $T_b \cong 750$ К 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 $a = 0,360 \pm 0,001$ нм.

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

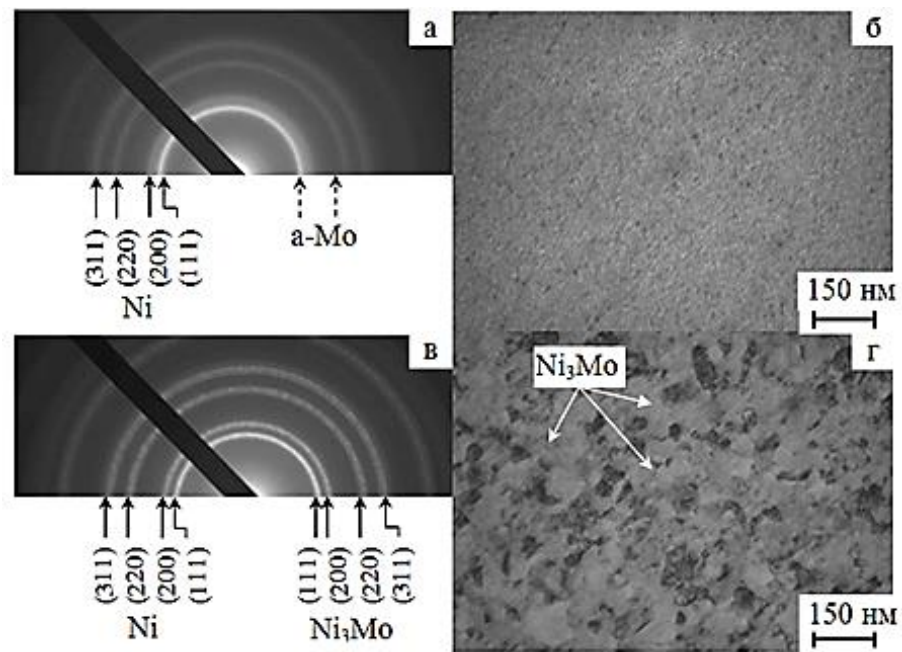


Рисунок 3.1 – Електронограми і мікроструктура від сплаву на основі Ni і Mo при $d \cong 30$ нм після конденсації (а,б) та відпаленого при $T_B \cong 750$ К (в,г)

виділяються 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 таблиці 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 $[Pd(1,1)/Fe(0,9)]_5/\Pi$, $[Pd(1,1)/Fe(1,1)]_5/\Pi$ і $[Pd(1,1)/Fe(1,1)]_5/\Pi$ (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.

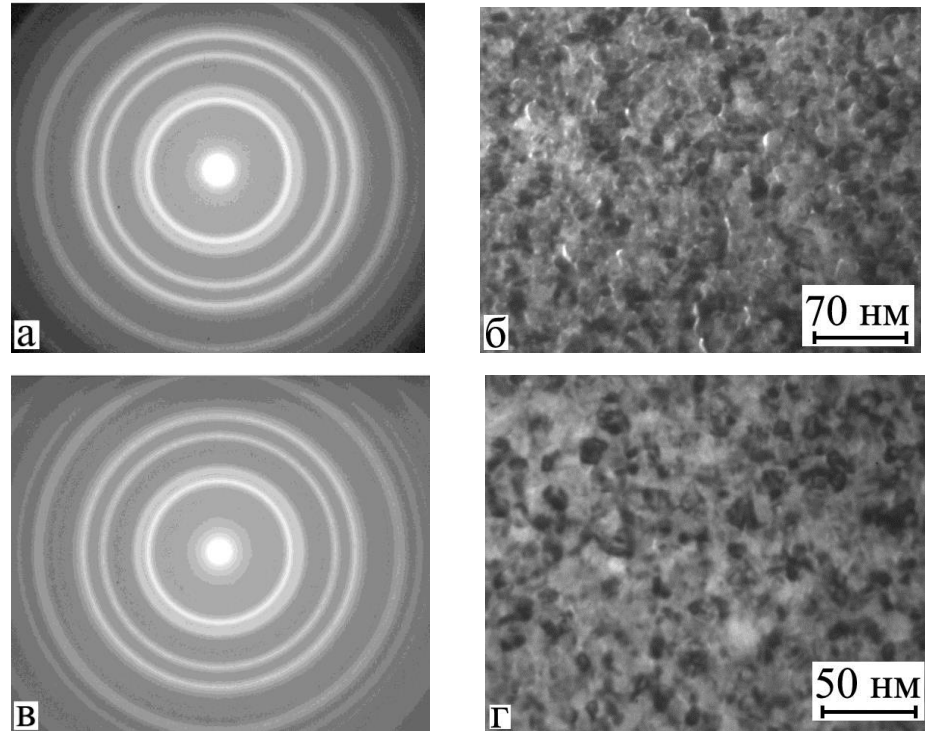


Рисунок 3.2 – Електронограми та кристалічна структура плівкової системи Pd(10)/Fe(30)/П при $T = 300$ (а, б) і 600 К (в, г)

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					

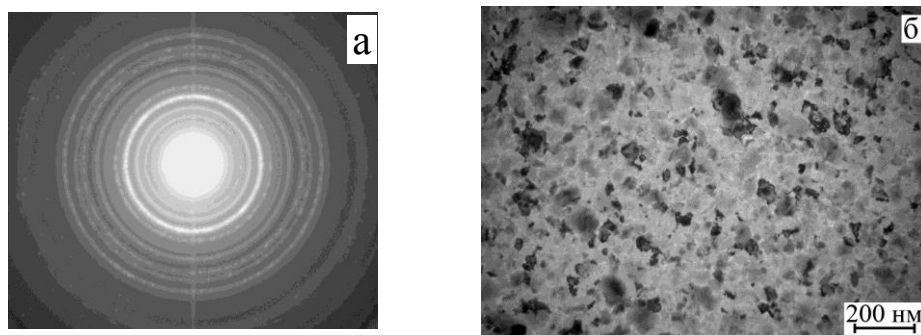


Рисунок 3.3 – Утворення $L1_0$ фази FePd: електронограма (а) після відпалювання плівки до $T_c \cong 850$ К та відповідна мікроструктура (б)

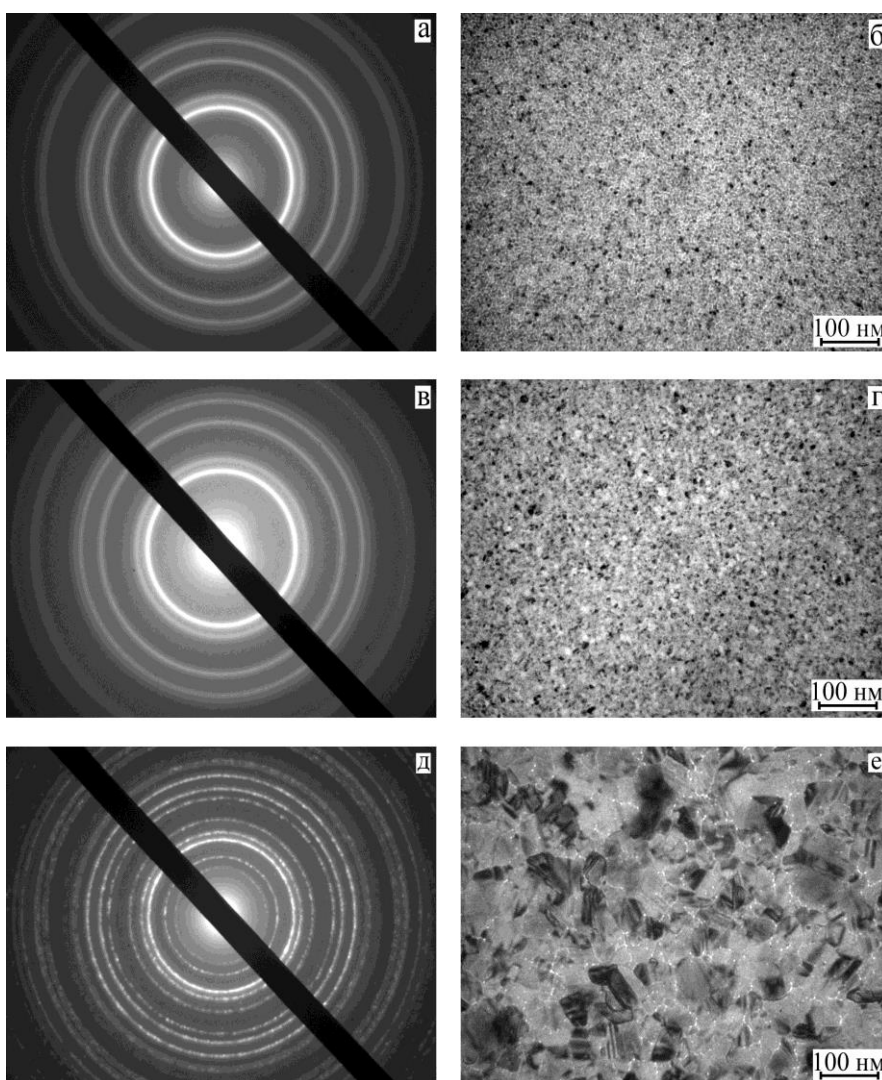


Рисунок 3.4 – Дифракційні картини та мікроструктура від мультишарів $[Pd(1,1)/Fe(0,9)]_5/P$, отриманих при $T = 300$ (а, б) та відпалених до 460 (в, г) і 780 К (д, е)

Величина параметра кристалічної решітки неупорядкованої фази залежить від загальної концентрації атомів Fe в плівці і має значення $\bar{a} = 0,388$ нм ($c_{\text{Fe}} = 45 - 50$ 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 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ ($x \approx 0,2$) та Cu. Показано, що фазовий склад свіжосконденсованих плівок відповідає ОЦК– $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ + ГЦП-Cu, а після відпалювання за 700 К фіксується лише ОЦК– $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$. У тришарових плівок $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Cu}/\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ з $d_F = 20-40$ нм та $d_N = 5-20$ нм фазовий склад відповідає евтектиці ОЦК – $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ + 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 – Розшифрування електронограм від невідпаленої та відпаленої у вакуумі ($p \sim 10^{-6}$ Па) за 700 К плівки $Fe_xCo_{1-x}/Cu/Fe_xCo_{1-x}$ ($x \approx 0,2$), $d_F = 35$ нм феромагнітний шар, $d_N=10$ нм – неферомагнітний 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} ГЦК - т.р. Cu (Fe,Co)	3,567	
	2,16	100	ГЦП-Co	a=2,529 c=4,121						
сл	1,920	101	ГЦП-Co	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	ГЦП-Co		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						

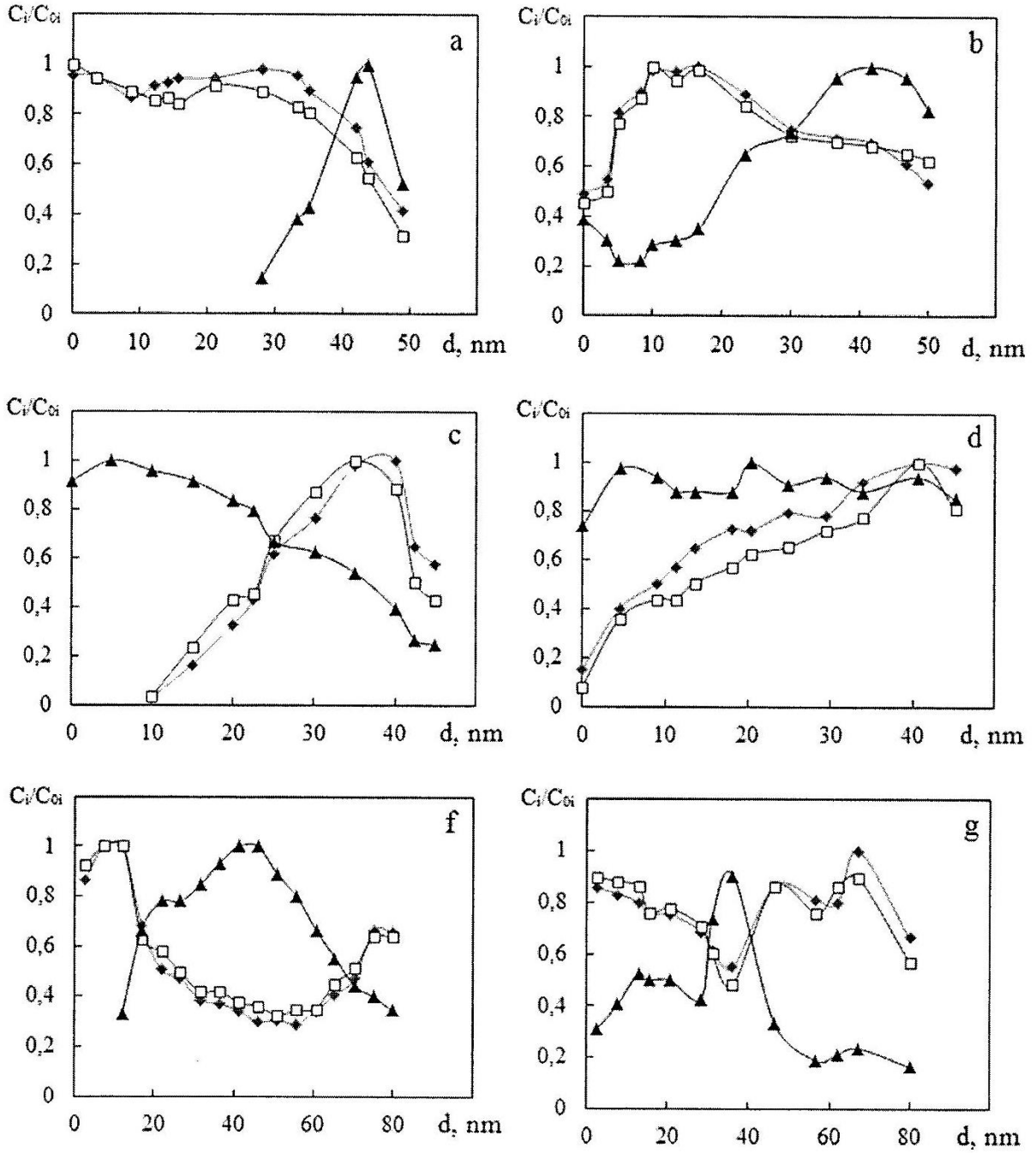


Рисунок 3.4 – Концентраційні профілі для плівкових систем $Fe_xCo_{1-x}(30)/Cu(20)/\Pi$ (a, b), $Cu(20)/Fe_xCo_{1-x}(30)/\Pi$ (c, d) і $Fe_xCo_{1-x}(30)/Cu(20\text{ nm})/Fe_xCo_{1-x}(30)/\Pi$ (f, g): \blacklozenge – Fe, \blacktriangle – Cu, \square – Co після конденсації (a, c, f) та після відпалювання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

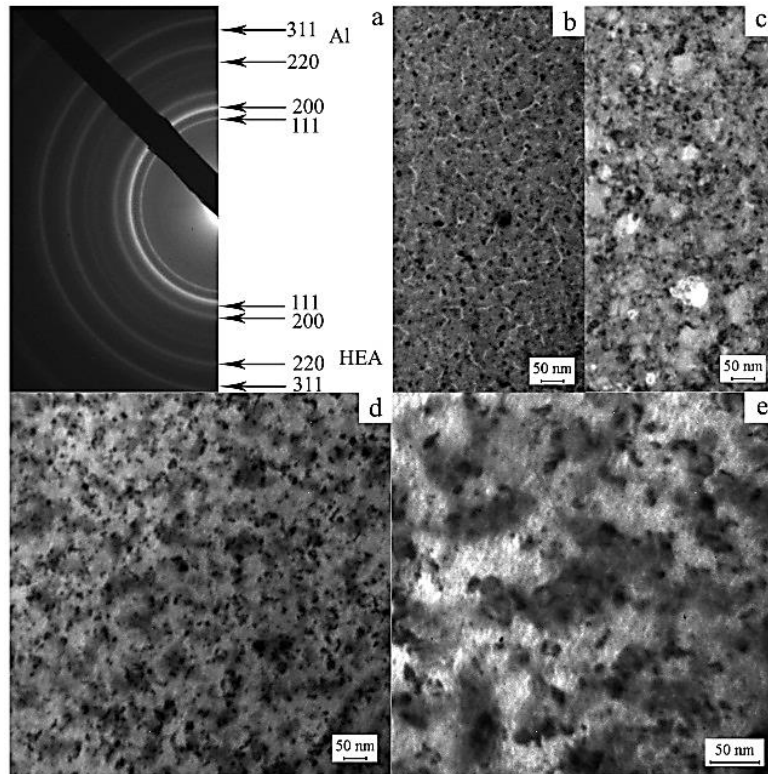


Рисунок 3.5 – Дифракційні картини (a) і мікроструктура плівкових систем Fe(22)/Co(17)/Al(12)/Ni(10)/Cu(13)/Π (b,c) та Fe(18)/Co(12)/Al(15)/Ni(17)/Cu(17)/Π (d, e) у невідпаленому (a,b,d) і відпаленому до 800 К стані (c, e). На позиції (a) показана дифракційна картина від ВЕСу із додатковими лініями від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

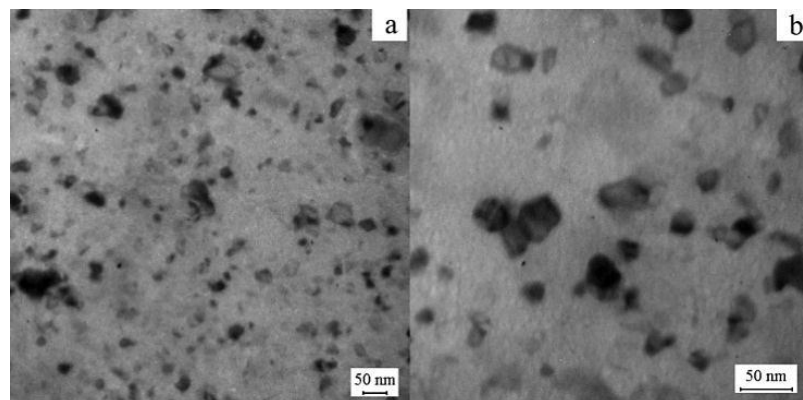


Рисунок 3.6 – Мікроструктура плівки Fe(14)/Co(17)/Al(21)/Ni(15)/Cu(7)/Π у невідпаленому (a) і відпаленому (b) станах

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

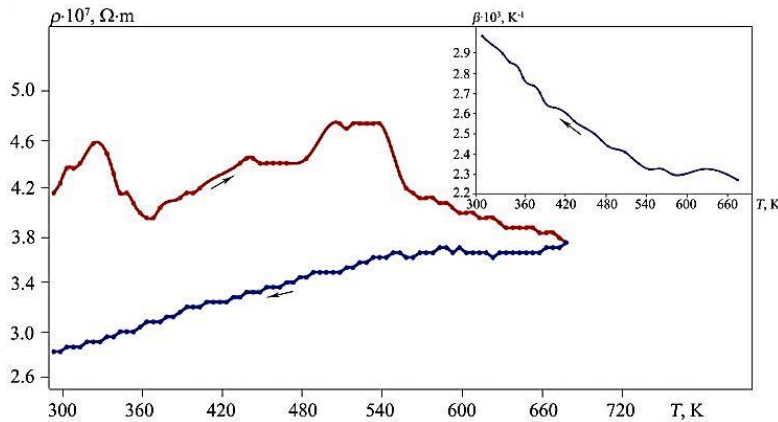


Рисунок 3.7 – Приклад температурної залежності опору і ТКО (на вставці) для ВЕСу Fe(18)/Co(12)/Al(15)/Ni(17)/Cu(17)/П

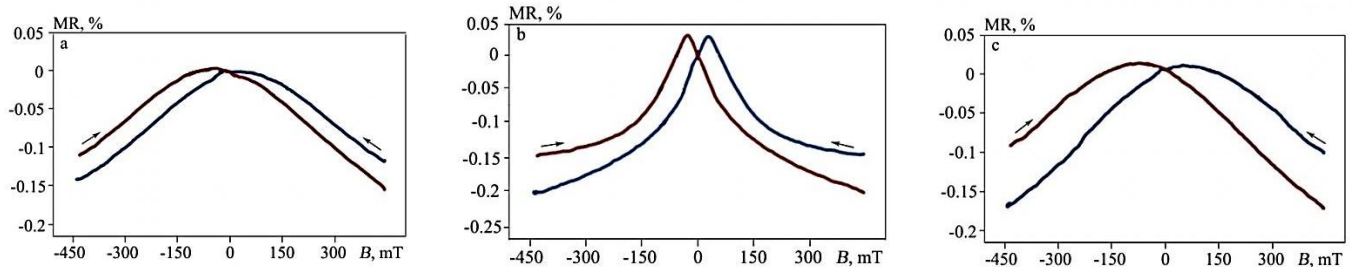


Рисунок 3.8 – Польові залежності магнітоопору для плівкової системи Co(20)/Ni(14)/Cu(19)/Fe(29)/Al(18)/П при трьох орієнтаціях індукції відносно електричного струму: поздовжній (а), поперечній (б) і перпендикулярній (с). Стрілками показані напрями намагнічування – розмагнічування

Амплітуда МО в межах 0,15 – 0,17% у трьох геометріях вимірювання і його польова залежність говорять про реалізацію ефекту 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.

Частина 2 ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ (ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ) СПЛАВІВ

4 ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ У МАСИВНОМУ СТАНІ: ТЕМПЕРАТУРНІ ТА КОНЦЕНТРАЦІЙНІ ЗАЛЕЖНОСТІ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

4.1 Температурна залежність

З точки зору ґрунтовності проведених досліджень температурної залежності ВЕС $Al_xCoCrFeNi$ необхідно особливо відмітити роботу [14]. На рис. 4.1 представлений основний масив результатів [14], із яких витікає, що при максимальній зміні концентрації x питомий опір змінюється не більше, ніж у два рази, як в той же час величина ТКО зменшується приблизно у чотири рази. Вплив структурного стану (вихідний стан, після гомогенізації або деформації до 75%) значно менший у порівнянні із впливом концентрації або температури.

Вказані особливості автори пов'язуються із різним фазовим складом зразків. Зокрема, у деформованих (D) і гомогенізованих (H) однофазний стан (ОЦК) має місце лише до $x = 0,30$ Al, в той час як вихідних зразках (C) – до $x = 0,45$ Al. В інтервалі $x = 0,30 - 0,86$ (D) і $x = 0,30 - 0,15$ (H) стабілізується двофазний стан ОЦК+ГЦК і лише при подальшому збільшенні концентрації до $x = 2,0$ – стабілізується однофазний стан на основі ГЦК решітки. У зразках у вихідному стані (C) інтервали стабілізації фаз прилизно так як у випадку деформованих зразків.

Автори [14] низькотемпературну залежність (4,2 – 66 К) питомого опору для усіх зразків екстраполюють співвідношенням

$$\rho(T) = \rho_0 + A \cdot \ln T + B \cdot T^2 + C \cdot T^3,$$

в якому коефіцієнти A , B і C для кожного структурного стану і елементного складу мають свої величини.

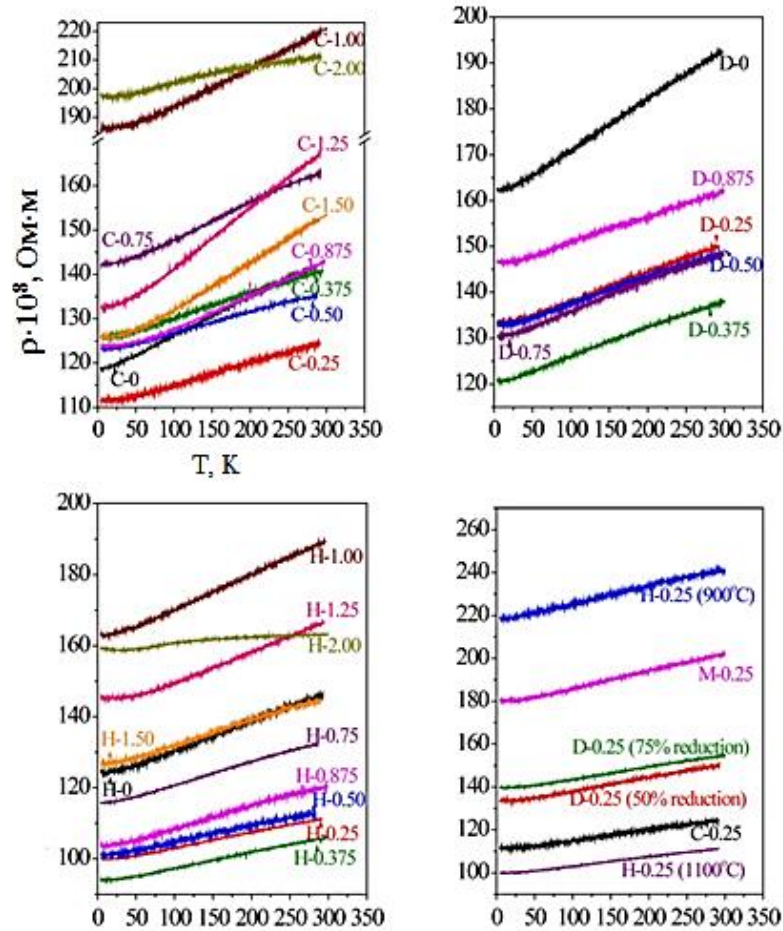


Рисунок 4.1 – Температурна залежність питомого опору ВЕС $Al_xCoCrFeNi$ [14].
Позначення: С – після отримання; Н – після гомонізації; D – після деформації

Наведене співвідношення викликає деякий сумнів, оскільки у ньому відсутній доданок, який відповідає за електрон-електронну взаємодію (автори вважають, що цей внесок у питомий опір пропорційний $T^{1/2}$, а не T^2), хоча наведений доданок, пов'язаний із ефектом Кондо. При відносно великих температурах (100 – 300 К) залежність $\rho(T)$ має два доданки, пов'язані із електрон-магнетонною ($\sim B \cdot T^2$) та високотемпературною електрон-фонною ($\sim D \cdot T$) взаємодіями. Найбільш неочікуваний висновок [14] полягає в тому, що основним типом носіїв електричного струму є дірки, хоча усі механізми розсіювання автори пов'язують із електронами. Можливо деяку ясність у цю проблему вносить робота [37], в якій здійснена спроба

пояснити великі значення питомого опору ВЕС ($\sim 10^{-6}$ Ом·м) і, відповідно, малі значення ТКО ($\sim 10^{-4}$ K⁻¹) при практично такій же концентрації носіїв струму (автори [37] не акцентують увагу на природі носіїв). Автор [37] вважають, вищезазначені особливості питомого опору і ТКО ВЕС можна пояснити тим, що за своїми електричними властивостями можуть вважатися близькими до аморфних сплавів або напівметалів із дірковою провідністю.

4.2 Концентраційна залежність

Робота [15] – одна із небагатьох, в якій здійснена спроба установити кореляцію між молярною концентрацією (x) атомів Со і фазовим складом ВЕС AlCrFeNiCo_x. Стосовно фазового складу, то автори [15] підтвердили свої попередні та інших авторів результати: у залежності від вмісту атомів Со у сплаві стабілізуються ОЦК+ГЦК або при збільшенні або при збільшенні вмісту Со – ГЦК фази, яка знеміцнює сплав. Автори [15] установили, що при додаванні атомів Со зростає середня кількість електронів на атом сплаву: при концентраціях електронів 6,87 – 8,00 ел/ат стабілізується двофазний склад ОЦК+ГЦК. Таблиця 4.1 дає уявлення про кореляцію між концентрацією атомів Со у ВЕС AlCrFeNiCo_x та середніми електронною концентрацією сплаву і атомним радіусом елементів.

Відомо, що у ВЕС присутні три фазові складові: дендритна область на основі ОЦК фази, збагачена атомами Cr, Fe і Со; міждендритна область на основі ГЦК фази, збагачена атомами Cu і Ni і фаза, збагачена атомами Cu і збіднена іншими елементами на межах зерен. Більш конкретні дані стосовно елементного складу різних фазових складових наведені у роботі [16] (табл. 4.2).

Звертає на себе увагу той факт, що, не дивлячись на неравномірний розподіл елементів у різних структурних областях, ВЕС формується на основі однієї базової фази (наприклад, ГЦК) і побічної фази (наприклад, ОЦК). Це пов'язано із близькістю

Таблиця 4.1 – Середня електронна концентрація та атомний радіус сплавів AlCrFeNiCo_x [15]

Вміст Co в системі AlCrFeNiCo _x , моль	0	0,5	1,0	2,0	3,0
Середня електронна концентрація сплаву*, ел/ат	7,60	7,79	7,83	8,00	8,13
Середній атомний радіус елементів сплаву**, нм	0,1287	0,1284	0,1281	0,1277	0,1273

*Розрахована за формулою $C = \sum_{i=1}^n c_i \cdot N_i$, де n – число компонентів сплаву; c_i – концентрація i -го елементу в ат.%; N_i – кількість валентних електронів i -го елементу.

** Розрахований за формулою $R_{cp} = \sum_{i=1}^n c_i \cdot R_i$, де n – число компонентів сплаву; c_i – концентрація i -го елементу в ат.%; R_i – атомний радіус i -го елементу.

Таблиця 4.2 – Елементний склад ВЕС CrCoCuFeNi у різних фазових складових [15]

Фазова область	Концентрація c_i , ат.%				
	Cu	Cr	Co	Fe	Ni
Масивний зразок	19,5	20,4	20,0	20,2	19,9
Дендритна область у масивному зразку	10,1	22,9	23,0	23,6	20,4
Міждендритна область у масивному зразку	53,2	2,4	3,0	3,2	8,2
Плівковий зразок	23,3	18,9	18,9	18,9	20,0

У підрозділі 4.1 відмічалось, що для ВЕС характерним є відносно велике значення питомого опору ($\sim 10^{-6}$ Ом·м) і мале значення ТКО ($\sim 10^{-3}$ К⁻¹), причиною чого може бути великий внесок діркового механізму провідності.

5 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

5.1 Методика вимірювання питомого опору та термічного коефіцієнта опору

Формування багатокомпонентних плівкових ВЕС проводилось методами пошарової або одночасної конденсації 5-6-ти металів на підкладки (П) із ситалу або SiO_2/Si із застосуванням випарників двох типів: молібденових човників або електронно-променевих гармат. Температура підкладки $T_{\text{п}} = 300 - 500$ К, температура відпалювання $T_{\text{в}} = 300 - 900$ К. Випарування чистих металів (чистота 99,9%) проводилось електронно-променевим (Co) та терморезистивним (Fe, Ni, Cr, Al, Cu) методами, товщина окремих шарів при пошаровій конденсації змінювалась від 10 до 30 нм. Швидкість випарування металів електронно-променевими гарматами варіювалась від 0,1 до 10 нм/хв. Швидкість осадження досліджуваних зразків для кожного металу в процесі експерименту підбиралася індивідуально і становила 3-5 нм/хв.

Товщина осаджених металів (окремих шарів при пошаровій конденсації та загальної – при одночасній конденсації) контролювалася “*in situ*” методом кварцового резонатора. Частота вихідного сигналу вимірювалась частотоміром побудованим на мікроконтроллері ATmega 328, який має можливість передачі даних на персональний комп'ютер через послідовний інтерфейс USB. Для кращої візуалізації та контролю товщини металів використовувалось програмне забезпечення у середовищі програмування Arduino.

Дослідження температурної залежності питомого опору, з метою подальшого аналізу температурної залежності термічного коефіцієнту опору (ТКО) високоентропійних плівкових сплавів проводилося у вакуумній камері установки ВУП-5М при тиску газів залишкової атмосфери $p \cong 10^{-4}$ Па. Як нагрівач використовувалася вольфрамова спіраль з дроту товщиною 0,3 мм або галогенна лампочка потужністю 100 Вт, що розміщала у корпусі з подвійним екрануванням.

Використання електричних контактів телескопічного типу дало можливість проводити вимірювання електрофізичних властивостей без використання контактних майданчиків та додатково зменшити теплові втрати, які виникають при використанні громіздких контактів прижимного типу (рис. 5.1).

Головною вимогою до зразків було чітке дотримання їх геометричних розмірів, що було реалізовано шляхом використання масок, виготовлених з високою точністю із нержавіючої сталі. Геометричні розміри масок для дослідження температурної залежності електричного опору становили 1×10 мм.

Термообробка зразків проводилася протягом декількох циклів «нагрівання↔охолодження» у автоматизованому режимі, який дозволив здійснювати контроль швидкості нагрівання зразків, проводити запис та обробку експериментальних даних (опір та температура). Для реалізації автоматизованого режиму використовувався програмно-апаратний комплекс, програмне забезпечення якого для керування експериментальним обладнанням розроблено у середовищі графічного програмування LabVIEW. Програма побудована у стилі багатовіконного інтерфейсу. Вимірювання електричного опору проводилось за чотирьохточковою схемою з використанням 8 каналних 16 бітних сигма-дельта АЦП ADAM-4018 і ADAM-4118.

Отримання температурної залежності питомого опору і розрахунок ТКО плівкових ВЕС здійснювалось в автоматичному режимі (рис.5.2) за двохточковою схемою. Як приклад на рис. 5.3 приведено експериментальні температурні залежності ρ і величини диференціального термічного коефіцієнту опору β , отримані для середньоентропійних двокомпонентних плівок на основі Ni і Cr (рис. 5.3) при загальній товщині 60 нм. Відмітимо, що вони мають вигляд, типовий для металевих плівок, оскільки для них фіксується збільшення питомого опору та зменшення ТКО при зростанні температури. Дослідження терморезистивних властивостей плівок показують, що дисперсність структури, домішкові фази і твердофазні реакції впливають на характер температурної залежності питомого опору та ТКО.

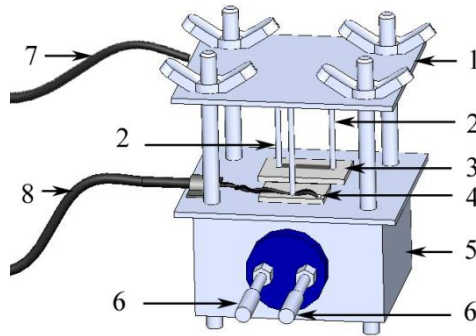
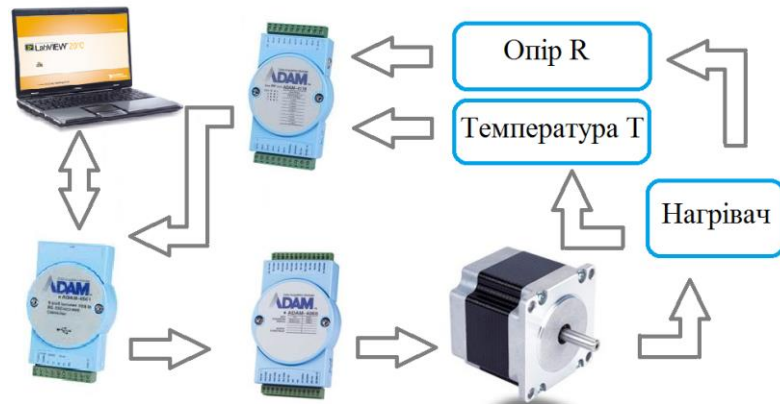
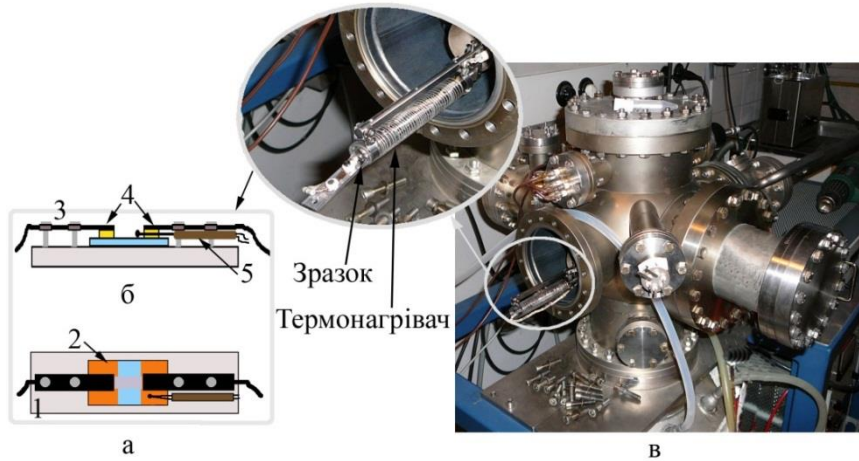


Рисунок 5.1 – Пристрій для вимірювання опору і ТКО: 1 – тримач електричних контактів для вимірювання опору; 2 – електричні контакти телескопічного типу; 3 – підкладка; 4 – термопара; 5, 6 – корпус і контакти нагрівача; 7, 8 – виводи для вимірювання опору і температури відповідно



Г

Рисунок 5.2 – Схематичне зображення (а – вид згори, б – збоку); в – зовнішній вигляд установки для відпалювання плівкових ВЕС зразків: 1 – підкладка-столик; 2 – зразок; 3 – гвинти для закріплення притискних контактів 4; 5 – термопара; г – схема автоматизованої системи для вимірювання ТКО

Розрахунок інтегрального β і диференціального β_d значень ТКО здійснювався за кривою охолодження останнього термостабілізаційного циклу на основі експериментальних залежностей $R(T)$ або $\rho(T)$, відповідно, за співвідношеннями:

$$\beta = \frac{1}{R} \frac{\Delta R}{\Delta T} \quad \text{або} \quad \beta = \frac{1}{\rho} \frac{\Delta \rho}{\Delta T}$$

$$\text{та } \beta_d = \frac{1}{R_i} \cdot \frac{dR}{dT} \quad \text{або} \quad \beta_d = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T}, \quad (5.1)$$

де ΔT або dT – температурний інтервал.

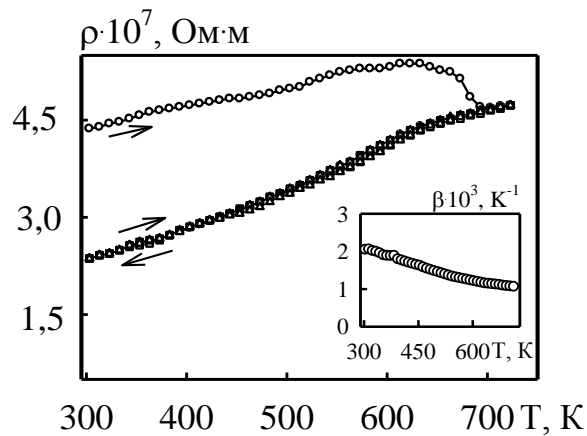
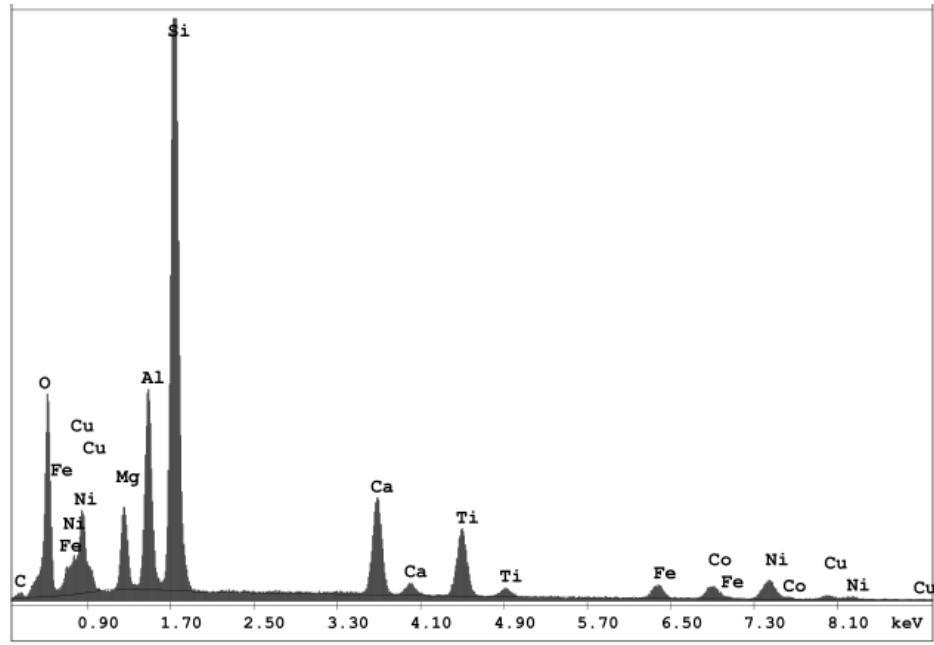


Рисунок 5.3 – Приклад температурної залежності питомого опору і диференціального ТКО (вставка) для плівкових систем на основі Ni і Cr загальною товщиною 60 нм

5.2 Контроль хімічного складу

Для визначення хімічного складу плівкових систем і співвідношення концентрацій елементів в них був використаний метод енергодисперсійного спектрального аналізу з використанням растрового електронного мікроскопу



EDAX ZAF Quantification (Standardless)

Element Normalized

SEC Table : Default

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	1.08	2.32	0.0014	1.0747	0.1190	1.0004
O K	24.06	38.74	0.0527	1.0566	0.2070	1.0007
MgK	4.35	4.61	0.0214	1.0133	0.4811	1.0080
AlK	9.92	9.47	0.0577	0.9834	0.5846	1.0109
SiK	33.66	30.87	0.2137	1.0120	0.6266	1.0011
CaK	7.34	4.72	0.0659	0.9847	0.9025	1.0110
TiK	6.89	3.70	0.0583	0.8994	0.9341	1.0082
FeK	2.57	1.19	0.0230	0.8959	0.9792	1.0186
CoK	3.21	1.40	0.0280	0.8776	0.9866	1.0050
NiK	5.26	2.31	0.0473	0.9093	0.9887	1.0000
CuK	1.65	0.67	0.0141	0.8658	0.9896	1.0000
Total	100.00	100.00				

Рисунок 5.4 – ЕДС спектри від плівкового ВЕС

$\text{Cu}(5.5)/\text{Ni}(5.5)/\text{Fe}(5.5)/\text{Co}(5)/\text{Al}(8)/\text{П}$

(SEO- SEM Inspect 950-B) із ЕДС приставкою. На основі спектра були визначалися положення піка на енергетичній шкалі, яке відповідало певному елементу (якісний аналіз). За значеннями інтенсивності піків, що пропорційні концентрації атомів, проводився кількісний аналіз елементного складу зразка.

5.3 Методика вимірювання коефіцієнта тензочутливості

Тензорезистивні властивості металевих плівок на тефлонових підкладках в області пружної і пластичної деформації досліджували за допомогою деформаційного пристрою, сконструйованого на базі мікрометра (рис. 5.5). При дослідженні поздовжньої тензочутливості необхідно мати на увазі, що у процесі деформації (до 2%) відносна зміна опору плівкових зразків складає величину $\sim 1-10\%$, тому при використанні спеціальних масок, формувалася сходинкоподібна (2 - 3 ступені) геометрія контактів (плівок Cu загальною товщиною близько 50 нм). До плівкових контактів гвинтом притискалися пластини з тефлону. Загальний електроопір контактів складав величину біля 0,1 Ом.

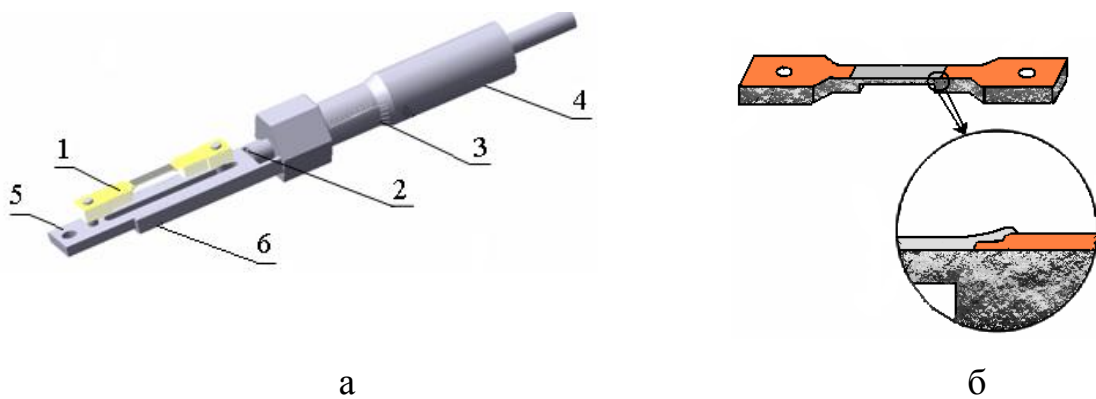


Рисунок 5.5 – Схема деформаційного пристрою (а) та підкладки (б):
 1 – закріплена підкладка; 2 – рухомий шток; 3 – мікрометрична шкала;
 4 – мікрогвинт; 5 – повзун; 6 – поздовжня напрямна повзуна

Поздовжня деформація визначається за співвідношенням:

$$\Delta \varepsilon_l = \frac{\Delta l}{l_{\text{п}}},$$

де $l_{\text{п}}$ – довжина плівки до деформації; Δl – абсолютне видовження плівки, яке визначали за показниками мікрогвинта. Розміри плівки витримувались постійними (довжина $l = 15$ мм, ширина $a = 5$ мм).

Для визначення коефіцієнта поздовжньої тензочувливості в області пружної і пластичної деформації в інтервалі $\Delta\varepsilon_l$ були побудовані деформаційні залежності $\Delta R/R_0$ від поздовжньої деформації ε_l для перших чотирьох або п'яти деформаційних циклів "навантаження-зняття навантаження". Розрахунок величини середнього коефіцієнта поздовжньої тензочувливості γ здійснювався за тангенсом кута нахилу деформаційних залежностей або усереднення диференціальних значень γ_d по усьому деформаційному інтервалу.

Інтегральний та диференціальний КТ визначалися за співвідношеннями:

$$\gamma_l = \frac{R(\varepsilon_l) - R(0)}{R(0) \cdot \Delta\varepsilon_l} \quad \text{і} \quad \gamma_d = \frac{1}{R_i} \cdot \frac{dR}{d\varepsilon_l}, \quad (5.2)$$

де $R(\varepsilon_l)$ – опір плівки при деформації ε_l ; $R(0)$ – опір недеформованого зразка.

Вивчення тензоефекту плівкових матеріалів в інтервалі деформацій від 0 до 2% (рис. 5.6) виконувалось з використанням автоматизованої системи, що



Рисунок 5.6 – Схема автоматизованої системи для вимірювання КТ (а) та інтерфейс програмного забезпечення (б)

дозволило у статичному і динамічному режимах роботи здійснити велику кількість деформаційних циклів. Швидкість деформації складала від 0 до 0,1%/с.

Апаратну основу системи становлять частотомір, 8-канальний 16-бітний сигма-дельта АЦП ADAM-4018, за допомогою якого проводиться вимірювання опору зразка; релейний модуль ADAM-4068 – джерело керуючої напруги електродвигуна; перетворювач інтерфейсів USB→RS232/422/485 ADAM-4561; асинхронний конденсаторний електродвигун і веб-камера Creative Labs. Управління експериментом і обробка результатів здійснювалася на основі програмного забезпечення, розробленого в середовищі LabVIEW 8.50 з використанням модуля машинного зору.

На основі залежностей $\gamma_d(\varepsilon_l)$ для першого деформаційного циклу були визначені деформації переходу пружна (квазіпружна)/пластична деформація.

6 ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ, ТЕРМІЧНИЙ КОЕФІЦІЄНТ ОПОРУ ТА ТЕНЗОЧУТЛИВІСТЬ

6.1 Температурна і концентраційна залежність питомого опору і термічного коефіцієнту опору

Оскільки методологічна основа наших досліджень полягає у послідовному переході від досліджень низько- і середньоентропійних сплавів до високоентропійних на основі 5-6-ти компонент, то на першому етапі нами були детально вивчені властивості низько- і середньоентропійних сплавів (див., наприклад, [43, 45, 50, 51]). Стосовно електрофізичних властивостей плівкових ВЕС на основі Fe, Co, Ni, Cr, Al, Cu нами були отримані наступні результати [45, 52]. У таблиці 6.1 представлена загальна характеристика плівок, на прикладі яких були проведені дослідження температурної і концентраційної залежності ρ і ТКО.

Таблиця 6.1 – Загальна характеристика плівкових ВЕС

№	Зразок (товщина або ефективна товщина d , нм)	Концентрація, ат.%
1	Fe(22)/Co(17)/Al(12)/Ni(10)/Cu(13)/П	35/29/14/17/5/П
2	Fe(18)/Co(12)/Al(15)/Ni(17)/Cu(17)/П	23/17/14/23/23/П
3	Fe(14)/Co(17)/Al(21)/Ni(15)/Cu(7)/П	20/26/21/23/10/П
4	Al(4)/Cu(3)/Co(5)/Cr(5)/Fe(5)/П	11/13/19/20/19/17/11/П
5	Cr(8)/Al(5)/Co(7)/Cu(5)/Ni(7)/Fe(7)/П	19/8/21/12/19/19/П

На рис. 6.1 представлена мікроструктура і відповідна дифракційна картина від зразка №3 після конденсації та після відпалювання до 750 К. У невідпаленому стані плівка має двофазний склад: ГЦК1 фаза із параметром решітки $a = 0,360 - 0,365$ нм, що близько до параметра у плівках Cu, і ГЦК2 фази із параметром решітки $a = 0,402 - 0,405$ нм, що близько до параметра у плівках Al. Цей двофазний склад

формується у зв'язку із деяким надлишком атомів Al у зразку №3. При відпалюванні відбувається гомогенізація ВЕС і надлишкові атоми Al займають свої позиції в ГЦК решітці ВЕС із параметром $a = 0,360 - 0,365$ нм, що близько до параметрів решітки Cu і Ni. Деякі слабкі лінії на електронограмах рис.6.1 відповідають неідентифікованій побічній фазі, яка, скоріше за все, стабілізується на основі α -Fe, або відповідають, згідно [53], інтерметаліду NiAl.

Про стабілізацію фази ГЦК2 типу Al відмічалось нами раніше. Якщо спробувати узагальнити ці результати, то, скоріше за все, фазу ГЦК2 необхідно інтерпретувати як проміжну у процесі гомогенізації ВЕС, тобто вона є продуктом незавершеного процесу формування ВЕС.

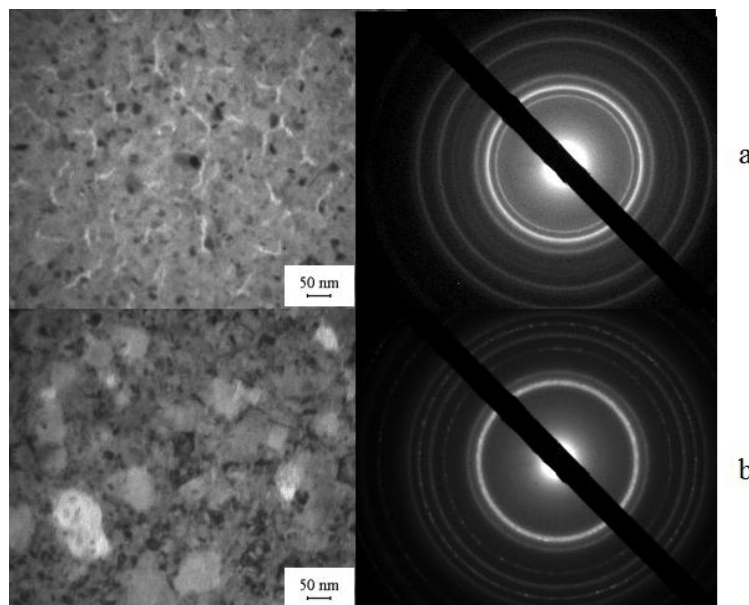
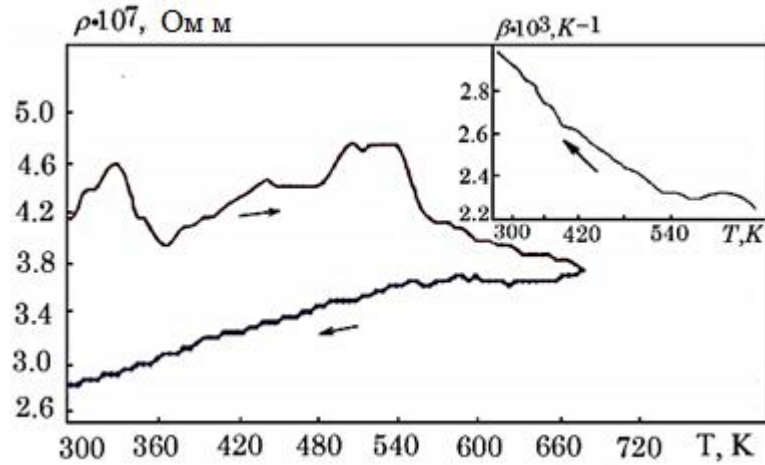
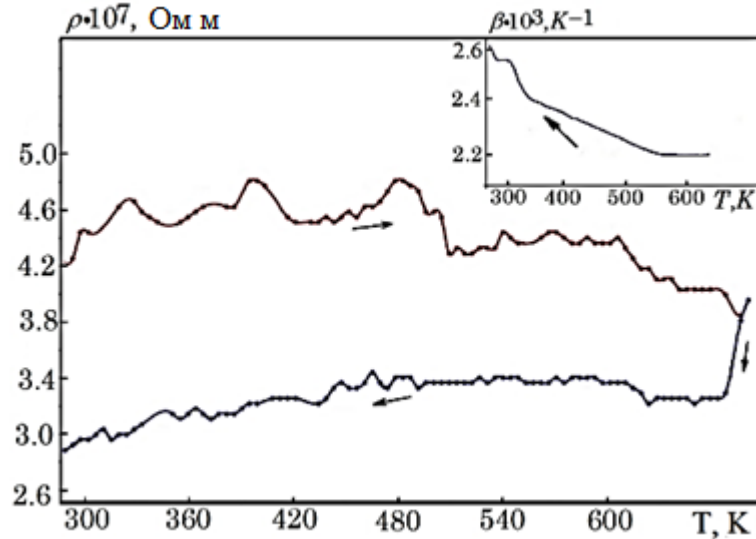


Рисунок 6.1 – Мікроструктура і відповідні дифракційні картини від зразка Fe(14)/Co(17)/Al(21)/Ni(15)/Cu(7)/П після конденсації (а) та після відпалювання до 750 К (б)

На рис. 6.2 представлені типові температурні залежності питомого опору і термічного коефіцієнту опору для зразків ВЕС, які у вихідному стані відповідають фазовому складу ГЦК1 (рис. 6.2, а) або ГЦК1+ГЦК2 (рис. 6.2, б).



а



б

Рисунок 6.2 – Температурні залежності питомого опору і диференціального ТКО (на вставці) для плівкових ВЕС Fe(18)/Co(12)/Al(15)/Ni(17)/Cu(17)/П (фазовий стан – після осадження ГЦК1) (а) та Fe(14)/Co(17)/Al(21)/Ni(15)/Cu(7)/П (фазовий стан після осадження ГЦК1+ГЦК2) (б)

Зовнішній характер залежностей і їх температурний хід вказує на те, що електрофізичні властивості цих зразків повністю аналогічні. Це свідчить про те, що при відпалюванні зразків відбувається гомогенізація ВЕС і незалежно від базової

фази формуються ВЕС сплави з приблизно однаковим елементним складом. Немонотонний характер залежності $\rho(T)$ як раз і пов'язаний із процесами упорядкування сплавів і абсолютно не відображають характер взаємодії електронів провідності із фононами та дефектами кристалічної будови. Такий висновок базується на тому, що криві охолодження, мають типовий характер для металевих зразків, як і залежність $\beta(T) \cong A(T)/T$ типова лише для металевих матеріалів.

Виходячи із температурної залежності $\beta(T)$ можна оцінити величину коефіцієнта $A(T)$. У загальному вигляді співвідношення для цього коефіцієнту:

$$A(T) \cong \frac{[\beta(T_2) - \beta(T_1)] T_1 T_2}{T_1 - T_2}.$$

Якщо провести розрахунок $A(T)$ за даними рис. 6.2 для інтервалу $T_1 - T_2 = 350\text{K}$, то отримаємо його величину $(2,0 - 5,2) \cdot 10^{-1}$. Не дивлячись на наближений характер вихідного рівняння $\beta(T) \cong A(T)/T$, знання $A(T)$ дає можливість оцінювати величину ТКО при більш високих температурах, що експериментально не завжди можливо.

Фізичний зміст $A(T)$ стає зрозумілим, якщо скористатись більш загальним співвідношенням для питомого опору і термічного коефіцієнту опору:

$$\rho(T) = B \cdot T^n + \rho_{зал}, \quad \beta(T) = \frac{d \ln \rho}{dT}.$$

У найбільш простому випадку, коли $\rho_{зал} \ll \rho(T)$, $\beta(T) = \frac{n}{T}$, де $n = 1$ (якщо $\rho \propto T$), 2 ($\rho \propto T^2$), 3 ($\rho \propto T^3$), або у більш загальному випадку $0 < n \leq 5$, де величини $n < 1$, як і в нашому випадку. Дробний показник n у рівнянні для $\rho(T)$ має місце у плівках при електрон-фононній взаємодії при температурах більших температури Дебая (більш детально в [54]).

Використовуючи залежність ТКО від загальної товщини d (табл. 6.2) можна здійснити розрахунок параметрів електроперенесення використовуючи теоретичні моделі для розмірного ефекту в електрофізичних властивостях.

Розрахунки були здійснені в рамках моделі Фукса-Зондгеймера та з використанням лінеаризованого співвідношення [54, 55]. У рамках цих моделей залежність $\beta(D)$ спрямляється в координатах $\beta \cdot D - D$:

$$\beta \cdot D \approx \beta_{\infty} \cdot D - \frac{3}{8} \lambda_{\infty} (1-p) \cdot \beta_{\infty} \quad (\text{Фукс-Зондгеймер, ФЗ}),$$

$$\beta \cdot D \approx \beta_g \cdot D - \frac{3}{8} \lambda_g (1-p) \cdot \beta_g H(\alpha) \quad (\text{Тельє-Тоссе-Пішар, ТТП}),$$

де $\beta_{\infty} = \lim_{D \rightarrow \infty} \beta$, β_g – ТКО, який обумовлений розсіюванням електронів провідності на межах зерен, дефектах кристалічної будови та фононах $\beta_g \cong \beta_{\infty}$; $\lambda_g \cong \lambda_{\infty}$ – СДВП; p – коефіцієнт дзеркальності зовнішніх поверхонь плівки; $H(\alpha)$ – відома функція [54], яка у нашому випадку $\cong 0.3$.

Таблиця 6.2 – Температурний коефіцієнт опору для пліткових ВЕС при $T = 300$ К

Зразок (товщина, нм)	D, нм	$\beta \cdot 10^3$, К ⁻¹	$(\beta \cdot D)$ 10 ² , нм·К ⁻¹
Fe(18)/Co(12)/Al(15)/Ni(17)/Cu(17)/П	80	3,24	25,9
Fe(22)/Co(17)/Al(12)/Ni(10)/Cu(13)/П	74	3,00	22,2
Fe(14)/Co(17)/Al(21)/Ni(15)/Cu(7)/П	74	2,57	19,0
Cr(8)/Al(5)/Co(7)/Cu(5)/Ni(7)/Fe(7)/П	39	1,80	7,2
Al(4)/Cu(3)/Co(5)/Cr(5)/Fe(5)/П	22	2,00	4,4

Відмітимо, що розрахунок $\beta(T)$ повністю відповідає теоретичним уявленням про розмірний ефект в ТКО [54, 55], оскільки має таку ж тенденцію до зменшення величини при збільшенні товщини, як і у випадку одношарових плівок. Як видно із наведених рівнянь, кутовий коефіцієнт залежності $\beta \cdot D$ від D дорівнює β_∞ або β_g , а за величиною відрізка, який відсікається по осі y , можна розрахувати величину СДВП. Були отримані наступні результати у дифузному наближенні ($p = 0$). Значення величин ТКО і СДВП (табл. 6.3) ще раз підтверджують нашу думку про те, що плівкові ВЕС можна розглядати як одношарові багатоконпонентні зразки.

Таблиця 6.3 – Результати розрахунків

Модель	β, K^{-1}	λ, nm	p	$H(\alpha)$
ФЗ	$3,5 \cdot 10^{-3}$	73	0	–
ТТП	$3,5 \cdot 10^{-3}$	85	0	0,3

Виходячи із даних таблиці 6.2, можна прослідкувати залежність ТКО від концентрації атомів Fe або Cu (рис. 6.3). Ці результати знаходяться у повній відповідності із даними роботи [14].

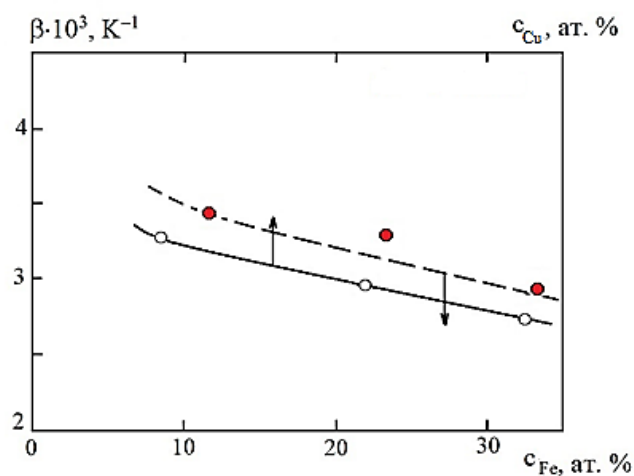


Рисунок 6.3 – Концентраційна залежність ТКО для плівок ВЕС із $D \cong 75-80$ нм

6.2 Узагальнення результатів терморезистивних досліджень

Оскільки електрофізичні властивості плівкових ВЕС раніше не досліджувались, то отримані нами результати можна порівняти лише із аналогічними для масивних сплавів приблизно такого ж елементного складу. Зразу ж відмічаємо значну відміну питомого опору і ТКО (у плівкових зразках вони мають на порядок менше або вище значення відповідно), що можна пояснити більш значною дефектністю (перш за все наявністю вакансій та впроваджених атомів) масивних зразків. Найбільша відповідність нами досягнута стосовно величини СДВП (підрозділ 6.1). На рис. 6.4 представлена концентраційна залежність СДВП, яка побудована на основі даних [14], із якою узгоджується величина $\lambda_g \cong 85$ нм, отримана нами.

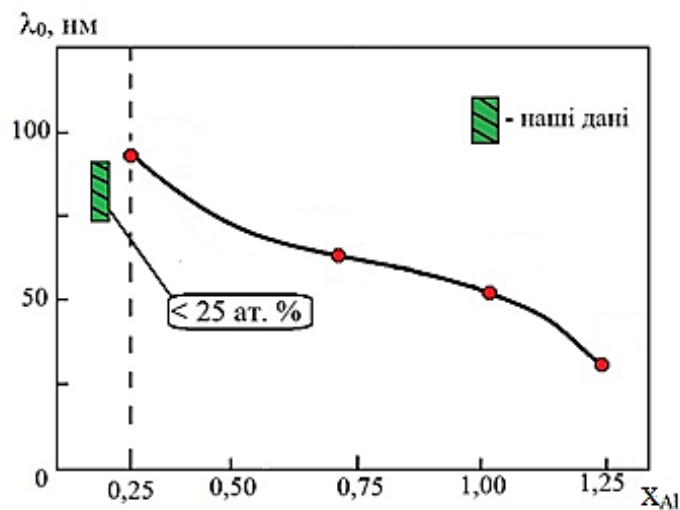


Рисунок 6.4 – Концентраційна залежність СДВП у високоентропійних сплавах $Al_xCoCrFeNi$ згідно узагальнених даних [14]

У той же час необхідно підкреслити, що величина x_{Al} має значення, які не задовольняють умові високоентропійності. Це наводить на висновок, що високоентропійні сплави не принципово відрізняються від одно- чи двокомпонентних металів і сплавів. З такої точки зору можна інтерпретувати і результати, які представлені на рис. 6.3, стосовно концентраційної залежності ТКО. Співпадання

залежностей ТКО від концентрації атомів Cu або Fe відображає ту обставину, що при відповідності атомних радіусів із точністю до 5% стає не принциповим, елементний склад металевих ВЕС у межах одного і того ж фазового складу. У цьому випадку на перший план виходить такий параметр як середня електронна концентрація (ел/ат), яка може змінюватись у залежності від ентальпії змішування даного елемента з рештою компонентів сплаву [15].

6.3 Тензорезистивні властивості плівкових високоентропійних сплавів

Механічні властивості масивних ВЕС завжди були у полі зору дослідників (див., наприклад, [31]), але тензорезистивні властивості як масивних, так і плівкових сплавів залишалися невивченими.

Плівкові зразки конденсувались методом пошарової конденсації із наступною термообробкою з контролем товщини окремих шарів методом кварцового резонатора. Для дифракційних та електронно-мікроскопічних досліджень використовували NaCl-підкладки, а для вимірювання опору – тефлонові підкладки.

У таблиці 6.4 представлена загальна характеристика досліджуваних зразків. Відмітимо, що семикомпонентні зразки №1' і №2' відрізняються від шестикомпонентних зразків №1 і №2 лише додатковим шаром Ti. Укажемо, що вибір пермалою (Ru) як окремого шару був продиктований спробою вяснити, чи зберігається Ru як окремий шар ВЕС, чи відбувається дисоціація комплексів NiFe у плівці. Як нами було встановлено, має місце дисоціація вказаних комплексів.

Для вимірювання $R(\varepsilon)$ і розрахунків γ використовувався відповідний автоматизований комплекс. При вивченні тензочутливості ВЕС ми вперше спостерігали наступну особливість цього ефекту (рис. 6.5). При деформації в інтервалі $\Delta\varepsilon_I = (0-1)\%$ при $\Delta\varepsilon'_{lr} \cong 0,5\%$ відбувається перехід від пружної до квазіпластичної деформації (назовем її пластичною деформацією I типу). При першому деформаційному циклі в інтервалі $\Delta\varepsilon_{I,1} \cong (0-0,5)\%$ величина КТ $\gamma_{I,1} \cong 12,0$, а

Таблиця 6.4 – Загальна характеристика плівкових ВЕС

№	Зразок (товщина, нм)	c_i , ат. %	ΔS_{mix} , Дж/(моль·К)	ТКО·10 ³ , К ⁻¹ при T = 300К
1	Cr(7,5)/Al(4,5)/Co(7,3)/Cu(4,8)/Ni(7)/Fe(7)/П	19/8/21/12/19/19/П	14,58	1,80
1'	Ti(2,2)/Cr(7,5)/Al(4,5)/Co(7,3)/Cu(4,8)/Ni(7)/Fe(7)/П	4/18/9/20/12/19/18/П	15,33	1,75
2	Al(4)/Cu(3,2)/Co(4,5)/Cr(5,2)/Fe(4,7)/Ni(4)/П	11/13/19/20/19/17/П	14,76	2,00
2'	Ti(2,5)/Al(4)/Cu(3,2)/Co(4,5)/Cr(5,2)/Fe(4,7)/Ni(4)/П	6/11/12/18/18/19/16/П	15,54	1,75
3	Cr(10)/Fe(9)/Ni(10)/П	33/30/37/П	9,12	1,20
4	Cu(32)/Co(9)/Cr(10)/Ni _{0,8} Fe _{0,2} (19)/Al(12)/П	32/15/16/19/5/14/П	14,02	1,80
5	Cu(10)/Co(9)/Cr(10)/Ni _{0,8} Fe _{0,2} (19)/Al(12)/П	18/17/17/24/8/15/П	14,38	1,22

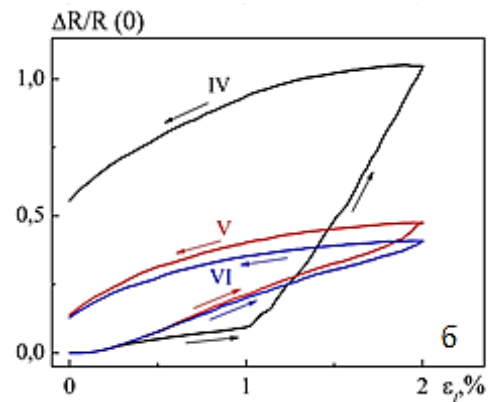
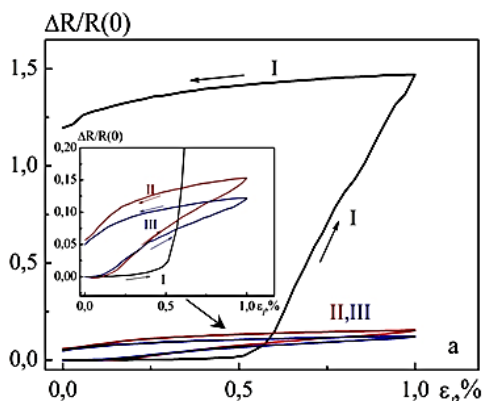


Рисунок 6.5 – Динамічні залежності для зразка Fe(18)/Co(12)/Al(15)/Ni(17)/ Cu(17)/П, які ілюструють двостадійну деформацію

в інтервалі $\Delta\varepsilon_{l,2} \cong (0-1)\%$ - $\gamma_{I,II,III} \cong 25$ одиниць. При наступних II і III деформаційних циклах спостерігається лінійна залежність $\frac{\Delta R}{R(0)}$ від ε_l із величиною КТ $\gamma_I \cong 12,5$ одиниць. На цій стадії реалізується, скоріше за все, ефект квазіпружності після релаксації пластичної деформації I типу.

При подальшій деформації до $\varepsilon_l = 2\%$ при $\varepsilon_{lr}'' \cong 1\%$ відбувається перехід до пластичної деформації II типу. Цей перехід супроводжується збільшенням величини КТ від $\gamma_{I,II,III} \cong 12,5$ до $\gamma_{I,IV} \cong 90$ одиниць, що представляє собою значну величину для металевих плівок. На V та VI деформаційних циклах спостерігається також своєрідна квазіпружна деформація, оскільки відбулася релаксація пластичної деформації II типу.

Описана особливість двостадійності тензоефекту раніше не спостерігалася у випадку одношарових або багатшарових плівок при їх пластичній деформації, тобто це явище, скоріше за все, притаманне для багатоконпонентних плівок у варіанті високоентропійних сплавів. При I типі пластичної (квазіпластичної) деформації тензорезистивні властивості плівок визначаються, скоріше, механічними властивостями (коефіцієнт Пуассона, модуль Юнга), а при II типі деформації і її релаксації основну роль відіграють внутрішні електронні властивості, які можуть частково змінюватися при відносно великій деформації до 2%.

6.4 Теоретична модель для ТКО і КТ високоентропійних плівкових сплавів

В основу фенеоменологічної моделі електрофізичних і тензорезистивних властивостей плівкових ВЕС у вигляді твердих розчинів покладені наступні положення: плівковий зразок моделюється у вигляді шаруватої структури; окремий шар (рис.6.6) моделюється у вигляді паралельного зеднання трубок струму, кожна з яких складається із послідовного з'єднання фрагментів плівкового сплаву і гранул із середнім радіусом r_0 ; розрахунок опору гранули (R_r) сферичної форми

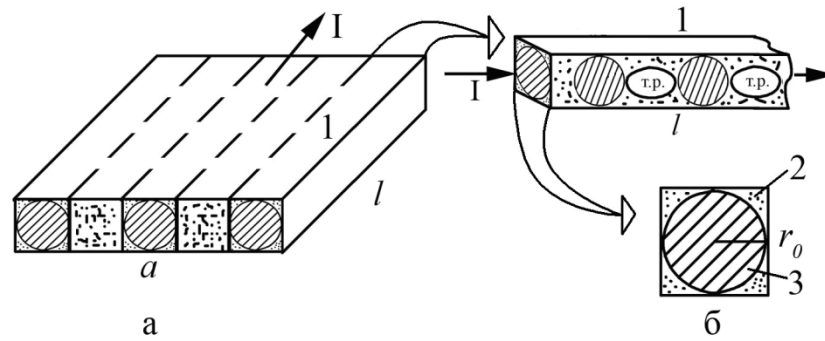


Рисунок 6.6 – Схематичне зображення окремого шару (а), трубки струму (1), її поперечного перерізу (б) із чотирма боковими (2) та центральним (3) стрижням.

I – сила струму

проводиться шляхом інтегрування елемента опору по об'єму гранули.

Співвідношення для розрахунку β , одержане авторами [56], має наступний вигляді:

$$\beta_{\text{розр}} = \beta_{\text{мп}} - \frac{4\beta_2\rho_2}{4\rho_2 + \alpha\rho_{\text{мп}}} - \frac{\alpha\beta_{\text{мп}}\rho_{\text{мп}}}{4\rho_2 + \alpha\rho_{\text{мп}}} + \frac{\beta_2\rho_2 + \alpha\beta_{\text{мп}}\rho_{\text{мп}}}{\rho_2 + \alpha\rho_{\text{мп}}},$$

$\alpha = \frac{\Delta l_{\text{мп}}}{r_0}$ – т.зв. ступінь гранулярності зразка ($\Delta l_{\text{мп}}$ – середня довжина фрагменту

т.р. в трубці струму; r_0 – середній радіус гранули); ρ_2 і $\rho_{\text{мп}}$ – питомий опір матеріалу гранул і фрагментів т.р.; β_2 і $\beta_{\text{мп}}$ – ТКО матеріалу гранул і фрагментів т.р. відповідно.

Співвідношення можна спростити у трьох граничних випадках:

$$\beta \cong \beta_{\text{мп}} - \frac{4\beta_2\rho_2}{\alpha\rho_{\text{мп}}} \quad \text{при } \alpha \gg 1;$$

$$\beta \cong \beta_{\text{мп}} - \frac{\alpha\beta_{\text{мп}}\rho_{\text{мп}}}{4\rho_2}, \quad \alpha \ll 1; \quad \beta = \beta_{\text{мп}} - \frac{4\beta_2\rho_2 + \beta_{\text{мп}}\rho_{\text{мп}}}{4\rho_2 + \rho_{\text{мп}}} + \frac{\beta_2\rho_2 + \beta_{\text{мп}}\rho_{\text{мп}}}{\rho_2 + \rho_{\text{мп}}}, \quad \alpha \cong 1.$$

Апробація даної моделі була проведена для двошарових систем, в яких після термовідпалювання до 700К стабілізується гранульований стан Co. Результати розрахунків β для двокомпонентних плівкових систем (Ag+Co)/П, Ag/Co/П, Pd/Co/П і Pt/Co/П. У випадку ВЕС теоретична модель узгоджується з результатами експерименту у межах 20-30%.

Базове співвідношення феноменологічної моделі для КТ було отримано після диференціювання співвідношення для питомого опору шаруватої структури:

$$\rho = A \cdot (2 + \alpha) \rho_{mp} \left(4 + \frac{A\pi l \rho_{mp}}{r_0 n^a (\rho_z + \alpha \rho_{mp})} \right)^{-1},$$

де A – множник, який присферичній формі гранул дорівнює 4,65.

$$\gamma_l^\rho = \gamma_l^{\rho_{mp}} - \frac{\rho_{mp} \gamma_l^{\rho_{mp}} \left[\rho_z + \alpha \rho_{mp} (1 - \gamma_l^{\rho_{mp}}) \right]}{(\rho_z + \alpha \rho_{mp})^2 \left(4 + \frac{A \cdot \rho_{mp}}{\rho_z + \alpha \rho_{mp}} \right)},$$

де індекс ρ позначає величину КТ, виражену через питомий опір.

При аналізі загального співвідношення нами були розглянуті, як і для ТКО, три граничні випадки ($\alpha \gg 1$, $\alpha \cong 1$ і $\alpha \ll 1$).

У першому випадку попереднє співвідношення спрощується до вигляду:

$$\gamma_l^\rho = \gamma_l^{\rho_{mp}} - \left(1 - \frac{(1 - \gamma_l^{\rho_{mp}})}{4\alpha + A\pi} \right),$$

із якого випливає, що $\gamma_l^\rho \cong \gamma_l^{\rho_{mp}}$ і $\gamma_l^\rho = 1,3 \cdot \gamma_l^{\rho_{mp}}$ при $\gamma_l^{\rho_z} = 1 - 2$, тобто величина

$\gamma_l^{\rho_s}$ майже повністю визначається тензорезистивними властивостями т.р. У двох інших граничних випадках при $\alpha \cong 1$ та $\alpha \ll 1$ співвідношення спрощується до вигляду, аналогічному останній формулі.

Запропонована нами модель для КТ найкраще узгоджується у випадку низькоентропійної плівкової системи на основі Ag і Co (розбіжність експериментальних і розрахункових результатів становить величину 12-18%).

Частина 3 МАГНІТОРЕЗИСТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ (ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ) СПЛАВІВ

7 УМОВИ РЕАЛІЗАЦІЇ ГМО АБО АМО, РОЗМІРНІ, ТЕМПЕРАТУРНІ ТА КОНЦЕНТРАЦІЙНІ ЗАЛЕЖНОСТІ ГМО І АМО

7.1 Умови реалізації ГМО та АМО

Проведені дослідження на прикладі середньо- та високоентропійних плівкових сплавів [43, 51, 52, 58-61] вказують на спільні особливості і закономірності умов реалізації ізотропного (ГМО) магнітоопору, АМО, розмірних, температурних та концентраційних ефектів. Було встановлено, що при певних умовах (деяка оптимальна концентрація магнітної компоненти, термообробка зразків до 700-800 К) у плівках ВЕС залежності питомого опору від індукції магнітного поля мають усі ознаки ГМО із амплітудою (0,1-0,3)%. ГМО переходить в АМО при термовідпалюванні до $T > 700\text{K}$ або при перевищенні концентрації магнітних компонент. Амплітуда АМО має приблизно таку ж величину, як і у випадку ГМО (рис. 7.1) [61].

Відмітимо, що велике значення B_c у невідпалених ВЕС (рис.7.1, а-в) можна пояснити із точки зору великого розкиду розмірів гранул або їх аналогів - областей локально підвищеної концентрації магнітної компоненти, на яких, в силу різних причин, не реалізується СЗРЕ. У той же час якщо сформувати більш-менш ефективну систему гранул після термообробки, то спостерігається стабільний ефект ГМО (рис.3.8 і 7.2) [52].

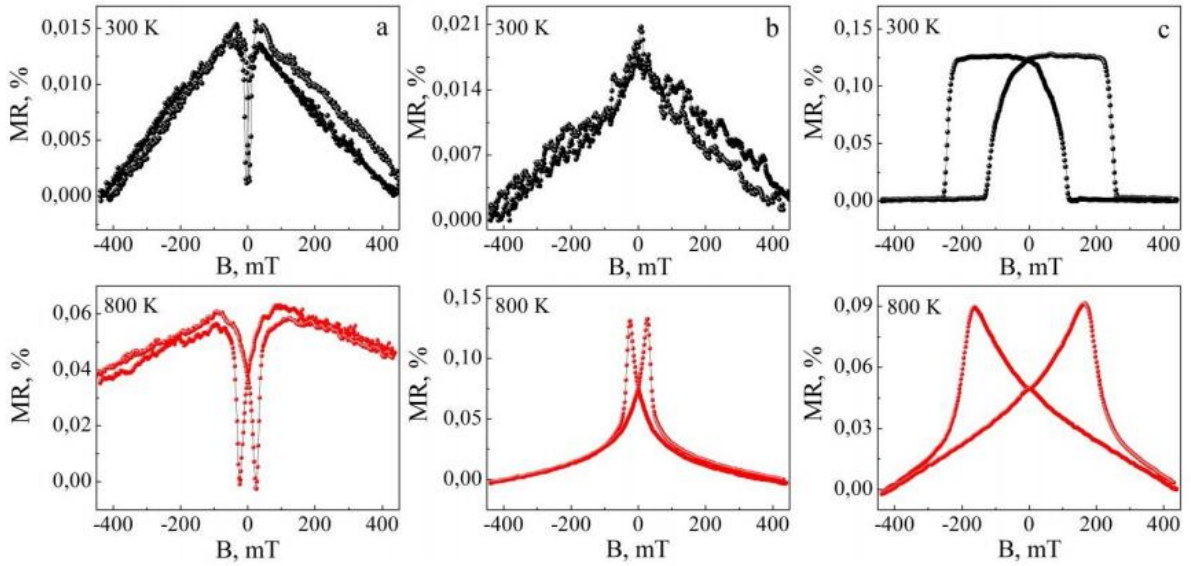
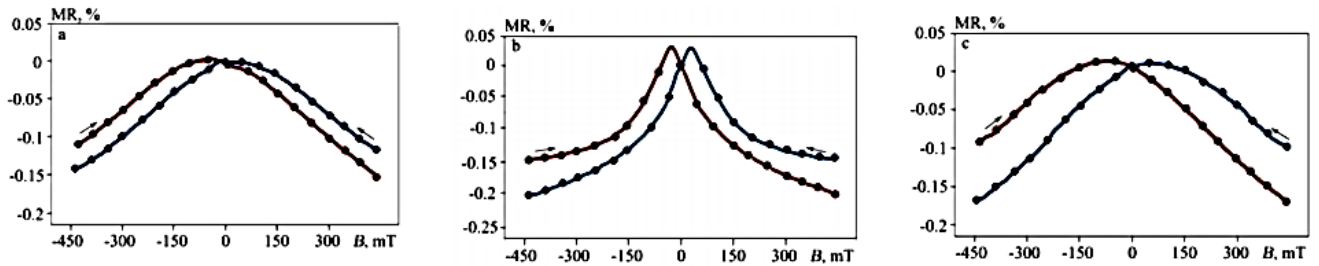


Рисунок 7.1 – Залежність магнітоопору від індукції магнітного поля для плівкового зразка Al(4)/Cu(3,2)/Co(4,5)/Cr(5,2)/ Fe(4,7)/Ni(4)/П в трьох орієнтаціях індукції відносно напрямку електричного струму



Рисунок_7.2 – Польова залежність ГМО для плівкових ВЕС Co(20)/Ni(14)/Cu(20)/Fe(30)/Al(18)/П після відпалювання до 810 K в трьох геометріях вимірювання – поздовжній (а), перпендикулярній (б) та поперечній (в) відповідно. Стрілками показаний напрям циклів «намагнічування - розмагнічування»

7.2 Розмірні, температурні та концентраційні залежності ГМО і АМО

Розмірні ефекти в ГМО та АМО реалізувались у двох варіантах:

- 1) змінювалась загальна товщина гомогенізованого середньо- або високоентропійного зразків; 2) при пошаровій конденсації змінювалась товщина

т.зв. спейсера (у дуже вузькому інтервалі – від 5 до 15 нм), тобто пара- або діамагнітного шару (Cu, Al, Ti), який розділяє магнітні шари. У випадках середньо- чи високоентропійних плівкових сплавів величини АМО або ГМО збільшуються у незначній мірі (в інтервалі товщин $D \cong 25 - 70$ нм), що узгоджується із літературними даними і теоретичними уявленнями (мова йде про відносно малі амплітуди АМО і ГМО – від 0,05 до 0,45%). Стосовно впливу температури на ефект АМО або ГМО, то тут також можливі два випадки впливу: температура відпалювання (в інтервалі 300 – 900 К) сприяє гомогенізації ВЕС (1) або активізує дифузію атомів (2) магнітних компонент (Co, Fe, Ni) і призводить до формування т.зв. квазігранул (областей локально підвищеної концентрації атомів магнітної компоненти), на яких переважно реалізується ефект ГМО або АМО.

Розмірні ефекти, на яких переважно реалізуються ефекти ГМО або АМО, оскільки феромагнітні наночастинки Ni_3Al або Fe_3Al мають малу концентрацію і можуть формуватися лише у тих ВЕС, в яких у вихідному стані шари Al і Ni або Fe контактують. У якійсь мірі цей висновок підтверджується табличними даними [60]: у ВЕС, сформованих із проміжних шаром Co між шарами Ni(Fe) і Al (зразки 1 і 2) або без нього (зразки 3 і 4), величина ГМО у другому випадку має більші значення. Підтвердженням такого висновку можуть служити залежності на рис.7.1, згідно яких величини ГМО і АМО не більше 0,1%, оскільки у зразках ВЕС у вихідному стані шари Al і Ni(Fe) розділялися спейсерами Co і Cu.

З метою встановлення кореляції між електрофізичними і магніторезистивними властивостями та ступенем ентропійності нами були проведені дослідження на прикладі середньоентропійних плівок на основі Fe(Co) і Cu [43, 51, 58, 59, 62].

У результаті були встановлені деякі особливості для цих середньоентропійних сплавів у вихідному стані у вигляді тришарової системи $Fe_xCo_{1-x}/Cu/Fe_xCo_{1-x}$. По-перше, у плівкових системах у вихідному стані із товщиною феромагнітних шарів 30- 40 нм і товщиною плівки міді 5-15 нм фіксується ефект ГМО із малою, як і у випадку ВЕС, амплітудою (до 0,15%), який незворотно трансформується в АМО,

якщо температура відпалювання дорівнює 700К. По-друге, зменшення загальної товщини плівкової системи до 25-55 нм (товщина прошарку Cu 5-15 нм) призводить до стабілізації АМО до температур відпалювання 550 К, і лише при більш високих температурах відбувається трансформація АМО і ГМО. Відмітимо, що така трансформація МО не спостерігалась у плівкових ВЕС. У той же час температурна стабільність ГМО після появи його при температурі відпалювання $T_b = 550\text{К}$ має місце в дуже вузькому інтервалі температур до температури відпалювання $T_b = 700\text{К}$, оскільки відбувається зворотня трансформація ГМО \rightarrow АМО.

Завершуючи цей пункт відмітимо, що аналогічні результати для ВЕС і середньоентропійних сплавів до деякої міри можуть служити підставою стверджувати, що у плівкових ВЕС реалізується спін-залежне розсіювання електронів, оскільки на електронограмах від плівкових систем $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Cu}/\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ фіксуються лінії від ГЦП-Co, що ми трактуємо як формування гранульованої системи у спейсері із плівки Cu.

8 УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ І УСТАНОВЛЕННЯ КОРЕЛЯЦІЇ МІЖ СТУПЕНЕМ ЕНТРОПІЙНОСТІ ТА ТЕРМО- І МАГНІТОРЕЗИСТИВНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

У роботі [63] нами були узагальнені результати власних досліджень і деякі літературні дані [44, 49, 64]. Зразки були сформовані методом пошарової конденсації металів у вакуумній установці ВУП-5М (тиск залишкової атмосфери – 10^{-4} Па) і відпалювалися (гомогенізувалися) в температурному інтервалі 300-800 К. Після термообробки відбувається гомогенізація фазового складу на основі базової ГЦК решітки Cu ($a = 0,355 - 0,365$ нм) або Al ($a = 0,402 - 0,406$ нм) залежно від того, яка компонента надлишкова. Електрофізичні властивості (питомий опір та ТКО) вивчалися за стандартною методикою. Вимірювання магнітоопору (МО) здійснювалося у трьох геометріях: поздовжній (вектор струму і індукції магнітного поля паралельні та лежать у площині плівки ($\vec{J} \parallel \vec{B}$)), поперечній ($\vec{J} + \vec{B}$) та перпендикулярній ($\vec{J} \perp \vec{B}$). Загальна товщина багатошарових плівок – 60-80 нм, робочий струм при вимірюванні опору – 10 мА. Концентрація компонент розраховувалася за відомими співвідношеннями, а потім уточнювалася методом ЕДС (растровий електронний мікроскоп SEO-SEM Inspect 950-B).

8.1 Термічний коефіцієнт опору

Дослідження властивостей двокомпонентних систем у конденсованому стані дозволяють розширити можливості їх практичного застосування в сучасній техніці.

У тришаровій плівковій системі магнітні шари (М) розділяються шаром немагнітного (НМ) матеріалу (наприклад, Cu, Ag, Au, Pd, Pt, Ge). Якщо магнітні шари мають антипаралельні вектори намагнічення, то в тришаровій системі з'являються умови для виникнення СЗРЕ. Перевага таких структур полягає у відносно низьких значеннях полів насичення, при яких спостерігається ефект ГМО.

У гранульованих плівкових сплавах при певних умовах можуть виникати явища АМО та ГМО, оскільки у немагнітній матриці надлишкові магнітні атоми утворюють нанорозмірні гранули радіусом від 1 до 10 нм, частина з яких знаходиться у феромагнітному або суперпарамагнітному стані і спричиняє СЗРЕ.

Результати, отримані нами, узагальнені у вигляді рис.8.1, який відображає кореляцію між величинами ТКО і $\Delta S_{\text{зм}} = 3$ Дж/моль·К. Поступове зменшення ТКО при переході від низько ентропійних до високоентропійних сплавів пояснюється тим, що питомий опір у напрямі СЕС \rightarrow ВЕС збільшується у результаті зменшення рухливості атомів при формуванні базової фази СЕС або ВЕС, гомогенізації т.р., але при цьому чутливість опору до температури майже не змінюється.

8.2 Магніторезистивні властивості

Дослідження МО на прикладі тих же плівкових систем, що і випадку дослідження електрофізичних властивостей (рис.8.1), дали наступні результати. У всіх випадках для низько-, середньо- та високоентропійних сплавів амплітуда МО при $T=300\text{K}$ має відносно малу величину (в основному на рівні 0,2-0,4%), що є типовою ситуацією для плівкових систем, які відносяться до класу СЕС або ВЕС (див., наприклад, [63]). Лише в окремих випадках [61] амплітуда МО досягає величини 0,8-1,0%. Абсолютно малу величину МО має у випадку ВЕС. Характеристика плівкових матеріалів і результати вимірювання МО наведені у таблиці 8.1.

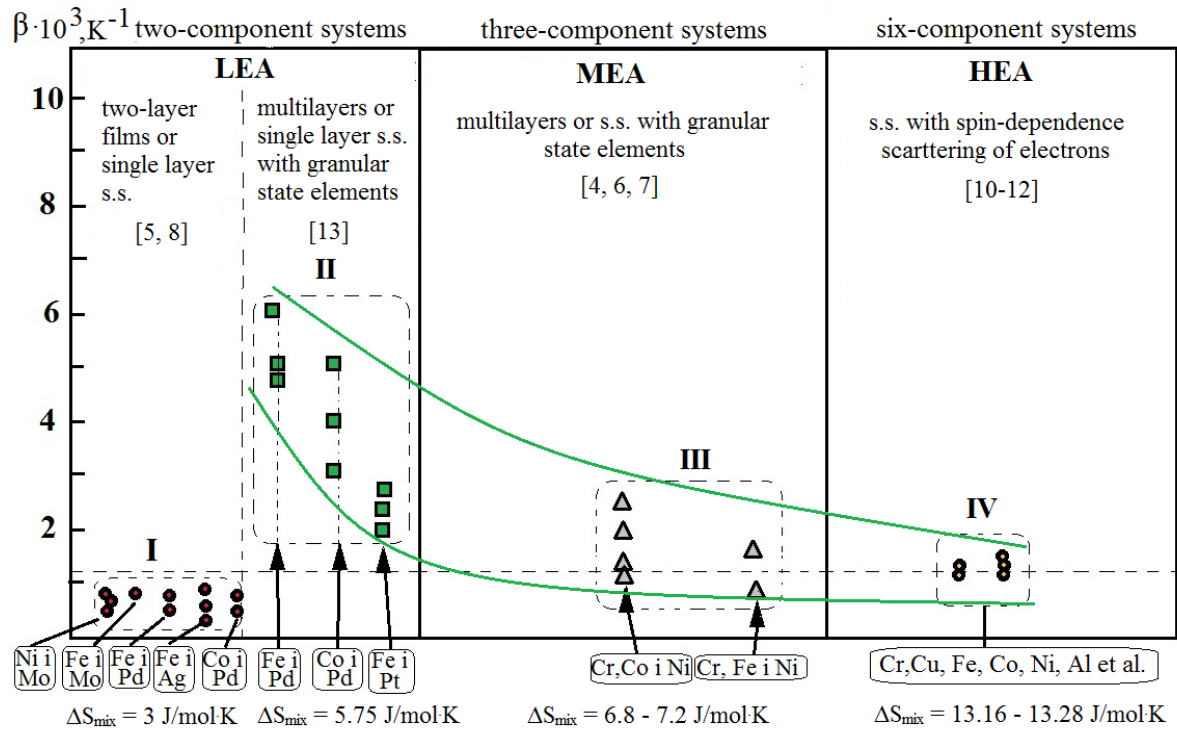


Рисунок 8.1 – Кореляція ТКО і ентропії змішування $\Delta S_{зм}$ для плівок з різним ступенем ентропійності

Таблиця 8.1 – Загальна характеристика зразків і результати вимірювання МО при $T = 300K$

№	Елементний склад зразків після відпалювання (концентрація, ат.%)	T_B, K	$R, \text{ Ом при } B = 0 \text{ Тл}$	$\Delta S_{зм}, \text{ Дж/моль К}$	МО, %
1	Cu(15)/Ni(23)/Fe(22)/Co(22)/Al(18)/П	750	134,0	13,18	0.30 (\perp)
2	Cu(15)/Ni(25)/Fe(20)/Co(25)/Al(15)/П	800	152,0 152,2	13,12	0.08 (+) 0.05 (\perp)
3	Co(20)/Ni(14)/Cu(20)/Fe(28)/Al(18)/П	800	33,0 25,0 25,0	13,20	0.15 (\parallel) 0.17 (+) 0.20 (\perp)
4	Co(20)/Ni(25)/Cu(20)/Fe(20)/Al(15)/П	800	47,0 48,0 48,4	13,23	0.15 (\parallel) 0.17 (+) 0.30 (\perp)

Необхідно особливо підкреслити, що польова залежність МО у всіх трьох геометріях вимірювання зовні має повністю ідентичний характер (за виключенням величини амплітуди) і усі ознаки ГМО. Оскільки цей ефект реалізується при спін-залежному розсіюванні електронів на магнітних інтерфейсах або гранулах, то можна зробити висновок, що у плівкових ВЕС у вигляді одношарового т.р. реалізуються елементи гранульованого стану, що і буде спричиняти ефект гігантського магнітоопору. У той же час необхідно відмітити, що у всіх випадках архітектури плівкових матеріалів, властивості яких вивчалися нами, при певних умовах спостерігається анізотропний магнітоопір, який обумовлений ні СЗРЕ, а спін-орбітальною взаємодією електронів. Його амплітуда відносно мала, оскільки навіть у масивних зразках АМО не більше 4%, що може бути в десятки разів менше величини ГМО. У цьому випадку архітектура зразків не відіграє помітної ролі.

9 ТЕРМО- І МАГНІТОРЕЗИСТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛІВ: ФЕНОМЕНОЛОГІЧНИЙ ПІДХІД

9.1 Термічний коефіцієнт опору

При аналізі електрофізичних та магніторезистивних властивостей полікомпонентних плівкових матеріалів можна користуватись співвідношенням адитивності питомого опору (ρ), яке справедливе при відносно малих концентраціях (до 20 ат.%) окремих компонент:

$$\rho = \sum_{(i)} c_i \cdot \rho_i, \quad (9.1)$$

де c_i і ρ_i – концентрація і питомий опір i -ої компоненти.

ТКО (β) багатокомпонентної плівки можна представити у вигляді такого співвідношення:

$$\beta_T = \frac{\partial \ln \rho}{\partial T} = \frac{1}{\sum_{(i)} c_i \cdot \rho_i} \cdot \frac{\partial \sum_{(i)} c_i \cdot \rho_i}{\partial T} = \frac{\sum_{(i)} c_i \cdot \rho_i \cdot \beta_i}{\sum_{(i)} c_i \cdot \rho_i} \quad (9.2)$$

якщо температурний градієнт концентрації $\frac{\partial c_i}{\partial T} = 0$. У більш загальному випадку,

коли $\frac{\partial c_i}{\partial T} \neq 0$, співвідношення (9.2) буде мати такий вигляд:

$$\beta = \frac{\sum_{(i)} \left(\frac{\partial c_i}{\partial T} \rho_i + c_i \frac{\partial \rho_i}{\partial T} \right) c_i \cdot \rho_i}{\sum_{(i)} c_i \cdot \rho_i} = \frac{\sum_{(i)} (c_i \cdot \rho_i \cdot \beta_{c_i} + c_i \cdot \rho_i \cdot \beta_{\rho_i})}{\sum_{(i)} c_i \cdot \rho_i} = \frac{\sum_{(i)} c_i \cdot \rho_i \cdot (\beta_{c_i} + \beta_{\rho_i})}{\sum_{(i)} c_i \cdot \rho_i}. \quad (9.2')$$

Даний феноменологічний підхід можна застосувати і для визначення польового коефіцієнту питомого опору (β_ρ) нормального (МО) або гігантського (ГМО) магнітоопору. У першому випадку можна записати:

$$\beta_B = \frac{\partial \ln \rho}{\partial B} = \frac{\sum_{(i)} \left(\frac{\partial c_i}{\partial B} \cdot \rho_i + \frac{\partial \rho_i}{\partial B} \cdot c_i \right)}{\sum_{(i)} c_i \cdot \rho_i} = \frac{\sum_{(i)} (c_i \cdot \rho_i \cdot \beta_{Bc_i} + \rho_i \cdot \beta_{B\rho_i})}{\sum_{(i)} c_i \cdot \rho_i} = \frac{\sum_{(i)} c_i \cdot \rho_i \cdot (\beta_{Bc_i} + \beta_{B\rho_i})}{\sum_{(i)} c_i \cdot \rho_i}. \quad (9.3)$$

Відмітимо, що у співвідношеннях (9.2') і (9.3) ми похідні $\partial c_i / \partial T$ та $\partial \rho_i / \partial T$ і $\partial \rho_i / \partial B$ відповідно домножали і ділили на c_i або ρ_i . Це дало можливість перейти від похідних до реальних термічних і польових коефіцієнтів β_{Bc_i} , $\beta_{B\rho_i}$, β_i та β_{B_i} .

Співвідношення (9.3) дещо спрощується, якщо допустити, що градієнт концентрації $\partial c_i / \partial B \cong 0$:

$$\beta_B \cong \frac{\sum_{(i)} c_i \cdot \rho_i \cdot \beta_{B_i}}{\sum_{(i)} c_i \cdot \rho_i}. \quad (9.3')$$

Крім цього логічно буде допустити, що основний внесок у величину β_{B_i} дають магнітні матеріали, що дозволить подати (9.3') у такому вигляді:

$$\beta_B \cong \frac{\sum_{(j)} c_{mj} \cdot \rho_{mj} \cdot \beta_{mB_j}}{\sum_{(j)} c_i \cdot \rho_i}, \quad (9.3'')$$

де індекс «m» позначає магнітні компоненти.

9.2 Нормальний МО і ГМО

Величину МО у випадку багатоконпонентного сплаву можна представити так:

$$MR \cong \frac{\sum_{(i)} (c_i(B)\rho_i(B) - c_i(0)\rho_i(0))}{\sum_{(j)} c_j(0) \cdot \rho_j(0)} \cong \frac{\sum_{(i)} (c_{mi}(B)\rho_{mi}(B))}{\sum_{(i)} c_i(0)\rho_i(0)}. \quad (9.4)$$

Магнітний коефіцієнт нормального МО (β_B^{MR}) можна записати, виходячи із співвідношення (9.4):

$$\begin{aligned} \beta_B^{MR} &= \frac{\partial \ln MR}{\partial B} = \frac{1}{MR} \cdot \frac{\partial MR}{\partial B} = \frac{\sum_{(i)} c_i(0) \cdot \rho_i(0)}{\sum_{(i)} (c_i(B)\rho_i(B) - c_i(0)\rho_i(0))} \times \\ &\times \sum_{(i)} \left[\frac{\partial c_i(B)}{\partial B} \rho_i(B) + c_i(B) \frac{\partial \rho_i(B)}{\partial B} - \frac{\partial c_i(0)}{\partial B} \rho_i(0) - c_i(0) \frac{\partial \rho_i(0)}{\partial B} \right] \cong \\ &\cong \frac{\sum_{(i)} c_i(0) \cdot \rho_i(0)}{\sum_{(i)} (c_i(B)\rho_i(B) - c_i(0)\rho_i(0))} \times \sum_{(i)} (c_i(B)\beta_{Bc_i} \rho_i(B) + c_i(B)\beta_{B\rho_i} \rho_i(B)), \end{aligned} \quad (9.5)$$

де враховано, що $\partial c_i(0)/\partial B \cong 0$ і $\partial \rho_i(0)/\partial B \cong 0$ ($c_i(0)$ і $\rho_i(0)$ – концентрація і питомий опір i -ої компоненти при $B = 0$).

Як і у випадку нормального МО другий множник у співвідношенні (9.5) можна спростити, розглянувши лише внесок магнітних компонент, тобто індекс « i » у другому множнику замінити на « j ».

Оскільки з точки зору математичного апарату МО і ГМО дають однакову структуру, то по аналогії можна записати:

$$GMR \cong \frac{\sum_{(i)} (c_i(B)\rho_i(B) - c_i(0)\rho_i(0))}{\sum_{(j)} c_i(0) \cdot \rho_i(0)} \cong \frac{\sum_{(i)} (c_{mj}(B)\rho_{mj}(B))}{\sum_{(i)} c_i(0)\rho_i(0)}. \quad (9.6)$$

По аналогії із (9.5) можна записати співвідношення для магнітного коефіцієнту ГМО, виходячи, наприклад, із спрощеного співвідношення (9.6):

$$\beta_B^{GMR} = \frac{\partial \ln GMR}{\partial B} = \frac{\sum_{(i)} c_i(0) \cdot \rho_i(0)}{\sum_{(i)} (c_i(B)\rho_i(B) - c_i(0)\rho_i(0))} \times \left(\sum_j (c_{mj}(B)\beta_{Bc_i}\rho_i(B) + c_i(B)\beta_{B\rho_i}\rho_i(B) - c_{mj}(B)\beta_{Bm_j}\rho_{mj}(B)) \right), \quad (9.6')$$

де, як і випадку (9.5), ми допускаємо, що $\partial c_i(0)/\partial B \cong 0$ і $\partial \rho_i(0)/\partial B \cong 0$.

Виходячи із наших експериментальних даних (рис. 8.1) можна оцінити величину β за співвідношенням (9.2') на прикладі плівкових ВЕС на основі Fe, Co, Ni, Cu та Al (табл. 8.1) в інтервалі товщин 70-80 нм.

Оскільки співвідношення (9.2') можна переписати у наближенні $\beta_{ci} \cong 0$, то β буде мати порядок величини тобто $\beta \cong n \cdot \beta_i \cong 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, де n – число компонент, β_i – середня величина $\sum_{(i)} \beta_i$, ТКО для n компонент плівкових ВЕС. При значеннях $\beta_i \cong (6-10) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ величина $\beta \cong (3-5) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, що узгоджується із експериментальними даними $\beta \cong 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ (товщина 80 нм) і $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ (товщина 74 нм). Оцінка β_B^{GMR} дає величину порядку 10^{-3} T^{-1} , що якісно узгоджується із експериментальною величиною $\beta_B^{GMR} \cong (4-5) \cdot 10^{-3} \text{ T}^{-1}$ (рис.8.1).

Не дивлячись на феноменологічний характер співвідношень (9.3), (9.5) і (9.6') вони дають можливість прогнозувати термо- і магніторезистивні властивості високоентропійних плівкових сплавів.

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. Yih-Farn Kao, Swe-Kai Chen, Ting-Jie Chen, Po-Chou Chu, Jien-Wei Yeh, Su-Jien Lin Electrical, magnetic, and Hall properties of $Al_xCoCrFeNi$ high-entropy alloys // *Journal Alloys and Compound.* – 2011. – V.509, №5. – P.1607 – 1614.

15. Горбань В.Ф., Карпець М.В., Мисливченко О.М., Макаренко О.С., Крапівка М.О., Самелюк А.В. Вплив Со на фазовий склад, мікроструктуру і механічні властивості високоентропійного сплаву $AlCrFeNiCuCo_x$ // *Вісник Українського матеріалознавчого товариства.* – 2014. – № 1(7). – С. 99-106.

16. Zhinan An, Haoling Jia, Yueying Wu, Philip D. Rack, Allan D. Patchen, Yuzi Liu, Yang Ren, Nan Li, Peter K. Liaw Solid-Solution CrCoCuFeNi High-Entropy Alloy Thin Films Synthesized by Sputter Deposition // *Materials Research Letters.* – 2015. – V.3, №4. – P.203 – 209.

17. Schuh Benjamin; Mendez Martin, Francisca Völker, Bernhard George E.P.; Clemens Helmut, Pippan R., Hohenwarter A. Mechanical properties, microstructure and thermal stability of a nanocrystalline CoCrFeMnNi high-entropy alloy after severe plastic deformation // *Acta materialia.* – 2015. – V.3, №4. – P.203 – 209.

18. Liu X., Yin H., Xu Y. Microstructure, Mechanical and Tribological Properties of Oxide Dispersion Strengthened High-Entropy Alloys // *Materials.* – 2017. – V.10(11). – P. 1312.

19. Семенько М.П., Остапенко Р.В. Особливості структури високоентропійного сплаву FeCoNiCrMn // Ж. нано- електрон. фіз. – 2018. – Т.10, №4. – Р. 04032-1 – 04032-10.
20. Zezhou Li, Shiteng Zhao, Robert O. Ritchie, Marc A. Meyers Mechanical properties of high-entropy alloys with emphasis on face-centered cubic alloys // Progress in Material Science. – 2019. – V.102. – P. 296 – 345.
21. 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.
22. Березняк Ю.С., Подуремне Д.В., Проценко І.Ю., Шмук І.І., Матеріали XIII Міжнародної конференції «Фізичні явища в твердих тілах». – 2017. – С. 45.
23. 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.
24. 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.
25. 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.
26. 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.
27. Yeh J.-W. Recent progress in high-entropy alloys // Ann. Chim. Sci. des Matériaux. – 2006. – V. 31, №6. – P. 633–648.
28. Zhang Y., Zhou Y. J. Solid Solution Formation Criteria for High Entropy Alloys // Mater. Sci. Forum. – 2007. – V. 561–565. – P. 1337–1339.
29. 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.

30. 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.

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

32. 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.

33. 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.

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

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

36. 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.

37. 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.

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

39. 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.

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

41. 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.

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

43. 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.

44. Bereznyak Yu., Odnodvoret's 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.

45. Bereznyak Yu.S., Odnodvoret's 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.

46. 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.

47. 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.

48. 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.

49. 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.

50. Bereznyak Yu.S., Odnodvoretz L.V., Poduremne D.V., Protsenko I.Yu., Rylova A.K., Shumakova N.I. The phase composition of film materials with different degrees of entropy // IEEE 9th International Conference on «Nanomaterials: Applications & Properties». – Sumy State University. – 2019. – P. 01TFC49-1 - 01TFC49-5.

51. Saltykov D. I., Shkurdoda Yu. O., Protsenko I. Yu. Temperature effects in magnetoresistive properties of three-layer films based on $Fe_{80}Co_{20}$ alloy and copper // Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii. – 2019. – V.17, Iss.1. – P. 0101–0109.

52. Bereznyak Yu.S., Opielak M., Odnodvoretz L.V., Poduremne D.V., Protsenko I.Yu., Shabelnyk Yu.M. Crystalline structure and physical properties of high-entropy film alloys // J.Nano- Electron. Phys. – 2019. – V.11, №2. – P. 02026-1–02026-6.

53. Yan Pihg Wang, Bang Sheng Li, Heng Zhi Fu Solid soluton in high-entropy alloys // Adv. Eng. Mater. – 2009. – V.11, №8. – P. 641–644.

54. Проценко І.Ю., Саєнко В.А. Тонкі металеві плівки (технологія та властивості): навч. посібник. – Суми: Сумський державний університет, 2002. – 187 с.

55. Фізичні властивості пліткових матеріалів мікро- і наноелектроніки: навчальний посібник у 2-х ч. / І.М. Пазуха, І.Ю. Проценко, І.В.Чешко: за заг. ред. проф. І.Ю. Проценка. – Суми: Сумський державний університет, 2014. – Ч.1. – 230 с.

56. Кондрахова Д.М., Шабельник Ю.М., Синашенко О.В., Проценко І.Ю. Структурно-фазовий стан, електрофізичні та магнеторезистивні властивості твердих розчинів у плівкових системах на основі Co і Cu або Ag та Fe і Cr або Cu // Успехи физ. мет. – 2012. – Т.13. – С.241 – 267.

57. Hrychanovs'ka O.A., Rylova A.K., Hrychanovs'ka T.M., Shumakova N.I. Electrophysical properities of granular film alloys // J. Nano- Electron. Phys. – 2019. – V.11, №6. – P. 06007-1 – 06007-4.

58. Saltykov D.I., Shumakova N.I., Pazukha I.M., Shkurdoda Yu.O., Protsenko S.I. The effect of the structural-phase state and diffusion processes on electrical conductivity of nanocrystalline $Fe_xCo_{100-x}/Cu/ Fe_xCo_{100-x}$ thin films ($0 < x < 100$) // Cryst. Res. Tehnol. – 2020. – P.2000071-1 – 2000071-5.

59. Saltykov D.I., Protsenko S.I., Pazukha I.M., Shkurdoda Yu.O. Concentration and heat treatment effects on magnetoresistive properties of three-layer film systems based on Fe_xCo_{100-x} and Cu // Thin Solid Films. – 2020. – V.716. – P.138422-1 – 138422-4.

60. Шабельник Ю.М., Рилова А.К., Шумакова Н.І., Проценко І.Ю. Особливості магніторезистивних властивостей багатоконпонентних (високоентропійних) плівкових матеріалів / Матеріали XXIV Міжнародного молодіжного форуму «Радіоелектроніка та молодь в XXI столітті». – 2020. – Т.1. – С.69-70.

61. Однодворець Л.В., Проценко І.Ю. Магніторезистивні властивості плівкових матеріалів електроніки з різною архітектурою / Modern Engineering Research: Topical problems, challenges and modernity (collective monograph). – 2020. – Prague: Czech Technical University. – P. 317 – 336.

62. Odnodvoretz L.V., Shabelnyk Yu.M., Protsenko I.Yu., Shumakova N.I. Correlation between the entropy degree and properties of multi-component (high-entropy) film materials // J. Nano- Electron. Phys. – 2020. – V.12, №2. – P.02014-1 – 02014-3.

63. Saltykov D.I., Shkurdoda Yu.O., Protsenko I.Yu. Phase state, crystal structure, diffusion processes and magnetoresistance of three-layer structures based on Fe_xCo_{1-x}

($x = 0,5$) and Cu // Metallofiz. Noveishie Tekhnol. – 2019. – V. 41, № 5. – P. 595 – 605.

64. Odnodvoretz L.V., Shabelnyk Yu.M., Protsenko I.Yu., Shumakova N.I. Correlation between the entropy degree and properties of multi-component (high-entropy) film materials // J. Nano- Electron. Phys. – 2020. – V.12, №2. – P.02014-1 – 02014-3.

ВИСНОВКИ

Результатом виконання проекту є започаткування нового наукового напрямку в матеріалознавстві «Електрофізичні і магніторезистивні властивості високоентропійних плівкових сплавів». Результати виконання НДР можна сформулювати таким чином.

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 ВЕС.

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 було враховано 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. Дослідження електрофізичних і магніторезистивних властивостей вказують на відносно великі значення питомого опору і ТКО (10^{-7} Ом·м та 10^{-3} К⁻¹, що на порядок менше або більше відповідно у порівнянні із масивними зразками), що можна пояснити дефектністю плівок і додатковим розсіюванням електронів провідності на магнітних квазігранулах, та на наявність ефекту гігантського магнітоопору в

результаті спін-залежного розсіювання електронів на нанокристалітах інтерметалевих фаз.

6. У рамках теоретичних моделей Фукса і Тельє, Тоссе, Пішар, на основі експериментальної залежності ТКО від загальної товщини плівок, розраховані наступні параметри електроперенесення СДВП: $\lambda = 73-85$ нм, коефіцієнт дзеркальності $p \cong 0$ і функція зерномежового розсіювання електронів $H(\alpha) \cong 0,3$. Отримані результати стосовно СДВП дуже добре узгоджуються із літературними даними для масивних високоентропійних сплавів із близькою концентрацією елементів.

7. Вперше спостерігався двостадійний ефект тензочутливості, який проявляється в наступному. На першій стадії в інтервалі динамічної поздовжньої деформації (0-1)% при 0,5% відбувається перехід від пружної до I типу пластичної деформації, що супроводжується збільшенням коефіцієнта тензочутливості від 12 (інтервал деформацій (0-0,5)%) до 300 (0,5-1,0)% одиниць. При поздовжній деформації в інтервалі (0-2) % перехід до II типу пластичної деформації відбувається при 1% і супроводжується збільшенням коефіцієнта тензочутливості від 12,5 до 90 одиниць.

10. Розроблені та апробовані на феноменологічному рівні моделі для термічного коефіцієнта опору, коефіцієнта тензочутливості і магнітоопору. В основу моделей покладена ідея інших авторів про можливість формування нанорозмірних гранул інтерметалевих фаз або локальних областей, збагачених атомами однієї із компонент. Отримані граничні співвідношення, які дозволяють здійснити їх експериментальну перевірку, відповідність розрахунків і експериментальних даних від 12 до 20%.

11. Уперше в плівкових ВЕС спостерігався ізотропний магнітоопір (ГМО) із амплітудою до 0,015%, що пояснюється спін-залежним розсіюванням електронів на квазігранулах або частинках Ni_3Al , установлені умови трансформації ізотропного МО в АМО.

12. Установлена кореляція між ступенем ентропійності плівкових сплавів із різною архітектурою та їх електрофізичними та магніторезистивними властивостями. У випадку ТКО експериментально спостерігається його монотонне зменшення при зростанні ентропії змішування: від $(2-6) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ (низькоентропійні сплави із ентропією змішування $\Delta S_{\text{зм}}=5,57 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$ до $(1-2) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ (високоентропійні сплави із $\Delta S_{\text{зм}}=13,25 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$). У випадку МО аналогічна залежність має немонотонний характер: МО = (0,30-0,35)% (низькоентропійні сплави із $\Delta S_{\text{зм}}=5,57 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$), максимум МО = (0,60-0,95)% спостерігається в середньоентропійних сплавах ($\Delta S_{\text{зм}}=6,80-7,20 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$) і зменшення МО до (0,15-0,30)% у високоентропійних сплавах ($\Delta S_{\text{зм}}=13,25 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$).