

УДК 539.2,669.017.01, 539.216.2;538.9;621.799.14;537.622,669.017.01

УКПШ

№ держреєстрації 0120U102005

Інв. №

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
40007, м.Суми, вул. Р.-Корсакова,2
e-mail: kanc@sumdu.edu.ua

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової роботи,
доктор фіз.-мат. наук, проф.

_____ А.М. Черноус

З В І Т

ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ

**ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК МІЖ МАГНІТОРЕЗИСТИВНИМИ І МАГНІТНИМИ
ВЛАСТИВОСТЯМИ ТА ЕЛЕКТРОННОЮ СТРУКТУРОЮ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ
ПЛІВКОВИХ СПЛАВІВ**

(проміжний)

Керівник НДР,

д-р. фіз.-мат. наук, професор

С.О. Непійко

Суми

Рукопис закінчено 21 грудня 2020 року

Результати роботи розглянуті науковою радою, протокол від 23 грудня 2020 р. №6

СПИСОК ВИКОНАВЦІВ

Керівник НДР, виконавець за цивільно- правовими договорами № 52.20.01-20/22.3Ф-01/П1 та № 52.20.01-20/22.3Ф-01/П4 д-р. фіз.-мат. наук, професор	21.12.2020 р.	С.О. Непійко (вступ, п. 1.1, 3.2)
Головний науковий співробітник, д-р. фіз.-мат. наук, професор	21.12.2020 р.	І.Ю. Проценко (п. 1.1, 3.1, висновки)
Головний науковий співробітник, д-р. фіз.-мат. наук, доцент	21.12.2020 р.	Ю.О. Шкурдода (2.1, 2.2, 3.2, 3.3)
Старший науковий співробітник, канд. фіз.-мат. наук, доцент	21.12.2020 р.	Н.І. Шумакова (п 2.3, 2.4, перелік джерел посилання)
Старший науковий співробітник, канд. фіз.-мат. наук, доцент	21.12.2020 р.	І.М. Пазуха (підрозділи 1.2, 1.4.)
Старший науковий співробітник, канд. фіз.-мат. наук, доцент	21.12.2020 р.	І.О. Шпетний (підрозділи 1.5, 3.2)
Молодший науковий співробітник	21.12.2020 р.	А.М. Логвинов (підрозділи 1.3, 2.4.)
Лаборант, студент	21.12.2020 р.	А.К. Рилова (підрозділи 1.1, 1.2)
Виконавець за цивільно- правовим договором 52.20.01- 20/22.3Ф-01/П5, канд. фіз.- мат. наук	21.12.2020 р.	О.В. Пилипенко (підрозділ 3.1, 3.2)
Виконавець за цивільно- правовим договором № 52.20.01-20/22.3Ф-01/П3, студент	21.12.2020 р.	К.С. Однорець (підрозділ 1.4)
Виконавець за цивільно- правовим договором № 52.20.01-20/22.3Ф-01/П6, студент	21.12.2020 р.	А.М. Борисенко (підрозділ 1.3)
Виконавець за цивільно- правовим договором № 52.20.01-20/22.3Ф-01/П7, студент	21.12.2020 р.	Д.В. Кудрявцев (підрозділ 1.5)

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 61 с., 30 рис., 42 джерела.

БАГАТОКОМПОНЕНТНИЙ ПЛІВКОВИЙ СПЛАВ, ТВЕРДИЙ РОЗЧИН, ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ, ЕНТРОПІЯ, ФУНКЦІОНАЛЬНИЙ ЕЛЕМЕНТ.

Об'єкти досліджень – процеси фазових переходів, взаємозв'язок між магніторезистивними і магнітними властивостями плівкових високоентропійних сплавів (ВЕС) та їх електронною структурою.

Мета проекту полягає у встановленні взаємозв'язку між структурно-фазовим складом, магніторезистивними і магнітними властивостями та електронною структурою високоентропійних плівкових сплавів на основі Cu, Al, Cr, Fe, Ni та Co, які в майбутньому можуть знайти застосування при створенні стабільних чутливих елементів сенсорів температури, тиску, магнітного поля.

Методи дослідження – формування багатокомпонентних плівкових сплавів методом одночасного магнетронного розпилення з мішенню із шістьма сегментами та пошарової вакуумної електронно-променевої конденсації з подальшим відпалюванням при температурі 700 К в умовах надвисокого безмасляного вакууму (10^{-6} – 10^{-7} Па); методи дослідження структурно-фазового стану (електронна просвічуюча мікроскопія, електронографія); елементного складу (методами рентгенівського мікроаналізу та ВІМС) та магнітної структури (візуалізація магнітної (доменної) структури за допомогою фотоемісійного електронного мікроскопа, що працює в режимі рентгенівського магнітного кругового дихроїзму).

Вдосконалена методика формування багатокомпонентних плівкових сплавів на основі Fe, Co, Ni, Cr та Cu товщиною 20 – 80 нм методом одночасної або пошарової конденсації. Отримані експериментальні дані стосовно кристалічної структури, процесів фазоутворення і стехіометрії плівкових сплавів на основі Fe, Ni, Co, Cu та Cr. Показано, що фазовий склад як свіжосконденсованих, так і термостабілізованих при температурі 700 К плівкових сплавів на основі Fe, Ni та Cu товщиною $d = 20 - 100$ нм відповідає ГЦК фазі т.р. FeNi(Cu) з параметром решітки $a = 0,360 - 0,361$ нм. Після відпалювання зразків при температурі 700 К фіксується збільшення розміру кристалітів до 50 нм.

ЗМІСТ

Список умовних позначень.....	5
ВСТУП.....	6
1 СТРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ СТАН ТА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ СПЛАВІВ.....	7
1.1 Структура і фізичні властивості високоентропійних масивних сплавів....	8
1.2 Фазовий склад та кристалічна структура еквіатомного сплаву CuNiAlFeCr	11
1.3 Фазовий склад та кристалічна структура еквіатомного сплаву AlCrFeCoNiCu.....	17
1.4 Елементний склад багатоконпонентних сплавів AlCrFeCoNiCu.....	22
1.5 Структура і фазовий склад сплавів AlCrFeCoNiCu після відпалу.....	23
2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	26
2.1 Одержання зразків багатоконпонентних плівкових сплавів.....	26
2.2 Методика гомогенізації та дослідження електропровідності і магнітоопору зразків	31
2.3 Методика дослідження фазового складу та кристалічної структури.....	32
2.4 Атомно-силова мікроскопія.....	34
3 КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТА ФАЗОВИЙ СКЛАД БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ПЛІВКОВИХ СПЛАВІВ.....	36
3.1 Структурно-фазовий стан та дифузійні процеси в три- та чотирікомпонентних плівкових сплавах на основі Fe, Ni, Co та Cu	36
3.2 Структурно-фазовий стан високоентропійних еквіатомних сплавів AlCrFeCoNiCu	49
3.3 Магнітна структура багатоконпонентних плівкових сплавів на основі Fe, Ni, Co та Cu	52
ВИСНОВКИ.....	55
СПИСОК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ	57

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

a, a_0 – параметр кристалічної решітки плівки і масивних зразків;

d, d_F, d_N – товщина плівки, товщина магнітного шару, товщина немагнітного шару;

ГЦК – гранецентрована кубічна кристалічна решітка;

ГЦП – гексагональна щільно пакована кристалічна решітка;

ОЦК – об'ємноцентрована кубічна кристалічна решітка;

hkl – індекси Міллера;

L – середній розмір кристалітів;

T – температура, К;

$T_{\text{відп}}$ – температура відпалювання, К;

Π – підкладка;

ПЕМ – просвічуючий електронний мікроскоп;

РЕМ – растровий електронний мікроскоп;

АСМ – атомно-силовий мікроскоп;

Fe_3Si – феромагнітний сплав пермалою

d_{hkl} – міжплощинна відстань

ВСТУП

Актуальність теми. Незважаючи на досить тривалий період розвитку матеріалознавства, як одного з найбільш важливих напрямків практичної та наукової діяльності людини, переважною більшістю створених сплавів є дво- та трикомпонентні сплави. Традиційні металеві сплави зазвичай складаються з одного основного елементу з невеликою кількістю декількох легуючих добавок для підвищення їх експлуатаційних характеристик. Такі сплави є термодинамічно нестабільними і при підвищених температурах або термічній обробці в них можуть відбуватися структурні фазові перетворення, що недопустимо, тому що може привести до погіршення експлуатаційних властивостей. Надмірна кількість легуючих елементів приводить до утворення великої кількості інтерметалідних з'єднань, погіршуючи властивості й ускладнюючи аналіз структури сплавів. В останнє десятиліття запропонована та експериментально підтверджена нова концепція створення металевих сплавів, заснована на досягненні високої ентропії змішування компонентів сплаву [1-5]. Відповідно до цієї концепції, висока ентропія змішання різних металевих елементів з концентрацією, близькою до еквімолярної, може значно зменшити вільну енергію Гіббса і стабілізувати тверді розчини з відносно простою кристалічною структурою і гарною комбінацією властивостей. На основі цієї концепції розробляється по суті новий клас конструкційних і функціональних матеріалів [6, 7] - високоентропійні сплави (ВЕС).

Головна особливість високоентропійних сплавів полягає в тому, що в них немає основного (базового) елемента. Усі елементи композиції, взяті в рівних молярних частках. У них різко зростає ентропія, але при цьому такі системи залишаються стабільними. Перед науковим світом відкриваються перспективи створення сплавів з унікальною комбінацією властивостей і високими експлуатаційними характеристиками. З них можуть бути виготовлені як об'ємні матеріали, так і покриття, плівки для різних галузей промисловості.

СТРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ СТАН ТА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ СПЛАВІВ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

Утворення простих твердих розчинів з підвищеною ентропією і великою кількістю хімічних елементів еквіатомного складу значно впливає на властивості сплаву і зумовлює комбінацію високої міцності, пластичності, термостабільності і стійкості до корозії як при кімнатних, так і при високих температурах [1, 2, 7, 8]. Формування простої структури твердих розчинів полегшує виконання структурних досліджень і сприяє усуненню крихкості, яка властива для впорядкованих з'єднань. Високоентропійні сплави можуть бути отримані тими ж методами, що і традиційні сплави. Для їх отримання застосовують ливарні технології, загартування розплаву, механічне легування (МЛ), осадження плівок і покриттів [1, 14].

Кожний метод має свої переваги й недоліки. Механічне легування забезпечує формування стабільної мікроструктури з однорідним хімічним складом, порівняно з іншими способами отримання цих сплавів. Збільшення однорідності твердих розчинів в умовах обробки при кімнатній температурі є основною перевагою МЛ над литтям, особливо багатоконпонентних сплавів з великими відмінностями в температурах плавлення вихідних компонентів. Крім того, механічне легування забезпечує формування нанокристалічної структури, що сприяє поліпшенню механічних властивостей цих сплавів.

У цьому розділі наведені результати дослідження структури та фізичних властивостей високоентропійних масивних сплавів, етапів формування фазового складу і структурного стану еквіатомного сплаву CuNiAlFeCr в процесі механічного легування порошкової суміші компонентів і результати вивчення мікроструктури, хімічного і фазового складів високоентропійного багатоконпонентного еквіатомного сплаву AlCrFeCoNiCu у вихідному литому стані і після швидкого гартування з розплаву.

1.1 Структура і фізичні властивості високоентропійних масивних сплавів

На думку автора роботи [1], у випадку багатокомпонентних високоентропійних сплавів, які складаються з 5 і більше елементів конфігураційна ентропія змішування домінує над іншими складовими (коливальною, магнітною і електронною). Таким чином, збільшення кількості елементів повинно знижувати вільну енергію через зростання вкладу ентропії змішування.

Відповідно до гіпотези Больцмана про зв'язок між ентропією і складністю системи [15], зміна ентропії на моль $\Delta S_{зміш}$ при формуванні твердого розчину з n елементів з однаковою молярною концентрацією може бути розрахована з наступного рівняння:

$$\Delta S_{зміш} = -k \ln w \quad (1)$$

де k – стала Больцмана; w – число можливих мікростанів, у яких кількість можливих принципово різних розподілів дорівнює:

$$w = N! / N_A! * N_B! \quad (2)$$

Отже, у випадку рівних молярних часток кожного елемента ентропія змішування приймає наступний вигляд:

$$\Delta S_{зміш} = -R(1/n \ln 1/n + 1/n \ln 1/n + \dots + 1/n \ln 1/n) = -R \ln 1/n = R \ln n \quad (3)$$

де n – кількість молів; R – газова стала [1]. На рисунку 1.1 показаний приклад, який ілюструє утворення п'ятикомпонентного еквіатомного сплаву.

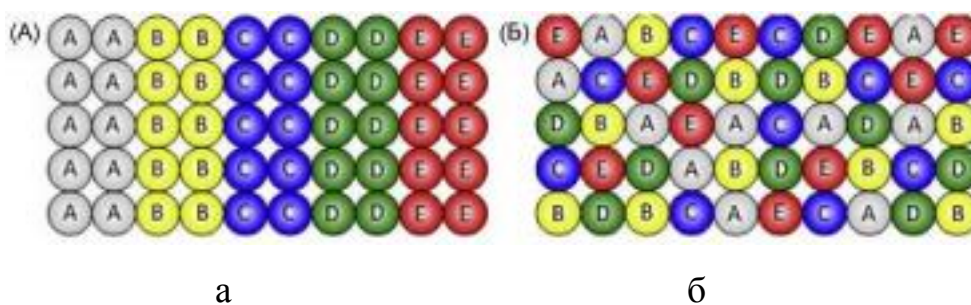


Рисунок 1.1 – Схематичне зображення розташування п'яти компонент у еквіатомному співвідношенні перед змішуванням (а) та після змішування з утворенням простого твердого розчину (б) [11]

Із наведеного вище рівняння, $\Delta S_{зміш}$ для випадку еквіатомних сплавів із 3, 5, 6, 9, і 13 елементами буде дорівнювати $1,10R$, $1,61R$, $1,79R$, $2,20R$ і $2,57R$, відповідно. За правилом Річардса [12] зміна ентропії в точці плавлення дорівнює R . Таким чином, ентропія сплаву вже з трьома елементами більша, ніж при плавленні металу. Однак є експериментальні підтвердження того, що у ВЕСах можуть формуватися не тільки неупорядковані тверді розчини, а й упорядковані і/або інтерметалідні фази [2, 3]. Це може означати, що висока ентропія змішування між елементами не є єдиною і достатньою умовою для утворення у ВЕСах мікроструктури на основі неупорядкованого твердого розчину заміщення.

Таким чином, на основі аналізу літературних даних можна стверджувати, що в даний час не існує універсального параметра і/або їх поєднання, які могли б точно прогнозувати утворення тієї чи іншої структури в багатокомпонентних системах сплавів.

Уже перші дослідження виявили суттєві відмінності в структурі різних високоентропійних сплавів. Були виявлені високоентропійні сплави на основі твердого розчину [13-15], суміші інтерметалідних фаз [16, 17], аморфної фази [18, 19], а також сплави з більш складною багатофазною структурою [1, 3, 10, 20].

Структура простих високоентропійних сплавів складається з твердих розчинів з хаотичним розташуванням атомів елементів. Можна допустити, що спотворення решітки різносортними атомами є однією з причин стабільності структур твердих розчинів при високих температурах порівняно з інтерметалідами. Наприклад, сплави систем CoCrFeNi і CoCrFeNiMn мають неупорядкований твердий розчин на основі ГЦК решітки [13, 14]. Сплави проявляють високу пластичність при кімнатній температурі ($\approx 40\%$), але мають низьку межу плинності (≈ 200 МПа). У роботі [21] досліджувалися корозійностійкі властивості високоентропійних сплавів CoCrFeNi і CoCrFeNiCu . Як виявилось, сплав системи CoCrFeNi має високі корозійностійкі властивості порівняно зі сталлю 304L. Додавання Cu до складу сплаву приводить до її сегрегації, утворюючи міждендритні прошарки через низьку сумісність Cu з іншими компонентами сплаву. Не менш цікавими високоентропійними сплавами

є сплави VNbMoTaW [4], NbMoTaW [4], TaNbHfZrTi [21], і NbTiVZr [21], що включають у себе тугоплавкі елементи, при цьому мають однофазну структуру твердого розчину з ОЦК кристалічною решіткою. Сплави системи VNbMoTaW і NbMoTaW на відміну від CoCrFeNiMn мають хороші жаростійкі властивості. 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. Автори пояснюють високі механічні властивості здатністю ентропії змішання до блокування дифузії між елементами. Ще більш високі міцність і пластичні властивості при стисненні демонструє сплав системи TaNbHfZrTi ($\sigma_{0.2} = 929$ МПа і $\epsilon > 50\%$) при кімнатній температурі порівняно з системами VNbMoTaW і NbMoTaW, у яких пластичність не перевищує 1,5%.

Таким чином, ВЕСи, що мають структуру простого твердого розчину, можуть мати ряд цікавих властивостей, таких як висока міцність, жаростійкість, пластичність і корозійна стійкість, невеликі значення густини у поєднанні з високою твердістю, що робить їх привабливими для дослідження.

До інших, не менш цікавих, багатоконпонентних сплавів відносяться сплави на основі інтерметалідних фаз. До інтерметалідних високоентропійних сплавів відноситься, наприклад, сплав системи CoCrFeNiTi_{0.5} [16].

На відміну від твердих розчинів і інтерметалідних з'єднань, аморфний сплав має неупорядковану і некристалічну атомну структуру. З високоентропійних сплавів, які мають аморфну структуру, можна виділити систему AlCrMoTaTiZr [22].

Таким чином, виходячи з літературних даних, високоентропійні сплави на основі інтерметалідних фаз, а також із аморфною структурою мають високу міцність, твердість, зносостійкість, але низьку пластичність.

Більш складна структура у ВЕСах зустрічається у сплавів, що мають 4 і більше фаз. Одним із найбільш вивчених сплавів з такою структурою є сплав системи CoCrFeNiAl_xCu [2, 22-26] Автори роботи [20] провели дослідження структури і механічних властивостей сплаву залежно від вмісту Al. Показано, що

збільшення вмісту алюмінію веде до переходу від ГЦК структури спочатку до двофазної ГЦК і ОЦК, а потім до однофазної ОЦК структури. Такий перехід, тобто поява і збільшення об'ємної частки ОЦК фази з підвищенням концентрації Al призводить до зростання міцності і зниження пластичних властивостей. До того ж цей сплав стійкий до корозії, що підтверджується результатами роботи [25].

Таким чином, високоентропійні сплави можуть мати структуру на основі простих твердих розчинів і складної структури. Як було показано, в залежності від складу і мікроструктури ВЕСи мають великий потенціал для використання в якості жароміцних матеріалів, покриттів, що вимагають високої твердості і високої зносостійкості, і корозійностійких матеріалів з високою міцністю.

1.2 Фазовий склад та кристалічна структура екіатомного сплаву CuNiAlFeCr

На рис. 1.2 наведено електронно-мікроскопічне зображення порошку досліджуваного сплаву після різного часу розмелення [27].

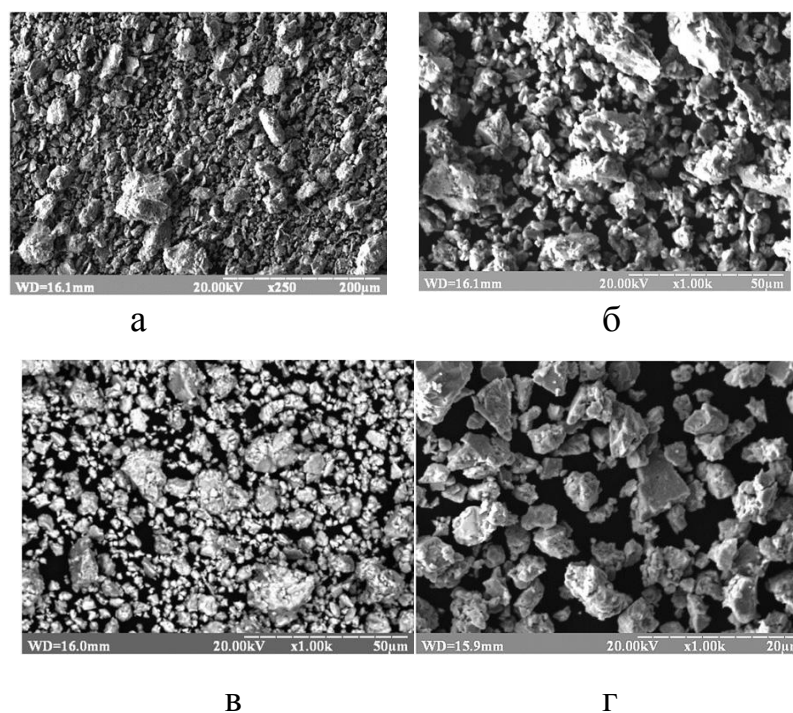


Рисунок 1.2 – Електронно-мікроскопічне зображення загального вигляду порошку сплаву CuNiAlFeCr на різних етапах механічного легування: 0,5 год. (а), 2 год. (б), 5 год. (в), 6 год. (г) [27]

Вихідна п'ятикомпонентна суміш порошків являє собою частинки (гранули) розміром до 45 мкм.

На початкових стадіях розмелювання в процесі МЛ відбувається дроблення частинок порошку з одночасним холодним зварюванням через значну пластичність вихідних матеріалів, що призводить до формування великих частинок (рис. 1.2 а, б). Подрібнення порошкових агломератів на більш дрібні рівновісні частки відбувається в ході подальшого процесу МЛ в зв'язку з підвищенням твердості частинок при їх наклепуванні під дією пластичної деформації.

Багаторазове повторення процесів дроблення і холодного зварювання викликає поступове подрібнення порошкових композиційних матеріалів на більш дрібні частинки. Це, в свою чергу, має сприяти прискоренню взаємної дифузії металевих елементів і полегшення протікання процесу легування між різними компонентами порошкової суміші. Результати кількісних вимірювань показали, що через 5 год. МЛ середній розмір порошкових частинок складав 5 мкм, при наявності частинок великих розмірів (рис. 1.2 в). При збільшенні часу МЛ до 6 год. частинки стають більш однорідними за розміром, близько 5 мкм (рис. 1.2 г).

Для порівняння на рис. 1.3 приведені електронно-мікроскопічні зображення мікроструктури поперечного перерізу порошків сплаву CuNiAlFeCr на початковому і кінцевому етапі МЛ. Для початкової стадії обробки п'ятикомпонентної порошкової суміші в планетарному млині спостерігається типова пластинчата структура (рис. 1.3 а), тоді як для порошку сплаву після МЛ протягом 5 годин характерна однорідна структура частинок без чітко виражених особливостей (рис. 1.3 б).

Однорідність хімічного складу отриманого сплаву контролювалась методом мікрорентгеноспектрального (EDX) аналізу. Номінальний вміст кожного елемента у вихідній порошкової суміші становило 20 ат.%. Концентраційні відхилення кожного елемента сплаву від номінального вмісту складають менше 2,5 ат.%. Хоча точність кількісного ЕДХ-мікроаналізу не надто висока, отримані результати дають підставу вважати сплав досить однорідним по елементному

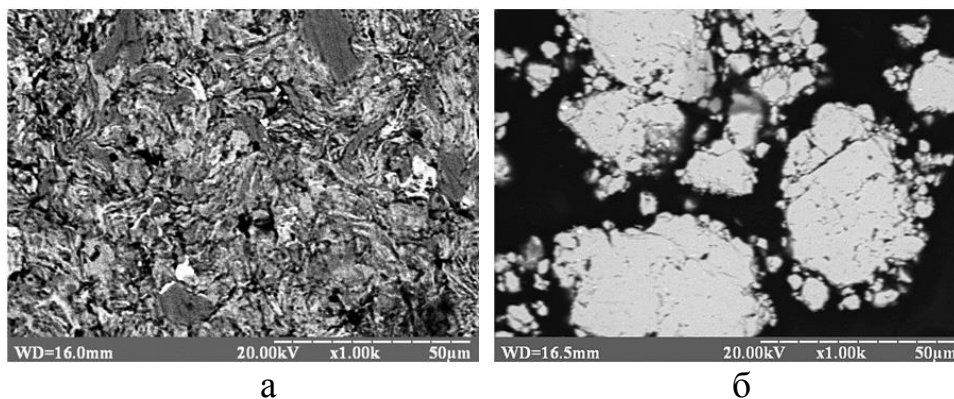


Рисунок 1.3 – Електронно-мікроскопічні зображення мікроструктури поперечного перерізу частинок порошку CuNiAlFeCr сплаву після механічного легування протягом 0,5 год. (а) і 5 год. (б) [27]

складу. Серії перетворень еквіатомної порошкової суміші Al-Cu-Ni-Fe-Cr в процесі механічного легування на різних етапах проілюстровані спектрами рентгенівської дифракції (рис. 1.4). Дифракційна картина вихідного стану п'ятикомпонентної суміші порошків являє собою суперпозицію дифракційних максимумів чистих компонентів. На початковій стадії розмелювання вихідної суміші порошків спостерігається значне зменшення інтенсивності дифракційних максимумів від всіх присутніх компонент.

Як видно з наведених даних, дифракційні максимуми, що належать Al, зникають значно швидше, в порівнянні з максимумами від інших елементів порошкової суміші. Вже на початковій стадії МЛ, через 0,5 год. обробки, в спектрі рентгенівської дифракції порошкової суміші Cu-Ni-Al-Fe-Cr відсутні всі дифракційні максимуми, які відповідають Al. Очевидно, це пов'язано з тим, що Al, маючи більш низьку температуру плавлення, в порівнянні з іншими компонентами порошкової суміші, легше розчиняється в них. Одночасно з цим лінії Cu, Ni, Fe і Cr мають настільки сильне розмиття і малу інтенсивність, що на великих кутах дифракції їх дуже складно виявити. Так, дифракційні максимуми Cu і Ni на бреггівських кутах 2Θ більше 60° не розрізняються. Крім того, спостерігається перекриття сусідніх рефлексів від різних компонент. Через 1 год МЛ дифракційні лінії, що належать Cu і Ni, з індексами (200) під кутом $2\Theta = 51,88^\circ$ взаємно перекриваються і зливаються в

один, слабо помітний, максимум. Тоді як максимуми, відповідні Fe і Cr, ще присутні в спектрі. З точки зору кінетики процесу Cu і Ni, так само як Al, є елементами з більш низькою температурою плавлення в дослідженому сплаві і тому розчиняються на ранній стадії розмелювання. Більш повільне зникнення ліній Fe і особливо Cr пов'язано з більш високою енергією зв'язку (найвищої температурою плавлення), в порівнянні з іншими елементами п'ятикомпонентної сплаву, і тому більш низькою швидкістю дифузії в процесі МЛ.

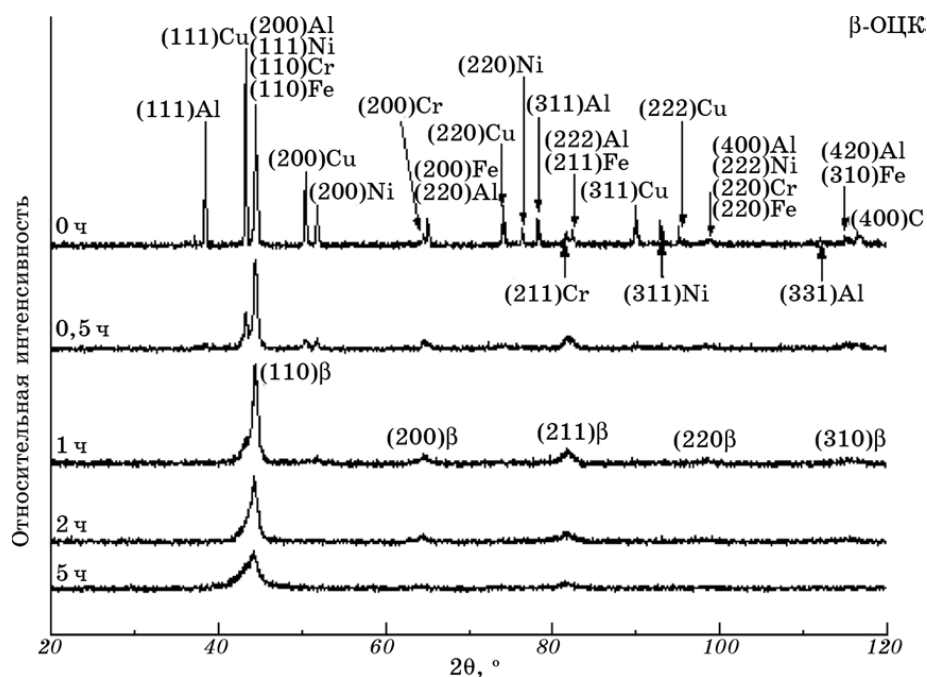


Рисунок 1.4 – Спектри рентгенівської дифракції CuNiAlFeCr сплаву на різних етапах механічного легування [27]

Зникнення дифракційних максимумів компонентів порошкової суміші можна розглядати як початок формування твердого розчину. Після 1 год. розмелювання відбувається практично повне розчинення всіх компонентів суміші в Fe і/або Cr (рис. 1.4) з одночасним формуванням твердого розчину з ОЦК решіткою на основі Fe і/або Cr. Результати розрахунків свідчать про непогану відповідність розрахункових і теоретичних значень ряду співвідношень $\sin^2 2\Theta_i / \sin^2 2\Theta_1$, які відповідають ОЦК-структурі твердого розчину. Найбільш інтенсивні дифракційні максимуми виявляються в спектрі після 2 години розмелювання порошку в планетарному млині, що вказує на завершення формування структури твердого

розчину. Зі збільшенням часу розмелювання до 5 год. істотних змін в дифракційної картині не спостерігається. Фазовий склад сплаву залишається незмінним. Зміни дифракційної картині стосуються лише подальшого зменшення висоти і ще більшого розширення максимумів. Зменшення інтенсивності і значне розширення дифракційних максимумів є характерною ознакою формування твердого розчину з нанокристалічною структурою і високим рівнем мікронапружень (спотворень кристалічної решітки) внаслідок інтенсивної пластичної деформації в процесі МЛ [28].

Результати оціночних розрахунків розмірів кристалітів (областей когерентного розсіювання (ОКР)) і величини мікронапружень багатокомпонентного еквіатомного сплаву AlCuNiFeCr на різних етапах його формування, виконаних виходячи з розширення ліній відображення, дають можливість зробити наступні висновки. Зі збільшенням часу розмелювання (до 5 год) середній розмір кристалітів зменшується і становить 17 нм. Після 6 год МЛ розмір кристалітів практично не змінюється і залишається постійним. Це відповідає рівновазі процесів подрібнення і холодного зварювання, і подальшого зменшення розміру кристалітів зі збільшенням тривалості МЛ не відбувається [29]. Величина мікронапружень в порошковому сплаві збільшується при зростанні тривалості МЛ. Значення параметра кристалічної решітки ОЦК-твердого розчину після 2 год МЛ склало 0,2894 нм.

Щодо значень ентальпії змішування ΔH_{mix} різних можливих атомних пар металів, що входять до складу високоентропійного CuNiAlFeCr сплаву можна відмітити наступне. В основному, атомні пари мають як позитивну, так і негативну ентальпію, яка значно відрізняється від нуля. Як відомо, тільки атомні пари з ентальпії змішування близькою до нуля можуть мати високу розчинність в твердому стані [27].

Іншими словами, в рівноважних умовах більшість компонентів високоентропійного CuNiAlFeCr сплаву має обмежену взаємну розчинність у твердому стані. Однак в умовах механічного легування суміші порошоків вже після 1 год. розмелювання формується структура простого ОЦК-твердого

розчину, що є пересиченим твердим розчином. Збільшення розчинності в твердому стані викликано ефектом високої ентропії змішування і нерівноважним станом процесу МЛ. Зі збільшенням кількості компонент, що містяться в сплаві, випадкова дифузія між різними елементами посилюється внаслідок високої ентропії змішування, і призводить до зростання розчинності в твердому стані. Додатково, висока ентропія змішування сприяє зменшенню тенденції до впорядкування і сегрегації, полегшує формування твердого розчину і збільшує його стабільність, в порівнянні з інтерметалідами і іншими упорядкованими фазами [27].

Для традиційних сплавів в системі Cu-Ni-Al-Fe-Cr характерним є формування великої кількості інтерметалідів, наприклад, таких як Ni_3Al , Ni_3Fe , Al_3Fe , Cr_2Al . Тоді як в отриманому багатокомпонентному сплаві CuNiAlFeCr вони не утворюються. Фазовий склад такого сплаву відповідає ОЦК-твердого розчину, а загальне число фаз значно нижче максимальної рівноважної кількості, дозволеної правилом фаз Гіббса. Переважне формування простих твердих розчинів над інтерметалідами в багатокомпонентних еквіатомних сплавах головним чином забезпечується впливом високої ентропії змішування [27].

Сплав CuNiAlFeCr містить п'ять компонентів і його ентропія змішування $1,61R$, що є дуже високим значенням для металевих сплавів, оскільки ентропія плавлення традиційних металевих сплавів становить $1R$. Крім того, ентропія твердого розчину набагато вища, ніж ентропія інтерметалідів. Тверді розчини більш хаотичні, а інтерметаліди більш упорядковані. В результаті, вільна енергія Гіббса твердого розчину нижче, ніж енергія Гіббса інтерметалідів, тому переважно формується твердий розчин. При цьому ентропія плавлення окремих елементів, присутніх в сплаві, менша в порівнянні з ентропією змішування п'ятикомпонентної системи, яка становить $13,38 \text{ Дж/К}^{-1}\text{моль}^{-1}$, що викликає формування простої кристалічної структури твердого розчину.

1.3. Фазовий склад та кристалічна структура еквіатомного сплаву AlCrFeCoNiCu

У роботі [30] наведені результати вивчення мікроструктури, хімічного і фазового складів високоентропійного багатокомпонентного еквіатомного сплаву AlCrFeCoNiCu у вихідному стані та після швидкого загартування з розплаву (ШЗР). Відомо, що в литих сплавах даної системи відбувається утворення ОЦК- і ГЦК-фаз з дендритною мікроструктурою, морфологія і фазовий склад якої залежать від хімічного складу, зокрема від вмісту алюмінію [31]. У литому еквіатомному сплаві були виявлені пластинчаті і сферичні модульовані ГЦК - і ОЦК-фази з атомноупорядкованою (B2) і невпорядкованою (A2) структурами як результат розпаду в дендритній матриці. Передбачається, що при цьому в міждендритних областях формується двофазна суміш ГЦК і ОЦК фаз, в різному ступені збагачених міддю. У роботі [30] вперше проведено комплексне дослідження даного сплаву, використовуючи перш за все аналітичні методи сучасної просвічуючої і растрової електронної мікроскопії із залученням даних атомної (3D-AP) томографії, у вихідному литому стані, після ШЗР та відпалювання останнього.

У роботі [30] наведені результати рентгеноструктурного фазового аналізу сплаву AlCrFeCoNiCu з якого слідує, що фазовий склад відповідає ОЦК- і ГЦК-фазам. За результатами розшифровки найбільш інтенсивних брегівських відображень ОЦК-фаза з параметром $a_{\text{ОЦК}} = 0,288 \pm 0,005$ нм ідентифікована як основна. Спостерігалися також у вигляді близькорозташованих несиметричних дублетів помітно слабші і розширені відображення двох ГЦК-фаз з параметрами $a_{\text{ГЦК1}} = 0,362 \pm 0,005$ нм і $a_{\text{ГЦК2}} = 0,359 \pm 0,005$ нм. Відображення, що відповідали другій ГЦК-фазі були дещо інтенсивнішими. В цілому отримані результати узгоджуються з аналогічними опублікованими у роботах [14 - 18]. У сплаві присутня одна ОЦК-фаза з розширеними структурними і слабкими надструктурними відображеннями ($a_{\text{ОЦК}} = 0,288 \pm 0,005$ нм).

Електронно мікроскопічні дослідження міждендритних областей демонструють наявність пластинчастих виділень товщиною 50–60 нм і довжиною до 500 нм, орієнтованих по площинах габітусу, близьким $\{100\}_{\text{FCC}}$ (рис. 1.5, а–в). З даних розшифровки мікроелектронограми (вставка на рис. 1.5 г) міждендритна область в основному має ГЦК-решітку, параметр якої близький до значення 0,358 нм (з рентгенівськими даними для другої ГЦК-фази). Наявність слабших надструктурних відображень типу 110 і 120 на мікроелектронограмі (рис. 1.5, в, г) вказує на атомне впорядкування потипу $L1_2$. Наявність смуг контрасту і його фрагментований характер на світло- і на темнопольних зображеннях мікроструктури (рис. 1.5, б, в) дозволяють також зробити однозначний висновок про те, що міждендритна область не є однаково атомноупорядкованою. Таким чином, $L1_2$ утворення, збагачені міддю (до 77 ат.%), у порівнянні з атомноупорядкованою за типом $L1_2$ навколишньою між дендритною областю (з концентрацією міді до 62 ат.%) демонструють її ізоморфний розпад. Не можна виключити і наявності в ній певної кількості ОЦК-фази евтектичного типу [31].

Типові електронно-мікроскопічні зображення структури литого сплаву наведені на рис. 1.6. На вставках до рис. 1.6, а, в наведені відповідні електронограми, а на рис. 1.6, б і г схеми їх розшифровки.

Зображення типової мікроструктури структур сплаву AlCrFeCoNiCu , отримані методом скануючої електронної мікроскопії у вторинних електронах, наведені на рис. 1.7. Мікроструктура вихідного ШЗР-сплаву представлена на рис. 1.7, а, сплаву після відпалювання при 550 °С, 5h і 600 °С, 2 h - на рис. 1.7, б і с відповідно. З аналізу рисунків випливає, що в сплаві переважають ультрадрібні зерна, в основному субмікрокристалічного (СМК) розміру (менше 1 μm), причому їх розподіл за розмірами характеризується досить високою однорідністю. Можна також зауважити зерномежовий контраст, як світліший, (суцільний уздовж меж зерен) так і темніший і, навпаки, дискретний (рис. 1.7, а - с). Обидва види контрасту прогресують від рис. 1.7, а до 1.7, с, і дають можливість зробити висновок, що, з одного боку, його походження в значній мірі пов'язано з

термообробкою і, отже, з можливим процесом розпаду нерівноважного твердого розчину БЗР-сплаву. З іншого боку, розглядаючи природу контрасту на електронних зображеннях СЕМ, слід врахувати, що при значній локалізації хімічних елементів контраст буде тим світліше, чим менше атомний номер (Z) хімічних елементів, і, навпаки, тим темніше контраст (тобто відбувається більше поглинання електронів), чим більше Z , локалізованих в об'ємі елементів.

Зерна та рис. 1.7 та 1.8 мають явно виражений контраст чітко визначених опукло-увігнутих меж, характерних для гетерогенного фазового розшарування. На зображенні ряду зерен візуалізується контраст типу «мерехтіння» або твіду, що посилюється або згасає в залежності від дифракційних умов, які варіюються, при нахилі зразка в гоніометрі (рис. 1.8). За даними розшифровки мікроелектронограмм, наведених на вставках рис. 1.8, сплав має В2-структуру. На темнопольних зображеннях в рефлексах В2-фази, структурному (рис. 1.8, d) і надструктурному (рис. 1.8, c), помітна нерівномірно атомноупорядкована і, очевидно, неоднорідна за хімічним складом нанодоменна субструктура із середнім розміром окремих доменів в кілька нанометрів. Присутність твідового контрасту деформаційного походження на світлопольному (рис. 1.8, b) і темнопольному, в структурному рефлексі типу $110_{В2}$ (рис. 1.8, d) зображеннях це доводить, та свідчить також про когерентний характер сполучення нанодоменів по антифазним доменним межам.

Інформацію про вид переважаючих когерентних деформацій, короткохвильових і довгохвильових атомних зсувів дають тяжі дифузного розсіяння, що проходять через ненульовий рефлекс на електронограммах уздовжня напрямків $\langle 110 \rangle$, тоді як сателіти типу $(1/8 - 1/10) \langle 110 \rangle$ вказують на існування модульованої нанодоменної, з періодом ~ 2 nm, субструктури в БЗР-сплаві (див. вставки на рис. 1.8, b, c).

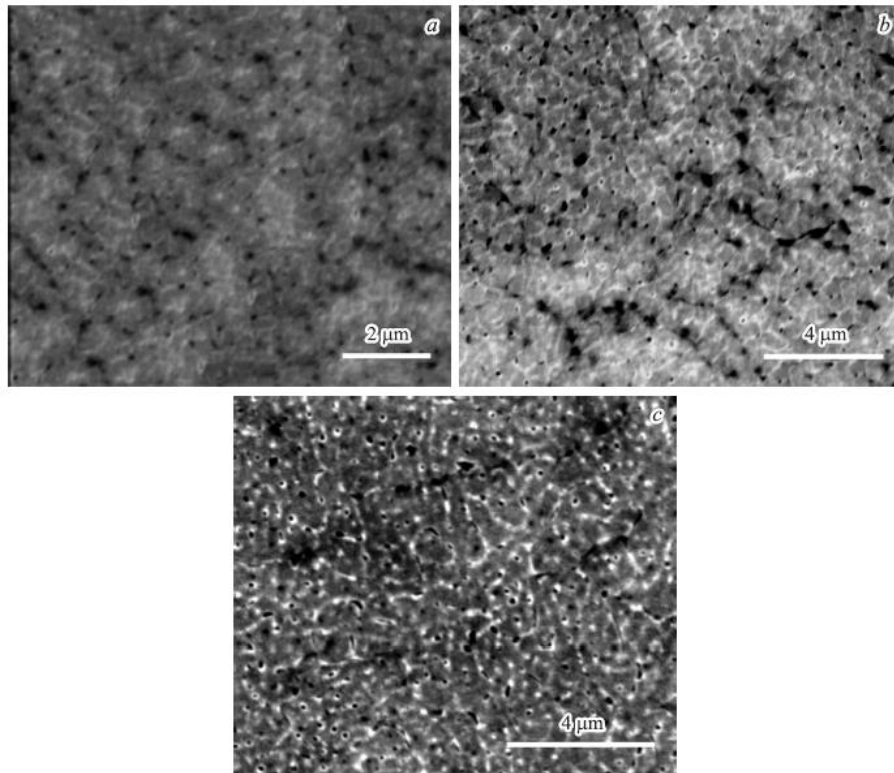


Рисунок 1.7 – Типові електронно-мікроскопічні зображення, отримані методом РЕМ у вторинних електронах, вихідного ШЗР-сплаву (а), після відпалу при 550°C, 5 год (b) або при 600°C, 2 год (c) [30]

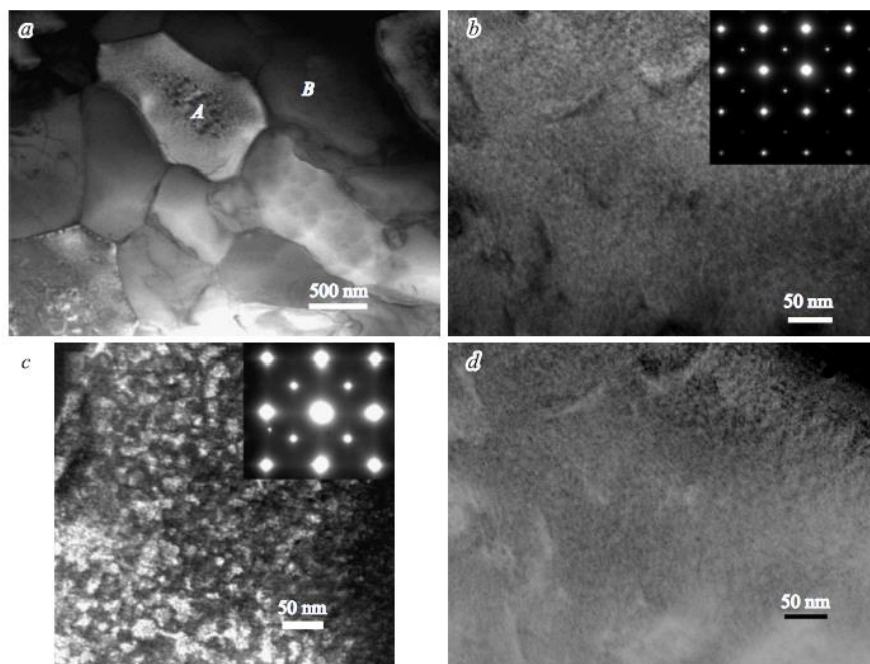


Рисунок 1.8 – Типові електронно-мікроскопічні зображення, отримані методом ПЕМ, світло- (a, b) і темнопольові (c – область А, в рефлексі 100_{B_2} , d – область В, в рефлексі 200_{B_2}), БЗР-сплаву AlCrFeCoNiCu і мікроелектронограми (на вставках), відповідні вісі зони відбиваючих площин $[001]_{B_2}$ [30]

1.4. Елементний склад багатокomпонентних сплавів AlCrFeCoNiCu

Дані про елементний склад частинок фаз, які виділяються в дендритах, отримані при ПЕМ-дослідженні з використанням рентгенівського EDS, наведені в роботі [30]. При аналізі отриманих результатів насамперед відзначимо, що виявлені чотири багатокomпонентних твердих розчини на основі кубічних фаз A2, B2 і L1₂ зі значними відмінностями за хімічним складом. Дисперсні сферичні B2-наночастинки, ймовірно, відносяться фази B2 на основі системи Ni-Al-Co і містять в B2-твердому розчині Ni (до 30 – 31 at.%), Al (до 20 – 26 at.%), Co (до 18 – 20 at.%), а також Fe (12 – 14 at.%), Cu (до 10 at.%) і Cr (3 – 6 at.%). Пластинчасті наночастинки (позначені D) з більш темним контрастом ідентифікуються як B2-фаза, збагачена Cu (до 85 at.%), Ni і Al (до 5 at.%), і містять в кількості менше 5 at.% інші три елементи (Fe, Co, Cr). Паралельні їм сусідні пластинчасті наночастинки (світліші області (B)) відповідають невпорядкованій ОЦК-A2-фазі, і вони, навпаки, збагачені Cr (до 43 at.%), Fe (до 30 at.%) і Co (до 20 at.%), включаючи не більше 5 і 2 at.% Ni і Al відповідно при відсутності Cu. Нарешті, збагачені міддю мікронні частки атомноупорядкованої L1₂-фази (позначені на рис. 1.6, с як E) включають Cu (до 60 at.%), Ni (до 15 at.%), Co, Al, Fe (до 7 – 9 at.%) і Cr (до 3 at.%). При цьому середній інтегральний за об'ємом дендритів хімічний склад помітно відрізняється від номінального (кожного елемента по 16,67 at.%). В цілому ці інтегральні дані досить добре з урахуванням різних умов синтезу та термообробки узгоджуються з відомими літературними даними [31]. При дослідженні ШЗР-сплаву методом рентгенівської EDS був визначений хімічний склад і встановлено, що розподіл хімічних елементів за обсягом сплаву також дещо відрізняється від номінального складу.

З урахуванням отриманих результатів за допомогою РЕМ і ПЕМ методом EDS з різною локальністю електронного зонда і, як наслідок, різного об'єму що досліджується можна зробити висновок, що в литому ШЗР-сплаві при утворенні СМК-зерен з типовою рівно вісною морфологією відбулося збагачення міжзернових меж деякими хімічними елементами. Швидше за все, вони являють

собою кластери (концентраційні флуктуації та сегрегації). А вже під час наступного відпалу відбувається фазовий розпад сплаву. За даними РЕМ можна зробити висновок про переважну локалізацію поблизу меж зерен як найбільш легких елементів (очевидно, Al), так і найбільш важких (Cu і ін.).

1.5. Структура і фазовий склад сплавів AlCrFeCoNiCu після відпалу

СМК-зернова структура практично зберігається в ШЗР-сплаві після його відпалу при температурі 550 і 600 °С (рис. 1.9, 1.10). Відповідні мікроелектронограми наведені на вставках до рис. 1.9 і 1.10, і їх аналіз показує, що в сплаві зберігається атомне впорядкування типу В2 і нанодоменна модуляція (хоча із вдвічі більшим періодом). Як і раніше неоднорідним по об'єму зерна залишається дифракційний контраст на ПЕМ-зображеннях [30].

Елементи контрасту від наночастинок мають рівновісну форму для ШЗР-сплаву після відпалу при 550 °С, 2 год (рис. 1.9) і поступово переходять в смугастий контраст, орієнтований по типу Видманштеттена уздовж $\{110\}$ В2, після відпалу 550 °С, 5 h і 600 °С, 2 год. (рис. 1.10). Картина у вигляді фрагментованого смугастого контрасту на зображеннях ШЗР-сплаву особливо виражена після відпалу при 600 °С, 2 год. (рис. 1.10). В цьому випадку субструктура сплаву найбільш близька до структури вихідного литого сплаву. Товщина більшості частинок як рівновісних, так і пластинчастих не перевищує 20 - 30 нм після відпалу при 550 °С, довжина останніх - 200 - 300 нм після відпалу при 600 °С, 2 год.

На мікроелектронограмах сплаву після відпалу фіксуються В2-ОЦК-структури з параметром $a_{\text{ВСС}}$, близьким до 0,288 нм і завжди спостерігаються деякі дифузні ефекти. На електронограмах з осями зони $\langle 110 \rangle$ ВСС чітко спостерігаються дифузні сателіти другого типу: $1/3 \langle 112 \rangle$, $1/3 \langle 111 \rangle$, $2/3 \langle 111 \rangle$.

При розгляді отриманих результатів насамперед відзначимо, що після різних термообробок в ШЗР сплаві виявлений різний фазовий і хімічний склад.

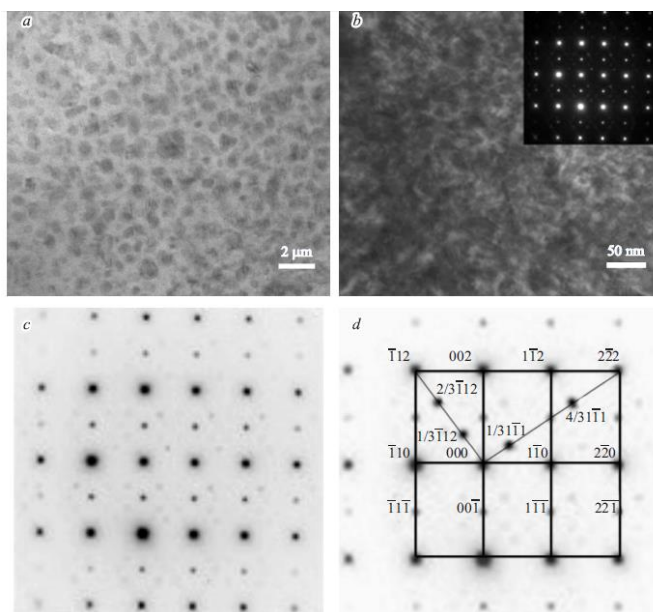


Рисунок 1.9 – Типові електронно-мікроскопічні зображення методом ПЕМ, світло- (a) і темнопольове (b, в рефлексі 110_{B2}), ШЗР-сплаву після відпалу при $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2 год) і відповідні мікроелектронограми, вісі зони $\text{AlCrFeCoNiCu } [110]_{B2}$ (c і на вставці) зі схемою розшифровки (d) [30]

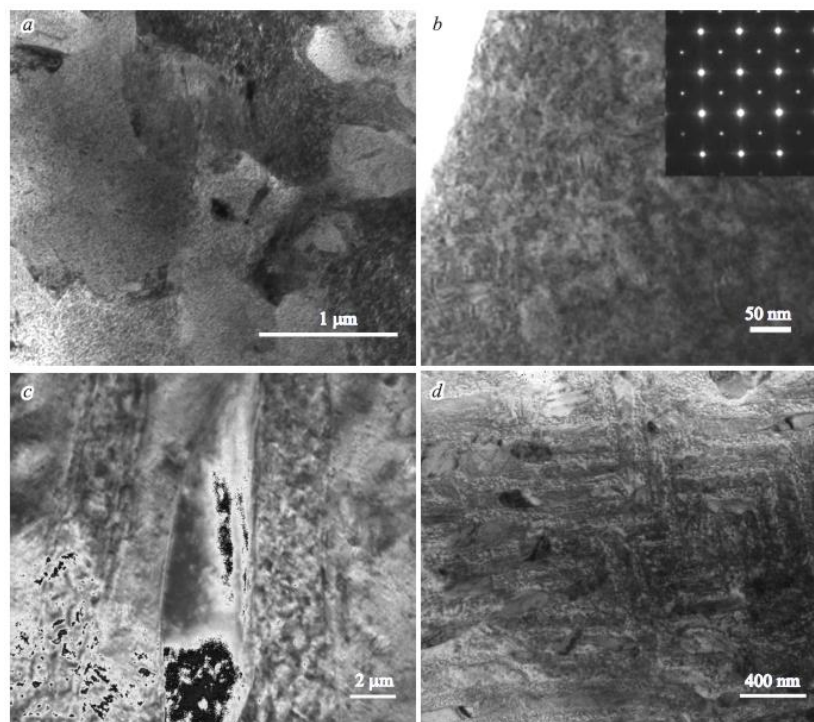


Рисунок 1.10 – Типові електронно-мікроскопічні зображення методом ПЕМ ШЗР-сплаву AlCrFeCoNiCu після відпалу при $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ (5 год) (a, b, мікроелектронограма з $[001]_{B2}$ на вставці) і після відпалу при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2 год.) (c, d) [30]

Після відпалу при 550 °С, 2 год. ідентифікується В2-матриця, збагачена Fe, Cr і Ni, і В2-фаза у вигляді рівноосних наночастинок розміром 10-20 nm на основі багатокомпонентного твердого розчину Cu–Ni–Co–Al, збагаченого міддю до 40 at.%. Після відпалу при 550 °С, (5 год.) також присутні В2-матриця збагачена Fe, Cr і Ni, і частинки вже двох нанофаз: першої, збагаченої міддю до 40 at.% В2-фази на основі багатокомпонентного твердого розчину Cu–Ni–Co–Al, і другої неупорядкованої А2-фази, твердий розчин якої збагачений Cr, Fe, Co і, навпаки, збіднений Ni, Al, Cu.

Нарешті, після відпалу при 600 °С (2 год.) в сплаві ідентифікуються три фази: перша, пластинчаста, збагачена міддю вже до 75 at.% В2-фаза на основі твердого розчину Cu–Ni–Al, друга А2-фаза (світліша за контрастом) твердий розчин якої ще більше збагачений Cr (до 35 at.%), Fe (до 30 at.%), Co (до 22 at.%) і, навпаки, помітно збідненої Ni, Al, Cu, і третя нанофаза на основі В2–Ni–Al–Co–Fe рівновісної форми розміром 20–30 nm, твердий розчин якої містить також Cu і Cr.

Оскільки при електронно-мікроскопічних дослідженнях важко виключити можливість потрапляння в область зондування елементного складу інших фаз, а також, частково і речовини матриці, результати про локальний хімічний склад носять, мабуть, напівкількісний характер.

2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. Одержання зразків багатокомпонентних плівкових сплавів

Для отримання зразків багатокомпонентних плівкових сплавів використовувалася промислова вакуумна установка (вакуумний універсальний пост) ВУП-5 (тиск залишкових газів $10^{-3} \dots 10^{-4}$ Па), пристосована до наших потреб.

Принципова схема цієї установки наведена на рис. 2.1. Основними її складовими є робочий об'єм (1) і відкачна система. Відкачна система складається з механічного насосу 2НВД-5ДМ (3), який створює попереднє розрідження, та пароструменевого насосу НВДН-160 (2) – для одержання високого вакууму. Електромагнітні клапани (4) і (5) дозволяють проводити попереднє відкачування дифузійного насосу або робочого об'єму за допомогою механічного насосу. Між камерою і дифузійним насосом встановлено клапан

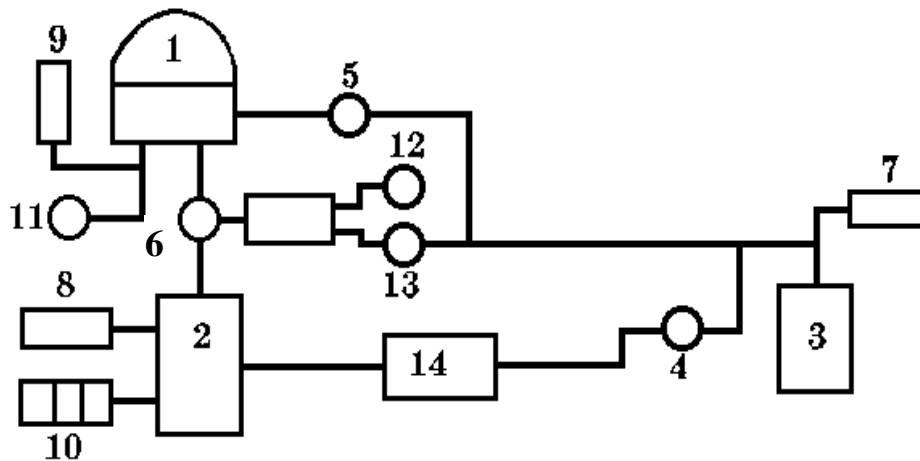


Рис. 2.1 – Схема вакуумної установки ВУП-5М: 1 – робочий об'єм;

2 – дифузійний насос; 3 – форвакуумний насос; 4, 5, 11-13 – електромагнітні клапани, 6 – клапан пневматичного типу; 7-10 – датчики для вимірювання тиску;

14 – форбалон

пневматичного типу (6). Для вимірювання низького вакууму у системі призначена лампа термопарного типу ПМТ-2 (9), в той час як високий вакуум вимірюється лампою ПМІ-2 (10). Клапан (11) використовується для напуску повітря до робочої камери, а клапани (12), (13) – для обслуговування робочого клапана.

Одержання багатокомпонентних плівкових сплавів на основі Fe, Co, Ni, Cr, Al та Cu товщиною 20 – 100 нм здійснювалося методом одночасної або пошарової конденсації з наступним відпалюванням при температурі 700 К в умовах надвисокого безмасляного вакууму. При пошаровій конденсації зразків в якості випаровувачів міді, хрому та алюмінію використовувалися вольфрамові стрічки. Шари сплаву Fe_xNi_{1-x} та кобальту одержували електронно-променевим випаровуванням за допомогою двоанодної діодної гармати. Для отримання шарів Fe_xNi_{1-x} використовувалися масивні сплави потрібного складу. Схема однієї частини (одного з двох анодного і катодного вузлів) двоанодної гармати наведена на рис. 2.2. Вона складається з анодного і катодного вузлів, які з'єднані керамічними ізоляторами. Висока напруга до аноду гармати (до 3 – 3,5 кВ) подається за допомогою переполюсованого серійного блоку живлення БП-100.

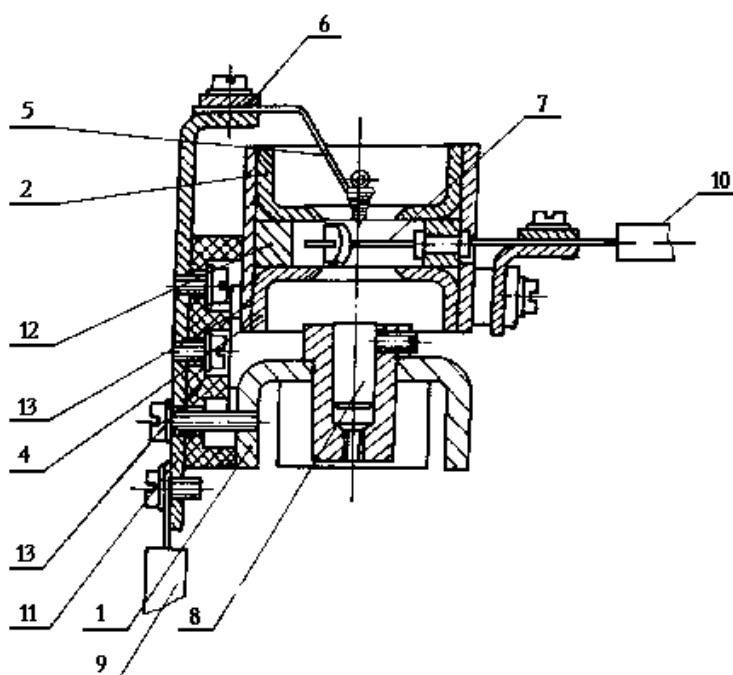


Рис. 2.2 – Електронно-променева гармата діодного типу:

1,3 – корпус; 2,4 – екран; 5,8 – тигель; 6 – затискач; 7 – нитка розжарення; 9, 10 – провід; 11 – кронштейн; 12 – блок розжарення; 13 – ізолятор

Плівки конденсувались на скляні та ситалові підкладки (при дослідженні магнітоопору) кристали NaCl (для дослідження структури та фазового складу) та пластини вольфраму (для дослідження електронної структури). Схема системи “випаровувачі-підкладка” приведена на рис. 2.3.

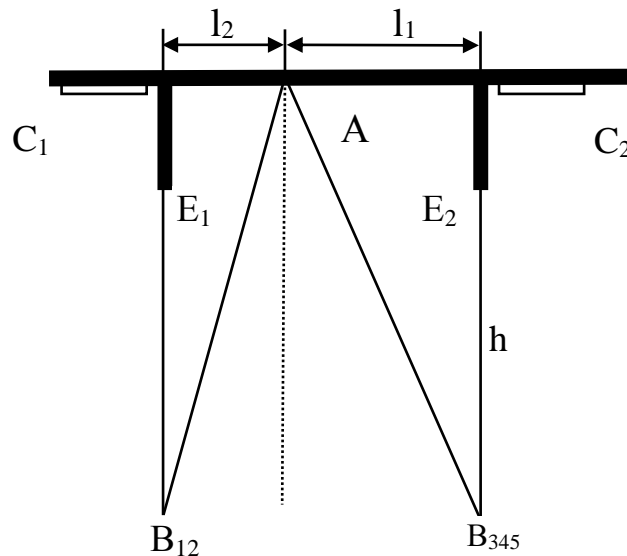


Рис. 2.3 – Схема системи випаровувач - підкладкотримач:

B_{12}, B_{345} – випаровувачі; Π_1, Π_2 – скляні пластинки для вимірювання товщини;
 E_1, E_2 – екрани.

Для випаровувача з малою площею поверхні можна записати:

$$\frac{d}{d_0} = \left[1 + \frac{l^2}{h^2} \right]^{-2}, \quad (2.1)$$

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

l – відстань від цієї точки до площадки dS ;

h – відстань від випаровувача до підкладки.

Звідси, знаючи величину d_0 , можна розрахувати товщину d плівки, осадженої в деякій точці А підкладки:

$$d = \frac{d_0}{\left[1 + \left(\frac{l}{h}\right)^2\right]^2}. \quad (2.2)$$

Для довільної точки підкладкотримача за формулою (2.2) можна розрахувати товщину плівок d_1 та d_2 , одержаних від кожного з випаровувачів:

$$d_1 = \frac{d_{01}}{\left[1 + \left(\frac{l}{h}\right)^2\right]^2} \quad \text{і} \quad d_2 = \frac{d_{02}}{\left[1 + \left(\frac{l}{h}\right)^2\right]^2}. \quad (2.3)$$

Товщина багат шарових плівок визначалась як сума товщин шарів, які були б осаджені при випаровуванні тільки одного компоненту:

$$d = d_1 + d_2 + \dots + d_n.$$

Для вимірювання d використовувалися підкладкотримачі з спеціальними екранами. Це дозволяло осаджувати на скляних пластинах, розміщених навпроти випаровувача, плівку тільки однієї речовини і потім виміряти d_0 .

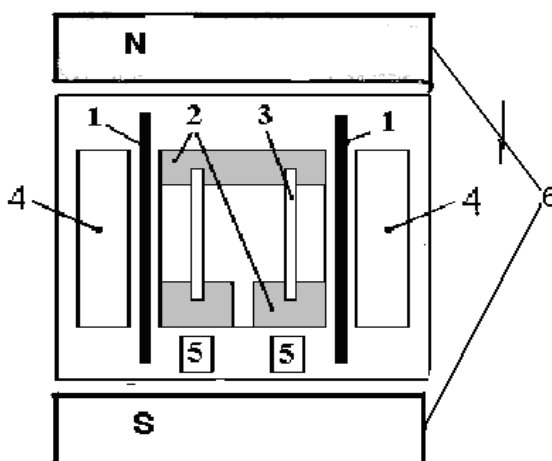


Рисунок 2.4 – Схема підкладкотримача:

- 1 – екрани; 2 – контакти; 3 – зразки; 4 – скляні пластини;
5 – монокристали NaCl та пластини W; 6 – постійний магніт.

Конструкція підкладкотримача дозволяла одержувати за одне напилення серію з 2 зразків приблизно однакової товщини, але з різним вмістом компонентів.

Шаруваті плівкові зразки можна було отримувати як без зовнішнього орієнтуючого магнітного поля так і в зовнішньому орієнтуючому магнітному полі при кімнатній температурі. Конструкція підкладкотримача зображена на рис. 2.4.

Для визначення швидкості конденсації плівок були отримані серії одношарових плівок $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$, Co, Cu, Al та Cr товщина яких визначалася за допомогою інтерферометра Лінника (МІІІ-4) з лазерним джерелом світла (мініатюрний напівпровідниковий лазер з $\lambda = 647 \text{ нм}$) та комп'ютеризованої системи реєстрації інтерференційної картини (цифрова фотокамера з передачею зображення в комп'ютер). Це дозволяло істотно спростити процес вимірювання товщини й обробляти зображення отриманої інтерференційної картини безпосередньо на екрані комп'ютера. На рис. 2.5, як ілюстрація, представлена типова інтерференційна картина від плівкового зразка з $d = 84 \text{ нм}$. При такому способі вдається зменшити похибку виміру товщини d , особливо в області $d < 50 \text{ нм}$. Відносна похибка вимірювань товщини плівок в інтервалі 50...200 нм становить 10%. При $d < 50 \text{ нм}$ – 20...30%.

Для осадження багатокомпонентних плівкових сплавів застосовувалося також магнетронне розпилення. Особливістю нашої технології було використання мозаїчних мішеней на відміну від традиційного використання легованих мішеней, сформованих плавкою або литтям. Основною перевагою цього методу осадження є зміна стехіометрії шляхом зміни площі поверхні цільового сегмента. В якості підкладок використовуються пластини природно окисленого монокристалічного Si(111). Температура підкладки становила 300 К і залишалася незмінною в процесі конденсації. Тонкоплівкові зразки потім проходили термообробку при температурі 700 К протягом 60 хв в атмосфері Ar/H₂. Відпалювання зразків проводилося з метою поліпшення їх гомогенізації, кристалічної структури і заліковування структурних дефектів.

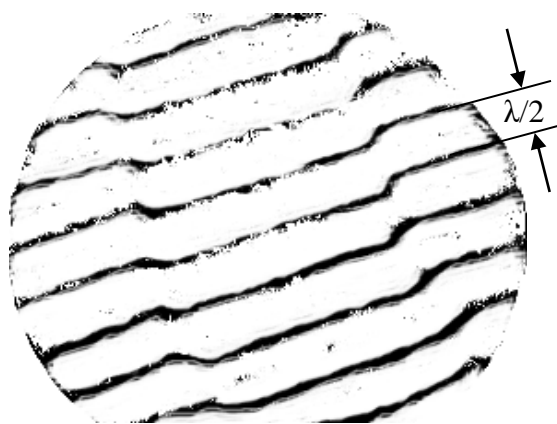


Рисунок 2.5 –Інтерференційна картина для розрахунку товщини плівки

2.2 Методика гомогенізації та дослідження електропровідності і магнітоопору зразків

Експерименти по відпалюванню для стабілізації структурного стану плівок і вимірювання залежності електроопору від температури, проводилися в спеціально виготовленій установці в умовах надвисокого безмасляного вакууму (10^{-6} - 10^{-7} Па) у постійному магнітному полі напруженістю $H=8$ кА/м (100 Ое).

Принципова схема цієї установки приведена на рис.2.6.

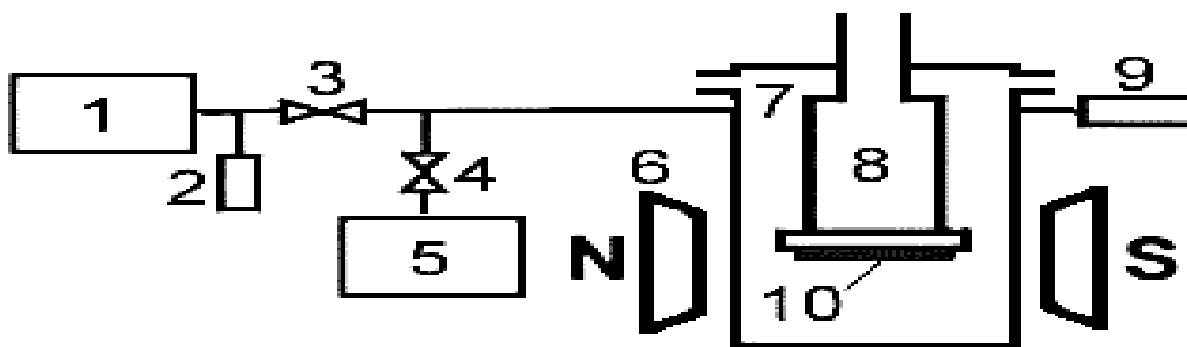


Рисунок 2.6 – Схема установки для відпалювання та вимірювання МО:

1 – механічний насос; 2, 9 – манометричні перетворювачі ПМТ-2 і ПМТ-32;

3,4 – запірні вентиля ДУ-6 і ДУ-40; 5 – магніторозрядний насос;

6 – електромагніт; 7 – робоча камера; 8 – ємність для рідкого азоту;

10 - зразки

У цій установці проводилися і виміри магнітоопору (МО) зразків. Основними елементами установки є робоча камера (7), яка може прогріватися до 700 К, посудина: об'єм для рідкого азоту (8) та електромагніт (6). Насоси (1) та (5) дозволяють за допомогою комутуючих вентилів (3) та (4) проводити відкачування робочої камери до попереднього (10^{-1} Па, механічний форвакуумний насос 2НВД-5М) і надвисокого (10^{-7} Па, магніторозрядний насос НМДО-0,25) вакууму. Робоча камера виготовлена із діамагнітної нержавіючої сталі. Камера розташована між полюсами електромагніту, що створює у міжплоскосному зазорі однорідне магнітне поле з напруженістю до $96 \frac{\text{кА}}{\text{м}}$ (120 мТл). Електромагніт може обертатися навколо своєї осі в горизонтальній площині, що дозволяє змінювати напрямок магнітного поля відносно досліджуваних зразків.

Плівкові зразки на скляних підкладках прикріплюються на плоскому дні тонкостінної ємності (8) з нержавіючої сталі, привареної у верхній своїй частині до зйомного фланця робочої камери. На цьому ж фланці розміщені всі необхідні струмоводи. Бічна поверхня ємності може прогріватися ніхромовим нагрівачем до 700 К. Така конструкція тримача зразків дозволяє, заливаючи в ємність (7) рідкий азот, охолоджувати зразки до 100 К, чи нагрівати їх до 700 К, що давало можливість проводити відпалювання зразків (як в магнітному полі, так і без нього), а також проводити вимірювання повздовжнього та поперечного МО (повертаючи електромагніт на 90°). Температура зразків контролювалася за допомогою мідь-константанової термопари з похибкою ± 10 К (з використанням універсального цифрового вольтметра Щ1516).

2.3. Методика дослідження фазового складу і кристалічної структури

В якості підкладок для проведення електронно-мікроскопічних та електроннографічних досліджень використовувались монокристали NaCl.

Кристалічна структура плівок досліджувалася методом електронної мікроскопії за допомогою просвічуючого електронного мікроскопа EM-125,

фазовий склад - методом електронної мікродифракції з допомогою електрогнографа.

При електронографічних дослідженнях еталоном для розрахунку міжплощинних відстаней з точністю $\pm 0,001$ нм служили тонкі плівки алюмінію ($d = 30 \dots 40$ нм). Обробка одержаних електронограм включає в себе вимірювання діаметрів кілець у двох взаємно перпендикулярних напрямках та розрахунок міжплощинних відстаней і параметра ґратки за відомим співвідношенням:

$$d_{hkl} = \frac{d_{hkl}^0 D^0}{D}, \quad a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2},$$

де $d_{hkl}^0 D^0 = C$ – постійна приладу (d_{hkl}^0 і D^0 – міжплощинна відстань і діаметр дифракційних кілець еталона),

D – діаметр дифракційних кілець досліджуваного матеріалу.

На рис. 2.7 представлена електронограма плівки еталона (Al), а в табл. 2.1 – розрахунки сталої приладу.

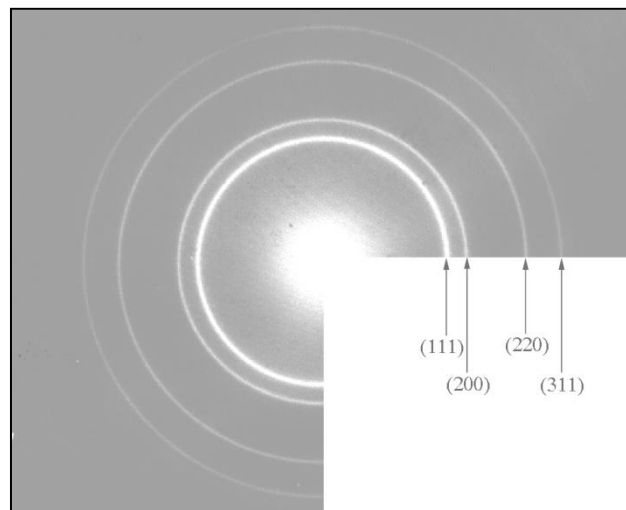


Рисунок 2.7 – Електронограма плівки Al

Таблиця 2.1 – Розрахунок сталої приладу

hkl	D_{cp} , мм	d_{hkl} , нм	C	C_{cp}
111	24,669	0,2338	57,676	57,683
200	28,474	0,2025	57,659	
220	40,285	0,1432	57,689	
311	47,266	0,1221	57,711	

Також дослідження фазового складу та елементний аналіз тонких плівок проводили за допомогою скануючого електронного мікроскопа (Tescan VEGA3) з енергодисперсійним рентгенівським детектором (Oxford Instruments) для визначення елементного складу. В якості підкладки для цих досліджень використовувалися скловуглецеві пластини розміром 5x5 мм. Такий вибір був обґрунтований тим, що $K\text{-}\alpha$ · рентгенівське випромінювання від Si збігається з Al і якби в якості підкладки використовували кремній або скло, то точно визначити концентрацію Al в сплаві було б неможливо, враховуючи товщину плівки (70 нм).

2.4. Атомно-силова мікроскопія

Аналіз шорсткості і рельєфу плівкових зразків здійснювався методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) [32] за допомогою скануючого зондового мікроскопа NanoScopeIIIaDimension 3000™ в режимі періодичного контакту на повітрі [33] (контроль вертикальних переміщень не гірше 0,025 нм). Методика отримання зразків для проведення АСМ – досліджень була аналогічною тій, що використовувалася при дослідженні електрофізичних та магніторезистивних властивостей.

Принцип роботи АСМ ґрунтується на силовій взаємодії між зондом і зразком. Для реєстрації силової взаємодії в АСМ використовуються спеціальні зондові датчики, які є пружною консоллю з гострим зондом на кінці. Між зондом і зразком виникають механічні сили відштовхування та притягування, які якісно можна описати за допомогою сил Ван-дер-Ваальса [32]. Зразок розміщується на

п'єзосканері. Сила, яка діє на зонд з боку поверхні зразка, призводить до згину консолі. Реєструючи величину згину, можна контролювати взаємодію зонда з поверхнею. Як і в більшості випадків, в NanoScopeIIIaDimension 3000™ використовується оптичний метод реєстрації згину консолі [32].

Обробка результатів (визначення шорсткості поверхні зразків) проводилася за допомогою програм «ФемтоСкан Онлайн» та модуля обробки зображень NT-MDT «ImageAnalysis 3.5».

Вихідна 2D-функція (вихідне 2D-зображення) є дискретною двохвимірною функцією $Z_{ij} = Z(X_i; Y_j)$. N_x і N_y число точок по осях X та Y . Тоді середньоквадратична шорсткість знаходиться за формулою:

$$S_q = \sqrt{\frac{1}{N_x \cdot N_y} \cdot \sum_{j=1}^{N_y} \sum_{i=1}^{N_x} (Z_{ij} - \mu)^2}$$

де $\mu = \frac{1}{N_x \cdot N_y} \cdot \sum_{j=1}^{N_y} \sum_{i=1}^{N_x} Z_{ij}$ - середнє значення шорсткості.

У першому наближенні можна покласти, що поверхня плівок складається з зерен круглої форми (що підтверджується і аналізом розміру перерізів вздовж вісі X та Y). Тоді ефективний діаметр зерен можна знайти як діаметр кола, площа якого дорівнює площі перерізу зерна перпендикулярно вісі Z площиною, що знаходиться на висоті $0,5Z_{ij}$ (розмір зерна по висоті).

3 КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТА ФАЗОВИЙ СКЛАД БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ПЛІВКОВИХ СПЛАВІВ

Кристалічна структура, фазовий та елементний склад плівкових сплавів, які є функціональними елементами приладів, визначають особливості її магнітних та магніторезистивних властивостей. В свою чергу фізичні властивості функціональних структур визначають їх робочі характеристики. Так під впливом температури та інших факторів у багатокомпонентних системах відбуваються процеси фазоутворення, пов'язані із стабілізацією гранульованих т.р., упорядкованих інтерметалідних фаз, що призводить до зміни їх електрофізичних та магніторезистивних властивостей. Тому для більш повного розуміння фізичних процесів у функціональних плівкових матеріалах необхідно розглянути результати досліджень фазоутворення в багатокомпонентних плівкових сплавах.

3.1 Структурно-фазовий стан та дифузійні процеси в три- та чотирикомпонентних плівкових сплавах на основі Fe, Ni, Co та Cu

Кристалічна структура, фазовий та елементний склад нанокристалічних плівок визначають особливості її магнітних та магніторезистивних властивостей. Тому для коректного трактування результатів магніторезистивних та магнітних досліджень багатокомпонентних плівкових сплавів були проведені дослідження їх структурно-фазового стану. Розглянемо спочатку особливості формування та структурно-фазовий стан три- та чотирикомпонентних плівкових сплавів на основі Fe, Ni, Co та Cu.

Зазначимо, що плівкові сплави, результати дослідження структурно-фазового стану яких наведені в цьому підрозділі, сформовані методом пошарової конденсації з подальшим відпалюванням при температурі 700 К в умовах надвисокого безмасляного вакууму ($10^{-6} - 10^{-7}$ Па). На рис. 3.1а як приклад наведені концентраційні профілі для плівок Co(10 нм)/Cu(10 нм)/FeNi(20 нм)/П відпалених при температурі 700 К. За результатами пошарового аналізу компонентів тришарових систем Co/Cu/FeNi/П методом ВІМС з ефективною

товщиною шару $d = 5 - 20$ нм (рис. 3.1а) встановлено, що відпалювання цих плівок при температурі 700 К протягом 30 хв в умовах надвисокого безмасляного вакууму призводить до повного перемішування атомів Co, Ni, Fe і Cu. Слід зазначити, що фіксація сигналу від іонів Fe^+ і Ni^+ в зразках відбувається за рахунок дифузії атомів Fe і Ni при частковій дисоціації молекул FeNi при випаровуванні. Тобто можна стверджувати про формування багатокомпонентного еквіатомного плівкового сплаву CoNiFeCu. Слід зазначити, що максимальна загальна товщина плівкового сплаву, отриманого описаним вище способом, не перевищує 40 нм. Обмеження максимальної товщини зразків обумовлені тим, що при збільшенні товщини одного шару більше 20 нм у вихідній тришаровій структурі не відбувається повного дифузійного перемішування шарів після термостабілізації при температурі 700 К (індивідуальність окремих шарів зберігається). Автори [33-34] пояснюють незначний вплив відпалу на дифузійні процеси тим, що межі зерен стають дифузійно насиченими на стадії конденсації верхнього шару. Тому для отримання багатокомпонентних плівкових сплавів більшої товщини необхідно отримати у вихідному стані багатошарову структуру $[Co/Cu/FeNi]_n/P$ з товщиною одного шару не більше 10 нм. На рис. 3.1б як приклад наведені концентраційні профілі для плівок

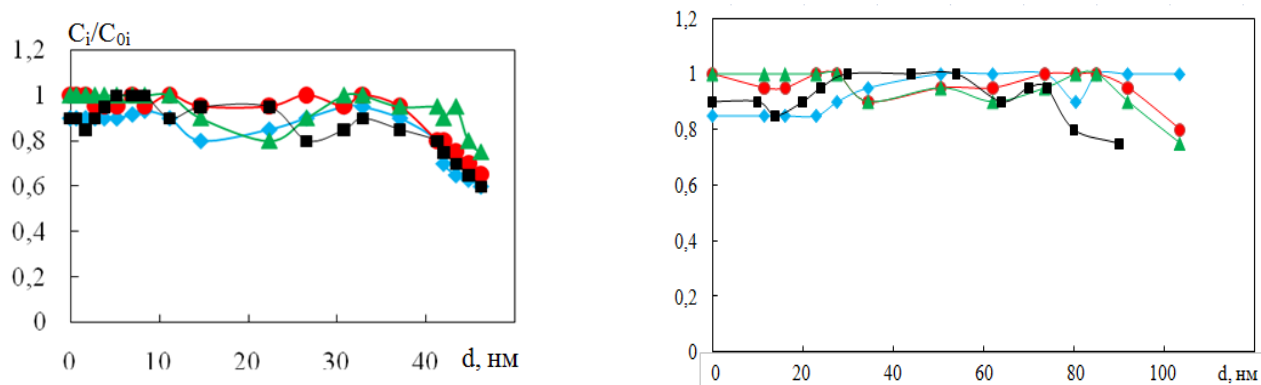


Рисунок 3.1 – Концентраційні профілі для плівок Co(10)/Cu(10)/FeNi(20)/П (а) та FeNi(20)/Cu(10)/Co(10)/FeNi(20)/Cu(10)/Co(10)/П (б) (◆ - Fe, • - Ni, ▲ - Cu, ■ - Co) відпалених при температурі 700 К. C_i – концентрація і-того елемента при товщині d . C_{0i} – максимальна концентрація і-того елемента

FeNi(20 нм)/Cu(10 нм)/Co(10 нм)/FeNi(20 нм)/Cu(10 нм)/Co(10 нм)/П відпалених при температурі 700 К. Як видно з рисунка і для таких систем можна говорити про гомогенність за товщиною.

На рис. 3.2 як приклад наведено енергодисперсійний спектр отриманий методом ПЕМ (прилад HRTEM JEOL ARM 200F) від відпаленого при температурі 700 К (60 хвилин) плівкового сплаву $(\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80})_{51}\text{Cu}_{49}$ товщиною 40 нм на молібденовій предметній сітці.

На рис. 3.3 в якості ілюстрації наведено розподіл елементів (енергодисперсійний TEM – аналіз) та зображення мікроструктури (світлопольний режим) від відпаленого при температурі $T = 700$ К зразка плівкового сплаву $(\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80})_{51}\text{Cu}_{49}$ товщиною 40 нм. Ці результати підтверджують ефективність використання методу пошарової конденсації з наступним відпалюванням при температурі 700 К в умовах надвисокого безмасляного вакууму для отримання тонкоплівкових три- та чотирикомпонентних сплавів.

Отже, методами рентгенівського мікроаналізу та ВІМС було підтверджено, що вибрана методика одержання плівкових сплавів є ефективною.

Розглянемо результати дослідження структурно-фазового стану трикомпонентного плівкового сплаву на основі $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$ та Cu. За результатами електроннографічних та електронно-мікроскопічних досліджень вихідних шаруватих структур $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}/\text{Cu}/\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}/\text{П}$ було встановлено, що всі свіжосконденсовані плівки є полікристалічними з розмірами зерен менше 10 нм (рис. 3.4). Проведемо аналіз фазового складу свіжосконденсованих тришарових плівок із концентрацією Ni у шарах $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$ $C_{\text{Ni}} = 40 - 80$ ат. % (склад магнітних шарів відповідає пермалоєвій області концентрацій). Слід відмітити, що фазовий склад таких плівок однозначно інтерпретувати досить складно, бо лінії, які належать ГЦК-фазі пермалою та ГЦК-Cu, електроннографічно не розділяються. Очевидно, що фазовий склад зразків із товщинами шарів $d_{\text{F}} = 10 - 20$ нм і $d_{\text{N}} = 5 - 10$ нм відповідає ГЦК фазі Ni_3Fe і ГЦК-Cu ($a = 0,354 - 0,358$ нм) при $C_{\text{Ni}} = 60 - 80$ ат. % (рис. 3.4б) та ГЦК фазі NiFe і ГЦК-Cu ($a = 0,358 - 0,362$ нм) при $C_{\text{Ni}} = 40 - 50$ ат. % (рис. 4е). На користь присутності в таких структурах фази ГЦК-Cu говорять і результати мас-спектрометричних досліджень які безпосередньо підтверджують збереження індивідуальності шарів після конденсації шарів на ситалову підкладку за температури 300 К.

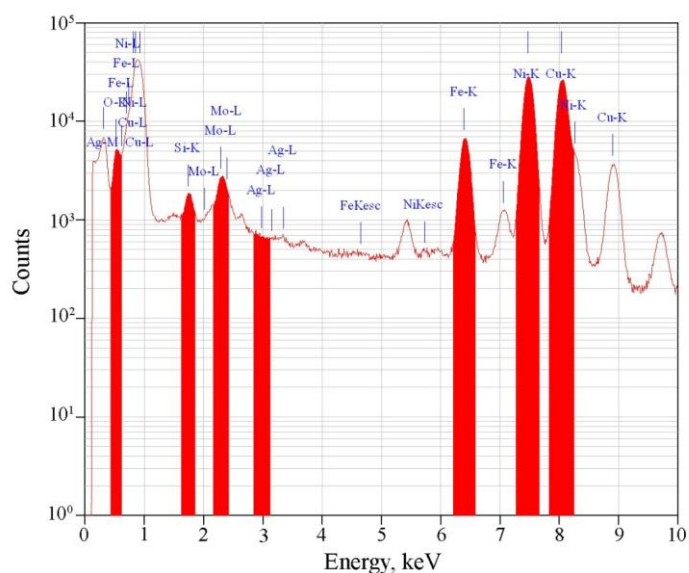


Рисунок 3.2 – Енергодисперсійний спектр отриманий методом ПЕМ (прилад HRTEM JEOL ARM 200F) від відпаленого при температурі 700 К (60 хвилин) плівкового сплаву $(\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80})_{51}\text{Cu}_{49}$ товщиною 40 нм на молібденовій предметній сітці.

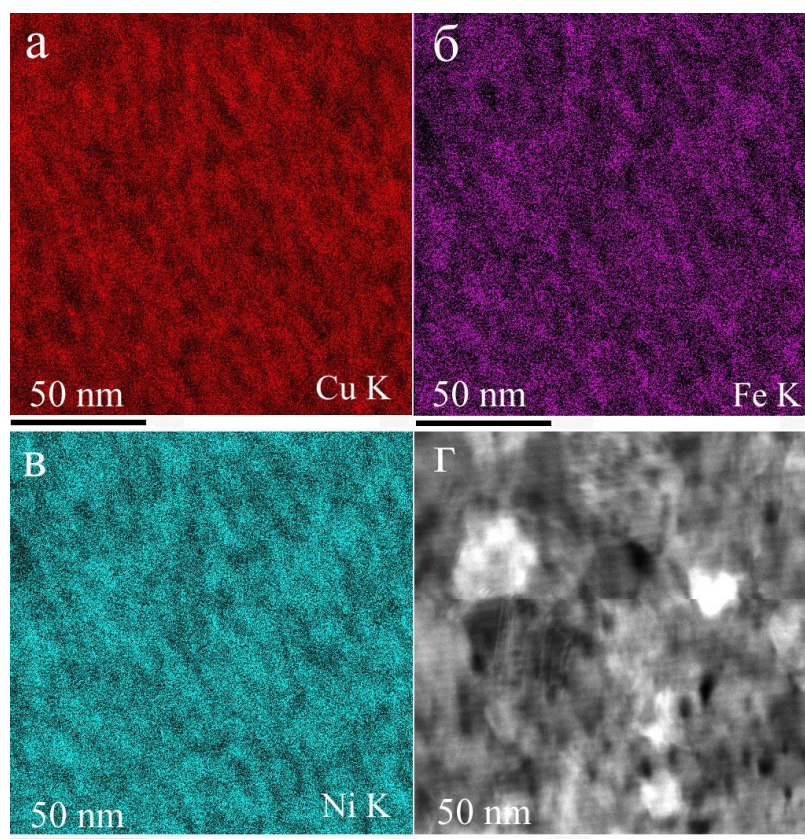


Рисунок 3.3 – Розподіл елементів (енергодисперсійний TEM – аналіз) (а-в) та зображення мікроструктури (г) (світлопольний режим) від відпаленого при $T=700\text{K}$ зразка плівкового сплаву $(\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80})_{51}\text{Cu}_{49}$ товщиною 40 нм

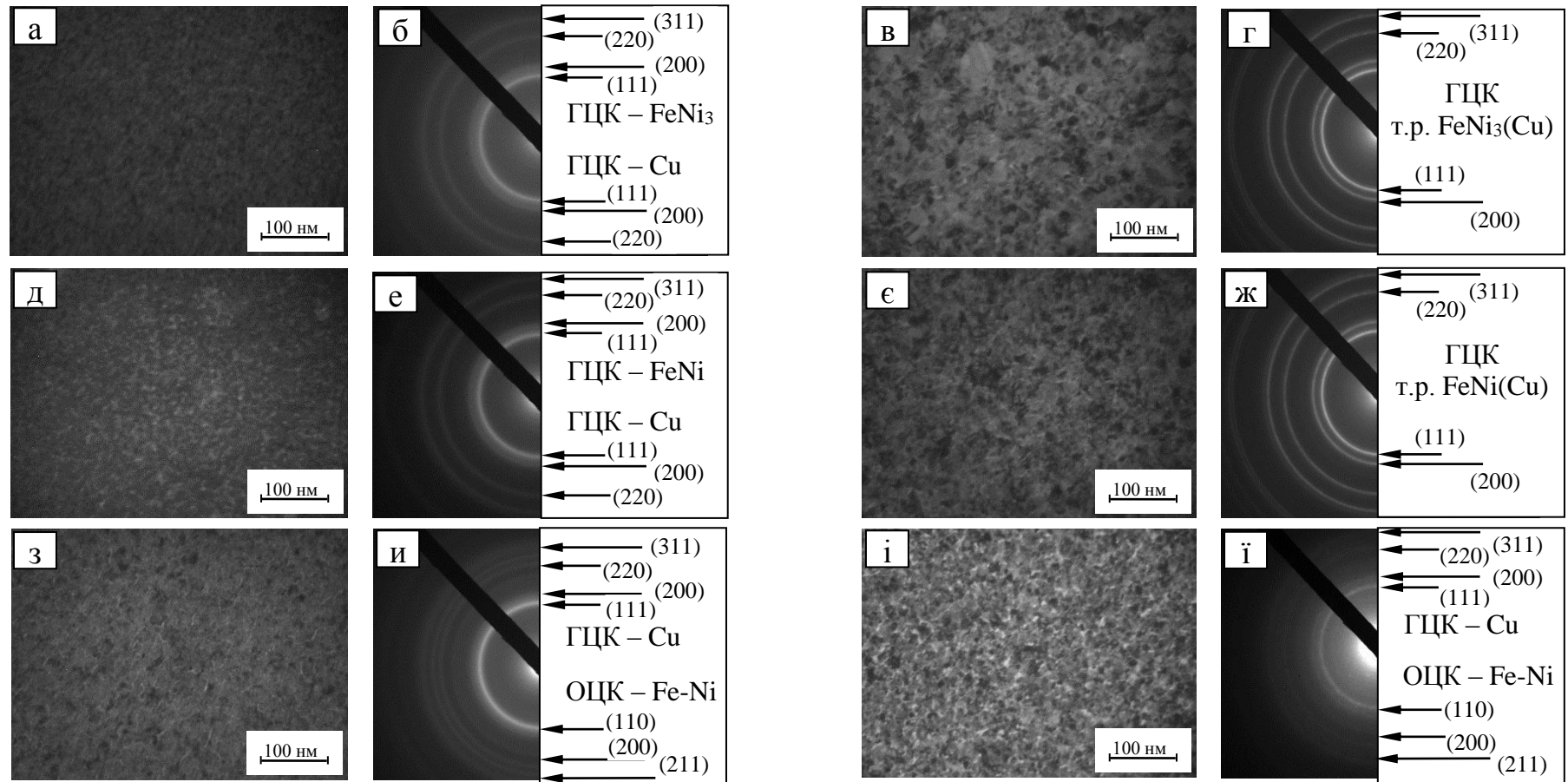


Рисунок 3.4 – Мікροструктура та відповідні електронограми від вихідних шаруватих плівкових структур

$\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}/\text{Cu}/\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$ (а, б, д, е, з, и) та відпалених за температури 700 К (в, г, е, ж, і, ї) ($a-g - d_F = 20$ нм, $d_N = 10$ нм,

$C_{\text{Ni}} = 80\%$; д-ж - $d_F = 15$ нм, $d_N = 10$ нм, $C_{\text{Ni}} = 50\%$; з-ї - $d_F = 20$ нм, $d_N = 10$ нм, $C_{\text{Ni}} = 20\%$)

Таблиця 3.1 – Розшифровка електронограм від вихідної шаруватої структури $Fe_xNi_{100-x}/Cu/Fe_xNi_{100-x}$ ($x \cong 20$) та після її термообробки при температурі 700 К у надвисокому вакуумі ($\sim 10^{-6}$ Па)

Невідпалена				Відпалена за 700 К			
I, в.о.	d, А	hkl	Фаза	I, в.о.	d, нм	hkl	Фаза
С.	2,070	111, 111	ГЦК-Cu, ГЦК-FeNi ₃	С.	2,080	111	ГЦК- т.р. FeNi ₃ (Cu)
сл.	1,780	200, 200	ГЦК-Cu, ГЦК-FeNi ₃	ср.	1,781	200	ГЦК- т.р. FeNi ₃ (Cu)
ср.	1,270	220, 220	ГЦК-Cu, ГЦК-FeNi ₃	ср.	1,270	220	ГЦК- т.р. FeNi ₃ (Cu)
ср.	1,070	311, 311	ГЦК-Cu, ГЦК-FeNi ₃	ср.	1,072	311	ГЦК- т.р. FeNi ₃ (Cu)

Д.сл. – дуже слабка; сл. – слабка; ср. – середня; С. – сильна; Д.С. – дуже сильна.

Таблиця 3.2 – Розшифровка електронограм від вихідної шаруватої структури $Fe_xNi_{100-x}/Cu/Fe_xNi_{100-x}$ ($x \cong 80$) та після її термообробки при температурі 700 К у надвисокому вакуумі ($\sim 10^{-6}$ Па)

Невідпалена				Відпалена за 700 К			
I, в.о.	d, А	hkl	Фаза	I, в.о.	d, нм	hkl	Фаза
Д.С.	2,070	111, 110	ГЦК-Cu, ОЦК-Fe-Ni	С.	2,080	111	ГЦК-Cu, ОЦК-Fe-Ni
сл.	1,780	200	ГЦК-Cu	ср.	1,781	200	ГЦК-Cu
ср.	1,440	200	ОЦК-Fe-Ni	сл.	1,150		ОЦК-Fe-Ni
ср.	1,270	220	ГЦК-Cu	сл.	1,280	220	ГЦК-Cu
ср.	1,170	211	ОЦК-Fe-Ni	сл.	1,170	211	ОЦК-Fe-Ni
ср.	1,070	311	ГЦК-Cu	сл.	1,070	311	ГЦК-Cu

Після відпалювання плівок за температури 700 К розміри кристалітів збільшуються до 30 нм, що призводить до зменшення ширини дифракційних кілець (рис. 3.4 г, є). При цьому чітко фіксується однофазний стан, а зміни параметра решітки електроннографічно не спостерігаються. Ймовірно, що в такій системі в залежності від концентрації Ni утворюються тверді розчини Ni_3Fe (Cu) або NiFe (Cu) із параметром решітки $a = 0,355 - 0,359$ нм. Підтвердженням цьому є і результати роботи [92].

Згідно з даними електроннографічних досліджень при $C_{\text{Ni}} < 40$ ат. % фазовий склад свіжосконденсованих тришарових зразків відповідає ОЦК-(Fe-Ni) + ГЦК-Cu (рис. 3.1 и). Параметр ОЦК решітки α -фази (Ni – Fe) складає $a = 0,285 - 0,287$ нм. Відпалювання за температури 700 К не призводить до зміни фазового складу. Параметр решітки теж суттєво не змінюється (рис. 3.1 і). Необхідно підкреслити, що плівкові зразки мають досить високу чистоту, оскільки електроннографічно не спостерігалися домішкові фази у вигляді оксидів чи гідридів (межа чутливості методу – 5 мас.%).

Розглянемо також особливості структурного і фазового стану трикомпонентних плівкових сплавів на основі Co, Cr та Cu. На основі проведених електронно-мікроскопічних та дифракційних досліджень вихідних шаруватих структур Co/Cr/CuCr/Co було виявлено, що свіжосконденсовані зразки мають дрібнокристалічну структуру (розмір зерен менше 10 нм) (рис. 3.5 а). Для цих свіжосконденсованих зразків електроннографічно фіксуються широкі дифракційні кільця, що очевидно належать фазам ГЦК-Cu, α -Co-ГЦП та α -Co(Cr) (рис. 3.5 б, таблиця 3). Отже, вже при формуванні шарів Co та Cr утворюється твердий розчин хрому в кобальті Co(Cr) і ця фаза має ГЦП решітку. Це твердження підтверджується результатами робіт [35] згідно яких утворенню твердих розчинів у системі кобальт – хром сприяє виконання розмірного критерію (максимальна відмінність атомних радіусів складає 2,4 %) та близькість значень електронегативності (1,7 для Co та 1,6 для Cr). Крім того, згідно фазової діаграми системи кобальт – хром [37] (рис. 2) при концентрації хрому $C_{\text{Cr}} < 30$ ат.%

утворюється феромагнітний твердий розчин на основі ГЦП – Co.

Після відпалювання за температури 700 К у плівках наявні лише фази: ГЦК-Cu і α -Co(Cr). Ширина дифракційних максимумів після відпалювання суттєво зменшується.

Слід відмітити, що автори [38] в плівках Co/Cu після відпалювання за $T \geq 600$ К фіксувався метастабільний ГЦК твердий розчин Co(Cu) з параметром решітки $a = 0,355-0,362$ нм. Цей твердий розчин Co-Cu частково розпадається під час охолодження до 300 К з виділенням частинок α -Co. У випадку системи Co/Cr/Cu/Cr/Co на електроннограмах утворення твердого розчину Co(Cu) не фіксувалось, можливо, через відносно велику товщину шару Co ($d_{Co} = 10-20$ нм) та малу товщину прошарку міді ($d_{Cu} = 5-10$ нм). Середній розмір зерен у відпалених плівках, порівняно з невідпаленими, збільшується приблизно в 5-10 разів, в залежності від товщини шарів (рис. 3.5 а, в).

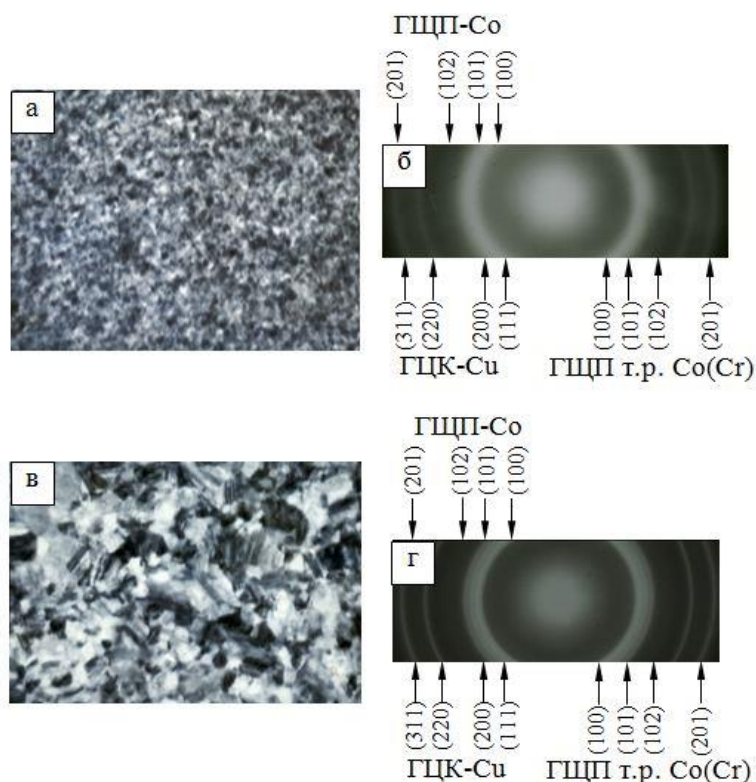


Рисунок 3.5 – Кристалічна структура та електроннограми вихідної структури Co(10 нм)/Cr(5 нм)/Cu(10 нм)/Cr(5 нм)/Co(10 нм) (а, б) та відпаленої при температурі 700 К (в, г)

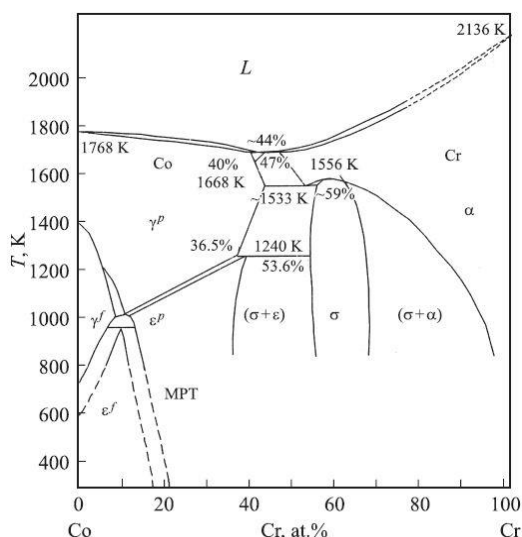


Рисунок 3.6 – Діаграма стану системи кобальт – хром [37]. ε^f та ε^p – тверді розчини на основі ГЦП – Co з феромагнітними і парамагнітними властивостями відповідно; γ^f γ^p – тверді розчини на основі ГЦК – Co з феромагнітними і парамагнітними властивостями відповідно.

Таблиця 3.3 – Розшифровка електронограм від вихідної шаруватої структури Co(10 нм)/Cr(5 нм)/Cu(10 нм)/Cr(5 нм)/Co(10 нм) та після її термообробки при температурі 700 К у надвисокому вакуумі ($\sim 10^{-6}$ Па)

Невідпалена				Відпалена при 700 К			
№	d , нм	hkl	Фаза	№	d , нм	hkl	Фаза
1	0,216	100	ГЦП-Co, ГЦП-т.р. Co(Cr)	1	0,217	100	ГЦП-Co, ГЦП-т.р. Co(Cr)
2	0,207	111	ГЦК-Cu	2	0,205	111	ГЦК-Cu
3	0,191	101	ГЦП-Co, ГЦП-т.р. Co(Cr)	3	0,190	101	ГЦП-Co, ГЦП-т.р. Co(Cr)
4	0,182	200	ГЦК-Cu	4	0,177	200	ГЦК-Cu
5	0,148	102	ГЦП-Co, ГЦП-т.р. Co(Cr),	5	0,146	102	ГЦП-Co, ГЦП-т.р. Co(Cr)
6	0,126	110 220	ГЦП-Co, ГЦП-т.р. Co(Cr), ГЦК-Cu	6	0,127	220	ГЦК-Cu
7	0,107	311 201	ГЦК-Cu, ГЦП-Co, ГЦП-т.р. Co(Cr)	7	0,125	110	ГЦП-Co, ГЦП-т.р. Co(Cr)
				8	0,107	311 201	ГЦК-Cu ГЦП-Co, ГЦП- т.р. Co(Cr)

Розглянемо результати дослідження структурно-фазового стану чотирикомпонентного плівкового сплаву на основі $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$, Co та Cu ($0 < x < 100$) із $d = 20 - 100$ нм [40-42]. Типові електронограми від зразків з різною концентрацією Ni у шарі $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$ та відповідні їм знімки кристалічної структури проілюстровано на рис. 3.7. У таблицях 3.4 – 3.5 наведені розшифровки електронограм для невідпалених і відпалених тришарових плівок Co/Cu/ $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$ з різною концентрацією Ni у шарі $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$.

Слід відмітити, що аналіз електронограм від свіжосконденсованих (вихідних) плівок ускладнений, оскільки плівки дрібнозернисті і дифракційні лінії при цьому досить широкі. Також порівняння значень міжплощинних відстаней для одношарових плівок FeNi (FeNi_3), Cu та Co показує, що вони близькі і як наслідок ліній розділити неможливо. Тому електронограми від вихідних плівок Co/Cu/ $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$ ($10 < x < 60$) містять дуже розмиті кільця, які належать ГЦК – фазі з параметром решітки $a = 0,354 - 0,361$ нм (рис. 3.7 б,е). Враховуючи результати дослідження структурно-фазового стану свіжосконденсованих тришарових плівок $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}/\text{Cu}/\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$ та Co/Cu/Co можна стверджувати, що фазовий склад плівок Co/Cu/ $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$ ($10 < x < 60$) відповідає ГЦК – $\text{FeNi}_3 + \text{ГЦК} - \text{Cu} + \text{ГЦК} - \text{Co}$ при $x = 20 - 30\%$ та ГЦК – $\text{FeNi} + \text{ГЦК} - \text{Cu} + \text{ГЦК} - \text{Co}$ при $x = 40 - 60\%$. Слід відмітити, що лінії, які належать ГЦП – Co практично не спостерігаються. Хоча для подібних невідпалених систем на основі Co можуть спостерігатися фази ГЦП – Co та ГЦК – Co.

Отже, враховуючи результати дослідження дифузійних процесів у даних системах можна стверджувати про повне дифузійне перемішування шарів.

Порівнюючи електронограми від плівок відпалених за температури 700 К з електронограмами свіжосконденсованих зразків можна відмітити лише зменшення ширини ліній і відповідно фазовий склад термостабілізованих плівок може бути аналогічним (рис. 3.23 г, ж). Хоча найбільш ймовірно для плівок Co/Cu/ $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$ ($0 < x < 100$) із $d = 30 - 40$ нм та $d = 5 - 20$ нм після відпалювання за $T_{\text{відп}} = 700$ К відбувається утворення ГЦК твердих розчинів [(FeNi_3 , Cu),

Таблиця 3.4 – Розшифровка електроннограм від вихідної та відпаленої у надвисокому вакуумі ($\sim 10^{-6}$ Па) за температури 700 К структури Co(10 нм)/Cu(10 нм)/Fe_xNi_{100-x}(20 нм) ($x \cong 20$ ат.%)

Невідпалена				Відпалена при 700 К			
I, в.о.	d, А	hkl	Фаза	I, в.о.	d, нм	hkl	Фаза
Д.С.	2,070	111, 111, 111	ГЦК – Cu, ГЦК – FeNi ₃ , ГЦК – Co	ср.	2,030	111	ГЦК – т.р. [(FeNi ₃ , Cu), β-Co]
сл.	1,780	200, 200, 200	ГЦК – Cu, ГЦК – FeNi ₃ , ГЦК – Co	С.	1,781	200	ГЦК – т.р. [(FeNi ₃ , Cu), β-Co]
ср.	1,270	220, 220, 220	ГЦК – Cu, ГЦК – FeNi ₃ , ГЦК – Co	ср.	1,280	220	ГЦК – т.р. [(FeNi ₃ , Cu), β-Co]
ср.	1,070	311, 311, 311	ГЦК – Cu, ГЦК – FeNi ₃ , ГЦК – Co	С.	1,080	311	ГЦК – т.р. [(FeNi ₃ , Cu), β-Co]

Д.сл. – дуже слабка; сл. – слабка; ср. – середня; С. – сильна; Д.С. – дуже сильна.

Таблиця 3.5 – Розшифровка електроннограм від вихідної та відпаленої у надвисокому вакуумі ($\sim 10^{-6}$ Па) за температури 700 К структури Co(10 нм)/Cu(10 нм)/Fe_xNi_{100-x}(20 нм) ($x \cong 80$ ат.%)

Невідпалена				Відпалена за 700 К			
I, в.о.	d, А	hkl	Фаза	I, в.о.	d, нм	hkl	Фаза
Д.С.	2,070	111, 111, 110	ГЦК – Cu, ГЦК – Co, ОЦК – Fe–Ni	Д.С.	2,070	111, 111, 110	ГЦК – Cu, ГЦК – Co, ОЦК – Fe–Ni
сл.	1,780	200, 200	ГЦК – Cu, ГЦК – Co	ср.	1,780	200, 200	ГЦК – Cu, ГЦК – Co
ср.	1,440	200	ОЦК – Fe–Ni	сл.	1,440	200	ОЦК – Fe–Ni
ср.	1,270	220, 220	ГЦК – Cu, ГЦК – Co	ср.	1,270	220, 220	ГЦК – Cu, ГЦК – Co
ср.	1,170	211	ОЦК – Fe–Ni	ср.	1,170	211	ОЦК – Fe–Ni
ср.	1,070	311, 311	ГЦК – Cu, ГЦК – Co	ср.	1,070	311, 311	ГЦК – Cu, ГЦК – Co

Д.сл. – дуже слабка; сл. – слабка; ср. – середня; С. – сильна; Д.С. – дуже сильна.

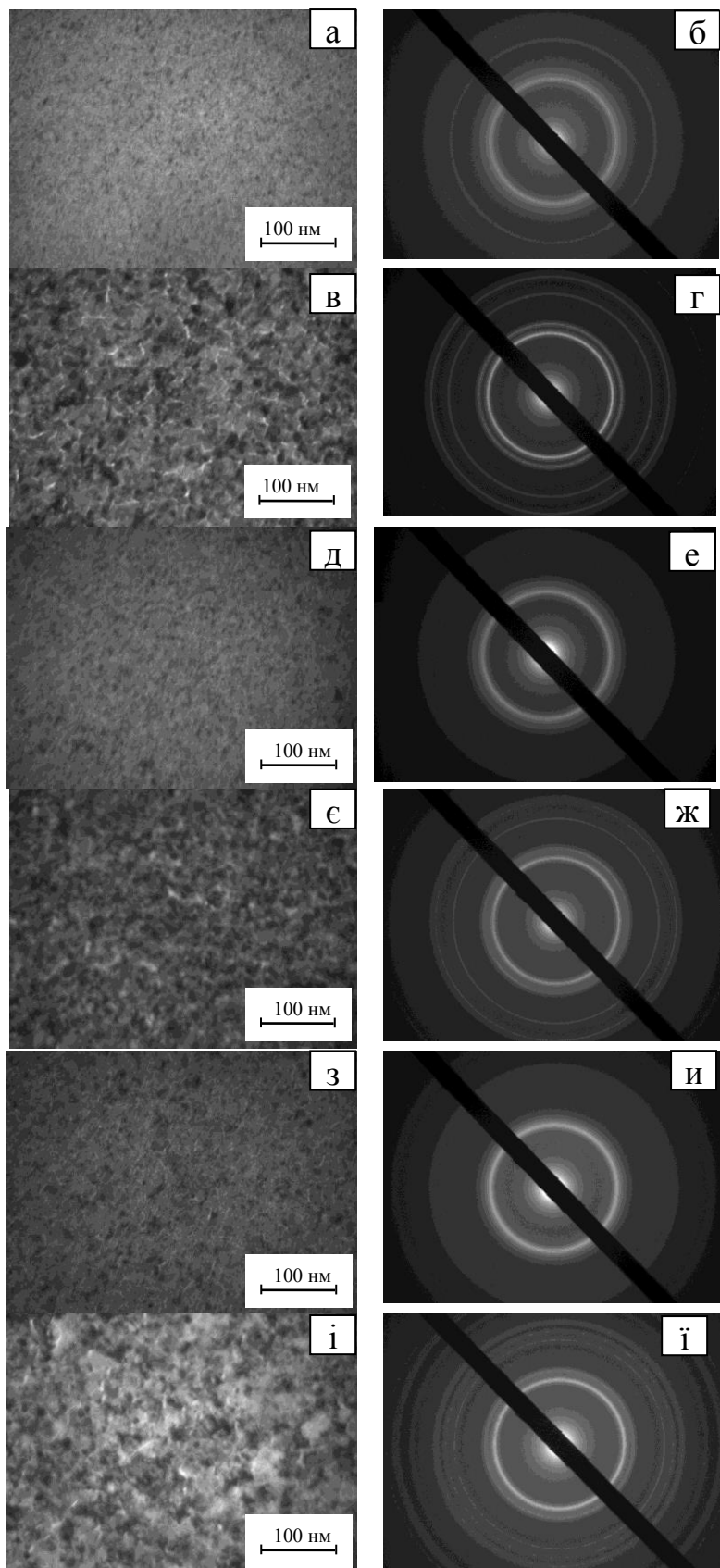


Рисунок 3.7 – Мікроструктура та відповідні електронोगрами тришарових плівкових структур $\text{Co/Cu/Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$ у свіжосконденсованому (а, в, д, е, з,и) та відпаленому за температури 700 К (в, г, е, ж, і, ї) стані (а-г – $d_F = 40$ нм, $d_N = 10$ нм, $C_{\text{Ni}} = 80\%$; д-ж – $d_F = 35$ нм, $d_N = 7$ нм, $C_{\text{Ni}} = 60\%$; з-ї – $d_F = 35$ нм, $d_N = 10$ нм, $C_{\text{Ni}} = 20\%$)

ГЦК – Co] та [(FeNi, Cu), ГЦК – Co] у залежності від концентрації компонент у магнітних шарах з параметром решітки $a = 0,357 - 0,358$ нм.

У випадку плівок з $x > 60\%$ на електронограмах спостерігаються відбитки від кристалографічних площин ОЦК – Fe-Ni, ГЦК – Cu та ГЦК – Co. Про наявність фази ГЦП – Co, як і в попередньому випадку, однозначно стверджувати неможливо. Для відпалених плівок спостерігаються лінії, які належать тим же фазам, що і для невідпалених плівок, (рис. 3.7 ж).

Підсумовуючи вищесказане відмітимо, що ступінь розчинності компонент суттєво впливають на структурно-фазовий стан плівкових зразків. Підбором конкретних магнітних та немагнітних металів та умов термообробки можна отримати три- та багатоелементні плівкові сплави в яких фіксується як одна так і декілька фаз. Також можливе утворення гранульованого стану після термообробки у вихідному стані шаруватих плівкових систем. Запропоновані моделі структури шаруватих систем та плівкових сплавів (рис. 3.8, рис. 3.9) дадуть можливість коректно обговорювати вплив умов термообробки на величину магнітоопору. Це дасть можливість встановити умови термообробки для систем з різним типом розчинності компонент які забезпечать максимальне значення ефекту гігантського магнітоопору.

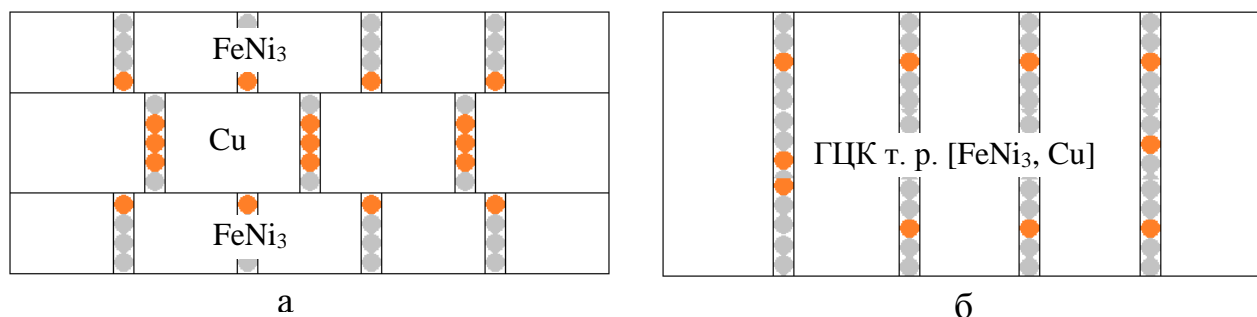


Рисунок 3.8 – Схематичне зображення структури на основі Fe_xNi_{100-x} ($x = 20\%$) і Cu у вихідному стані (а) та після термообробки при температурі 700 К (б)

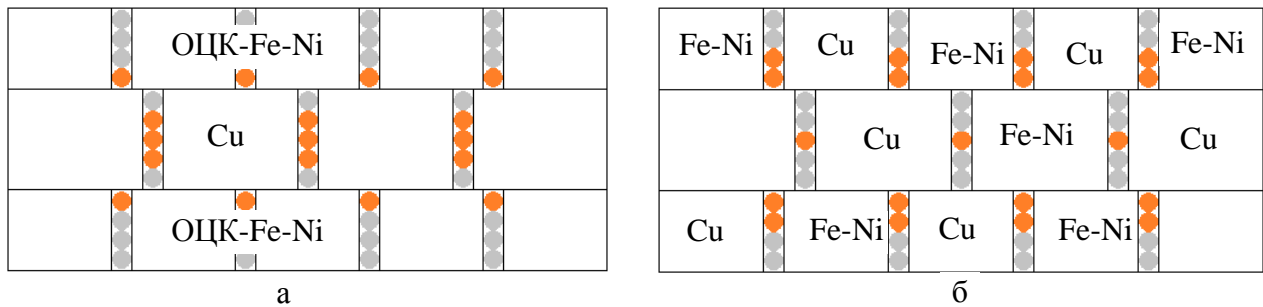


Рисунок 3.9 – Схематичне зображення структури на основі Fe_xNi_{100-x} ($x = 80\%$) і Cu у вихідному стані (а) та після термообробки при температурі 700 К (б)

3.2 Структурно-фазовий стан високоентропійних еквіатомних сплавів AlCrFeCoNiCu

Дослідження фазового складу високоентропійних еквіатомних сплавів AlCrFeCoNiCu проводилося як для свіжосконденсованих зразків так і після процесу термообробки в атмосфері Ar/H₂ при температурі 700 К. На рис. 3.10, як ілюстрація, наведено рентгенограми від свіжосконденсованого та відпаленого в атмосфері Ar/H₂ при температурі 700 К високоентропійного еквіатомного плівкового сплаву AlCrFeCoNiCu. Аналіз фазового складу свіжосконденсованих плівкових ВЕС показав, що фазовий склад отриманих зразків відповідає ОЦК-фазі з параметром решітки $a = 0,296$ нм. Цей результат узгоджується з даними, представленими в роботі [26], які свідчать про те, що литий сплав має структуру ОЦК. Середній розмір кристалітів L , визначений за рівнянням Шеррера, становить 13 нм.

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

Деякі неідентифіковані піки на рентгенограмах від відпалених зразків, ймовірно, відповідають оксидним фазам CrO або Al₂O₃, які утворився в процесі відпалу.

Методом EDX (рис. 3.11) було визначено концентрацію всіх компонентів ВЕС (табл.3.6). Також були отримані карти розподілу елементів Al, Cr, Fe, Co, Ni, та Cu від високоентропійного еквіатомного плівкового сплаву AlCrFeCoNiCu в об'ємі плівки. Похибка визначення концентрації компонент не перевищує 1 ат.%. Цей результат підтверджує ефективність використання методу одночасного випаровування для отримання тонкоплівкових ВЕС.

Результати АСМ-досліджень поверхні плівкових ВЕС підтвердили, що розмір кристалітів після відпалу змінюється несуттєво (рис. 3.12). Як видно з рисунків, усі плівкові зразки є полікристалічними. На поверхні невідпалених зразків спостерігаються зерна округлої форми. За результатами АСМ також були розраховані значення Rq (середньоквадратичне значення) і Ra(середнє арифметичне відхилення профілю), що характеризують шорсткість профілю поверхні досліджуваних зразків. Збільшення розрахункових даних по Rq з 1,31 до 2,66 Нм і Ra з 0,98 до 2,04 нм для відпаленого зразка свідчить про те, що кристаліти ростуть в процесі відпалу. Цей результат відповідає даним, отриманим методом XRD.

Слід також зазначити, що плівки багатоконпонентних сплавів можуть мати глобулярну будову. Глобула, у цьому випадку, є конгломератом кристалітів з середнім розміром, який перевищує розмір кристалітів в 2 – 5 разів.

Таблиця 3.5 – Елементний склад (ат.%, $n = 6$) високоентропійних плівкових сплавів отриманий за допомогою ЕДС аналізу

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

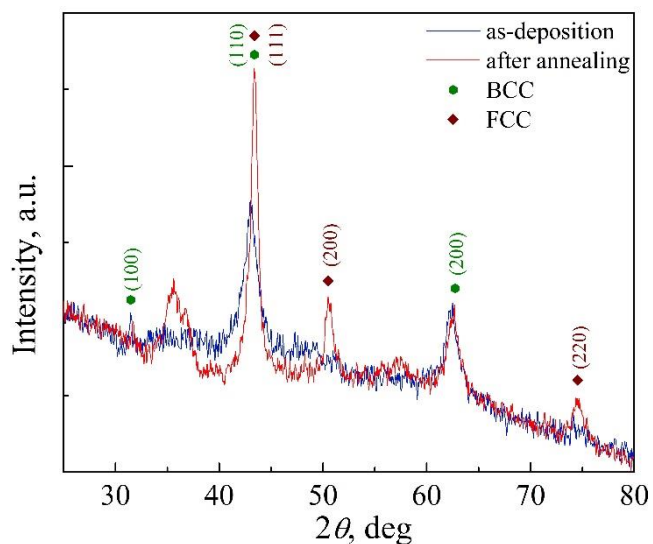


Рисунок 3.10 – Рентгенограми від свіжосконденсованого та відпаленого в атмосфері Ar/H₂ при температурі 700 К високоентропійного еквіатомного плівкового сплаву AlCrFeCoNiCu

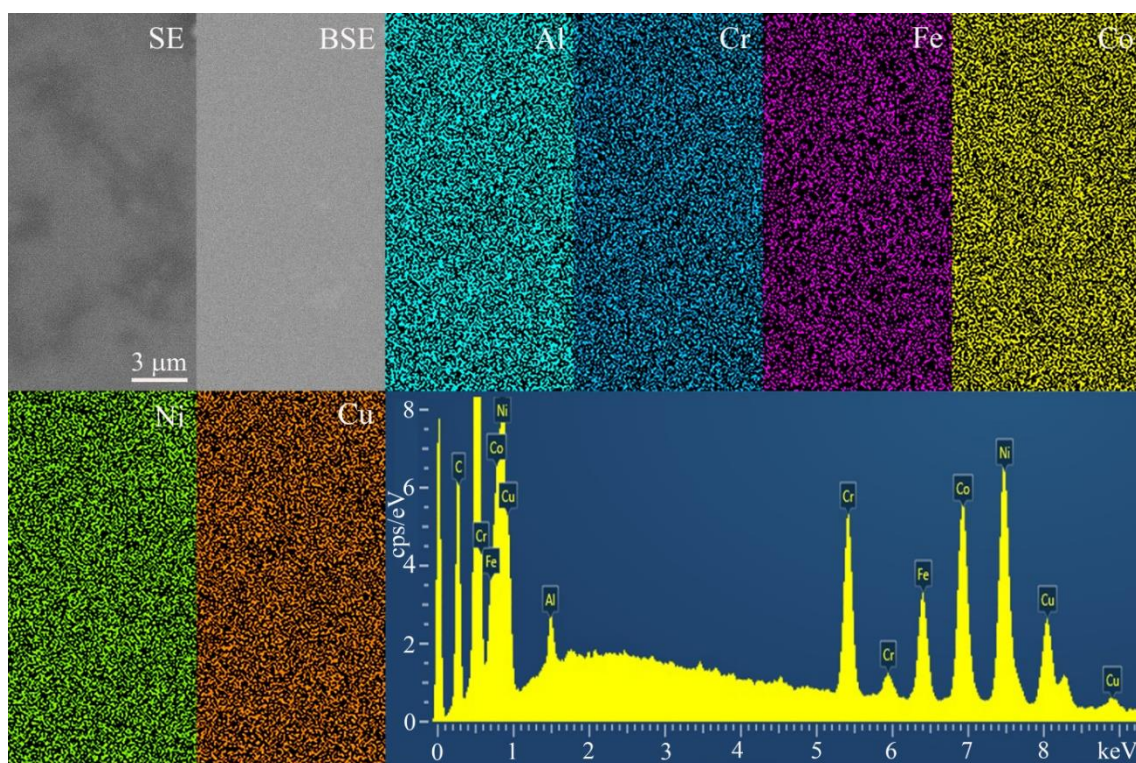


Рисунок 3.11 – Карти розподілу елементів Al, Cr, Fe, Co, Ni, та Cu і енергодисперсійний спектр від високоентропійного еквіатомного плівкового сплаву AlCrFeCoNiCu

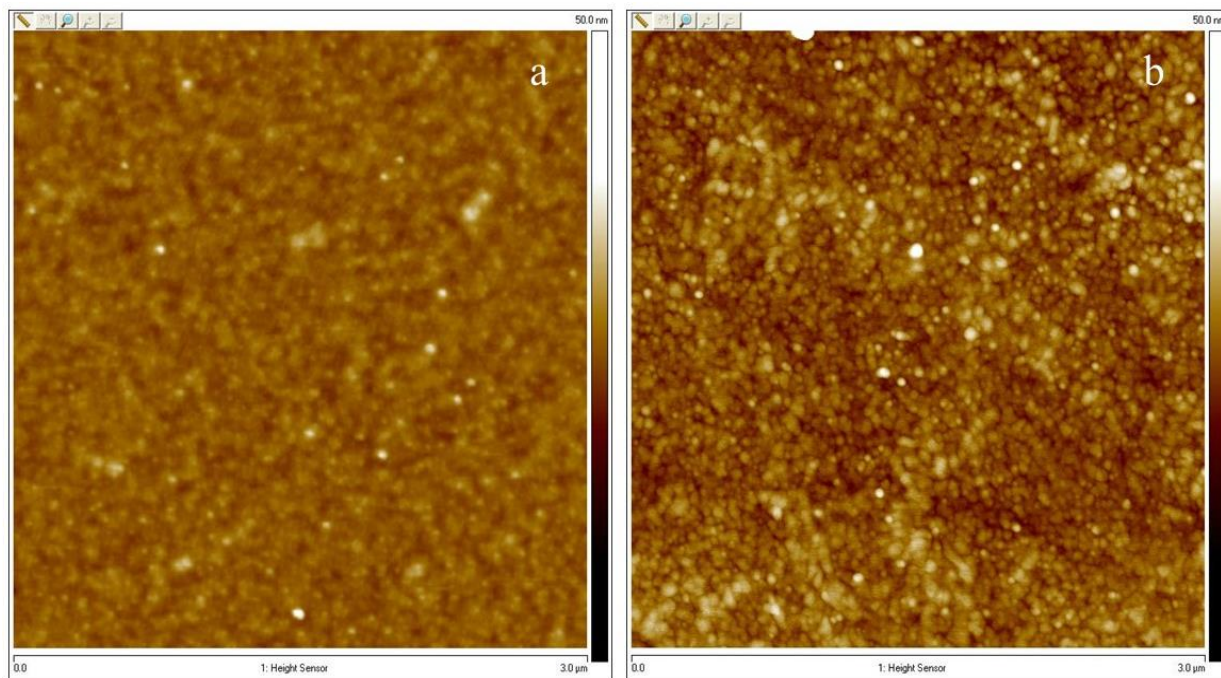


Рисунок 3.12 – AFM зображення від свіжосконденсованого (а) та відпаленого в атмосфері Ar/H₂ при температурі 700 К (б) високоентропійного еквіатомного плівкового сплаву AlCrFeCoNiCu

3.2 Магнітна структура багатокомпонентних плівкових сплавів на основі Fe, Ni, Co та Cu

Для встановлення зв'язку польових залежностей магнітоопору багатоелементних плівкових сплавів FeNiCoCu/П зі зміною їх магнітної структури було проведено дослідження доменної структури зразків та її зміни в процесі намагнічування з одночасним вимірюванням магнітоопору плівок. Для спостереження магнітної структури зразків використовувався магнітооптичний ефект Керра, який полягає в повороті на деякий кут φ площини поляризації плоскополяризованого світла, відбитого від поверхні намагніченого феромагнітного зразка. За рахунок різних кутів повороту площини поляризації світла сусідніми доменами після проходження відбитого світла через аналізатор спостерігається світловий контраст між областями з протилежною орієнтацією векторів намагніченості. У випадку тонкоплівкових феромагнітних сплавів, цей

світловий контраст незначний, так як світло, відбите від поверхні зразка, не плоскополяризоване, а поляризоване еліптично.

На рис. 5.13 як ілюстрація наведена магнітна структура та її зв'язок з польовою залежністю магнітоопору для термостабілізованої плівки багатокомпонентного сплаву FeNiCoCu/П ($d = 100$ нм). У цьому випадку зразок був спочатку намагнічений до насичення в магнітному полі, спрямованому уздовж осі легкого намагнічування. При зменшенні індукції магнітного поля від поля насичення до нуля плівка залишається однодоменною. Величина магнітоопору при цьому також помітно не змінюється (хід польової залежності магнітоопору в значній мірі повторює хід даної залежності в магнітному полі більшому за поле насичення. При зміні напрямку магнітного поля на протилежний, у перший момент зразок залишається одно доменним, але його електричний опір зменшується. Потім, коли індукція зовнішнього магнітного поля сягає значення близько 2 мТл, на краях зразка формуються домени клиноподібної форми (зародки зворотньої намагніченості). При цьому магнітоопір виміряний у поздовжній геометрії досягає свого мінімуму. При подальшому збільшенні магнітного поля спостерігається збільшення розмірів доменів переважно за рахунок руху доменних стінок. Електричний опір плівкового феромагнітного сплаву при цьому починає збільшуватися. Подальше навіть незначне збільшення індукції зовнішнього магнітного поля приводить до різкого зростання площі вигідно орієнтованих доменів за рахунок сусідніх і весь зразок намагнічується в напрямку зовнішнього магнітного поля. Польова залежність магнітоопору також виходить на насичення. Слід зазначити, що процес перемагнічування плівки протікає у вигляді декількох стрибкоподібних зміщень доменних стінок у вузькому інтервалі магнітних полів. Слід відмітити, що подібна картина спостерігалася і для одношарових плівок феромагнітних металів та сплавів.

Попередні дослідження вказують на те, що змінюючи концентрацію атомів магнітної компоненти, можна отримати ВЕС плівки із відносно великими коерцитивною силою і полем насичення, а також у широкому інтервалі

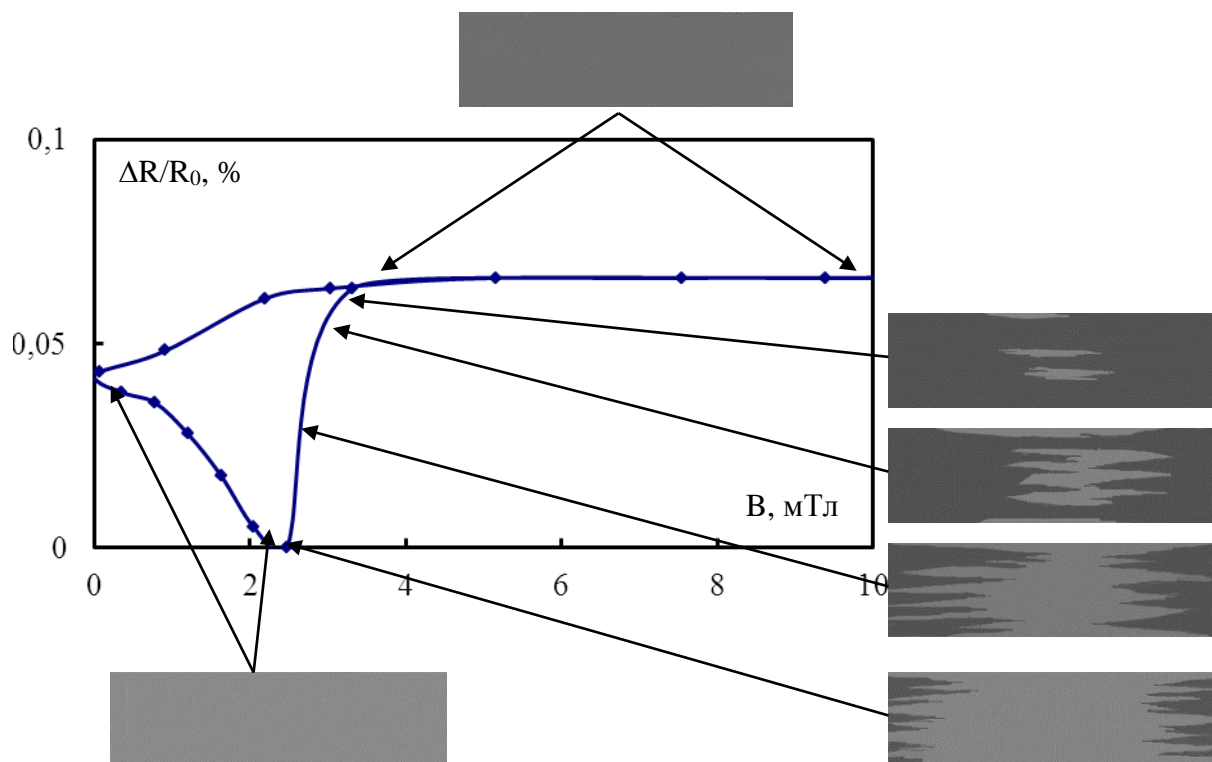


Рисунок 3.12 – Магнітна структура та магніторезистивна петля еквіатомного плівкового сплаву FeNiCoCu/P товщиною 100 нм

магнітного поля стали величину АМО або реалізувати ефект ГМО із малою амплітудою.

Як підсумок слід зазначити, що наведені результати мають наукову цінність як із фундаментальної, так і прикладної точки зору для таких галузей знань як металофізика і матеріалознавство та можуть бути використані як у вітчизняній, так і світовій науці. У даному проекті реалізована достатньо проста і ефективна концепція формування багатокомпонентних сплавів нанорозмірних товщин, а дослідження вище зазначених властивостей та характеристик проводиться на обладнанні, яке використовується у провідних наукових центрах світу.

ВИСНОВКИ

1. Вдосконалена методика формування багатокомпонентних плівкових сплавів на основі Fe, Co, Ni, Cr та Cu товщиною 20 – 80 нм методом одночасної або пошарової конденсації. Проведено дослідження впливу режиму термообробки, встановлено технологічні параметри процесу. Проведені мас-спектроскопічні дослідження тонкоплівкових сплавів при пошаровому травленні дали можливість встановити, що зразки сформовані методом одночасної або пошарової конденсації з подальшим відпалюванням при температурі 700 К в умовах надвисокого безмасляного вакууму (10^{-6} – 10^{-7} Па) є гомогенні за товщиною. Методами рентгенівського мікроаналізу та ВІМС було підтверджено, що вибрана методика одержання плівкових сплавів є ефективною.
2. Отримані експериментальні та розрахункові дані стосовно кристалічної структури, процесів фазоутворення і стехіометрії плівкових сплавів на основі Fe, Ni, Co, Cu та Cr. Показано, що фазовий склад як свіжосконденсованих так і термостабілізованих при температурі 700 К плівкових сплавів на основі Fe, Ni та Cu товщиною $d = 20 - 100$ нм відповідає ГЦК фазі т.р. FeNi(Cu) з параметром решітки $a = 0,360 - 0,361$ нм. Після відпалювання зразків при температурі 700 К, фіксується збільшення розміру кристалітів до 50 нм.
3. Проведено дослідження доменної структури плівок сплаву на основі Co, Fe, Ni та Cu у процесі їх перемагнічування з одночасним вимірюванням магнітоопору плівок. Взаємозв'язок зміни електричного опору зі зміною доменної структури показує, що визначене за екстремумом на залежності $\Delta R/R(0)$ значення коерцитивної сили є дещо заниженим. Враховуючи різкий характер збільшення електричного опору на цій ділянці та малий діапазон зміни напруженості магнітного поля, у якому відбувається перемагнічування плівки, можна прийняти це значення напруженості

магнітного поля за H_c . Показано, що при зменшенні індукції зовнішнього магнітного поля без доведення плівки до стану магнітного насичення, її доменна структура зберігається в тому стані, який відповідав досягнутому максимальному значенню індукції зовнішнього магнітного поля, і цей стан може зберігатись тривалий час. Для переведення такої плівки в однодомений стан її потрібно намагнітити до насичення в одному чи іншому напрямку.

СПИСОК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.-J., Gan J.-Y., Chin Ts.-Sh., Shun T.-Ts., Tsau Ch.-H., Chang Sh.-Y. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principle Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes // *Advanced Engineering Materials*, 2004, 6 №8, 299-303.
2. Wang Y.P., Li B.Sh., Heng Zh.F. Solid Solution or Intermetallics in a High-Entropy Alloy // *Advanced Engineering Materials*, 2009, 11 № 8, 641-644.
3. Singh S., Wanderka N., Murty B.S., Glatzel U., Banhart J., Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy // *Acta Materialia*, 2011, 59, 182-190.
4. Senkov O.N., Wilks G.B., Scott J.M., Miracle D.B. Mechanical Properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys // *Intermetallics*, 2011, 11, 698-706.
5. Chou H.-P., Chang Y.-Sh., Chen S.-K., Yeh J.-W. Microstructure, thermophysical and electrical properties in Al_xCoCrFeNi (0≤x≤2) high-entropy alloys // *Materials Science and Engineering B*, 2009, 163, 184-189.
6. Manzoni A., Daoud H., Volkl R., Glatzel U., Wanderka N. Phase separation in equiatomic AlCoCrFeNi high-entropy alloy // *Ultramicroscopy*, 2013, 132, 212-215.
7. Otto F., Yang Y., Bei H., George E.P. Relative effect of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys // *Acta Materialia*, 2013, 61, 2628-2638.
8. Kuznetsov V.A., Shaysultanov D.G., Stepanov N.D., Salishchev G.A., Senkov O.N. Tensile properties of an AlCrCuFeNiCo high-entropy alloy in as-cast and wrought conditions // *Material Science and Engineering A*, 2012, 533, 107-118.
9. Kuznetsov V.A., Shaysultanov D.G., Stepanov N.D., Salishchev G.A., Senkov O.N. Superplasticity of AlCoCrCuFeNi High Entropy Alloy // *Material Science Forum*, 2013, 735, 146-151.

10. Yeh, J. W. Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys // JOM, 2013. – V. 65.
11. Murty B.S., Yeh J.W., Ranganathan S. High-Entropy Alloys / Butterworth-Heinemann (Elsevier), 2014, 218.
12. Новиков И.И., Золоторевский В.С., Портной В.К., Белов Н.А., Ливанов Д.В., Медведев С.В., Аксенов А.А., Евсеев Ю.В. *Металловедение. Учебник. В 2 томах* Т.И. Колл. авторов / Под общей редакцией В.С. Золоторевского – М.: Издательский Дом МИСиС, 2009. – 496с.
13. Gali A., George E.P., Tensile Properties of high- and medium-entropy alloys // *Intermetallics*, 2013, 39, 74-78.
14. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // *Materials Science and Engineering A*, 2004, 375–377, 213–218
15. Senkov O.N., Scott J.M., Senkova S.V., Miracle D.B., Woodward C.F. Microstructure and room temperature mechanical properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy // *Intermetallics*, 2011, 509, 6043-6048.
16. Jiang L., Lu Y., Dong Y., Wang T., Cao Z., Li T. Annealing effects on the microstructure and properties of bulk high-entropy CoCrFeNiTi_{0.5} alloy casting ingot // *Intermetallics*. 2014, 37-43.
17. Shun T.-T., Chang L.-Y., Shiu M.-H. Microstructure and mechanical properties of multiprincipal component CoCrFeNiMo_x alloys // *Materials Characterization*. 2012, 63-67.
18. Senkov O.N., Miracle D.B. A topological model for metallic glass formation // *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003, 317, 34-39.
19. Takeuchi A. Chen N., Wada T., Yokoyama Y., Kato H., Inoue A., Yeh J.W. Pd₂₀Pt₂₀Cu₂₀Ni₂₀P₂₀ high-entropy alloy as a bulk metallic glass in the centimeter // *Intermetallics*, 2011, 19, 1546-1554.

20. Tong C J, Chen Y L, Chen S K, et al. Microstructure characterization of $Al_xCoCrCuFeNi$ high-entropy alloy system with multiprincipal elements // *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2005, 36: 881–893.
21. Senkov O.N., Senkova S.V., Woodward C., Miracle D.B. Low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr–Nb–Ti–V–Zr system: Microstructure and phase analysis // *Acta Materialia*, 2013, 61, 1545–1557.
22. Mizutani, U. Hume-Rothery rules for structurally complex alloy phases // Taylor and Francis Group, Boca Raton. 2011.
23. Tung C.C., Yeh J.W., Shun T.T., Chen S.K., Huang Y.S., Cheng H.C., On the elemental effect of $AlCoCrCuFeNi$ high-entropy alloy system // *Mater. Lett.* 2007, 61, 1–5.
24. Tong C.J., Chen M.R., Chen S.K., Yeh J.W., Shun T.T., Lin S.J., Chang S.Y. Mechanical Performance of the $Al_xCoCrCuFeNi$ High-Entropy Alloy System with Multiprincipal Elements // *Metall. Trans. A*, 2005, 36A, 1263–1271.
25. Qiu X.-W. Microstructure and properties of $AlCrFeNiCoCu$ high entropy alloy prepared by powder metallurgy // *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 555, 246-249.
26. Ивченко М. В., Пушин В. Г., Укусников А. Н., Wanderka N., Особенности микроструктуры литых высокоэнтропийных эквиатомных сплавов $AlCrFeCoNiCu$ // *Физика металлов и металловедение*, 2013, том 114, № 6, с. 561–568.
27. А.И. Юркова, В. В. Чернявский, А. И. Кравченко Формирование структуры и фазового состава нанокристаллического сплава $CuNiAlFeCr$ методом механического легирования // *Металлофиз. новейшие технол.*, 2014, том. 36, № 4, сс. 477–490.
28. J.-W. Yeh, S. Y. Chang, Y. D. Hong and et al., *J. Mater. Chem. Phys.*, 2007, Vol 103, 41.
29. L. Shultz, *Philos. Mag. B*, **61**: 453 (1990).

30. М.В. Ивченко, В.Г. Пушин, N. Wanderka Высокоэнтропийные экваторные сплавы AlCrFeCoNiCu: гипотезы и экспериментальные факты //Журнал технической физики, 2014, том 84, вып. 2, 57-69.
31. Singh S., Wanderka N., Murty B.S., Glatzel U., Banhart J. // Acta Mater. 2011, Vol. 59. P. 182–190.
32. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В.Л. Миронов – Нижний Новгород: Институт физики микроструктур, 2004. – 114 с.
33. An atomic-resolution atomic-force microscope implemented using an optical lever / S. Alexander, L. Hellemans, O. Marti [et al.] // J. Appl. Phys. – 1989. – V. 65, № 1. – P. 164 – 167.
34. Дифузійні процеси та інтерфейсне розсіювання електронів в багат шарових металевих плівках / І.М. Пазуха, С.І. Проценко, І.Ю. Проценко [та ін.] // Вісник СумДУ. Серія: Фізика, математика, механіка. – 2006. – № 9(93). – С. 7 – 35.
35. Низкотемпературная взаимная диффузия в тонкопленочной системе Cu-Ni / М.В. Белоус, С. М. Волошко, А.Д. Красюк [и др.] // Металлофизика. – 1986. – Т. 8, № 5. – С. 54 – 60.
36. Свойства элементов. Справочник / Под ред. М.Е. Дрица, Металлургия, М. (1985). 672 с.
37. Диаграммы состояния металлических систем. В. XXXV. Приложение к сводному тому и выпуску «Металловедение и термическая обработка». М. (1991). С.113.
38. С. И. Проценко, М. Маршалек, О. В. Федченко, Metallofiz. Noveishie Tekhnol. **33**, № 7: 945 (2011).
39. Saltykov D.I., Protsenko S.I., I.M. Pazukha, 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. – Elsevier, 2020. – P. 138422.

40. O.V. Bezdidko, Yu.O. Shkurdoda, I.O. Shpetnyi Electrical Conductivity and Magnetoresistive Properties of Film Alloys Based on Permalloy $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ and Copper // J. Nano- Electron. Phys. – 2020. – V. 12., № 3. – P. 03034-1 - 03034-4.
41. 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. – P. 02014
42. I.O. Shpetnyi Magnetic and Magnetoresistive Properties of Thin Film Alloys Based on Cobalt and Copper // J. Nano- Electron. Phys. – 2020. – V. 12, № 5. – P. 05030