

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

Кафедра електроніки,
загальної та прикладної фізики

Кваліфікаційна робота магістра

**ЧУТЛИВІ ЕЛЕМЕНТИ СЕНСОРНОЇ ЕЛЕКТРОНІКИ НА ОСНОВІ
ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ**

Магістрант гр. ЕП.м-91н

О.С. Косенко

Науковий керівник,
к.ф.-м.н. ст. викладач

Ю.М. Шабельник

Завідувач кафедри ЕЗПФ,
д.ф.-м.н., професор

І.Ю. Проценко

Суми – 2021

РЕФЕРАТ

Об'єктом дослідження кваліфікаційної роботи є фізичні властивості ВЕС, застосування їх як чутливих елементів сенсорної електроніки.

Метою роботи є аналіз фізичних властивостей високоентропійних плівкових сплавів, ознайомлення з методикою та технікою експерименту отримання високоентропійних сплавів та дослідження структурно-фазового стану сплавів типу AlCrFeCoNiCu. Окремо розглянуті переваги та недоліки даної групи матеріалів.

Високоентропійні плівкові сплави мають унікальні властивості, що робить їх цікавими щодо використання як чутливих елементів сенсорної наноелектроніки. До таких властивостей можна віднести високу міцність та зносостійкість, стійкість до корозії та окислення, виняткову міцність при високих температурах. Всі ці властивості дають перевагу у використанні над іншими сплавами, а можливість використання при високих температурах ще більше розширює сферу застосування таких сплавів. Крім того, їх виготовлення не потребує спеціальної обробки техніки, тож виробництво може бути налагоджене за допомогою звичайного обладнання. Цим і пояснюється актуальність даної роботи, а дослідження високоентропійних сплавів та їх властивостей є перспективними та важливими.

Робота викладена на 30 сторінках і складається з трьох розділів, містить 14 рисунків та 2 таблиці.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: ВИСОКОЕНТРОПІЙНИЙ СПЛАВ, МІКРОСТРУКТУРА, ЧУТЛИВИЙ ЕЛЕМЕНТ, ЕНТРОПІЯ ЗМІШУВАННЯ, СТРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ СТАН, МІКРОТВЕРДІСТЬ.

ЗМІСТ

ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1 ВИСОКОЕНТРОПІЙНІ СПЛАВИ ЯК ЧУТЛИВІ ЕЛЕМЕНТИ ЕЛЕКТРОННИХ СЕНСОРІВ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)	6
1.1 Фізичні властивості високоентропійних тонкоплівкових сплавів.....	6
1.2 Чутливі елементи на основі ВЕС.....	9
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА СТРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ СТАН ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ	12
2.1 Методика та техніка експерименту.....	12
2.2 Фазовий склад та кристалічна структура еквіатомного сплаву AlCrFeCoNiCu.....	18
РОЗДІЛ 3 ЗАСТОСУВАННЯ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ ЯК ЧУТЛИВИХ ЕЛЕМЕНТІВ СЕНСОРИКИ	23
3.1 Переваги та недоліки ВЕС.....	23
3.2 Галузі застосування ВЕС.....	24
ВИСНОВКИ	27
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	28

ВСТУП

Терміном «сплав» називають матеріал, який являє собою суміш двох або більше хімічних елементів, основу яких становлять метали. Це робиться для того, щоб отримати унікальні властивості, яких не має кожен з елементів окремо. В основному, використовувалися два метали, але в 1995 році виник новий концепт сплавів, що дістав назву «високоентропійні сплави» [1].

Високоентропійні сплави (ВЕС) відносяться до сплавів, які мають у своєму складі велику кількість компонентів. Зазвичай, ця кількість сягає 5 або більше елементів та мають приблизну концентрацію від 5 до 35 %. Крім цих елементів можуть бути використані також інші домішки, концентрація яких становитиме менше 5%. Своєю назву вони отримали через те, що в них більше виражений ефект ентропії, ніж у звичайних сплавах. Вважалося, що сплавлення багатьох елементів буде складним для аналізу і через це не дуже практичним, але виявилось, що висока ентропія у сплавах сприяє зміцненню на атомарному рівні завдяки взаємодії різнорідних атомів між собою.

Завдяки своєму складові, дані сплави можуть мати особливі властивості. До таких властивостей можна віднести високу міцність та зносостійкість, стійкість до корозії та окислення, виняткову міцність при високих температурах. Всі ці властивості дають перевагу у використанні над іншими сплавами, а можливість використання при високих температурах ще більше розширює сферу застосування таких сплавів. Крім того, їх виготовлення не потребує спеціальної обробки техніки, тож виробництво може бути налагоджене за допомогою звичайного обладнання [2].

Результати роботи були представлені на Міжнародній науково-технічній конференції «Фізика. Електроніка. Електротехніка :: 2021» (ФЕЕ-2021) (м. Суми).

РОЗДІЛ 1

ВИСОКОЕНТРОПІЙНІ СПЛАВИ ЯК ЧУТЛИВІ ЕЛЕМЕНТИ ЕЛЕКТРОННИХ СЕНСОРІВ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

1.1 Фізичні властивості високоентропійних тонкоплівкових сплавів

Велика кількість варіантів складу ВЕСів значно збільшує кількість різних характеристик цих сплавів та розширює спектр їх застосування. Навіть зміна одного елементу у конкретному сплаві може змінити його властивості. Слід також зазначити, що властивості та структура зразка залежить від їх обробки, інформація про це наведена у [3, 4].

Однією з таких властивостей високоентропійних сплавів є теплопровідність. Ця властивість була досліджена у ряді досліджень. В одному з таких досліджень [5] фігурував сплав $Al_xCoCrFeNi$ ($0 \leq x \leq 2$), також варто звернути увагу на $Al_xCrFe1.5MnNi0.5Mo_y$ ($x = 0,3, 0,5; y = 0, 0,1$) із роботи [6]. Перший сплав відпалювався при температурі 1273 К, а інший вивчали у литому сталі. Значення теплопровідності для цих сплавів зростають при температурі від 293 до 573 К. Такі показники подібні до аналогічних показників високолегованої сталі, але нижчі за показники для чисто металевих сплавів. В першому сплаві зі збільшенням вмісту Al зменшується теплопровідність однофазних областей. Така поведінка характеризується з точки зору спотворення кристалічної решітки і збільшенням середнього вільного пробігу фонона за рахунок розширення теплової решітки при більше високих температурах [6]. Лінійне теплове розширення сплаву $Al_xCoCrFeNi$ ($0 \leq x \leq 2$) знаходиться в межах від 293 до 423 К. Коефіцієнт теплового розширення α_T зменшується зі збільшенням частки Al.

Іншою важливою властивістю ВЕС є його магнітні властивості. Наприклад, в роботі [7] структура $CoCrCuFeNi$ – це ГЦК-структура, яка до того ж виявилася парамагнетиком. В сплав додали титан (рис. 1.1). Утворилася складна мікроструктура, що мала у своєму складі твердий ГЦК-розчин,

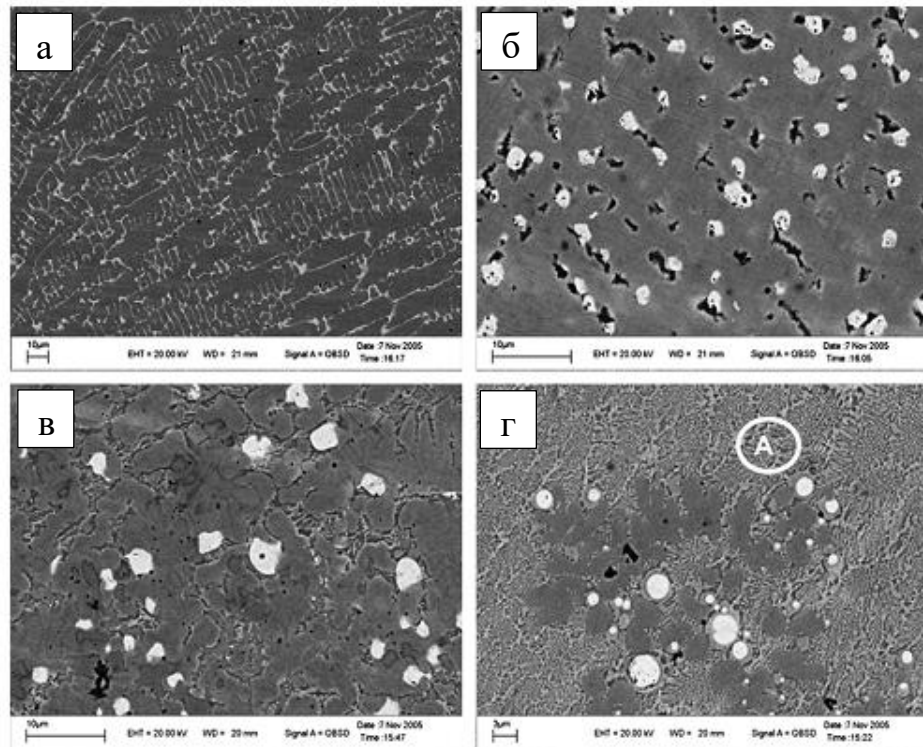


Рисунок 1.1 – Структура ВЕС типу CoCrCuFeNiTi_x , де $x = 0$ (а), 0,5 (б), 0,8 (в), та 1 (г) ат.%. Із роботи [7]

аморфні області та наночастинок фази Лавеса, що призводить до суперпарамагнітної поведінки. У дослідженнях [8] вказано, що сплав BiFeCoNiMn має високу коерцитивну силу. У сплавах TaNbHfZrTi при температурі переходу від 5 до 7,3 К спостерігалась надпровідність [9].

Варто звернути увагу і на різні механічні властивості високоентропійних сплавів. Ці властивості також залежать від складу та мікроструктури сплаву. Навіть дефекти є важливими мікроструктурними компонентами, адже відіграють важливу роль у різних механічних властивостях. На атомарному рівні до дефектів можна віднести межі зерен, вакансії та дислокації, а до мікроскопічних чи макроскопічних пори, тріщини. Все це необхідно враховувати для розуміння механічних властивостей.

При дослідженні сплаву VNbMoTaW виявилося, що він підтримує свою границю текучості навіть при температурі близько 1400 °С. Це значно кращий результат ніж у інших вогнетривких сплавів. Але також був виявлений і певний

недолік, а саме – погана пластичність при кімнатній температурі. Також у цього сплаву досить висока щільність [10].

Сплав $Al_{0,5}CoCrCuFeNi$ по своїй витривалості перевищує деякі титанові сплави і звичайну сталь. Але цей матеріал є надто чутливим до дефектів, які виникають під час його виготовлення, зокрема це мікротріщини [11]. Однофазний сплав $Al_{20}Li_{20}Mg_{10}Sc_{20}Ti_{30}$ мав щільність $2,67 \text{ см}^{-3}$. Мікротвердість становила 4,9 – 5,8 ГПА. Така міцність співставна із міцністю певних керамічних матеріалів, але доволі висока вартість скандію може завадити більш частому використанню сплаву [12].

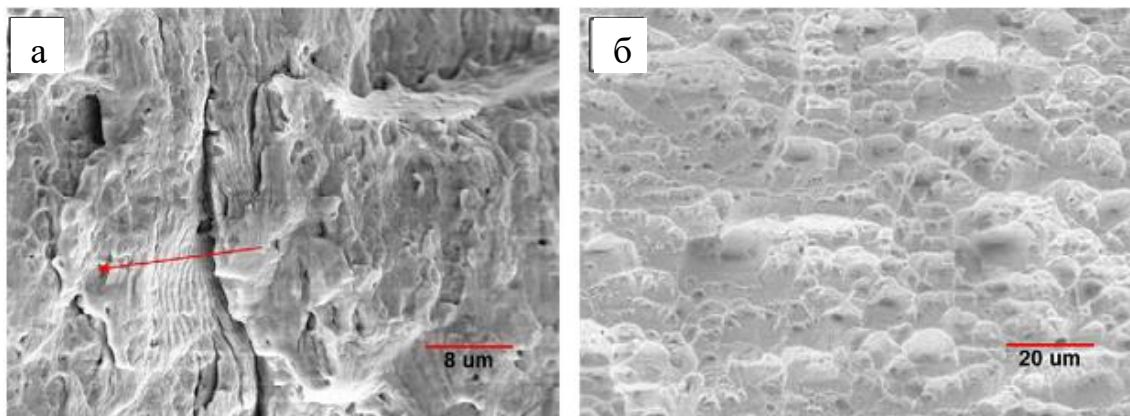


Рисунок 1.2 – Зображення мікротріщин на структурі сплаву $Al_{0,5}CoCrCuFeNi$. На позиції (а) позначені тріщини в структурі зразка. Адаптовано із роботи [11]

Вивчався високотемпературний вплив на механічні властивості та мікроструктуру на прикладі сплаву $Al_5Ti_5Co_{35}Ni_{35}Fe_{20}$. Після початкової обробки досліджуваний зразок витримувався протягом тижня у діапазоні температур 650-900 °С. Найвищі механічні властивості отримані при 650 °С. Межа текучості становила 1050 МПа. Із підвищенням температури знижувалися механічні властивості цього сплаву [13].

Дослідження сплаву $CoCrFeMnNi$ показали, що він має виняткові механічні властивості при низьких температурах та високий опір до руйнування структури, при цьому пластичність зростає, так як температура під

час експерименту опускалася до 77 К із кімнатної. Це зумовлено виникненням такого механізму деформації, який не діяв при високих температурах. При наднизьких температурах з'являлися деформації, що мали вигляд зазубрин [14]. Такі матеріали можуть використовуватися при роботі в умовах низьких температур або як матеріали для поглинання енергії [15].

Дослідження фізичних властивостей високоентропійних сплавів є дуже перспективним. Подальші дослідження функціональних матеріалів відкривають нові перспективи у застосуванні різних подібних матеріалів у різноманітних галузях, зокрема і у п'єзоелектричних або оптичних елементах сенсорів, а також більш систематизований підхід до проектування ВЕСів.

1.2 Чутливі елементи на основі ВЕС

Пристрої на основі тонких плівок, завдяки ряду своїх переваг, таких як низька вартість, висока просторова роздільна здатність, легка вага та достатньо простий спосіб виготовлення, є кращими за свої аналоги в конкретних випадках, зокрема в тих, де головною потребою є мініатюризація пристрою.

Одиночні кантилевери вирізані із пластин довжиною 25,2 мм та шириною 2,2 мм. Їх схематичне зображення показано на рис. 1.3 (а). Вони монтувалися на друкованих платах, а електродні з'єднання встановлювалися вручну. Робота в заданій точці із полем зміни постійного струму $2,1 \times 10^{-4}$ Т та постійного змінного керуючого поля 1×10^{-7} Т зображено на рисунку рис. 1.3 (б). Частота електромеханічного резонансу і коефіцієнт якості, що відповідає рівнянню Лоренца, складала 867 Гц та 310 Гц. Послідовна зміна чутливості та усереднення показано на рис. 1.1 (в). Вплив різних шумів на рівень обробки датчика було виміряно шляхом його вимірювання на різній частоті, що зображено на рис. 1.3 (г) [16].

На основі зворотного магнітоелектричного ефекту були продемонстровані індуктор та фільтр зі змінною напругою [17, 18]. На рисунку 1.4 зображені схеми та зображення, отримані за допомогою скануючого

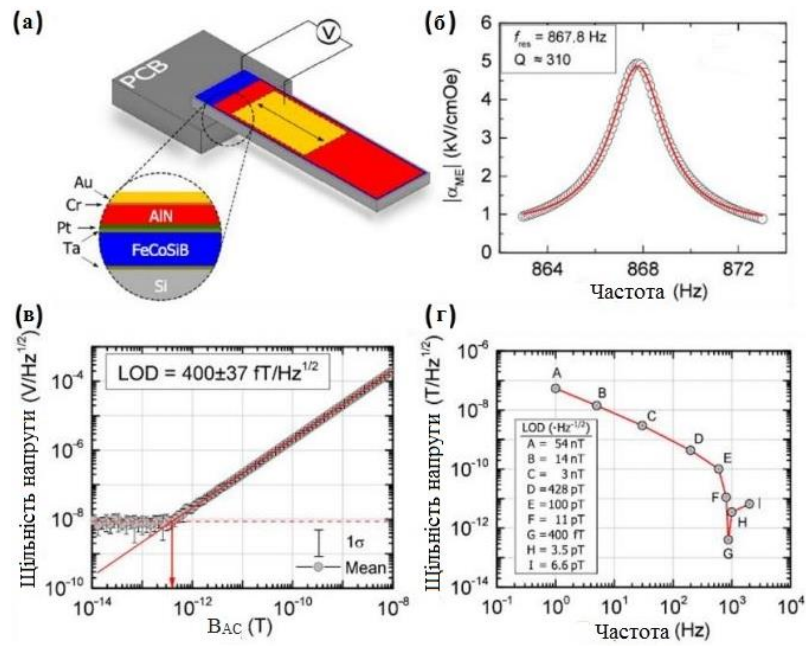


Рис.1.3. Схематичне зображення тонкоплівкового магнітного датчика (а); залежність коефіцієнту α_{ME} від частоти при $H_{ac} = 1 \times 10^{-7} \text{ T}$ та $H_{bias} = \pm 2.1 \times 10^{-4} \text{ T}$ (б); графік залежності щільності напруги (в); вплив шумів на роботу сенсора (г). Адаптовано з [16]

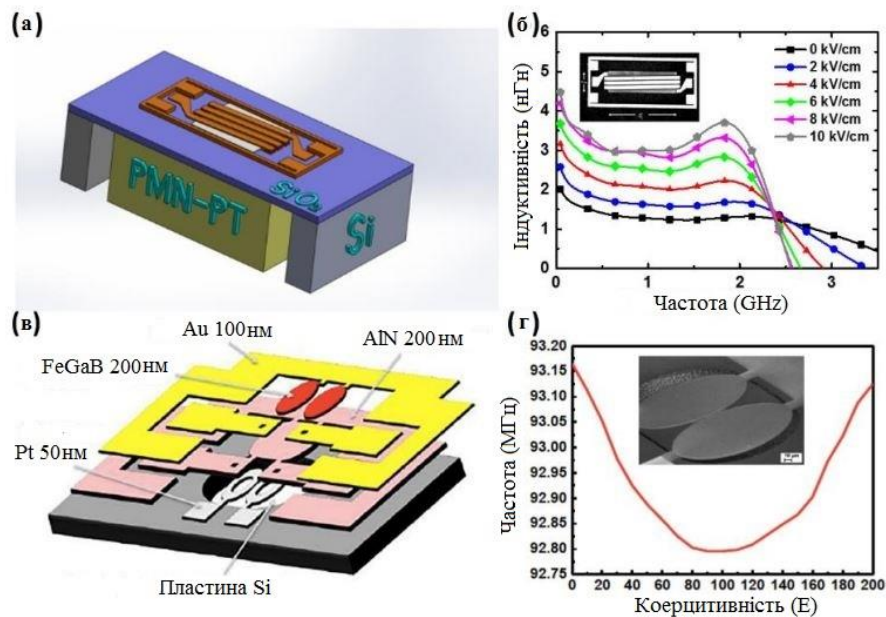


Рис. 1.4. Модель регульованого по напрузі індуктора на основі гетероструктур FeGaV/PMN-PT (а); індуктивність датчика при різних значеннях магнітного поля (б); схема регульованого по напрузі фільтра на основі багат шарових елементів FeGaV/AIN (в); залежність вимірної резонансної частоти від прикладеного магнітного поля (г). Адаптовано з [17]

електронного мікроскопу. Структура соленоїда з використанням мультишару $\text{FeGaV}/\text{Al}_2\text{O}_3$ була прикріплена до свинцево-магнієвого з'єднання. П'єзоелектрична плита ніобіт-титанат свинцю (PMN-PT) потрібна була для виготовлення настроюваного індуктора. На рис. 1.4 (б) показана виміряна індуктивність під впливом різних електричних полів, прикладених до товщини (PMN-PT), що зображена по даним, отриманим за допомогою скануючого електронного мікроскопу. Досягається висока індуктивність $>100\%$ у широкому діапазоні від 0 до 2 ГГц і з можливістю переналаштування пікової індуктивності 191% при частоті 1,5 ГГц. Коефіцієнт якості також підвищився у діапазоні від 0 до 1,5 ГГц. Два пов'язані наномеханічні резонатори форми еліпса, що складаються з мультишару $\text{FeGaV}/\text{Al}_2\text{O}_3$ та плівки AlN збуджуються в плоскому контурному режимі для реалізації електромагнітної передачі. Вимірювання залежності резонансної частоти від прикладеного магнітного поля зображено на рис. 1.4 (г).

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА СТРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ СТАН ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ

2.1 Техніка експерименту

Для визначення ідеальної ентропії змішування використовується формула:

$$\Delta S_{mix} = -R \sum x_i \ln x_i, \quad (2.1)$$

де R – це стала газу, x_i – молева частка i -того елемента.

У рівноатомному сплаві $x_1 = x_2 = x_3$ тощо, тому формула для визначення ентропії в такому випадку буде мати наступний вигляд:

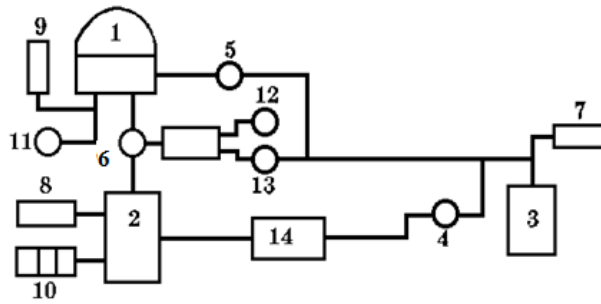
$$\Delta S_{mix} = R \ln n, \quad (2.2)$$

де n – це кількість елементів у сплаві. Виходячи з цього, значення ΔS_{mix} становитимуть $1,39R$, $1,61R$ та $1,79R$ для сплавів із 4,5 чи 6 елементами відповідно [19].

Для отримання тонкоплівкових високоентропійних сплавів потрібно використати установку ВУП-5М (вакуумний універсальний пост). Тиск залишкових газів повинен становити 10^{-3} - 10^{-4} Па.

Будова цієї установки схематично зображена на рис 2.1. Основною її частиною є робочий об'єм (1), а також система відкачування. В свою чергу, система відкачування складається з пароструменевого насосу НВДН-160 (2), який використовується для отримання високого вакууму, і механічного насосу 2НВД-5ДМ (3), який потрібен для створення попереднього розрідження.

Для проведення попереднього відкачування робочого об'єму чи дифузійного насоса за допомогою механічного насоса використовуються електромагнітні клапани (5) і (6). Між дифузійним насосом та камерою встановлено клапан пневматичного типу (6). Для вимірювання низького



а



б

Рисунок 2.1 – Схема установки ВУП-5М (а): 1 – робочий об'єм; 2 – дифузійний насос; 3 – форвакуумний насос; 4, 5, 11-13 – електромагнітні клапани, 6 – клапан пневматичного типу; 7-10 – датчики для вимірювання тиску; 14 – форбалон та зовнішній вигляд (б)

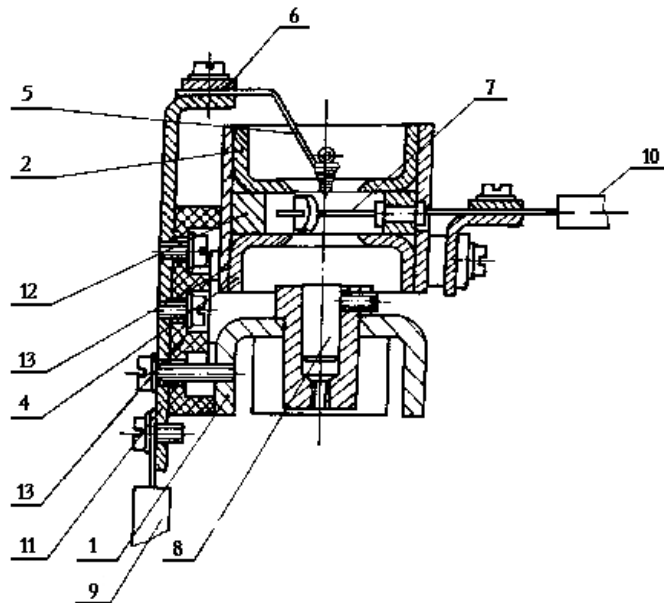


Рисунок 2.1 – Електронно-променева гармата діодного типу: 1, 3 – корпус; 2, 4 – екран; 5, 8 – тигель; 6 – затискач; 7 – нитка розжарення; 9, 10 – провід; 11 – кронштейн; 12 – блок розжарення; 13 – ізолятор

вакууму у системі використовується лампа термопарного типу ПМТ-2 (9), а високий вакуум вимірюється лампою ПМІ-2 (10). Для напуску повітря до робочого об'єму використовується клапан (11), а клапани (12) та (13) потрібні для обслуговування робочого клапану.

Отримання багатоконпонентних сплавів на основі Al, Cr, Fe, Co, Ni та Cu товщиною 20-100 нм було здійснене методом пошарової або одночасної конденсації, після чого проведено відпалювання при температурі 700 К в умовах надвисокого безмасляного вакууму. Вольфрамові стрічки використовувалися як випаровувачі алюмінію, міді та хрому при конденсації зразків. За допомогою двоанодної діодної гармати (рис. 2.2) одержали шари сплаву Fe_xNi_{1-x} та кобальту методом електронно-променевого випаровування. Для одержання шарів Fe_xNi_{1-x} використовувались масивні сплави потрібного складу.

Для випаровувача з малою площею поверхні можна записати:

$$\frac{d}{d_0} = \left[1 + \frac{l^2}{h^2} \right]^{-2},$$

де d_0 – товщина плівки на підкладці в точці, що знаходиться проти випаровувача;

l – відстань від цієї точки до заданої точки на поверхні зразка;

h – відстань від випаровувача до підкладки.

Товщину плівки d , осадженої в деякій точці А, можна розрахувати, при відомій величині d_0 , наступним чином:

$$d = \frac{d_0}{\left[1 + \left(\frac{l}{h} \right)^2 \right]^2}. \quad (2.3)$$

За формулою (2.2) можна розрахувати товщини плівок d_1 і d_2 , отриманих від кожного випаровувача, для довільної точки підкладкотримача:

$$d_1 = \frac{d_{01}}{\left[1 + \left(\frac{l}{h}\right)^2\right]^2} \quad \text{і} \quad d_2 = \frac{d_{02}}{\left[1 + \left(\frac{l}{h}\right)^2\right]^2}. \quad (2.4)$$

Сума товщин шарів, що були б осаджені при випаровуванні тільки одного компонента, визначались як товщина багат шарових плівок:

$$d = d_1 + d_2 + \dots + d_n. \quad (2.5)$$

Для вимірювання d використовувалися підкладкотримачі з спеціальними екранами, конструкція якого зображена на рис. 2.4. Така будова підкладкотримача дає змогу осаджувати на скляних пластинах, розміщених навпроти випаровувача, плівку лише однієї речовини, після чого виміряти d_0 . Протягом одного наплення можна отримати серію з двох зразків майже однакової товщини, але із різним вмістом компонентів.

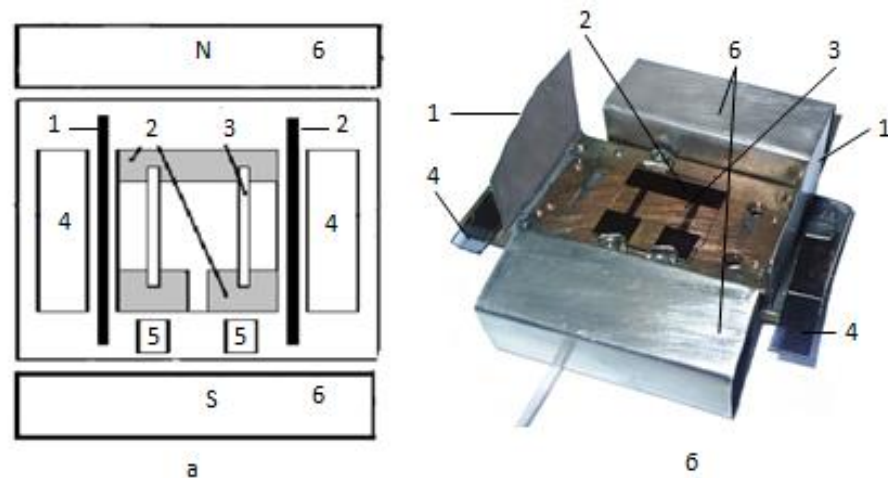


Рисунок 2.3 – Схема (а) та зовнішній вигляд (б) підкладкотримача: 1 – екрани; 2 – контактні площадки; 3 – плівкові зразки ($a = 2 \pm 0,05$ мм, $b = 10 \pm 0,05$ мм); 4 – скляні пластини; 5 – монокристали NaCl, вуглецеві плівки; 6 – магнітна система

Магнетронне розпилення застосовувалося для осадження багатокомпонентних плівкових сплавів, але в даному випадку замість

використання мішеней, сформованих литтям і плавленням, використовувалися мозаїчні мішені. Великою перевагою такого методу є зміна стехіометрії завдяки зміні площі поверхні цільового сегменту. Пластини з природно окисленого монокристалічного Si(111) були використані в якості підкладки. Її температура становила 300 К і не змінювалась при конденсації плівок. Самі зразки проходили процес відпалювання до 700 К протягом години. Це дозволило поліпшити їх кристалічну структуру та усунути структурні дефекти. Для того, щоб визначити швидкість конденсації плівок, були одержані серії одношарових плівок $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$, Al, Cr, Co та Cu. Товщина цих плівок визначалася за допомогою інтерферометра Лінника (МІІ-4) з лазерним джерелом світла, а також комп'ютеризованої системи реєстрації інтерференційної картини. Це дало змогу

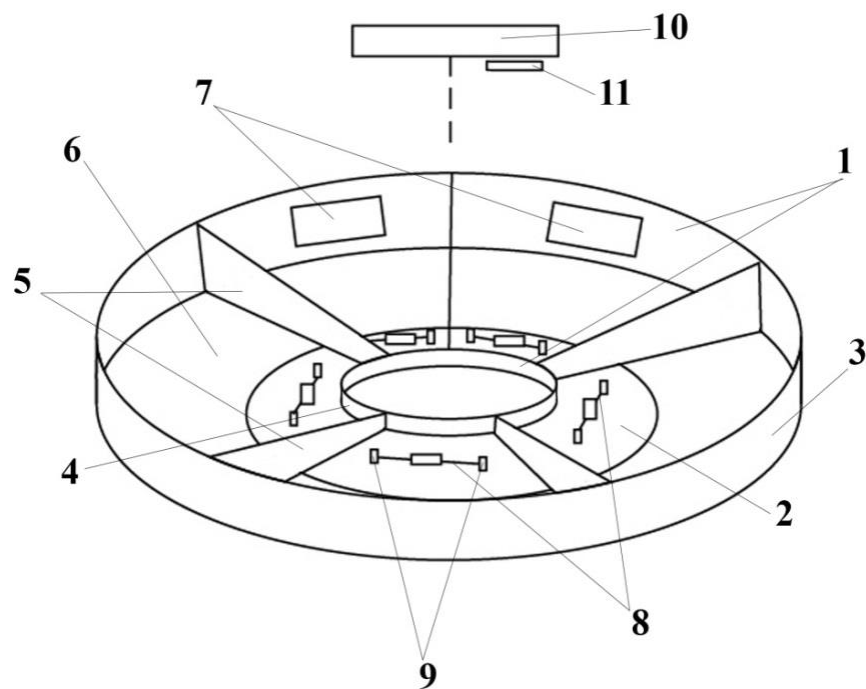


Рисунок 2.4 – Схема приладу для отримання високоентропійних тонкопліткових сплавів: 1 – система суміщених екранів; 2 – керамічний ізолятор; 3,4 – циліндри; 5 – радіальна перегородка; 6 – сектор; 7 – скельця-«свідки»; 8 – випарник; 9 – електричний контакт; 10 – підкладка; 11 – кварцовий резонатор. Із роботи [20]

дуже спростити процес вимірювання товщини. В такий спосіб зменшується похибка виміру товщини d (в інтервалі 50...200 нм (складає 10%), особливо в області $d < 50$ нм (становить 20-10%).

Крім установки ВУП-5М, використовується також пристрій для отримання високоентропійних плівкових сплавів (рис. 2.4).

Основою такого пристрою є система керамічних екранів (1), яка розміщується на керамічному ізоляторі (2). Ці компоненти встановлені у вакуумну камеру. Сама ж система керамічних екранів складається з циліндрів більшого (3) і меншого (4) діаметрів, що поєднані радіальними перегородками (5), утворюючи цим самим сектори (6). Кожен сектор має своє скельце-«свідок» (7), за допомогою якого контролюється товщина нанесення плівок. На керамічному ізоляторі встановлені випарники (8), які є в кожному секторі. Вони підключаються до джерела живлення через електричні контакти (9). Підкладка (10) розташовується рівно над системою керамічних екранів. Біля підкладки знаходиться кварцовий резонатор (11).

На керамічний ізолятор, що знаходиться у вакуумній камері, встановлюються випарники. В цих випарниках знаходиться потрібний матеріал, який випаровується між електричними контактами. При резистивному випаровуванні на випарники подається певна напруга (до 20 В) через електричні контакти. Одночасно відбувається плавлення і випаровування потрібного матеріалу, який після цього конденсується на підкладку, яка знаходиться на однаковій відстані від кожного випарника. Кварцовий резонатор і «свідки» допомагають контролювати товщину осаджуваного матеріалу. Даний пристрій, завдяки своїй будові, дає змогу випаровувати до шести різних матеріалів одночасно. Плівкові високоентропійні сплави формуються методом пошарової конденсації. При цьому по чергові подається напруга на випарники, в залежності від черговості матеріалів у плівці, що буде отримана. Однакова відстань розміщення випарників в окремих секторах та від підкладки дає змогу отримати однорідний зразок по всій поверхні підкладки.

2.2 Фазовий склад та кристалічна структура еквіатомного сплаву AlCrFeCoNiCu

Дослідження фазового складу високоентропійних еквіатомних сплавів AlCrFeCoNiCu проводилося як для свіжосконденсованих зразків, так і після процесу термообробки за температури 700 К у атмосфері Ar/H₂. На рис. 2.5, наведено в якості ілюстрації рентгенограми від свіжосконденсованого та відпаленого у атмосфері Ar/H₂ за температури 700 К високоентропійного плівкового сплаву AlCrFeCoNiCu. Подальший аналіз фазового складу свіжосконденсованих плівкових ВЕС показав, що фазовий склад одержаних зразків відповідає ОЦК-фазі із параметром решітки $a = 0,296$ нм. Цей результат узгоджується з даними, представленими в роботі [21], які свідчать про те, що литий сплав має ОЦК-структуру. Середній розмір кристалітів L становить 13 нм.

Після термообробки інтенсивність піку при $\theta = 43.05^\circ$ збільшується. При зменшенні його ширини спостерігається поява нових піків. Фазовий склад відпалених плівкових сплавів AlCrFeCoNiCu при температурі 700 К відповідає ГЦК-фазі з постійною решітки $a = 0,360$ нм і ОЦК-фазі із незмінною постійною решітки $a = 0,296$ нм. Середній розмір кристалітів ГЦК-фази збільшується до $L_{\text{ГЦК}} = 23$ нм, а ОЦК-фази до значення $L_{\text{ОЦК}} = 22$ нм.

Деякі неідентифіковані піки на рентгенограмах від відпалених зразків, ймовірно, відповідають оксидним фазам CrO або Al₂O₃, що утворились у процесі відпалювання.

За допомогою методу EDX (рис. 2.6) визначено концентрацію всіх компонентів ВЕС (табл. 2.1), а також отримано карти розподілу елементів Al, Cr, Fe, Co, Ni та Cu від високоентропійного еквіатомного плівкового сплаву AlCrFeCoNiCu в об'ємі плівки. Похибка визначення концентрації компонентів не перевищує 1 ат.%. Такий результат підтверджує, що метод одночасного випаровування є ефективним для отримання тонкоплівкових ВЕС.

Таблиця 2.1 – Елементний склад сплаву AlCrFeCoNiCu (ат.%, $n = 6$) високоентропійних плівкових сплавів отриманий за допомогою ЕДС аналізу

Сплав	Al	Cr	Fe	Co	Ni	Cu
ат.%	11,03	12,52	11,07	22,93	29,47	12,97

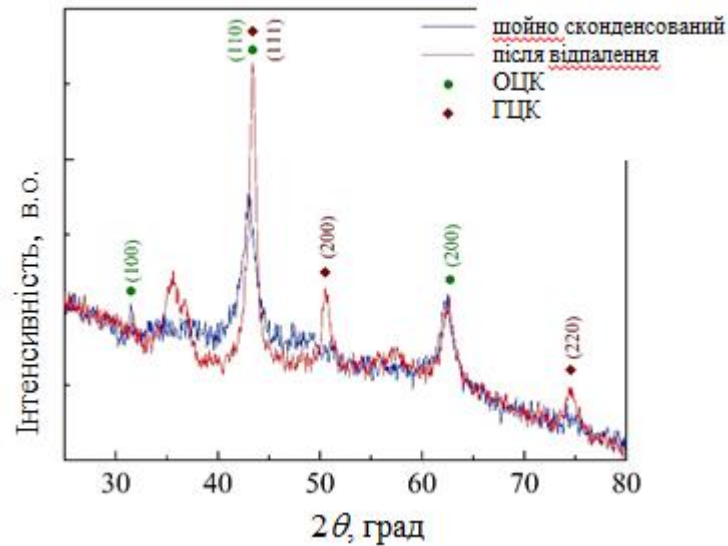


Рисунок 2.5 – Рентгенограма від свіжосконденсованого та відпаленого в атмосфері Ar/H₂ при температурі 700 К високоентропійного еквіатомного плівкового сплаву AlCrFeCoNiCu. Адаптовано із роботи [21]

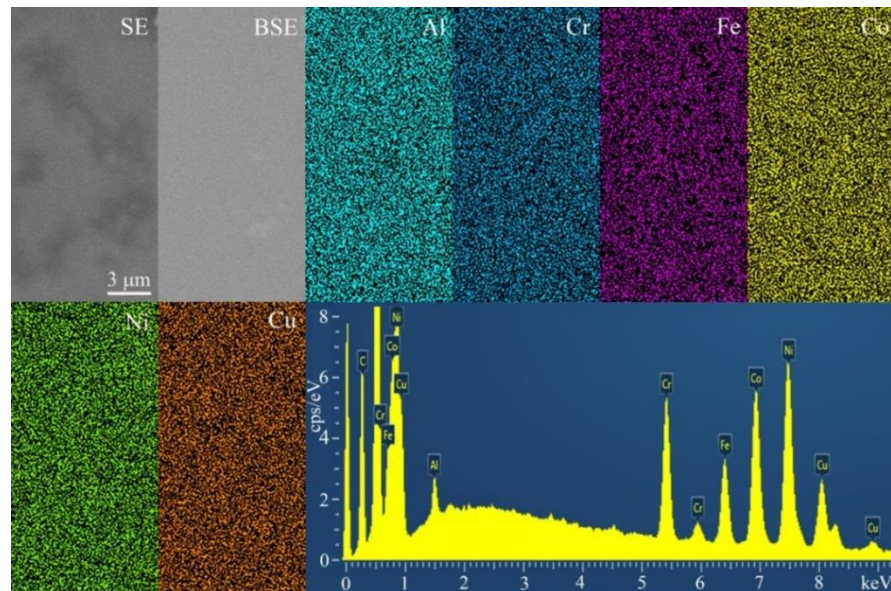


Рисунок 2.6 – Карти розподілу елементів Al, Cr, Fe, Co, Ni, та Cu і енергодисперсійний спектр від високоентропійного еквіатомного плівкового сплаву AlCrFeCoNiCu. Із роботи [21]

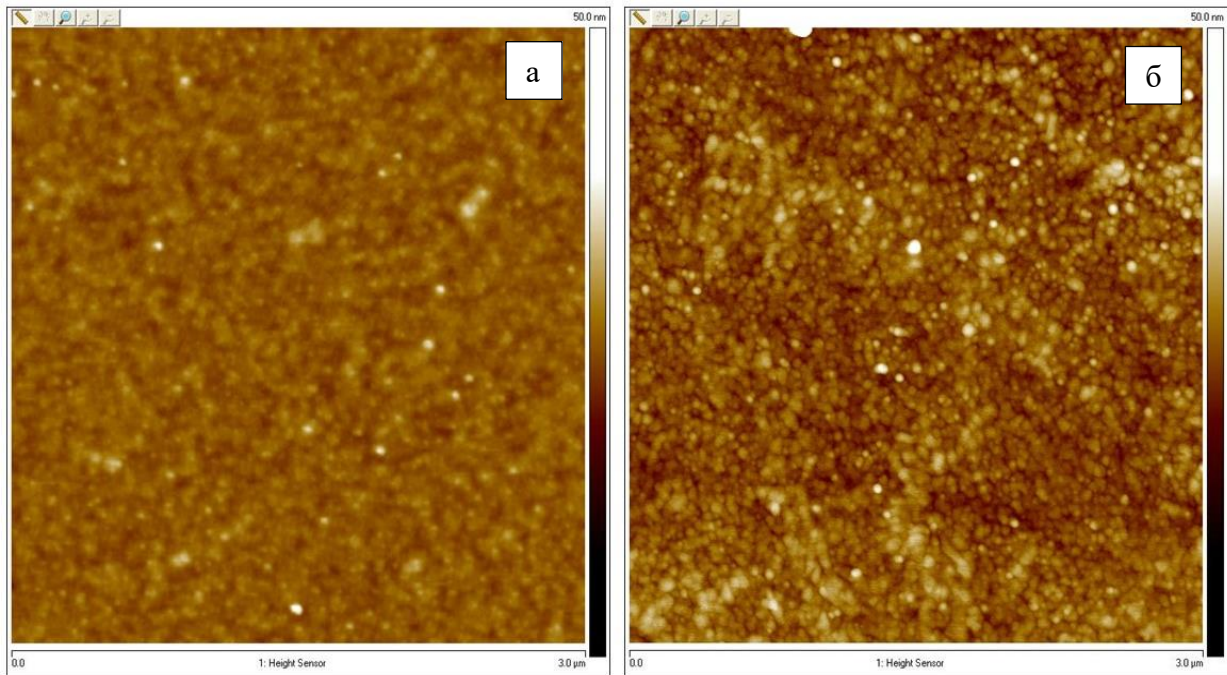


Рисунок 2.7 – AFM зображення від свіжосконденсованого (а) та відпаленого в атмосфері Ag/H₂ при температурі 700 К (б) високоентропійного еквіатомного плівкового сплаву AlCrFeCoNiCu. Із роботи [21]

Результати АСМ-досліджень поверхні плівкових ВЕС підтвердили, що розмір кристалітів після відпалювання змінюється несуттєво (рис. 2.7). На рисунках видно, що усі плівкові зразки є полікристалічними. На поверхні невідпалених зразків спостерігаються зерна округлої форми. За результатами АСМ розраховано середньоквадратичне значення Rq та середнє арифметичне відхилення профілю Ra , які характеризують шорсткість поверхні досліджуваних зразків. Збільшення розрахункових даних по Rq із 1,31 до 2,66 нм та Ra з 0,98 до 2,04 нм для відпаленого зразка свідчить про те, що в процесі відпалу кристаліти ростуть. Також слід зазначити, що плівки багатокомпонентних сплавів можуть мати глобулярну будову. В даному випадку, глобула є конгломератом кристалітів із середнім розміром, який перевищує розмір кристалітів в 2 – 5 разів.

Крім цього, дослідження структурно-фазового складу високоентропійних сплавів проводились ще на двох зразках. Вони обидва були одержані у камері вакуумної установки ВУП-5М методом електронно-променевого осадження.

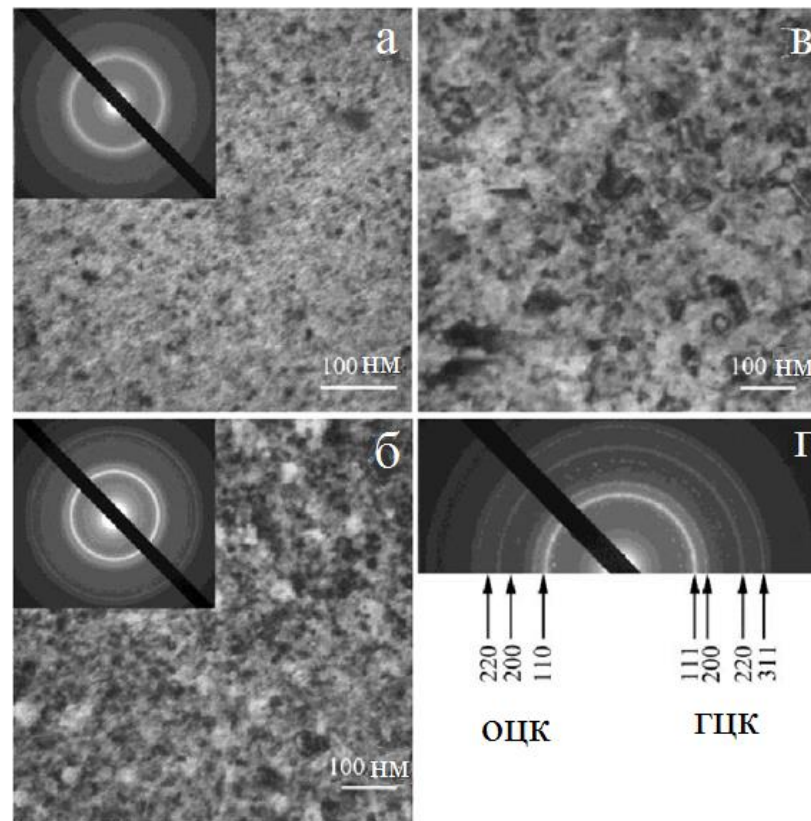


Рисунок 2.8 – Мікроструктура та дифракційні знімки зразка Cu(9.5)/Co(9)/Cr(9.5)/ NiFe(18.6)/Al(12.04)/П при температурах відпалу: 300 К (а), 600 К (б) та 850 К (в, г)

Таблиця 2.2 – Результати розшифровка електронограми від плівкового зразка Cu(9.5)/Co(9)/Cr(9.5)/ NiFe(18.6)/Al(12.04)/П

№	<i>I</i> , в.о.	$d_{h,k,l}$ нм	hkl	a , нм	Фаза
1	сл.	0,261	–	–	Cr ₂ O ₃
2	сл.	0,237	–	–	Al ₂ O ₃
3	сл.	0,237	–	–	Cr ₂ O ₃
4	Д.С.	0,218	111	0,362	т.р.
5	сер.	0,209	200	0,360	т.р.
6	сер.	0,142	200	0,284	ОЦК
7	сер.	0,127	220	0,360	т.р.
8	сер.	0,101	220	0,285	ОЦК
9	сл.	0,1087	311	0,361	т.р.
$a(\text{т.р.}) = 0,360 \text{ нм}$					

Перший зразок – Cu(9.5)/Co(9)/Cr(9.5)/ NiFe(18.6)/Al(12.04)/П, другий зразок – Cu(32.5)/Co(9)/Cr(9.5)/NiFe(18.6)/Al(12.04)/П. Після конденсації зразки пройшли процес термовідпалення до температур 600 і 850 К.

За допомогою просвічуючої електронної мікроскопії проведено досліди, результати яких показують, що в кристалічній структурі зразків одразу після конденсації є дрібнодисперсною із середнім розміром кристалітів $L \leq 10$ нм (рис 2.8). При відпалюванні зразка при температурі 850 К починається утворення кристалітів розміром $L \cong 50$ нм. На знімку дифракції електронів видно, що на етапі конденсації ВЕС плівка містить дві фази – ОЦК та ГЦК. Формування ГЦП1 та ГЦП2 пов'язане з незакінченим процесом утворення твердого розчину. При відпалюванні зразків за температури 850 К відбувається гомогенізація сплаву і утворення твердого розчину ВЕС з ГЦК гратками на основі ГЦП1 та ГЦП2. Можна припустити, що одна з ГЦП формується як твердий розчин ВЕС одразу, а інша ГЦП – це метастабільна фаза на основі Al та Ni, яка зникає при термообробці зразка.

Сірий фон між дифракційними лініями (111) та (200) вказує на дезорієнтацію та дефекти вакансій. Відпалювання зразка спричиняє впорядкування деяких твердих розчинів і усунення дефектів. Також варто зазначити, що лінії від оксидів Al_2O_3 та Cr_2O_3 мають слабку інтенсивність і точковий характер. Це вказує на малу ефективну товщину шарів Cr та Al.

Середнє значення параметру ГЦП решітки твердого розчину збігається з відповідними параметрами для твердого розчину (Cu, Ni) та становить $a = 0,352-0,366$ нм [22]. В даному випадку відпалений ВЕС має лише одну ГЦК фазу. формування ВЕС потребує певного одночасного поєднання факторів: значення ентропії змішування ΔS_{mix} шестикомпонентного сплаву повинно бути більше за $\Delta S_{mix} = 1,75 R = 14,54$ J/(мол·К) для еквіатомних сплавів та параметр розміру $\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n C_i (1 - \frac{r_i}{\bar{r}})^2}$, де r_i – атомний радіус i -тої компоненти, $\bar{r} = \sqrt{\sum_{i=1}^n C_i r_i}$ – середній атомний радіус, який повинен буди менше 6,6 %. Виконання цих двох умов дає можливість отримання ВЕС.

РОЗДІЛ 3

ЗАСТОСУВАННЯ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ ЯК ЧУТЛИВИХ ЕЛЕМЕНТІВ СЕНСОРИКИ

3.1 Переваги та недоліки ВЕС

Високоентропійні сплави, як і інші види сплавів, мають свої переваги та недоліки. ВЕС може відображати комплексні властивості всіх елементів, що присутні у сплаві.

Однією з основних переваг таких сплавів є композиційний ефект таких сплавів, що покращує міцність та твердість. Це вивчається в багатьох дослідженнях, зокрема в [23]. Було взято чотири високоентропійні сплави - $ZrTiHfVNb$, $ZrTiHfNbMo$, $ZrTiHfVTa$ та $TaMoWNbZr$. До кожного зразка прикладалися певні зусилля (1152 МПа, 1134 МПа, 1089 МПа) для того, щоб перевірити його міцність та схильність до деформації. Згодом три зразки зламалися, але сплав $ZrTiHfVNb$ показав досить гарну пластичність і рівень деформації складав 55%.

Ряд високоентропійних сплавів сприяють підвищенню захисту матеріалу від корозії. Так, наприклад, сплав $Cu_{0.5}NiAlCoCrFeSi$ при сталій кімнатній температурі показував кращі корозійні властивості за нержавіючу сталь в розчинах H_2SO_4 [24].

Високоентропійні сплави є також дуже корисними в роботі при високих температурах, що підтверджує також ряд різних досліджень. Головною ж перевагою ВЕСів слід вважати їх склад, тобто унікальність, яку надають таким сплавам їх складові елементи. Такі сплави мають переваги над однією речовиною чи сплавами з декількох елементів, але меншої кількості, у своїх характеристиках, а саме в термостійкості, міцності, стійкості до радіації та окислення, а також мають антидифузійні, феромагнітні чи парамагнітні властивості. Всі ці переваги роблять високоентропійні сплави надзвичайно корисними в певних галузях використання і дуже перспективними.

3.2 Галузі застосування ВЕС

В наш час для подальшого розвитку різних технологій потрібні матеріали з певним набором властивостей, таких як велика міцність, високі показники пластичності, можливість роботи в різних умовах та при різних температурах. Звичайні сплави вичерпують свій ресурс та не справляються із поставленими на них завданнями. Для виконання таких задач і є цікавими такі сплави як ВЕС, адже в залежності від їх компонентного складу можуть мати унікальні якості, тому галузей, де використовуються такі сплави, досить багато.

Варто звернути увагу на дослідження сплаву AlCrFeMnNi , який можна віднести до ВЕС із високою гнучкістю. Була отримана пластина, загальний обсяг деформації якої становила 4257%. При цьому не знайшли жодних ознак утворень тріщин чи інших механічних пошкоджень. Нержавіюча сталь 304 без покриття даним сплавом не витримувала і починала руйнуватися після прокатки на 1540% [25].



Рисунок 3.1 – Зовнішній вигляд зразка сплаву AlCrFeMnNi після прокатки до ступеню деформації 4257%. Адаптовано з [25]

Високоентропійні сплави використовуються в якості захисних покриттів. В таких випадках вони наносяться плазмовим напиленням на поверхню нержавіючої сталі. Експерименти показують, що після відпалювання сталі до

1100 °C на її поверхні з'являється окисний шар, який легко відділяється від поверхні. Це призводить до подальшого окислення матеріалу. Потім так само відпалювали до температури 1100 °C, але вже з нанесеним на матеріал покриттям з ВЕС. На поверхні утворився тонкий, але міцний окисний шар, який не дає зразку окислюватися в подальшому [26].

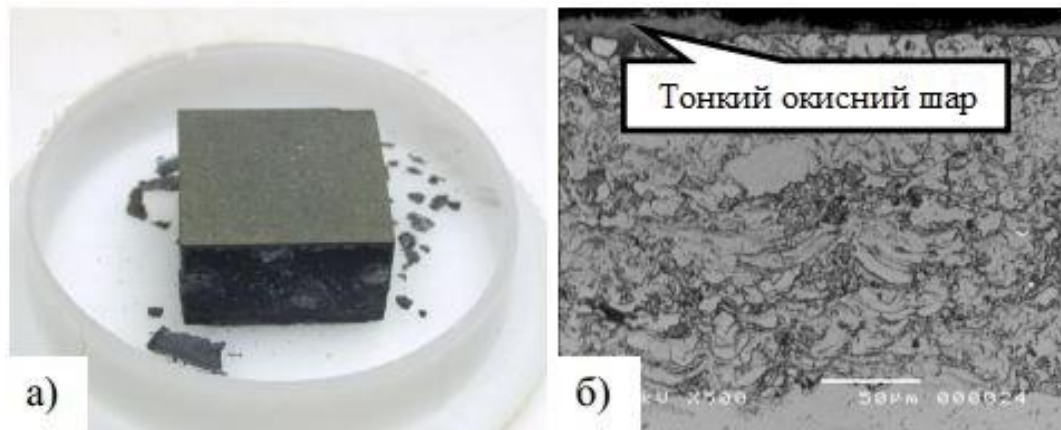


Рисунок 3.2 – Окисний шар, відділений від поверхні (а); покриття із ВЕС (б). Адаптовано з [26]

Багато сплавів також мають антидифузійні властивості. Наприклад, до таких сплавів можна віднести AlMoNbSiTaTiVZr . Такий шар, що має товщину 100 нм, може запобігти виникненню дифузії при температурах, що сягають позначки 700 °C. Основними причинами цього є високі пружні спотворення решітки і низька дифузія. Отже, подібний сплав є гарним варіантом для використання у якості дифузійного бар'єру [27].

Різні експерименти та дослідження показують, що деякі ВЕСи можуть сприяти запасанню водню. Такими сплавами є ScTiVCrCo , ScTiVCrNi та ScTiVCrCu . Результати дослідження [28] показали, що максимальне поглинання водню в указаних вище структурах становить 1,76%, 2,19% та 2,56%. Чим більше водню буде поглинуто, тим менша його кількість буде поглинатися в подальшому.

Високоентропійні сплави також є досить стійкими до радіаційного опромінення, тобто є доцільним їх використання у ядерній енергетиці. Крім

того ВЕСи із високою міцністю можуть використовуватися в літакобудуванні і аерокосмічній галузі. Деякі високоентропійні сплави можуть використовуватися і в електроніці, якщо мають потрібні феромагнітні чи парамагнітні властивості [29, 30].

Аналіз різних літературних джерел дає змогу зрозуміти, що різні перспективні властивості високоентропійних сплавів роблять їх дуже корисними для використання у якості захисних покриттів, різних механічних запчастин, в якості інструментів чи деталей, які повинні бути стійкими до окислення, повинні працювати при дуже високих температурах або бути більш стійкими до різного роду механічних пошкоджень. Завдяки своїй стійкості до корозії такі сплави можуть бути використані на заводах в якості антикорозійних матеріалів чи в якості насосів і труб, які знаходяться в морі. Також варто звернути увагу на те, що з подальшими дослідженнями як самих сплавів, так і технологій нанесення покриттів, зробить використання ВЕС ще важливішими та перспективнішими в різних галузях застосування.

ВИСНОВКИ

1. Високоентропійні сплави мають ряд унікальних властивостей, таких як міцність, гнучкість, захист від окислення та корозії та інші, що зумовлено складом та структурою певного сплаву. Так, сплави CoCrFeNi і CoCrFeNiMn проявляють високу пластичність при кімнатній температурі ($\approx 40\%$). Механічні випробування сплавів на стиск при температурі 1600 °С показали високі значення межі текучості і межі міцності: 477 МПа і 479 МПа у сплаві VNbMoTaW, а у NbMoTaW – 405 МПа і 600 МПа, відповідно. Високі механічні властивості можна пояснити здатністю ентропії змішування до блокування дифузії між елементами.

2. ВЕС є перспективним матеріалом для виготовлення чутливих елементів сенсорів електроніки, таких як тонкоплівкових датчиків магнітного поля, датчиків тиску тощо.

3. На основі розроблених раніше методів отримання плівкових систем, контролю їх товщини, структурного стану та вимірювання терморезистивних властивостей, освоєна методика вакуумної конденсації плівкових зразків на ситалеві підкладки із спеціально сформованими контактними майданчиками.

4. Фазовий склад відпалених плівкових сплавів AlCrFeCoNiCu при температурі 700 К відповідає ГЦК-фазі з постійною решітки $a = 0,360$ нм і ОЦК-фазі із незмінною постійною решітки $a = 0,296$ нм. Середній розмір кристалітів ГЦК-фази збільшується до $L_{\text{ГЦК}} = 23$ нм, а ОЦК-фази до значення $L_{\text{ОЦК}} = 22$ нм.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Huang K.H. A study on multicomponent alloy systems containing equal-mole elements [M.S. thesis]. / K.H. Huang, J.W. Yeh. // Hsinchu: National Tsing Hua University. – 1996.
2. L.V. Odnodvoretz, I.Yu. Protsenko, Yu.M. Shabelnyk, N.I. Shumakova Correlation Between the Entropy Degree and Properties of Multi-component (High-entropy) Film Materials // J. Nano- Electron. Phys. – 2020. – V. 12, № 2. – ID. 02014.
3. Zhang Y. Microstructures and properties of high-entropy alloys / Y. Zhang, T.T. Zuo, Z. Tang, et al. // Prog. Mat. Sci. – 2014. – V. 61. – P. 1–93.
4. Gao M.C. High-entropy Alloys: Fundamentals and Applications. / M.C. Gao, J.-W. Yeh, P.K. Liaw, Y. Zhang // Springer Publishing Co.: New York. – 2016.
5. Chou H.-P. Microstructure, thermophysical and electrical properties in $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ ($0 < x < 2$) high-entropy alloys / H.-P. Chou, Y.-S. Chang, S.-K. Chen, J.-W. Yeh // Mater. Sci. Eng. B. – 2018. – V. 163. – P. 184–189.
6. Lu C.-L. Thermal expansion and enhanced heat transfer in high-entropy alloys / C.-L. Lu, S.-Y. Lu, J.-W. Yeh, W.-K. Hsu // J. Appl. Crystallogr. – 2013. – V. 46. – P. 736–739.
7. Wang X.F. Novel microstructure and properties of multicomponent CoCrCuFeNiTi_x alloys / X.F. Wang, Y. Zhang, Y. Qiao, G.L. Chen // Intermetallics. – 2019. – V. 15, № 3. – P. 357–362.
8. Yao Chen-Zhong. Electrochemical preparation and magnetic study of Bi–Fe–Co–Ni–Mn high entropy alloy / Chen-Zhong Yao, Peng Zhang, Meng Liu, et al. // Electrochimica Acta. – 2008. – V. 53, № 28. – P. 8359–8365.
9. Vrtnik S. Superconductivity in thermally annealed Ta-Nb-Hf-Zr-Ti high-entropy alloys / S. Vrtnik, P. Koželj, A. Meden, et al. // J. Alloy. Compd. – 2017. – V. 695. – P. 3530–3540.
10. Zhang Yong. Microstructures and properties of high-entropy alloys / Yong Zhang, Ting Ting Zuo, Zhi Tang, et al. // Prog. Mater. Sci. – 2014. – V. 61. – P. 1–93.

11. Hemphill M.A. Fatigue behavior of Al_{0.5}CoCrCuFeNi high entropy alloys / M.A. Hemphill, T. Yuan, G.Y. Wang, et al. / *Acta Materialia*. – 2012. – V. 60, № 16. – P. 5723–5734.
12. Shipman Matt. New 'high-entropy' alloy is as light as aluminum, as strong as titanium alloys. / Matt Shipman // *Phys. Org.* Retrieved. – 2015 – 152 p.
13. Bała Piotr. Effect of high-temperature exposure on the microstructure and mechanical properties of the Al₅Ti₅Co₃₅Ni₃₅Fe₂₀ high-entropy alloy / Piotr Bała, Kamil Górecki, Wiktor Bednarczyk, et al. // *J. Mater. Res. Technol.* – 2020. – V. 9, № 1. – P. 551–559.
14. Naeem Muhammad. Cooperative deformation in high-entropy alloys at ultralow temperatures / Muhammad Naeem, Haiyan He, Fan Zhang, et al. // *Sci. Adv.* – 2020. – V. 6, № 13. – ID 4002.
15. Otto F. The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy / F. Otto, A. Dlouhý, Ch. Somsen, H. Bei, et al. // *Acta Mater.* – 2013. – V. 61, № 15. – P. 5743–5755.
16. Yarar E. Inverse bilayer magnetoelectric thin film sensor / E. Yarar, S. Salzer, V. Hrkac, et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2016. – V. 109. – ID 022901.
17. Lin H. Tunable RF band-pass filters based on NEMS magnetoelectric resonators / H. Lin, T. Nan, Z. Qian, et al. // *Proceedings of 2016 IEEE MTT-S International Microwave Symposium (IMS)*. – San Francisco, CA, USA, 22–27 May 2016. – P. 1–4.
18. Gao Y. Power-efficient voltage tunable RF integrated magnetoelectric inductors with FeGaB/Al₂O₃ multilayer films / Y. Gao, S. Zare, M. Onabajo, et al. // *Proceedings of 2014 IEEE MTT-S International Microwave Symposium (IMS2014)*. – Tampa, FL, USA, 1–6 June 2018. – P. 1–4.
19. Yeh J.W. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes / J.W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin, et al. // *Adv. Eng. Mater.* – 2004. – V. 6. – P. 299–303.
20. Проценко І.Ю. Пристрій для одержання плівкових високоентропійних сплавів / І.Ю. Проценко Л.В. Однодворець, С.О. Непійко, Ю.М. Шабельник // Патент

- на корисну модель. – 2020. – Бюл.№ 18.
21. Vorobiov S. Magnetic properties, magnetoresistive, and magnetocaloric effects of AlCrFeCoNiCu thin-film high-entropy alloys prepared by the co-evaporation technique / S. Vorobiov, O. Pylypenko, Yu. Bereznyak, et al. // *Appl. Phys. A.* – 2021. – Vol. 127. – ID 179.
 22. Thermoresistive Properties of the Thin Film Solid Solutions Based on Cu and Ni / S.M. Kalinichenko, O.P. Tkach, T.M. Hrychanovska, et al. // *J. Nano- Electron. Phys.* – 2015. – Vol. 7, No 4. – P. 04048.
 23. Guo J.B. Study on microstructure and mechanical properties of five-element refractory high entropy alloys / J.B. Guo // *Beijing Institute of Technology.* – 2017.
 24. Liang Xianfeng, A Review of Thin-Film Magnetoelastic Materials for Magnetoelectric Applications / Xianfeng Liang, Cunzheng Dong, Huaihao Chen, et al. // *Sensors.* – 2020. – V. 20. – ID 1532.
 25. Yeh J.W. Recent progress in high-entropy alloys / J.W. Yeh // *Ann. Chim-Sci. Mat.* 2006. – V. 31. – P. 633–648.
 26. Murty B.S. High-Entropy Alloys / B.S. Murty, J.W. Yeh, S. Ranganathan // *Butterworth Heinemann (Elsevier).* – 2014. – 218 p.
 27. Tsai M.-H. Thermally stable amorphous (AlMoNbSiTaTiVZr)₅₀N₅₀ nitride film as diffusion barrier in copper metallization/ Tsai M.-H., Wang C.-W., Lai C.-H., Yeh J.-W., Gan J.-Y. // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V. 92. – ID 052109.
 28. J.P. Qiu, Y.C. Luo, Y.L. Liu, K.J. Yang // *Hot Working Technology.* – 2017. – V. 2. – P. 85–88.
 29. Zhang Y. Microstructures and properties of high-entropy alloys / Y. Zhang, T. T. Zuo, Z. Tang et al. // *Prog. Mater. Sci.* – 2014. – V. 61. – P. 1–93.
 30. Косенко О.С. Характерні особливості високоентропійних сплавів / О.С. Косенко, А.Ю. Калініченко, Ю.М. Шабельник, Ю.О. Шкурдода // *Фізика. Електроніка. Електротехніка :: 2021: Матеріали науково-технічної конференції студентів та молодих вчених, 19-23 квітня 2021 р. – Суми, СумДУ, 2021. – С. 50-51.*