

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
БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ПЛІВКОВИХ СПЛАВІВ**
спеціальності 171 Електроніка

Здобувач вищої освіти гр. ЕП.м-01н

А. Ю. Калініченко

Науковий керівник

к.фіз.-мат. наук, доцент

Ю. М. Шабельник

Завідувач кафедри ЕЗПФ

д-р фіз.-мат. наук, професор

І. Ю. Проценко

Суми – 2022

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ФАКУЛЬТЕТ ЕЛЕКТРОНІКИ ТА ІНФОРМАЦІЙНИХ ТЕХНОЛОГІЙ
Кафедра електроніки, загальної та прикладної фізики
Спеціальність 171 – Електроніка, освітньо-наукова програма
«Електронні інформаційні системи»

ЗАТВЕРДЖУЮ
Зав. кафедри ЕЗПФ
І.Ю. Проценко
«02» травня 2022 року

ЗАВДАННЯ

НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ МАГІСТРА

Калініченка Андрія Юрійовича

Тема роботи **Чутливі елементи сенсорної електроніки на основі багатокomпонентних плівкових сплавів.**

затверджена наказом по університету від «18» квітня 2022 р., № 0270-VI

2. Термін здачі здобувачем вищої освіти закінченої роботи 17 травня 2022 року

3. Вихідні дані до роботи (актуальність, мета) 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. Метою кваліфікаційної роботи магістра є розгляд фізичних властивостей тонкоплівкових ВЕС, їх кристалічної структури та фазового стану, варіантів застосування ВЕС, як чутливих елементів тонкоплівкових сенсорів. Також проведені розрахунки фізичних параметрів ВЕС.

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, що належить їх розробити)

1. Високоентропійні сплави як чутливі елементи електронних сенсорів (літературний огляд).

2. Структурно-фазовий стан та фізичні властивості багатокомпонентних сплавів.
3. Фізичні параметри багатокомпонентних плівкових сплавів.
4. Висновки.
5. Список використаних джерел.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)

Слайди № 1-2. Актуальність роботи, мета.

Слайди № 3-6. Літературний огляд високоентропійних сплавів як чутливих елементів електронних сенсорів.

Слайди № 7-8. Структурно-фазовий стан та фізичні властивості багатокомпонентних сплавів.

Слайди № 9-11. Фізичні параметри багатокомпонентних плівкових сплавів.

Слайди № 12-13. Висновки, публікації.

6. Дата видачі завдання 02.05.2022 р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№	Назва етапів виконання кваліфікаційної роботи	Термін виконання етапів роботи	Примітка
1.	Аналіз літературних даних	до 02.05.2022 р.	<i>Вик.</i>
2.	Проведення експерименту, моделювання, розрахунків, обробка результатів	до 12.05.2022 р.	<i>Вик.</i>
4.	Оформлення тексту кваліфікаційної роботи	до 17.05.2022 р.	<i>Вик.</i>
5.	Попередній захист роботи	18.05.2022 р., онлайн	<i>Вик.</i>
6.	Захист роботи в екзаменаційній комісії	24.05.2022 р., онлайн	<i>Вик.</i>

Здобувач вищої освіти

А. Ю. Калініченко

Науковий керівник

Ю. М. Шабельник

РЕФЕРАТ

Об'єктом дослідження кваліфікаційної роботи магістра є фізичні властивості багатокомпонентних плівкових сплавів, можливість застосування їх як чутливих елементів сенсорної електроніки.

Метою роботи є аналіз фізичних властивостей багатокомпонентних плівкових сплавів на основі Al, Cr, Fe, Co, Ni та Cu. Також розглянуті переваги і недоліки цієї групи матеріалів і застосування їх в сенсорах електроніки.

Багатокомпонентні плівкові сплави мають унікальні властивості, що робить їх цікавими для використання як чутливих елементів сенсорної електроніки. До таких властивостей відносять високу міцність, зносостійкість, стійкість до корозії і окислення, міцність при високих температурах. Усі ці властивості дають перевагу при використанні їх 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 35 сторінках, зокрема, містить 21 рисунки і список використаних джерел із 29 найменувань.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: ВИСОКОЕНТРОПІЙНІ СПЛАВИ, СЕНСОРИ, СИРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ СТАН, ЧУТЛИВИЙ ЕЛЕМЕНТ, СТУПІНЬ ЕНТРОПІЙНОСТІ.

ЗМІСТ

	С.
ВСТУП	6
РОЗДІЛ 1. ВИСОКОЕНТРОПІЙНІ СПЛАВИ ЯК ЧУТЛИВІ ЕЛЕМЕНТИ ЕЛЕКТРОННИХ СЕНСОРІВ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)	7
1.1. Структура і фізичні властивості високоентропійних масивних сплавів.....	7
1.2. Структура і фізичні властивості високоентропійних тонкоплівкових сплавів.....	11
РОЗДІЛ 2. СТРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ СТАН ТА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ СПЛАВІВ	16
2.1. Фазовий склад та кристалічна структура еквіатомного сплаву AlCrFeCoNiCu.....	16
2.2. Елементний склад багатокompонентних сплавів AlCrFeCoNiCu.....	19
РОЗДІЛ 3. ФІЗИЧНІ ПАРАМЕТРИ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ПЛІВКОВИХ СПЛАВІВ	23
3.1. Кореляція між фізичними властивостями та ступенем ентропійності ВЕС.....	23
3.2. Чутливі елементи на основі ВЕС.....	28
ВИСНОВКИ	32
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	33

ВСТУП

Сучасний розвиток електроніки висуває нові вимоги до приладів та компонентів, що працюють у звичайних і особливо, в екстремальних умовах. Одним із ефективних методів підвищення фізико-механічних та експлуатаційних властивостей приладів є заміна традиційних конструкційних матеріалів (сталей та сплавів) на нові перспективні матеріали. До таких матеріалів належать високоентропійні сплави (ВЕС). Високоентропійні сплави визначаються як сплави з п'ятьма або більше основними елементами. Кожен основний елемент повинен мати концентрацію від 5 до 35 ат.%. Окрім основних елементів, ВЕС можуть містити і другорядні елементи, кожен з яких нижче 5 ат.%. Ці сплави отримали назву ВЕС, оскільки їх рідкі або тверді фази мають значно вищі ентропії змішування, ніж у звичайних сплавах. Експериментальні результати показують, що більша ентропія змішування в цих сплавах сприяє утворенню фаз твердого розчину з простими структурами а це, в свою чергу, зменшує кількість фаз. А отже, особливості які притаманні високій ентропії, мають першочергове значення для розробки та застосування цих сплавів.

Через унікальний багатокомпонентний елементний склад, ВЕС можуть мати особливі властивості. Сюди входить: висока міцність при звичайних та високих температурах, твердість, чудова зносостійкість, хороша структурна стабільність і стійкість до корозії та окислення. Деякі з цих властивостей не спостерігаються у звичайних сплавах, що робить ВЕС привабливими у багатьох сферах застосування. Крім того, виготовлення таких сплавів не потребує спеціальних технологій обробки або обладнання, що вказує на те, що масове виробництво може бути легко реалізоване за допомогою вже існуючих технологій та обладнання.

Метою роботи є критичний аналіз фізичних властивостей тонкоплівкових ВЕС, їх кристалічної структури та фазового стану, варіантів застосування ВЕС, як чутливих елементів тонкоплівкових сенсорів, а також розрахунок параметрів ВЕС.

Результати роботи були представлені на Міжнародній науковій конференції «Фізика. Електроніка. Електротехніка» (СумДУ, м. Суми) у 2021 та 2022 рр.

РОЗДІЛ 1

ВИСОКОЕНТРОПІЙНІ СПЛАВИ ЯК ЧУТЛИВІ ЕЛЕМЕНТИ ЕЛЕКТРОННИХ СЕНСОРІВ

1.1. Структура і фізичні властивості високоентропійних масивних сплавів

У роботі авторів [1], досліджується мікроструктура, еволюція фаз та механічні властивості нееквіатомної Fe-Mn-Ni-Cr-Al-Si-C високоентропійної сталі.

Масивний ВЕС FeMnNiCrAlSi-C був синтезований механічним розмелюванням (МР) з подальшим іскрово-плазмовим спіканням (ІПС). Після 40-годинного розмелювання, утворився метастабільний однофазний твердий розчин ОЦК ($a = 2,91 \pm 0,02 \text{ \AA}$). З такими термодинамічними параметрами, як $\Delta H_{\text{mix}} = -5,422 \text{ кДж/моль}$, $\delta = 7,9\%$, $\Delta S_{\text{зміщ}} = 13,33 \text{ Дж/моль}$, $\Omega = 4,28$, які знаходяться в діапазоні утворення твердого розчину високоентропійних сплавів [1]. Однофазний твердий розчин (ОЦК) утворився в розмеленому стані, а фаза ГЦК, як основна, з'явилася поряд із впорядкованими інтерметалідними сполуками типу B_2 , Cr_3Si та $Cr_{23}C_6$ у спеченому стані. Це свідчить про те, що така сталь з високою ентропією, повною щільністю та дрібними мікроструктурами може бути ефективно отримана методом іскрово-плазмового спікання. Далі, авторами було встановлено, що мікротвердість та швидкість зносу цієї високоентропійної сталі становить 596 HV та $1,7 \cdot 10^8 \text{ мм}^3/\text{м}$ під навантаженням 20 Н відповідно, що свідчить про її потенціал як зносостійкого матеріалу.

На рис. 1.1, можна побачити РЕМ-зображення мікроструктури масивного нееквіатомного порошку сталі з високою ентропією FeMnNiCrAlSi-C при різному збільшенні. За даними авторів, середній розмір частинок становив приблизно від 8 до 10 нм. На зображенні видно роздроблені частинки порошку зі значним річковим візерунком на поверхнях, що вказує на руйнування,

холодне зварювання та ефект безперервної деформації, що виникали під час механічного розмелення.

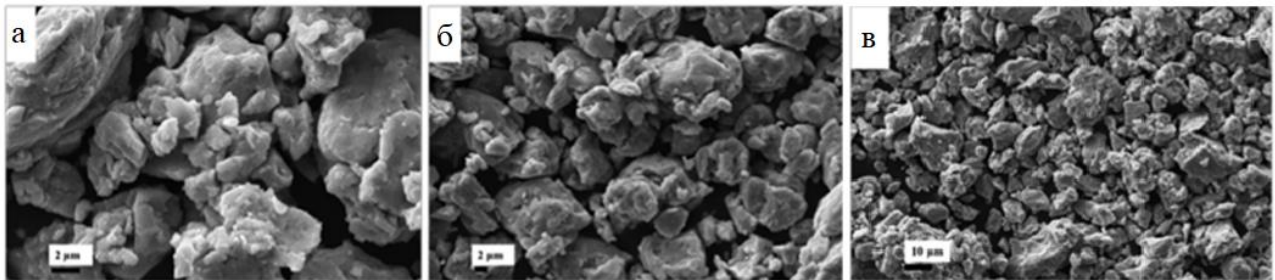


Рисунок 1.1 – РЕМ мікроструктура нееквіатомного порошку сталі з високою ентропією FeMnNiCrAlSi-C при різному збільшенні. Адаптовано із роботи [1]

На рис. 1.2 показано розподіл розміру розмелених частинок порошку після 40 годин. Всі елементи сплаву розподілені рівномірно, що передбачає хімічну однорідність. Розміри частинок оцінювали абсолютним методом вимірювання за допомогою програмного забезпечення ImageJ. Із рисунку видно, що частинки мають неправильну форму, і їх розмір коливається від 1 до 12 мкм. Середній розмір частинок сплавів було визначено шляхом аналізу трьох різних зображень РЕМ і знаходиться в діапазоні $\sim 8-10$ мкм, як видно з гістограми на рис. 1.2.

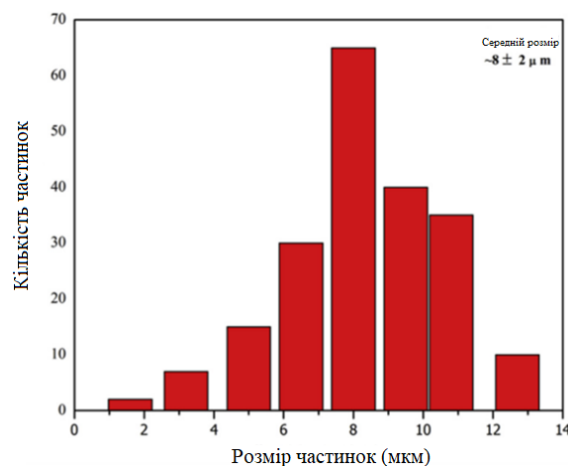


Рисунок 1.2 – Розподіл розміру частинок в нееквіатомній ВЕС сталі FeMnNiCrAlSi-C після останніх годин розмелювання. Адаптовано із роботи [1]

На рис. 1.3 показана рентгенівська картина ВЕС сталі FeMnNiCrAlSi-C після іскрово-плазмового спікання при 1000 °C (1273 K). Спечений зразок в основному складається з фази ГЦК (тип аустеніту), фази B2, а також інтерметалідних сполук Cr_3Si та Cr_{23}C_6 . Фазове перетворення розмеленого порошку під час іскрово-плазмового спікання передбачало перехід від метастабільної фази, що утворюється під час подрібнення, у більш стабільні фази після спікання. Отримані експериментальні результати чітко вказують на одинарну ОЦК фазу (близьку до Fe) після механічного подрібнення.

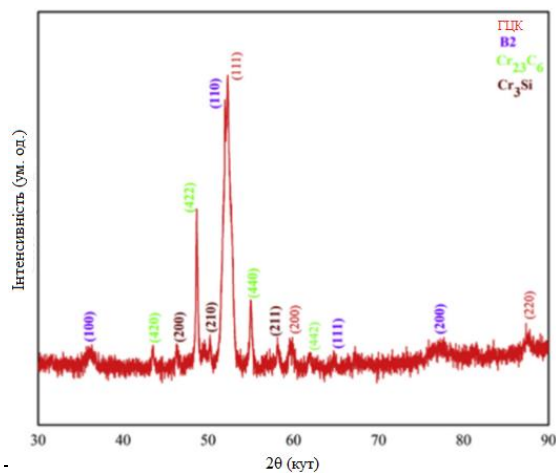


Рисунок 1.3 – Рентгенівська діаграма ВЕС FeMnNiCrAlSi-C після спікання при 1000 °C. Адаптовано із роботи [1]

Таке фазове утворення, також, залежить від фізичних параметрів окремих елементів поданих у табл. 1.1. Вибір приймаючої решітки для цього ВЕС залежить від температури плавлення окремих складових, оскільки елементи, що мають більш високу температуру плавлення, мають вищу міцність зв'язку та термічну стабільність порівняно з елементами з низькою температурою плавлення, а отже, вона може діяти як приймаюча решітка. У такій фазі сталі перехід, також залежить від вищезазначених параметрів. Температура плавлення Fe та Cr є найвищою серед усіх інших використовуваних елементів, тому приймаюча решітка виявляється закритою до Fe, що може бути пов'язано з його високою концентрацією та значною температурою плавлення.

Таблиця 1.1 – Фізичні властивості елементів у масивному ВЕС сталі FeMnNiCrAlSi-C. Адаптовано із роботи [2]

	Fe	Mn	Ni	Cr	Al	Si	C
Атомний радіус (Å)	1.27	1.40	1.24	1.28	1.40	1.11	0.91
Стандартний параметр решітки (Å)	2.86	8.89	3.49	2.91	4.05	5.43	a=2.46
Щільність (г/см ³)	7.86	7.43	8.92	7.19	2.70	2.34	2.10
Точка плавлення (°C)	1536	1244	1455	1907	660	1414	3550
Коефіцієнт самодифузії	10 ⁻³¹	10 ⁻³⁶	10 ⁻³⁷	10 ⁻⁴¹	10 ⁻¹⁹	10 ⁻²⁰	
Кристалічна структура	ОЦК	Складна кубічна	ГЦК	ОЦК	ГЦК	Типу алмаз	ГЦП

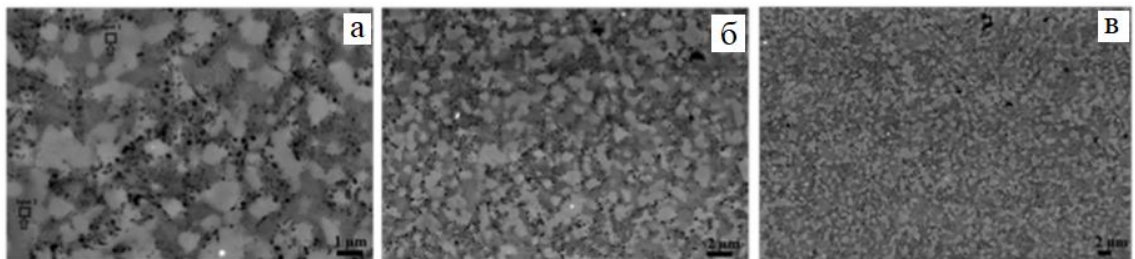


Рисунок 1.4 – РЕМ-зображення мікроструктури порошку сталі FeMnNiCrAlSi-C з різним збільшенням. Адаптовано із роботи [1]

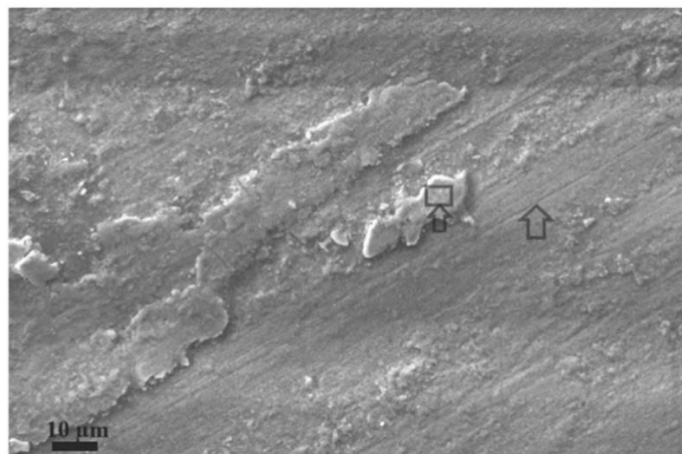


Рисунок 1.5 – РЕМ зображення зношеної поверхні високоентропійного сплаву FeMnNiCrAlSi-C після спікання при 1000 °C [1]

Темні та світло-сірі області на рис. 1.4, швидше за все, будуть основною фазою, оскільки на них припадає більша об'ємна частка. Більшість із цих плям можуть бути пов'язані з нанорозмірними фазами, а менша частина з – надтонкими порами.

На останньому етапі дослідження, авторами було встановлено, що твердість при навантаженні 20 Н ВЕС FeMnNiCrAlSi-C, спеченого при 1000 °C (1273 K) і 50 МПа, становить ~596 HV. Для визначення швидкості зносу, використовувалася установка для випробовування зносу при навантаженні 20 Н. В результаті було встановлено, що середня швидкість зносу FeMnNiCrAlSi-C сталі складала $1,7 \times 10^8$ мм³/м. РЕМ зображення отриманої такої зношеної поверхні проілюстровано на рис. 1.5. Така висока твердість та пластичність ВЕС сталі FeMnNiCrAlSi-C обумовлена утворенням упорядкованої фази В2, інтерметалічних сполук Cr₃Si і Cr₂₃C₆ та нанокристалічної структури. Збільшення об'єму ОЦК фази з додаванням Si призводить до поліпшення твердості. У роботах Yurkova [3] та Khan [4] показано, що ВЕС демонструють хороші механічні властивості завдяки подвійним фазам ГЦК/ОЦК разом з деякими осадами, відповідно таким чином, можна передбачити низький рівень втрати зносу. Доречно зазначити, що зносостійкість цього сплаву краща, ніж у відомих двофазних сталей [5], що використовуються для структурного застосування.

1.2. Структура і фізичні властивості високоентропійних тонкоплівкових сплавів

У роботі [6] представлені результати по дослідженню мікроструктури, хімічного і фазового складів тонкоплівкового сплаву AlCoCuNi. Такі нанокристалічні (НК) сплави, завдяки дуже дрібним зернам і великій щільності меж зерен (МЗ), виявляють різноманітні чудові властивості, такі як висока міцність і твердість, з хорошою стійкістю до втомлюваності та радіації.

Досліджуваний двофазний нанокристалічний (ДФНК) сплав з середньою ентропією AlCoCuNi був приготований методом механічного розмелювання (МА) та іскорово-плазмовим спіканням (ІПС). Ці ДФНК структури включають в себе високий вміст Cu з нанокристалами AlCoNi із середнім розміром зерен 46 нм. Отриманий матеріал має високу твердість в межах 580 HV навіть після відпалу при 900 °C протягом 50 год. Така надзвичайно висока термічна стабільність сплаву, пояснюється великими термостабільними межами фаз низької енергії, малими кутами меж зерен, високою ентропією та сповільненою дифузною дією.

Після 50-годинного подрібнення, частинки порошку мають майже рівноосьову та нерівномірну морфологію, розміри таких частинок коливаються від 5 до 25 мкм, як показано на рис. 1.6 а. Крім того, завдяки енергетично-дисперсійній спектроскопії (ЕДС), можна побачити, що кожна подрібнена частинка порошку містить однорідний розподіл елементів Al, Co, Cu та Ni, як показано на рис. 1.6 б.

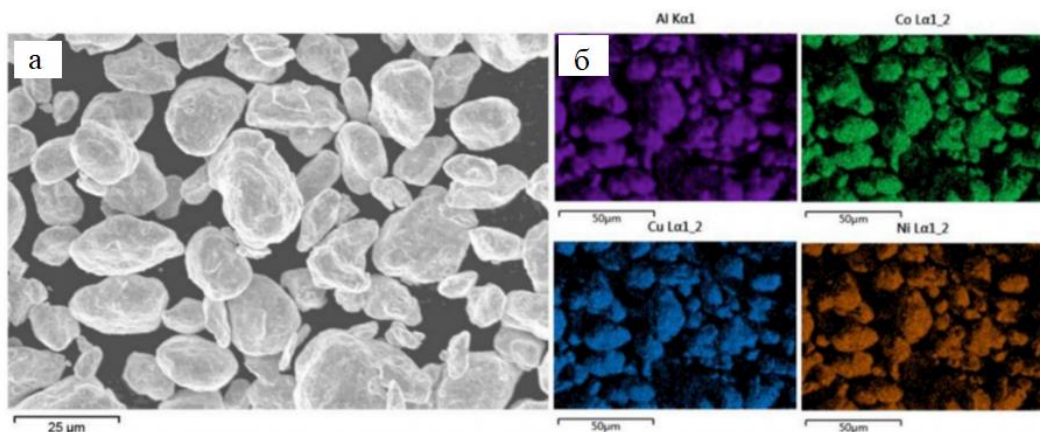


Рисунок 1.6 – а) РЕМ-зображення розмелених порошоків на протязі 50 годин AlCoCuNi та б) відповідні ЕДС картини Al, Co, Cu, Ni, що демонструє гомогенний розподіл. Адаптовано із роботи [6]

Світлопольні та темнопольні ПЕМ-зображення мікроструктури сплаву представлені на рис. 1.7 а, б, відповідно. Зразки з ІПС демонструють нанокристалічну структуру із середнім розміром зерен близько 46 нм. Розмір

зерен як у ГЦК Cu, так і в ОЦК AlCoNi, враховувалися як однакові, через їхні подібні кристалічні розміри та розподіл. В той же час, з відповідної обраної області (рис.1.7 в) на дифракційній картині спостерігається, що деякі дифракційні кільця належать як до ГЦК, так і до ОЦК фази, що свідчить про існування подібних міжплощинних кристалічних ділянок і передбачає ідеальну кристалографічну орієнтацію між цими двома фазами.

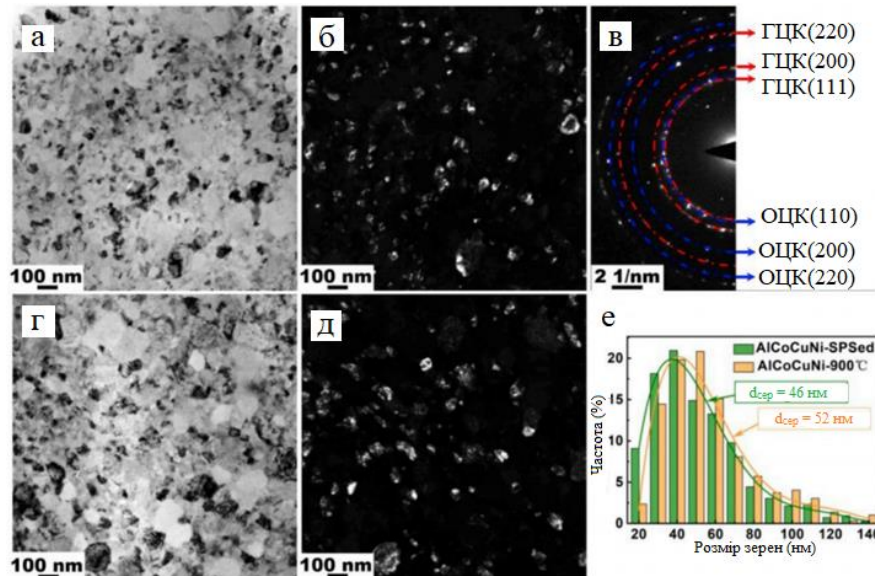


Рисунок 1.7 – ПЕМ зображення мікроструктури (а) - (в) після іскорово-плазмового спікання та (г) - (д) відпаленого AlCoCuNi до 900 °С: (а, г) світлопольне зображення, (б, д) темнопольне зображення та (е) розподіл розміру зерен. Адаптовано із роботи [6]

Далі, після високотемпературного відпалу при 900 °С протягом 1 години, нанокристалічна структура продовжувала зберігатися, а середній розмір зерен залишався на рівні 52 нм, що свідчить про безпрецедентну термічну стабільність у отриманому авторами сплаві. Порівняльні гістограми розподілу зерен за розмірами (рис.1.7 е) як для ПС, так і для додатково відпаленого зразка, підтверджують високу стабільність структури. Розподіл зерен за розмірами вибирався з більш ніж 300 зерен з декількох зображень ПЕМ, зроблених у різних областях зразків.

Наступним етапом, було проведення дослідження напружень і деформацій для сплаву AlCoCuNi при стисненні в одному напрямку при кімнатній температурі, відповідні результати можна побачити на рис. 1.8 а. Тонкоплівковий сплав демонструє надзвичайно високу міцність на стиснення 2,0 ГПа при деформації до 10,1%, що вище, ніж у інших дослідженнях авторів AlCuCrFeMnW (1510 МПа) [7], AlCuNiFeCr (1960 МПа) [3] та AlFeNiCoCrCu (1635 МПа) [8].

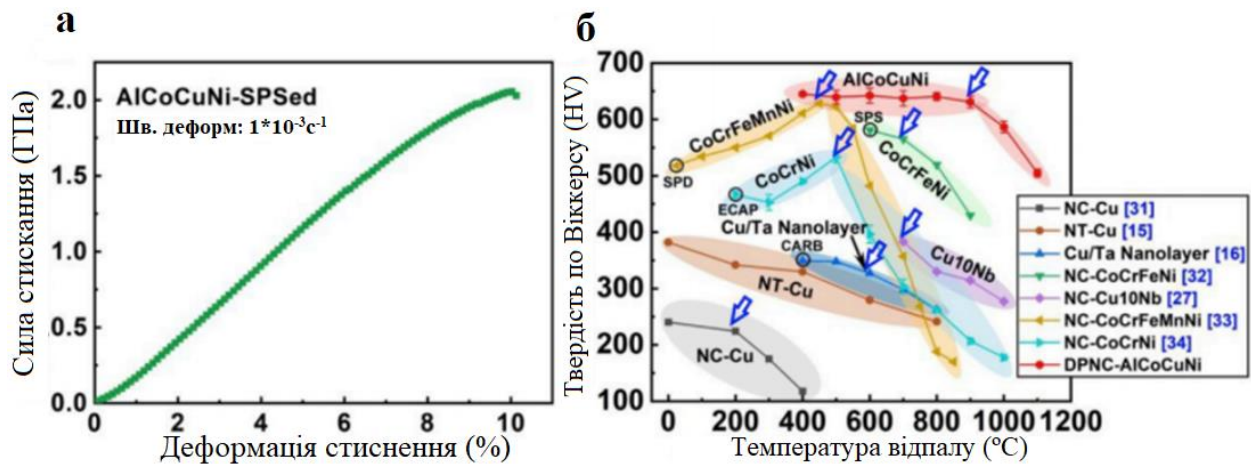


Рисунок 1.8 – а) Деформаційна крива зразка AlCoCuNi при стисненні в одному напрямку при кімнатній температурі; (б) мікротвердість за Віккерсом AlCoCuNi після відпалу на протязі 1 години у діапазоні температур 500–1100 °С, для порівняння представлені значення інших нанокристалічних матеріалів. Адаптовано із роботи [6]

Так, як міцність тісно пов'язана з мікроструктурою, то на структурну стійкість, можна впливати температурою відпалу. У тонкоплівковому сплаві AlCoCuNi спостерігається надзвичайно висока міцність до 645 HV, ніж у інших нанокристалічних матеріалів, таких як CoCrFeMnNi, CoCrFeNi та деякі НК метали та сплави, такі як НК Cu та нанопластичний багатошаровий Cu/Ta, які порівняні на рис. 1.8 б. Ще однією важливою особливістю отриманого сплаву AlCoCuNi є те, що він підтримує високі значення міцності навіть після відпалу за температури більше ніж 900 °С, що свідчить про надзвичайну термостійкість. Подальше підвищення температури відпалу до 1000 °С, призводить до того, що

міцність просто починає зменшуватися до 586 HV через порушення структури нанорозмірного ГЦК Cu. Це означає, що сплав може підтримувати безпрецедентну термостабільну наноструктуру, а також високу твердість до критичної температури близько 900 °С, що значно вище, ніж у інших нанокристалічних матеріалів, як показано синіми стрілками на рис. 1.8 б.



Рисунок 1.9 – Принципова схема, що демонструє процес формування двофазного нанокристалічного тонкоплівкового сплаву AlCoCuNi із середньою ентропією. Адаптовано із роботи [6]

В результаті, якщо поєднати рентгеноструктурний аналіз, хімічний склад та характеристику мікроструктури, то процес формування цього тонкоплівкового термостабільного ДФНК-AlCoCuNi, можна представити, як схематично показано на рис. 1.9.

РОЗДІЛ 2

СТРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ СТАН ТА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ СПЛАВІВ

2.1. Фазовий склад та кристалічна структура еквіатомного сплаву AlCrFeCoNiCu

Дані про фазовий склад та кристалічну структуру еквіатомного ВЕС Al_{0,5}CrFeCoNiCu представлені у дослідженні [9]. У цій роботі, злиток вагою 40 г. Al_{0,5}CrFeCoNiCu був приготований дуговим плавленням в інертній атмосфері зі звичайних металів з чистотою 99,95%. Для досягнення однорідності злиток перевертали і переплавляли п'ять разів.

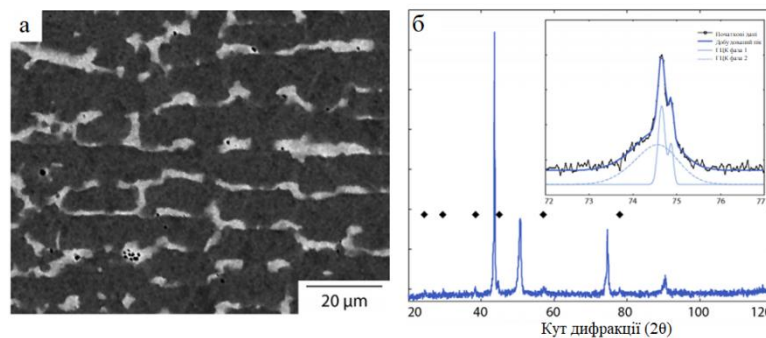


Рисунок 2.1 – ВЕС Al_{0,5}CrFeCoNiCu; а) РЕМ-зображення, двофазної дендритної мікроструктури; б) відповідний спектр дифракції рентгенівських променів ГЦК структури, з наявністю іншої фази. Пік {220} на вставці, показує що дендритні і міждендритні фази – ГЦК. Адаптовано із роботи [9]

В результаті, отриманий литий матеріал, (рис.2.1 а) демонстрував дендритну мікроструктуру з Fe, Co, Cr-rich дендритами та Cu, Al-rich міждендритним матеріалом. Склад фаз, був визначений за допомогою енергодисперсного аналізу (ЕДА) та наведено в таблиці 2.1. Пористість, яка була спричинена процесом відливу, також спостерігалася в міждендритних областях. Дифракція рентгенівських променів від цього матеріалу (рис.2.1 б), виявила

піки, що відповідають ГЦК структурі, що узгоджується з дослідженням проведеним іншими авторами [10].

Таблиця 2.1 – Фазовий склад ВЕС $Al_{0,5}CrFeCoNiCu$ (у ат.%), визначений на основі п'яти окремих точок (енерго-дисперсний аналіз). Адаптовано із роботи [9]

Стан	Фаза	Al	Cr	Fe	Co	Ni	Cu
Литий	Дендритна (сіра)	6	23	23	21	18	9
	Міждендритна (біла)	12	7	7	7	16	51
1000 °С 1000 год.	Дендритна (сіра)	7	23	23	20	19	8
	Міждендритна (біла)	11	4	5	5	16	59

Крім того, в спектрі також були присутні кілька піків низької інтенсивності, визначені алмазними маркерами, що вказує на те, що в цьому стані в матеріалі існувала невелика об'ємна частка принаймні однієї іншої структури. Однак площа цих менших піків не відповідала об'ємній частці міждендритного матеріалу, що спостерігається на рис. 2.1 а. Детальне вивчення ГЦК-піків показало чіткий виступ в меншому значенні 2θ . Спостереження за двома фазами в мікроструктурі (рис. 2.1 а) та відсутність дифракційних піків достатньої інтенсивності (щоб врахувати другу фазу) дозволило припустити, що обидві фази мали ГЦК-структуру і що чіткий виступ виник в результаті різниці параметрів решітки цих двох фаз, які були визначені як 3,595 та 3,602 Å відповідно.

Мікроструктура, яка спостерігалася після термічної обробки протягом 1000 годин при температурі в 1000 °С (рис.2.2 а), була подібною до такої, як в литому матеріалі, згідно з результатом в посиланні [11]. Однак, на відміну від литого матеріалу, межа поділу між двома фазами була гострішою, вказуючи на те, що гомогенізація відбулася під час термічного впливу. Підтвердженням цього є спостереження у фазових складах, наведених у таблиці 2.1, що вказувало на незначні зміни в елементному розподілі між двома фазами в стані лиття та термообробці. На відповідному спектрі відпаленого зразка (рис.2.2 б)

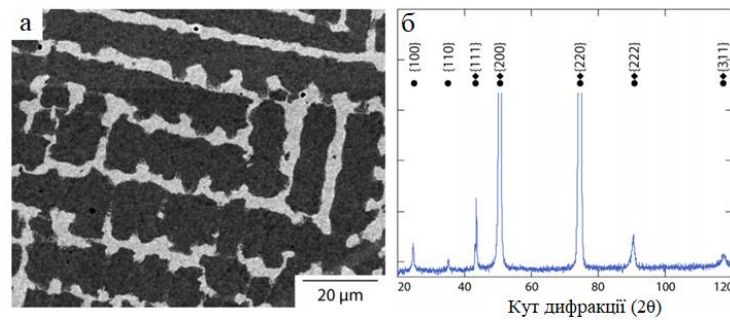


Рисунок 2.2 – $\text{Al}_{0,5}\text{CrFeCoNiCu}$, термічно оброблений ВЕС протягом 1000 год при $1000\text{ }^\circ\text{C}$; а) РЕМ-зображення, що демонструє двофазну дендритну мікроструктуру, подібну до тієї, що отримується після відливу; б) відповідний спектр дифракції рентгенівських променів, що показує наявність рефлексів супергратки $L1_2$ разом з двома ГЦК фазами. Адаптовано із роботи [9]

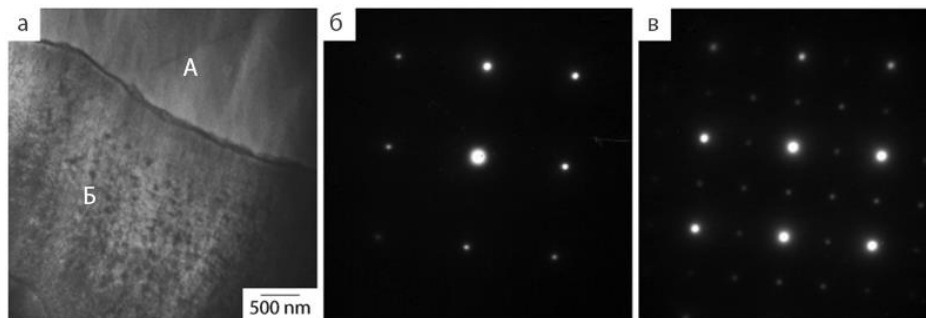


Рисунок 2.3 – а) Світлопольне ПЕМ-зображення дендритної структури в $\text{Al}_{0,5}\text{CrFeCoNiCu}$ після 1000 год. термообробки при $1000\text{ }^\circ\text{C}$; б) $[100]$ вісь для міждендритної області (А), що вказує на ГЦК структуру; в) $[100]$ вісь зсередини дендриту (Б), яка ілюструє наявність рефлексів надрешітки, що узгоджується з присутніми осадами $L1_2$. Адаптовано із роботи [9]

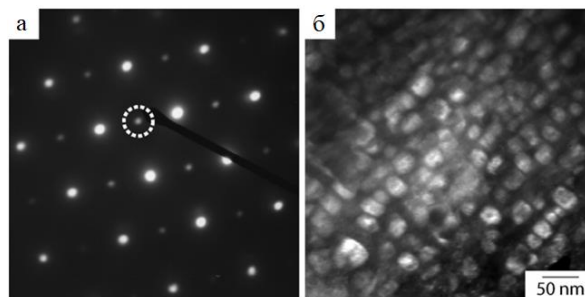


Рисунок 2.4 – а) $[110]$ вісь дендриту, яка ілюструє рефлекси надрешітки; б) темнопольне зображення, що показує кубічну морфологію осадів $L1_2$. Адаптовано із роботи [9]

видно дві групи ГЦК-рефлексів які перекриваються, подібно до рис. 2.1 б, із середніми параметрами решітки 3,597 та 3,632 Å.

Світлопольне зображення дендритної структури показано на рис. 2.3 а, де міждендритний та дендритний матеріал позначені як області А та Б відповідно. Вибрані ділянки дифракції від міждендритного матеріалу (рис.2.3 б), показали рефлекси, що відповідають структурі ГЦК, тоді як ділянки від дендритів (рис.2.3 в), показали рефлекси, що узгоджуються з наявністю структури $L1_2$ надрешітки. Темнопольне зображення від надрешітки (рис.2.4) показало, що фаза $L1_2$ утворюється у вигляді малих ~25 нм кубічних осадів у ГЦК-матриці, які подібні до таких, як у суперсплавах на основі Ni.

2.2. Елементний склад багатокомпонентних сплавів AlCrFeCoNiCu

За літературними даними сплави на базі системи CrFeCoNi є одними з найбільш привабливих високоентропійних сплавів. Цікаві вони тим, що додавання в 4-х компонентний сплав CrFeCoNi різних елементів призводить до формування структури твердого розчину [12, 13]. Крім того, легування сплаву CrFeCoNi різними елементами дає можливість формувати різні структури при кристалізації багатокомпонентних сплавів.

Результати дослідження литої структури сплаву системи AlCrFeCoNiCu методом рентгеноструктурного аналізу (рис. 2.5) показали, що легування Al і Cu має суттєвий вплив на структуру 4-х компонентного сплаву. Додавання Al і Cu призводить до формування багатофазної структури яка складається з 2-х ГЦК фаз, що відрізняються параметрами решіток і ОЦК фази. Параметри решіток ГЦК фаз відповідають $a = 3,629\text{Å}$ і $a = 3,601\text{Å}$, а ОЦК фази - $a = 2,876\text{Å}$. Виходячи з літературних даних, можна припустити, що ГЦК фаза з параметром решітки $a = 3,629\text{Å}$ є Cu-rich фазою, яка відповідає міждендритному прошарку [14, 15]. Дослідження мікроструктури сплаву AlCrFeCoNiCu показало, що сплав має складну дендритну структуру (рис.2.6), що сформувалася в результаті перетворень при затвердінні сплаву.

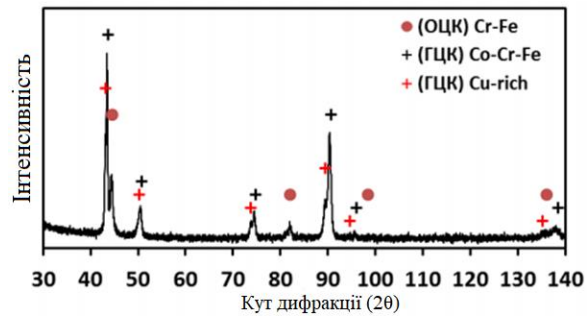


Рисунок 2.5 – Дифрактограма литого сплаву AlCrFeCoNiCu. Адаптовано із роботи [15]

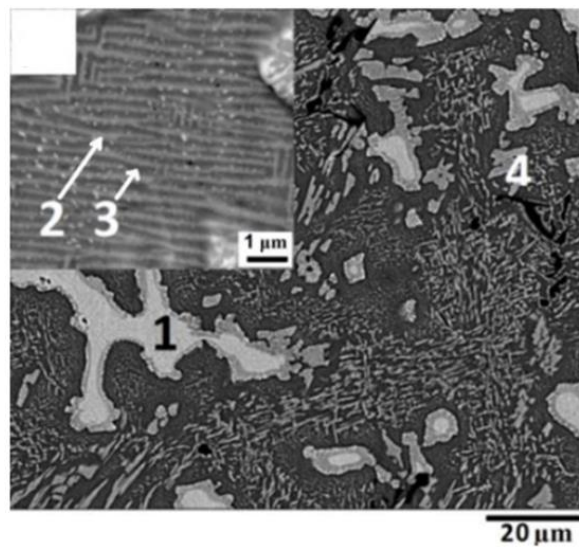


Рисунок 2.6 – Мікроструктура сплаву в литому стані AlCrFeCoNiCu. Структурні складові позначені цифрами [15]

Таблиця 2.2 – Хімічний склад AlCrFeCoNiCu сплаву в литому стані. Адаптовано із роботи [15]

Складова		Елемент, ат. %					
		Al	Cr	Fe	Co	Ni	Cu
1	Міждендритний прошарок	13.48	2.52	4.6	5.06	12.48	61.87
2	Сіра фаза	18.35	20.23	19.32	18.09	16.60	7.42
3	Темна фаза	23.30	14.47	16.28	17.56	18.57	9.82
4	Пластини	12.66	18.55	22.31	20.21	14.35	11.93

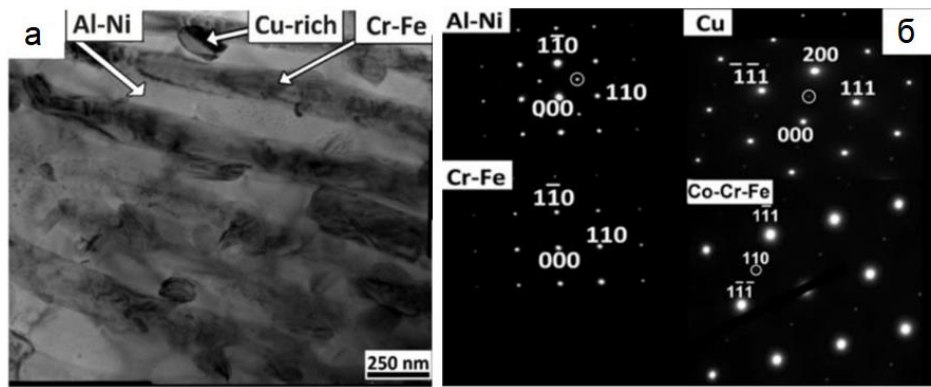


Рисунок 2.7 – ПЕМ зображення мікроструктури сплаву в литому стані AlCrFeCoNiCu і мікродифракція з обраних областей. Адаптовано із роботи [15]

Більшу частину дендритів займає модульована структура (рис.2.6 точка 2,3), що представлена двома різними фазами з середньою товщиною пластин 100 нм. У сплаві присутній світлий, міждендритний прошарок (рис. 2.6 точка 1) який містить велику кількість Cu (62 ат.%) (табл.2.5). Крім того, зустрічаються пластини (рис. 2.11 точка 4) різних розмірів, але однакові за хімічним складом.

Таблиця 2.3 – Хімічний склад і тип кристалічної решітки структурних складових AlCrFeCoNiCu сплаву в литому стані. Адаптовано із роботи [15]

№	Фаза	Крист. структ./ параметр решітки (Å)	Об'ємна частка %	Хімічний склад ат. %					
				Al	Cr	Fe	Co	Ni	Cu
1	Cu-rich	ГЦК (L_{12}) / 3.629	12	13.5	2.5	4.6	5.0	12.5	61.9
2	Al-Ni	B2 / 2.876	43	27.4	4.0	12.6	19.4	28.1	8.6
3	Cr-Fe	ОЦК / 2.876		1.0	50.6	29.1	15.4	2.0	1.7
4	Co-Cr-Fe	ГЦК (L_{12}) / 3.601	45	5.1	24.7	26.4	22.5	13.2	8.0

Методами СЕМ, ПЕМ і РСА в сплаві AlCrFeCoNiCu визначені 4 фази, до яких відноситься збагачена міддю фаза з упорядкованою (L_{12}) ГЦК структурою (рис.2.6 точка 1) [16-19]. Структура складається з двох фаз: впорядкованої фази, що має B2 кристалічну решітку з переважним вмістом Al і Ni (рис.2.6 точка 2) і збагаченої Cr і Fe (рис.2.6 точка 3) неупорядкованої фази з ОЦК решіткою.

Також, в дендритах присутні великі частинки фази з впорядкованою ГЦК решіткою і переважною концентрацією Co, Cr і Fe (рис. 2.6 точка 4). Об'ємна частка фаз в сплаві різна: частка мідної фази становить 12%, суміш фаз Al-Ni і Cr-Fe - 43%, а фази Co-Cr-Fe - 45%. Варто відзначити, що в модульній структурі присутні дрібні сферичні частинки, що містять близько 65 ат. % міді, та мають таку ж кристалічну решітку, що і Cu-rich фаза.

РОЗДІЛ 3

ФІЗИЧНІ ПАРАМЕТРИ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ПЛІВКОВИХ СПЛАВІВ

3.1. Кореляція між фізичними властивостями та ступенем ентропійності ВЕС

Оскільки ВЕС містять не менш 5 основних металевих елементів, атомний відсоток кожного з яких складає від 5 до 35%, то в отриманих з'єднаннях відбувається формування однофазного стабільного твердого розчину заміщення (переважно ГЦК- або ОЦК-гратки), який є одночасно високоміцним і термодинамічно стійким. Причиною цього є висока ентропія змішування, яка забезпечує стабілізацію утворення твердого розчину й запобігає формування інтерметалідних фаз у процесі кристалізації.

Формування однофазного твердого розчину заміщення, замість формування багатofазного з'єднання, суперечить правилу фаз Гіббса, яке визначає кількість фаз, що знаходяться в рівновазі залежно від кількості компонент, а саме:

$$P = C + 1 - F, \quad (3.1)$$

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

C – кількість компонент;

F – максимальне число термодинамічних ступенів свободи.

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 у такому виді:

$$\Delta S_{зм} = -R * \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i, \quad (3.2)$$

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. 3.1).

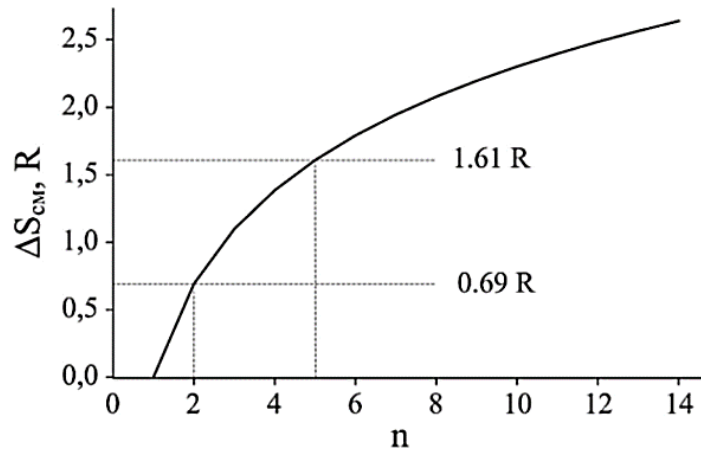


Рисунок 3.1 – Ентропія змішування еквімолярного сплаву залежно від кількості компонент [20]

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

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{mix}}{|\Delta H_{mix}|}, \quad (3.3)$$

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

ΔH_{mix} – ентальпія змішування.

Середня температура плавлення описується наступним співвідношенням:

$$T_m = \sum_{i=1}^n c_i (T_m)_i, \quad (3.4)$$

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

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 ВЕС атоми складових елементів мають однакову ймовірність зайняти той або інший вузол у кристалічній ґратці сформованого неупорядкованого розчину. Параметр δ використовується для опису впливу різниці атомних радіусів складових елементів, і він дорівнює:

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2}, \quad (3.5)$$

де r_i – атомний радіус i -го компоненту;

c_i – концентрація i -го компоненту;

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

$$\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i. \quad (3.6)$$

Оскільки кожен атом складового елемента високоентропійного сплаву може з однаковою ймовірністю зайняти той чи інший вузол у кристалічній ґратці, то це впливає на кінетику дифузії. Різномірність атомів призводить 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.

Результати, отримані нами, узагальнені у таблиці 3.1. Перехід від низькоентропійних 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 [21].

Дослідження магнітоопору на прикладі тих же плівкових систем, що і у випадку дослідження електрофізичних властивостей, дали наступні результати. У всіх випадках для низько-, середньо- та високоентропійних сплавів амплітуда МО при $T = 300$ К 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. Лише в окремих випадках [22] амплітуда МО досягає величини 0,8-1,0%. Абсолютно малу величину МО має у випадку ВЕС.

Таблиця 3.1 – Загальна характеристика зразків і результати вимірювання МО при $T = 300$ К

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

Також, розглянемо результати дослідження магніторезистивного ефекту в невідпалених та відпалених при температурі 700 К плівках багатокомпонентного сплаву AlCrFeCoNiCu/П з товщинами $d = 20-100$ нм.

Для невідпалених зразків у зовнішньому магнітному полі до 0,5 Тл за кімнатної температури магніторезистивний ефект не фіксувався. Причиною цього може бути високодефектна кристалічна структура та присутність парамагнітної фази, які призводять до відсутності спонтанної намагніченості і як наслідок магнітоопору.

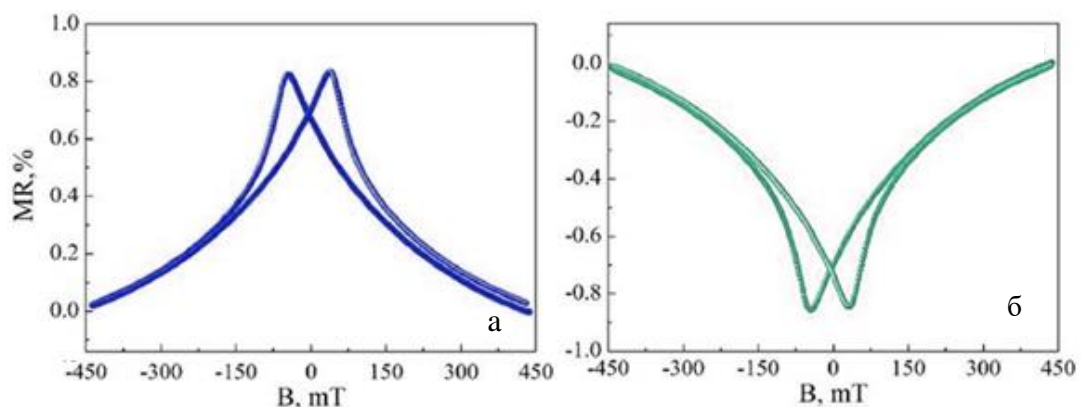


Рисунок 3.2 – Польові залежності поздовжнього (а) та поперечного (б) магнітоопору відпаленого при температурі 700 К високоентропійного плівкового сплаву AlCrFeCoNiCu/П товщиною 60 нм

З літературних джерел відомо [23-25], що магнітні та магніторезистивні властивості одно- та багатошарових плівок суттєво залежать від фазового та елементного складу, розмірів кристалітів у шарах та їх кристалографічної

орієнтації. Тому формування високоентропійних плівкових сплавів із потрібними магніторезистивними та магнітними характеристиками може бути реалізовано за рахунок задання технологічних параметрів (швидкість конденсації зразків, температура підкладки, а також умови термообробки зразків). У даних експериментах усі сконденсовані плівки відпалювались у вакуумі при температурі 700 К. Тривалість відпалювання за кожної температури складала 15 хв. Процес відпалювання призводить до появи анізотропного магнітоопору.

3.2. 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.

Так, у роботі [26] в основу корисної моделі поставлена задача удосконалення чутливого елемента тензодатчика, який би мав просту конфігурацію, стабільний однофазовий склад плівки в широкому інтервалі температур та високі значення коефіцієнта тензочутливості, за рахунок стабілізації фазового складу.

Таблиця 3.2 – Загальна характеристика плівкових ВЕС, отриманих пошаровою конденсацією металів [26]

№	Зразок; товщина, нм	c_i , ат %	ΔS_{mix} , Дж/моль·К
1	Cr(7,5)/Al(4,5)/Co(7,3)/Cu(4,8)/Ni(7)/Fe(7)/ П (П-підкладка)	19/8/21/12/19/19/П	14,58
2	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
3	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
4	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	17,72

Поставлена задача вирішується тим, що у чутливому елементі плівкового тензодатчика на основі високоентропійних сплавів, який включає діелектричну підкладку та нанесений на неї чутливий елемент, що складається з шарів металів Cr, Co, Ni, згідно з корисною моделлю, чутливий елемент додатково включає метали Al, Cu, Fe, Ti і являє собою високоентропійний сплав цих металів.

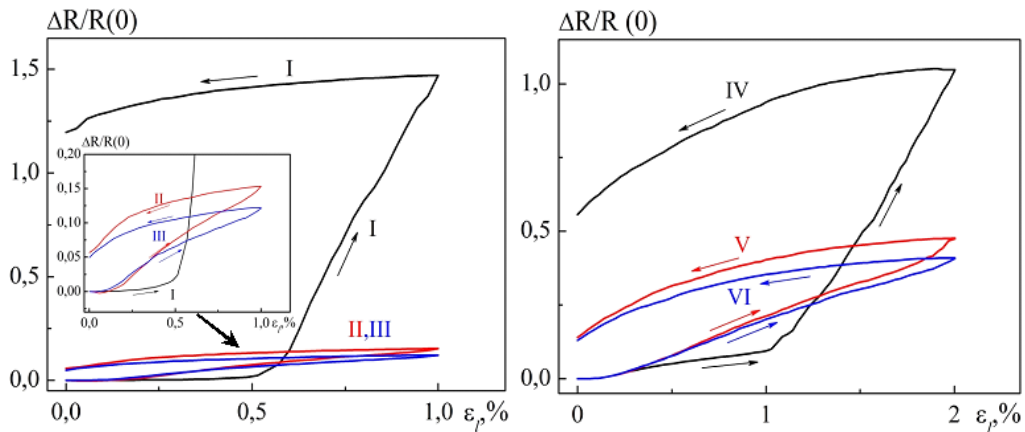


Рисунок 3.3 – Деформаційні залежності для плівкового ВЕС, які ілюструють двостадійність пластичної деформації в плівковому ВЕС Al(4)/Cu(3,2)/Co(4,5)/Cr(5,2)/ Fe(4,7)/Ni(4)/П. П – підкладка. I – VI – номери деформаційних циклів «навантаження ↔ зняття навантаження» [26]

У таблиці 3.2 наведені приклади архітектури плівок, на основі яких після термообробки формується ВЕС із різним ступенем ентропійності, від величини якого і, до великої міри, залежать тензорезистивні властивості чутливих елементів сенсорів (рисунок 3.3). Завдяки тому, що на чутливий елемент плівкового тензодатчика наносять плівку ВЕС гомогенного фазового складу на основі металів Cr, Co, Ni, Al, Cu, Fe, Ti, стабільність якого обумовлена природою ВЕС, то незначне (до 5 %) відхилення радіусів атомів від його середнього значення дозволяє реалізуватись ізоморфному зміщенню атомів окремих металів.

Ще одне застосування високоентропійні сплави знаходять у так званих “сплавах з пам’яттю форми”, які мають ефект псевдопружності і гумоподібної поведінки. В якості такого чутливого матеріалу виступають сплави на основі системи CuAlMn з додаванням інших металів (наприклад Cr), для керування

параметрами механічних властивостей [27]. Такі сплави можна використовувати в якості датчика при високотемпературних вимірюваннях.

Також, завдяки унікальним електрохімічним властивостям ВЕС використовуються і у якості суперконденсаторів які вважаються одними з найбільш перспективних накопичувачів енергії завдяки швидкій передачі енергії, тривалого терміну служби та надвисокої щільності потужності. Зокрема, вони можуть зберігати більше електричної енергії за допомогою окислювально-відновного процесу Фарадея на поверхні оксиду металу, такого як NiO , Co_3O_4 , і Fe_2O_3 , ніж традиційний двошаровий механізм ємності. Багатокомпонентні оксиди демонструють кращу електрохімічну активність і вищу електронну провідність, які принаймні на два порядки вищі, ніж у поодиноких оксидів. Наприклад, автори у роботі [28] виготовили таку структуру у вигляді нанопористої металевої (ядро/оксидної) оболонки шляхом вибіркового фазового розчинення AlCoCrFeNi та дослідили його електрохімічні властивості (рис. 3.4). Отримана структура демонструє високу ємність (700 Ф см^{-3}) і вражаючу довговічність (3000 циклів) при використанні в якості електроду.

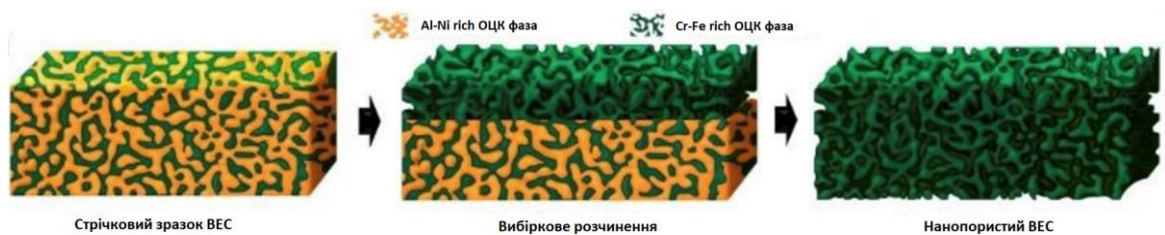


Рисунок 3.4 – Принципова діаграма процесу розчинення ВЕС з розділенням по фазах. Адаптовано із роботи [28]

Високоентропійні сплави також мають потенціал для використання в термокаталізі [29], так як реакції окислення малих молекул, таких як аміак і монооксид вуглецю, є критичними етапами практичного синтезу азотної кислоти та ефективного видалення токсичних забруднювачів.

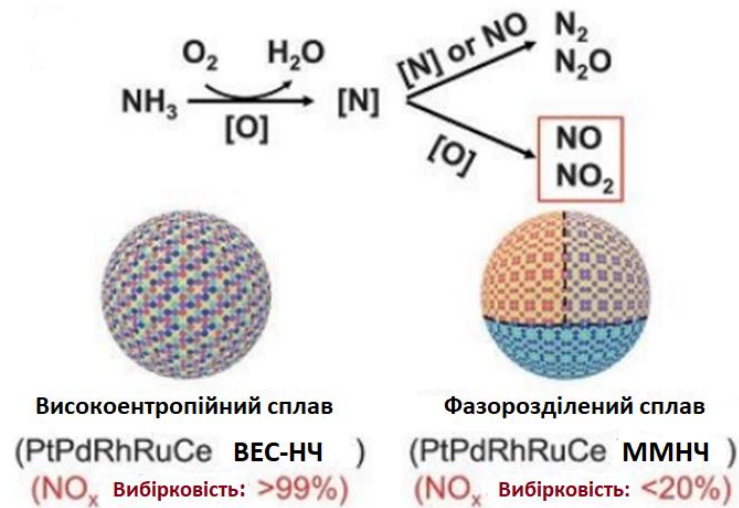


Рисунок 3.5 – Відмінності в продуктивності між PtPdRhRuCe ВЕС з наночастинками та мультиметалічними наночастинками (ММНЧ) PtPdRhRuCe в окисленні NH₃. Адаптовано із роботи [29]

Одержані наночастинки PtPdRhRuCe, були виготовлені методом карботермального шоку та використані для окислення аміаку. Введення великої кількості Ru та Ce у такому систему не тільки покращує каталітичну активність, але й знижує вміст Pt. Перетворення NH₃ може становити ~100%, а селективність щодо NO_x наближається до 99% при відносно низькій температурі (700 °C), як показано на рис. 3.5.

ВИСНОВКИ

1. Для багатокomпонентних плівкових сплавів характерні ряд унікальних властивостей, серед як міцність, гнучкість, захист від окислення і корозії. Це зумовлено складом та структурою тонкоплівкового сплаву. Наприклад, сплавам CoCrFeNi і CoCrFeNiMn характерна висока пластичність при кімнатній температурі ($\approx 40\%$). Механічні випробування ВЕС на стиск при температурі 1600 °C показують високі значення межі текучості та межі міцності: 477 МПа і 479 МПа у сплаві VnbMoTaW, а для сплаву NbMoTaW ця величина становить 405 МПа і 600 МПа відповідно. Гарні механічні властивості можна пояснити здатністю ентропії змішування до блокування дифузії між елементами сплаву.

2. Багатокomпонентний плівковий сплав є перспективним матеріалом для виготовлення чутливих елементів сенсорів наноелектроніки. Наприклад, тонкоплівкові датчики магнітного поля, датчики тиску, тензодатчики, датчики високотемпературних вимірювань тощо.

3. Фазовий склад відпалених плівкових багатокomпонентних сплавів на основі Al, Cr, Fe, Co, Ni та Cu при температурі 700 K відповідає ГЦК-фазі з постійною кристалічної решітки 0,360 нм та ОЦК-фазі із незмінною постійною решітки 0,296 нм. Середній розмір кристалітів ГЦК-фази збільшується до 23 нм, а ОЦК-фази до 22 нм.

4. Ентропія змішування еквіатомного сплаву типу Cu/Ni/Fe/Co/Al/П становить приблизно 13,12-13,23 Дж/моль·К, а ВЕС типу Ti/Cr/Al/Co/Cu/Ni/Fe/П – 15,33 Дж/моль·К.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Jain H., Shadangi Y., Shivam V. Phase evolution and mechanical properties of non-equiatomic Fe–Mn–Ni–Cr–Al–Si–C high entropy steel // *J. Alloy. Compd.* – 2020. – V. 834. – ID 155013.
2. Brandes E. A., Brook G. B. *Smithells Metals Reference Book*, 7th Ed. – Butterworth-Heinemann. – 1998. – 1800 p.
3. Yurkova A. I. Cherniavsky V. V., Bolbut V. Structure formation and mechanical properties of the high-entropy AlCuNiFeCr alloy prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering // *J. Alloy. Compd.* – 2019. – V. 786. – P. 139–148.
4. Khan N. A., Akhavan B., Zhou H. High entropy alloy thin films of AlCoCrCu_{0.5}FeNi with controlled microstructure // *Appl. Surf. Sci.* – 2019. – V. 495. – ID 143560.
5. Dai J., Meng Q., Zheng H. High-strength dual-phase steel produced through fast-heating annealing method // *Res. Mater.* – 2020. – V. 5. – ID 100069.
6. Deng H. W., Xie Z. M., Wang M. M. A nanocrystalline AlCoCuNi medium-entropy alloy with high thermal stability via entropy and boundary engineering // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2020. – V. 774. – ID 138925.
7. Kumar D., Sharma V. K., Prasad Y. V. S. S. Materials-structure-property correlation study of spark plasma sintered AlCuCrFeMnW_x ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.5$) high-entropy alloys // *J. Mater. Res.* – 2019. – V. 34, No 5. – P. 767–776.
8. Yang S., Pi J., Yang W. Deformation twinning structure and interface in a FCC-based Al_{0.3}FeNiCo_{1.2}CrCu high-entropy alloy matrix composites // *Mater. Lett.* – 2018. – V. 214. – P. 50–52.
9. Jones N. G., Aveson J. W., Bhowmik A. On the entropic stabilisation of an Al_{0.5}CrFeCoNiCu high entropy alloy // *Intermetallics.* – 2014. – V. 54. – P. 148–153.
10. Yeh J., Chen S., Lin S. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes // *Adv. Eng. Mater.* – 2004. – V. 6. – P. 299–303.

11. Jones N. G., Aveson J. W., Bhowmik A. On the entropic stabilisation of an $\text{Al}_{0.5}\text{CrFeCoNiCu}$ high entropy alloy // *Intermetallics*. – 2014. – V. 54. – P. 148–153.
12. Otto F., Yang Y., Bei H. Relative effect of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys // *Acta Materialia*. – 2013. – V. 61. – P. 2628–2638.
13. Cantor B., Chang I. T. H., Knight P. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // *Mater. Sci. Eng. A*. – 2004. – V. 375–377, P. 213–218.
14. Wang Y. P., Li B. Sh., Heng Zh. F. Solid Solution or Intermetallics in a HighEntropy Alloy // *Adv. Eng. Mater.* – 2009. – V. 11, № 8. – P. 641–644.
15. Tong C. J., Chen Y. L., Chen S. K. Microstructure characterization of AlCrFeCoNiCu high-entropy alloy system with multiprincipal elements // *Metall. Mater. Trans. A*. – 2005. – V. 36. – P. 881–893.
16. Косенко О.С., Калініченко А. Ю., Шабельник Ю. М., Шкурдода Ю. О. Характерні особливості високоентропійних сплавів / Фізика, Електроніка, Електротехніка. Міжнародна науково-технічна конференція студентів та молодих вчених. – Суми: СумДУ, 2021. – С. 50-51.
17. Odnodvoretz L. V., Protsenko I. Yu., Shabelnyk Yu. M. Correlation Between the Entropy Degree and Properties of Multi-component (High-entropy) Film Materials // *J. Nano- Electron. Phys.* – 2020. – V. 12, № 2. – ID. 02014.
18. George E. P., Raabe D., Ritchie R. O. High-entropy alloys // *Nat. Rev. Mat.* – 2019. – V. 4. – ID 515.
19. Chou H.-P., Chang Y. –S., Chen S. –K. Microstructure, thermophysical and electrical properties in $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ (0x2) high-entropy alloys // *Mater. Sci. Eng. B*. – 2018. – V. 163. – P. 184–189.
20. Карпець М. В., Макаренко О. С., Мисливченко О. М. Вплив Ni на фазовий склад високоентропійних сплавів // *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*. – 2014. – №2. – С.46 – 52.
21. Protsenko I. Yu., Odnodvoretz L.V., Shumakova M. O., Rylova A. K. Correlation between the value granules spin in film alloys based on Fe and Ag

- and the magnetic and thermal coefficients of magnetic resistance // IEEE International Conference on «Nanomaterials: Applications & Properties» (NAP-2020). Sumy. – P.No3470.
22. 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.
 23. 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 x Co 100-x and Cu // Thin Solid Films. – Elsevier, 2020. – P. 138422.
 24. Bezdidko O. V., Shkurdoda Yu. O., Shpetnyi I. O. Electrical Conductivity and Magnetoresistive Properties of Film Alloys Based on Permalloy Fe 0.5 Ni 0.5 and Copper // J. Nano- Electron. Phys. – 2020. – V. 12., № 3. – P. 03034-1 - 03034-4.
 25. Odnodvoretz L. V., Protsenko I. Yu., Shabelnyk Yu. M., 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
 26. Проценко І.Ю., Однодворець Л.В., Шумакова Н.І., Шабельник Ю.М., Чутливий елемент плівкового тензодатчика на основі високоентропійних сплавів // Патент № 144869. МПК (2017.01) C01B 32/184, Опубліковано 26.10.2020. Бюлетень № 20.
 27. Canbay C.A., et al. New type of Schottky diode-based Cu–Al–Mn–Cr shape memory material films // Appl. Phys. A – 2016. – V. 122. – P. 712.
 28. Kong K., Hyun J., Kim Y., Kim W., Kim D., Nanoporous structure synthesized by selective phase dissolution of AlCoCrFeNi high entropy alloy and its electrochemical properties as supercapacitor electrode // Power Sources. – 2019. – V. 437. – ID 226927.
 29. Yao Y., Huang Z., Xie P., et al. Carbothermal shock synthesis of high-entropy-alloy nanoparticles // Science. – 2018. – V. 359 – P. 1489–1494.