

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 (СумДУ)  
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

### ЗВІТ

#### ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ

Взаємозв'язок між магніторезистивними і магнітними властивостями та  
електронною структурою багатокомпонентних плівкових сплавів

**ВСТАНОВЛЕННЯ ВЗАЄМОЗВ'ЯЗКУ МІЖ МАГНІТОРЕЗИСТИВНИМИ,  
МАГНІТНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ ТА ЕЛЕКТРОННОЮ СТРУКТУРОЮ  
БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ПЛІВКОВИХ СПЛАВІВ**  
(остаточний)

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

С.О. Непійко

Суми

Рукопис закінчено 21 грудня 2022 року

Результати роботи розглянуті науковою радою СумДУ, протокол від \_\_ грудня 2022 р. № \_\_

## СПИСОК ВИКОНАВЦІВ

Керівник НДР, виконавець за цивільно- правовими договорами д-р. фіз.-мат. наук, професор	_____	С.О. Непійко (вступ, п. 1.1, 3.2)
	21.12.2022 р.	
Головний науковий співробітник, д-р. фіз.-мат. наук, професор	_____	І.Ю. Проценко (п. 1.1, 3.1, висновки)
	21.12.2022 р.	
Головний науковий співробітник, д-р. фіз.-мат. наук, доцент	_____	Ю.О. Шкурдода (2.1, 2.2, 3.2, 3.3)
	21.12.2022 р.	
Старший науковий співробітник, канд. фіз.-мат. наук, доцент	_____	Н.І. Шумакова (п 2.3, 2.4, перелік джерел посилання)
	21.12.2022 р.	
Старший науковий співробітник, канд. фіз.-мат. наук, доцент	_____	І.М. Пазуха (підрозділи 1.2, 1.4,)
	21.12.2022 р.	
Старший науковий співробітник, канд. фіз.-мат. наук, доцент	_____	І.О. Шпетний (підрозділи 1.5, 3.2)
	21.12.2022 р.	
Молодший науковий співробітник	_____	А.М. Логвинов (підрозділи 1.3, 2.4,)
	21.12.2022 р.	
Старший науковий співробітник, канд. фіз.-мат. наук, доцент	_____	Ю.М. Шабельник (п. 1.2, 3.3)
	21.12.2022 р.	
Старший науковий співробітник, доктор філософії	_____	М.О. Шумакова (п. 1.2, 1.4)
	21.12.2022 р.	
Провідний інженер	_____	О.С. Лободюк (п. 1.1, 1.2)
	21.12.2022 р.	
Молодший науковий співробітник	_____	С.І. Воробйов (п. 3.3)
	21.12.2022 р.	

Виконавець за цивільно-правовим договором, аспірант	<hr/> 21.12.2022 р.	О.В. Бездідько (п. 1.1)
Молодший науковий співробітник, аспірант	<hr/> 21.12.2022 р.	Проценко І.А. (п. 4.1)
Виконавець за цивільно-правовим договором, аспірант	<hr/> 21.12.2022 р.	Р.М. Петренко (п. 2.3)
Лаборант, студент	<hr/> 21.12.2022 р.	А.К. Рилова (підрозділи 1.1, 1.2)
Виконавець за цивільно-правовим договором, канд. фіз.-мат. наук	<hr/> 21.12.2022 р.	О.В. Пилипенко (підрозділ 3.1, 3.2)
Виконавець за цивільно-правовим договором, студент	<hr/> 21.12.2022 р.	К.С. Однодворець (підрозділ 1.4)
Виконавець за цивільно-правовим договором, студент	<hr/> 21.12.2022 р.	А.М. Борисенко (підрозділ 1.3)
Виконавець за цивільно-правовим договором, студент	<hr/> 21.12.2022 р.	М. Мельник (підрозділ 1.4)
Виконавець за цивільно-правовим договором, студент	<hr/> 21.12.2022 р.	А.В. Посенко (підрозділ 4.3)
Виконавець за цивільно-правовим договором, студент	<hr/> 21.12.2022 р.	Д.В. Кудрявцев (підрозділ 1.5)

## РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 107 с., 52 рис., 42 джерела.

**БАГАТОКОМПОНЕНТНИЙ ПЛІВКОВИЙ СПЛАВ, ЕНТРОПІЯ, ТВЕРДИЙ РОЗЧИН, ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ, 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; методи дослідження структурно-фазового стану (електронна просвічуюча мікроскопія, електронографія); елементного складу (методами рентгенівського мікроаналізу та ВІМС) та магнітної структури (візуалізація магнітної (доменної) структури).

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. Отримані експериментальні та розрахункові дані стосовно кристалічної структури, процесів фазоутворення і стехіометрії плівкових сплавів на основі Fe, Ni, Co, Cu та Cr. Показано, що для свіжосконденсованих високоентропійних сплавів AlCrFeCoNiCu фіксуються ОЦК і ГЦК фази. Після відпалювання при температурі 700 К стабілізується тільки ОЦК-фаза. Такі плівкові сплави характеризуються високою дефектністю кристалічної структури та наявністю парамагнітної фази.

Показано, що для високоентропійних плівкових сплавів на основі Al, Cr, Fe, Co, Ni та Cu, зокрема плівок еквіатомного складу, фіксується лише анізотропний магнітоопір. При цьому концентраційні залежності магнітоопору мають монотонний характер, при збільшенні вмісту немагнітних металів величина магнітоопору зменшується. Розмірні залежності анізотропного магнітоопору також мають монотонний характер. При збільшенні товщини плівкових сплавів спостерігається незначне зростання величини магнітоопору.

## ЗМІСТ

Список умовних позначень.....	8
ВСТУП.....	9
<b>1 СТРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ СТАН ТА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ</b>	
<b>БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ СПЛАВІВ .....</b>	<b>10</b>
1.1 Структура і фізичні властивості високоентропійних масивних сплавів	11
1.2 Фазовий склад та кристалічна структура еквіатомного сплаву CuNiAlFeCr .....	14
1.3 Фазовий склад та кристалічна структура еквіатомного сплаву AlCrFeCoNiCu.....	20
1.4 Елементний склад багатоконпонентних сплавів AlCrFeCoNiC.....	26
1.5 Структура і фазовий склад сплавів AlCrFeCoNiCu після відпалу.....	27
1.6 Магнітні фази високоентропійних сплавів FeCoNiAl <sub>x</sub> Mn <sub>x</sub> .....	29
<b>2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ .....</b>	<b>38</b>
2.1 Одержання зразків багатоконпонентних плівкових сплавів.....	38
2.2 Методика гомогенізації та дослідження електропровідності і магнітоопору зразків .....	43
2.3 Методика дослідження фазового складу та кристалічної структури.....	45
2.4 Атомно-силова мікроскопія.....	47
2.5. Методика дослідження магнітних властивостей плівок.....	48
<b>3 КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТА ФАЗОВИЙ СКЛАД</b>	
<b>БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ПЛІВКОВИХ СПЛАВІВ.....</b>	<b>51</b>
3.1 Структурно-фазовий стан та дифузійні процеси в три- та чотирикомпонентних плівкових сплавах на основі Fe, Ni, Co та Cu .....	51
3.2 Структурно-фазовий стан високоентропійних еквіатомних сплавів AlCrFeCoNiCu .....	65
3.3 Магнітна структура багатоконпонентних плівкових сплавів на основі Fe, Ni, Co та Cu .....	68

4 МАГНІТОРЕЗИСТИВНІ ТА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ПЛІВКОВИХ СПЛАВІВ.....	72
4.1 Магніторезистивний ефект у багатокомпонентних плівкових сплавах	72
4.1.1 Магнітоопір двокомпонентних плівкових сплавів.....	72
4.1.2 Магнітоопір трикомпонентних плівкових сплавів.....	77
4.1.3. Концентраційні та польові залежності магнітоопору плівкових сплавів на основі Ru і Cu.....	80
4.2. Магнітні параметри багатокомпонентних плівкових сплавів.....	87
4.2.1. Магнітні параметри трикомпонентних плівкових сплавів Fe-Co-Cu	87
4.2.2. Магнітні властивості плівкових сплавів на основі Ru і Cu.....	89
4.2.3. Магнітоопір та магнітні параметри плівкових сплавів FeNiCoCu....	92
4.3. Магніторезистивні та магнітні властивості високоентропійних плівкових сплавів AlCrFeCoNiCu.....	93
4.4 Енергія і поверхня Фермі багатокомпонентних плівкових сплавів .....	97
ВИСНОВКИ.....	101
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ .....	104

## 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;

$\Pi$  – підкладка;

ПЕМ – просвічуючий електронний мікроскоп;

РЕМ – растровий електронний мікроскоп;

АСМ – атомно-силовий мікроскоп;

$\text{Fe}$  – 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.

# 1 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 багатокompонентних 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 багатокompонентного 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 екіатомного сплаву.

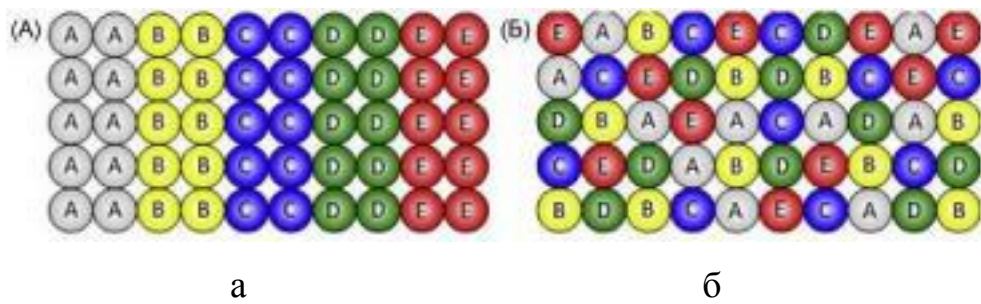


Рисунок 1.1 – Схематичне зображення розташування п'яти компонент у еквіатомному співвідношенні перед змішуванням (а) та після змішування з утворенням простого твердого розчину (б) [11]

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], та 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 різносортовними 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 ( $\approx 200$  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  $\varepsilon > 50\%$ ) 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<sub>0.5</sub> [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<sub>x</sub>Cu [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 еквіатомного сплаву CuNiAlFeCr**

На рис. 1.2 наведено електронно-мікроскопічне зображення порошку досліджуваного сплаву після різного часу розмелення [27]. Вихідна п'ятикомпонентна суміш порошків являє собою частинки (гранули) розміром до 45 мкм.

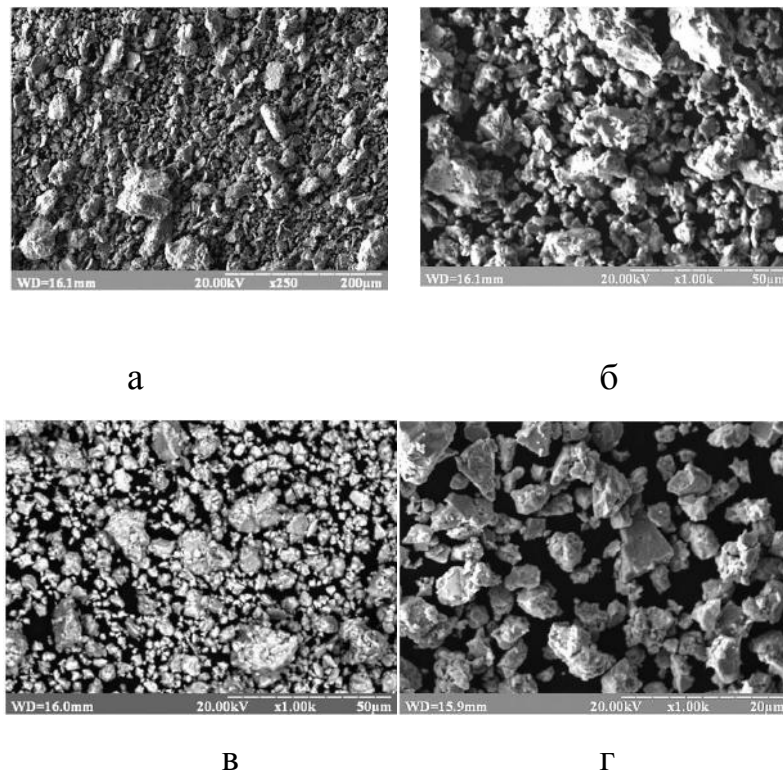


Рисунок 1.2 – Електронно-мікроскопічне зображення загального вигляду порошку сплаву CuNiAlFeCr на різних етапах механічного легування: 0,5 год. (а), 2 год. (б), 5 год. (в), 6 год. (г) [27]

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 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.



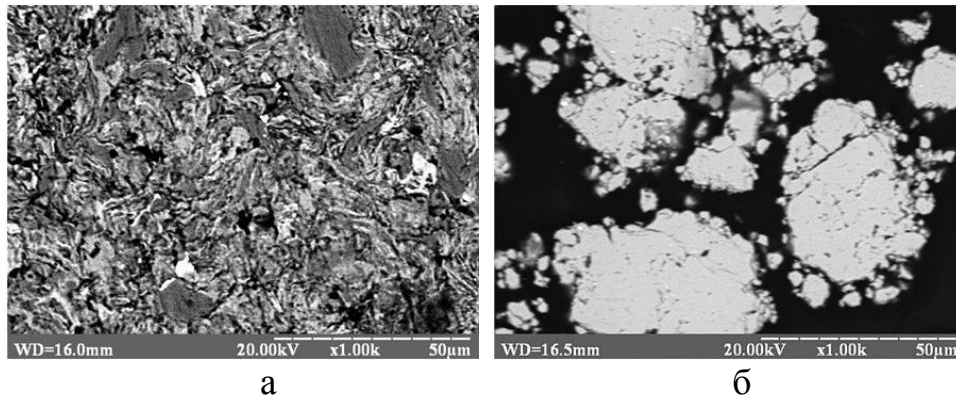


Рисунок 1.3 – Електронно-мікроскопічні зображення мікроструктури поперечного перерізу частинок порошку CuNiAlFeCr сплаву після механічного легування протягом 0,5 год. (а) і 5 год. (б) [27]

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  $2\Theta$  більше  $60^\circ$  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.

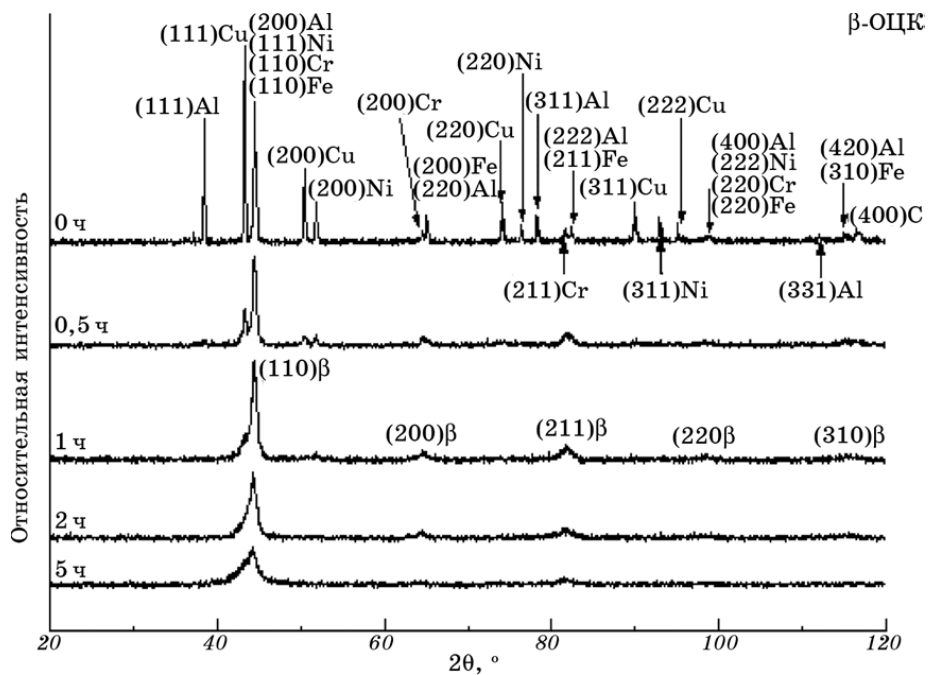


Рисунок 1.4 – Спектри рентгенівської дифракції CuNiAlFeCr сплаву на різних етапах механічного легування [27]

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  $\sin 2\Theta_i / \sin 2\Theta_1$ , 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 дифракційній 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  $\Delta H_{\text{mix}}$  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  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Fe}$ ,  $\text{Al}_3\text{Fe}$ ,  $\text{Cr}_2\text{Al}$ . 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 міждендритною 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].

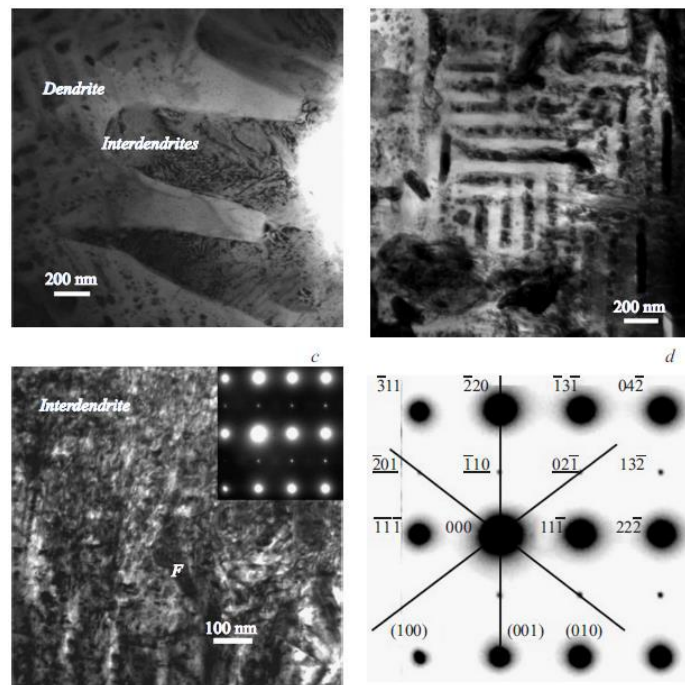


Рисунок 1.5 – Світло- (а, б) та темнопольове (в) зображення міждендритної мікроструктури литого сплаву  $AlCrFeCoNiCu$  і схема мікроелектронограми на вставці (г); суцільними лініями на схемі позначені сліди площин  $\{100\}$ , уздовж яких розташовуються зображення габітусів  $L1_2$ -пластин Відмаштетта [30].

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.

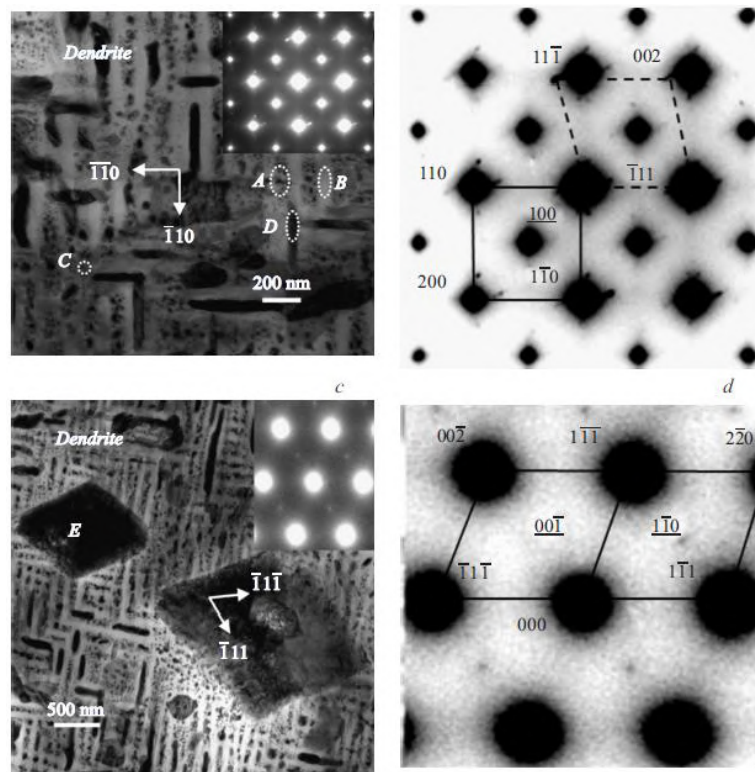


Рисунок 1.6 – Світлопольні зображення дендритної мікроструктури (а, б) з відповідними мікроелектронограмами (на вставках) і схеми їх розшифровки (в, г); на рис. 2, б позначені осі зон  $001_{B2}$  (суцільною лінією) і типу  $110_{L12}$  (штрихом), на рис. 1.6, г – вісь зони  $110_{L12}$  [30]

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  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , 5h і  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , 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  $1\text{ }\mu\text{m}$ ), 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.

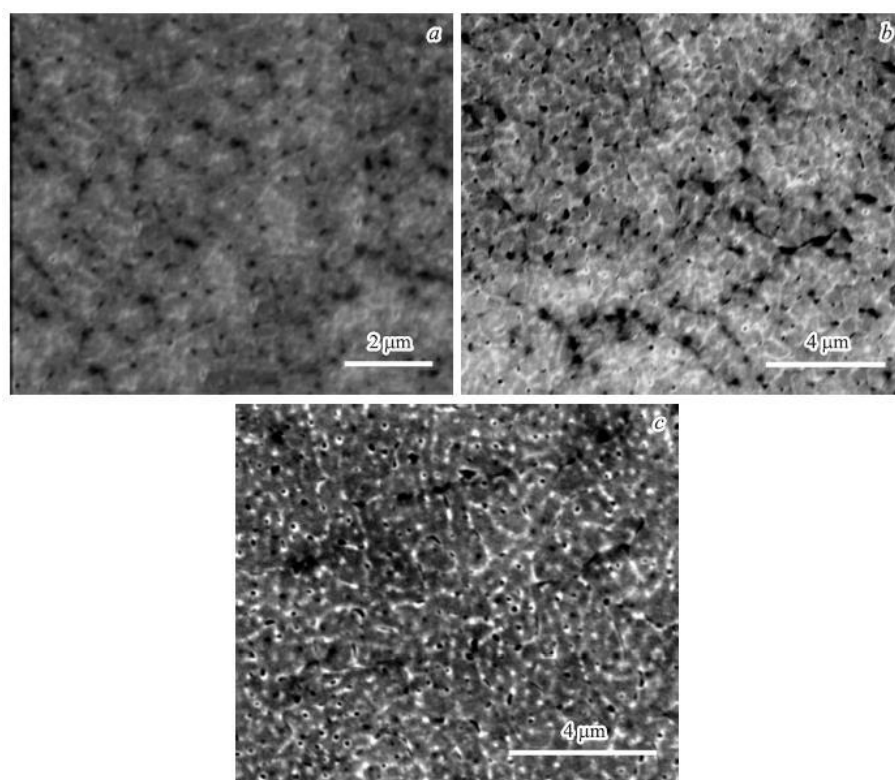


Рисунок 1.7 – Типові електронно-мікроскопічні зображення, отримані методом РЕМ у вторинних електронах, вихідного ШЗР-сплаву (а), після відпалу при 550°C, 5 год (b) або при 600°C, 2 год (c) [30]

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  $110_{B2}$  (рис. 1.8, d) зображеннях це доводить, та свідчить також про когерентний характер сполучення нанодоменів по антифазним доменним межах.

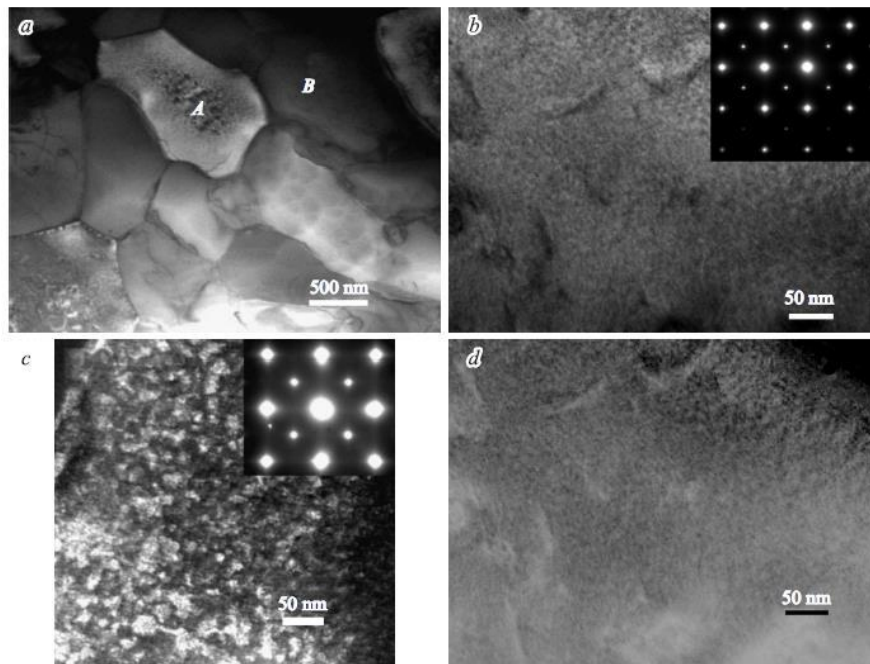


Рисунок 1.8 – Типові електронно-мікроскопічні зображення, отримані методом ПЕМ, світло- (a, b) і темнопольові (c – область A, в рефлексі  $100_{B2}$ , d – область B, в рефлексі  $200_{B2}$ ), БЗР-сплаву AlCrFeCoNiCu і мікроелектронограми (на вставках), відповідні вісі зони відбиваючих площин  $[001]_{B2}$  [30]

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

#### 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 аналізу, наведені в роботі [30]. При аналізі отриманих результатів насамперед відзначимо, що виявлені чотири багатокomпонентних твердих розчини на основі кубічних фаз A2, B2 і L1<sub>2</sub> зі значними відмінностями за хімічним складом. Дисперсні сферичні B2-наночастинки, ймовірно, відносяться до 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 L1<sub>2</sub>-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 рівною 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  $\langle 110 \rangle_{\text{ВСС}}$  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.

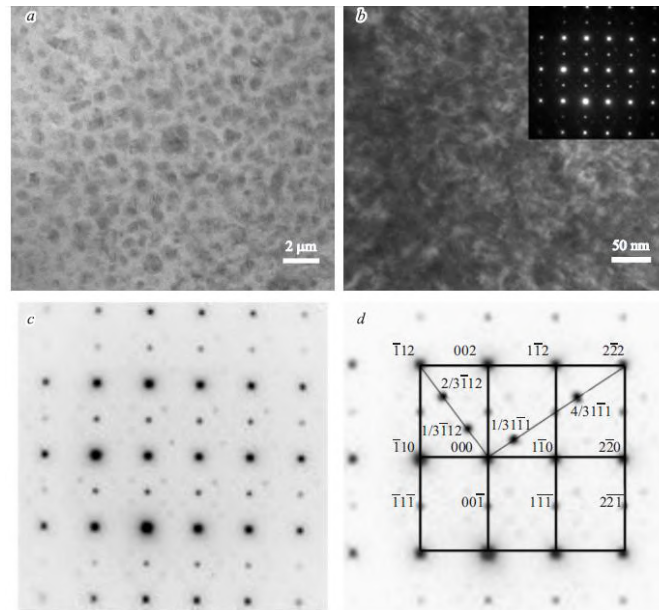


Рисунок 1.9 – Типові електронно-мікроскопічні зображення методом ПЕМ, світло- (a) і темнопольове (b, в рефлексі  $110_{B2}$ ), ШЗР-сплаву після відпалу при  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  (2 год) і відповідні мікроелектронограми, вісі зони  $\text{AlCrFeCoNiCu}$   $[110]_{B2}$  (c і на вставці) зі схемою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

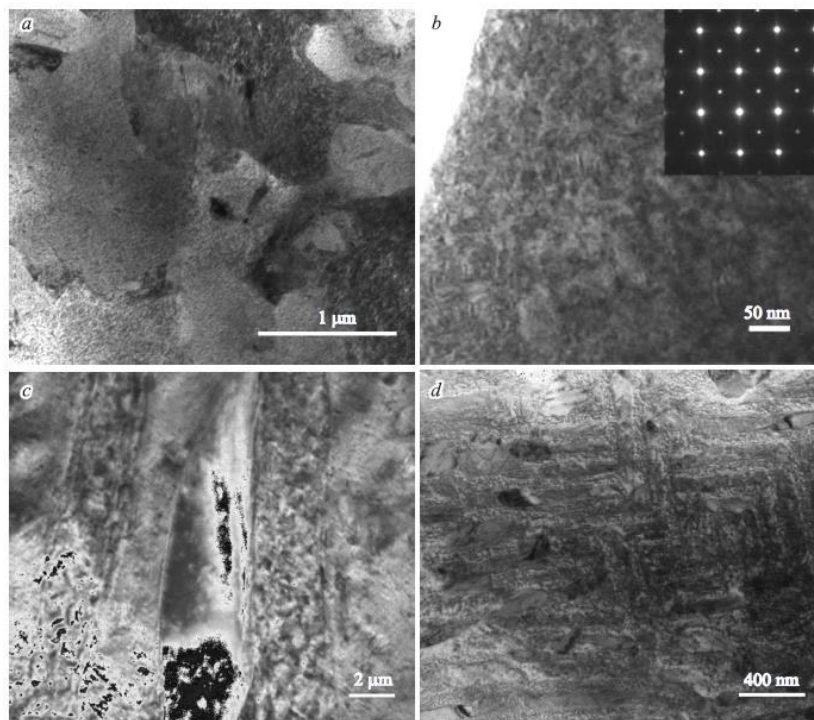


Рисунок 1.10 – Типові електронно-мікроскопічні зображення методом ПЕМ ШЗР-сплаву  $\text{AlCrFeCoNiCu}$  після відпалу при  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  (5 год) (a, b, мікроелектронограма з  $[001]_{B2}$  на вставці) і після відпалу при  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  (2 год.) (c, d) [30]

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 нм, 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.

### **1.6 Магнітні фази високоентропійних сплавів FeCoNiAl<sub>x</sub>Mn<sub>x</sub>**

Для високоентропійних сплавів важливим є питання ідентифікації різних магнітних фаз та встановленні зв'язку між їх магнітними властивостями та наноструктурою і фазовим складом. Розглянемо це питання на прикладі високоентропійних сплавів на основі Fe, Co, Ni, Mn та Al. Відмітимо, що Al та Mn вибрані не випадково, оскільки відомо, що хоча вони і немагнітні як окремі елементи, але у поєднанні один з одним утворюють сильні феромагнітні сполуки [8]. Параметричне моделювання, представлене в [5], показує, що в певному діапазоні концентрацій Al і Mn FeCoNiAl<sub>x</sub>Mn<sub>x</sub> виявляє тенденцію до формування двокомпонентних фаз.

При високій концентрації атомів Mn і Al очікується формування об'ємно-центрованого кубічного упорядкованого сплаву, тоді як при низьких концентраціях Al і Mn – переважно прогнозується гранецентрована кубічна фаза. При проміжних значеннях концентрації Al і Mn утвориться суміш цих фаз, яка буде стабільною. Подібні фазові переходи щодо тієї ж системи констатували і в інших роботах [9]. Результати досліджень, наведених в роботі [5], також на прикладі системи  $\text{FeCoNiAl}_x\text{Mn}_x$ , в області проміжних і низьких концентрацій атомів Al і Mn. Розширюючи цей діапазон, зразки різних концентрацій: високої, низької та середньої, були досліджені за допомогою методу магнітно-силової мікроскопії (MFM) та енергодисперсійного рентгенівського аналізу (EDX) на скануючому електронному мікроскопі (SEM). Мета дослідження полягала у ідентифікації різних магнітних фаз та встановленні зв'язку між їх магнітними властивостями та наноструктурою і фазовим складом.

Сплави  $\text{FeCoNiAl}_x\text{Mn}_x$  ( $0,05 \leq x \leq 3,08$ ) отримували методом лазерного осадження металів [5]. Бажаний елементний склад був досягнутий шляхом контролю маси елементарних порошків. Елементний склад у зразках контролювали за допомогою приладу TM3000 TableTop SEM. Дослідження структури проводили на скануючому зондовому мікроскопі JPK NanoWizard 4.0 в режимі змінного струму на резонансній частоті 74 кГц з використанням магнітних зондів PPP-MFMR-10 (Nanosensors, Швейцарія). Під час дослідження зразки поміщали у зовнішнє магнітне поле з індукцією 0,58 Тл. Для розрізнення Ван-дер-Ваальсових і магнітних сил була використана двоетапна техніка вимірювань [10-12]. На першому етапі досліджували топографію зразка. У другому скануванні вимірювання топографії повторювали з наконечником на більшій висоті. На висотах понад 20 нм сили Ван-дер-Ваальса слабкі, і можна виміряти домінуючу магнітну силу, яка проявляється у зсуві фази коливань зонда, що пропорційна градієнту сили, яка діє на вістря [10, 13, 14].

Досліджені зразки мали такий склад: S1 –  $\text{FeNiCoAl}_{0,9}\text{Mn}_{0,9}$ , S2 –  $\text{FeNiCoAl}_{0,29}\text{Mn}_{0,29}$  та S3 –  $\text{FeNiCoAl}_{0,08}\text{Mn}_{0,08}$ . Зразок S1 номінально є

найближчим до ВЕС з майже еквіатомним відсотком складових елементів. За допомогою MFM було виявлено, що зразки S1 і S3 є однофазними магнітними сполуками. Результати для S3, представлені в цій роботі, також є репрезентативними для S1. Навпаки, для зразка S2 було виявлено співіснування двох різних магнітних фаз.

На рис. 1.11 утворення магнітної структури з можливістю запису проілюстровано на картах фазового зсуву для зразка S1. Це псевдо-3D-презентація, що складається з окремих площинних зображень поверхні  $30 \times 30$  мкм<sup>2</sup>, записаних на різних висотах, які показані на рисунку. На нульовій висоті видно лише об'єкти топографії (найнижче зображення). Зі збільшенням висоти Ван-дер-Ваальсівська взаємодія стає слабкою, а магнітна взаємодія стає домінуючою. Це дає можливість виявити особливості магнетизму в зразку [12]. Магнітні області на рис. 1.11 чітко видно на висотах від 50 до 300 нм.

Магнітні області, які фіксувалися в зразку S1 досить великі (близько 30-100 мкм). Також спостерігались і менші субобласті близько  $\sim 2$  мкм. Подібні розміри магнітних зерен (30-100 мкм) з невеликими змінами магнітних властивостей також були виявлені у зразку S3. Однак для зразка S2 фіксувалася інша морфологія. На рис. 1.12а показана типова карта зсуву фаз для зразка S2, записана на висоті 200 нм. Магнітні зерна в цьому зразку менші, ніж у S1 і S3, вони неправильної форми і існує велика різниця в магнітному контрасті між двома типами спостережуваних зерен. Зерна одного типу виглядають темніше, ніж інші, і часто вони складаються з смугастих магнітних доменів. Збільшена доменна структура вибраного зерна зображена на рис. 1.12б. На рис. 1.12в показано рельєф поверхні, що відповідає рис. 1.12б. На рис. 1.12в темні зерна, показані на рис. 1.11б, виділяються і стають плоскими після полірування, що вказує на те, що вони мають більшу твердість, ніж зерна світлої фази.

На рис. 1.12в також можна побачити велику кількість нановключень. За даними елементного аналізу, більшість із них є частинками оксиду Al. Ці нановключення мають сильний вплив на магнітну структуру всередині зерен темної фази, оскільки вони закріплюють доменні стінки. Це, як правило,

знижує магнітну м'якість матеріалу і збільшує коерцитивну силу та ширину петель гістерезису. Щоб з'ясувати склад темної та світлої фаз у S2, аналіз EDX був проведений на великій площі, яка була попередньо відсканована в MFM. На рис. 1.13а показано зображення SEM та виділена область, яка обрана для дослідження EDX. На зображенні чітко видно межі зерен, що допомагає вибрати правильне місце для порівняння з відповідними магнітними картами.

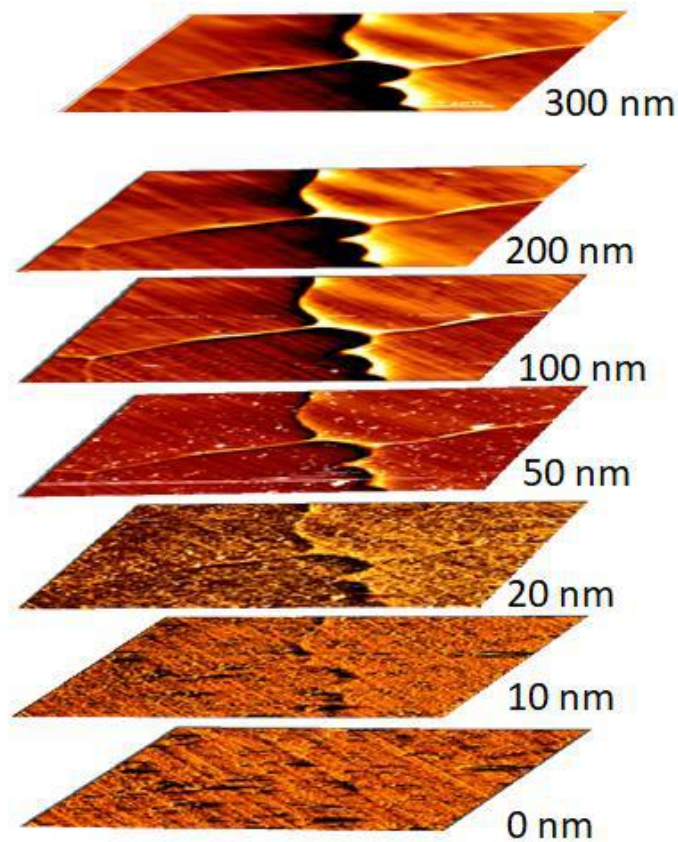


Рисунок 1.11 – Карти фазового зсуву зразка S1, що ілюструють появу магнітної структури зі збільшенням висоти над зразком. Висота для кожного зображення показана на рисунку [1].



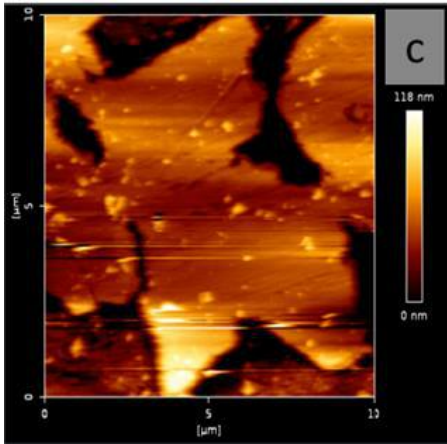
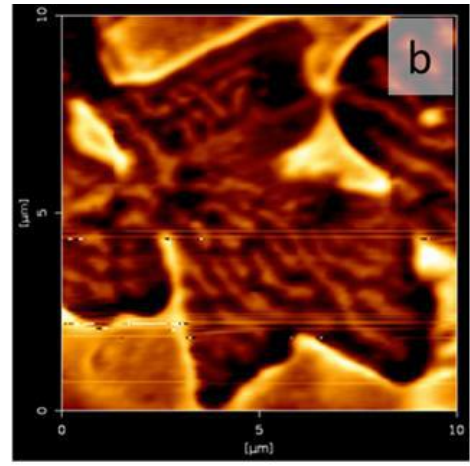
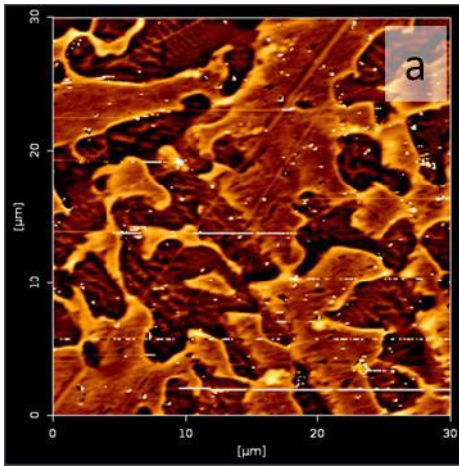


Рисунок 1.12 – Великомасштабні (а) і дрібномасштабні (б) карти фазового зсуву для зразка S2. На корті (в) показано топографію області, що відповідає зображенню (б) [1].

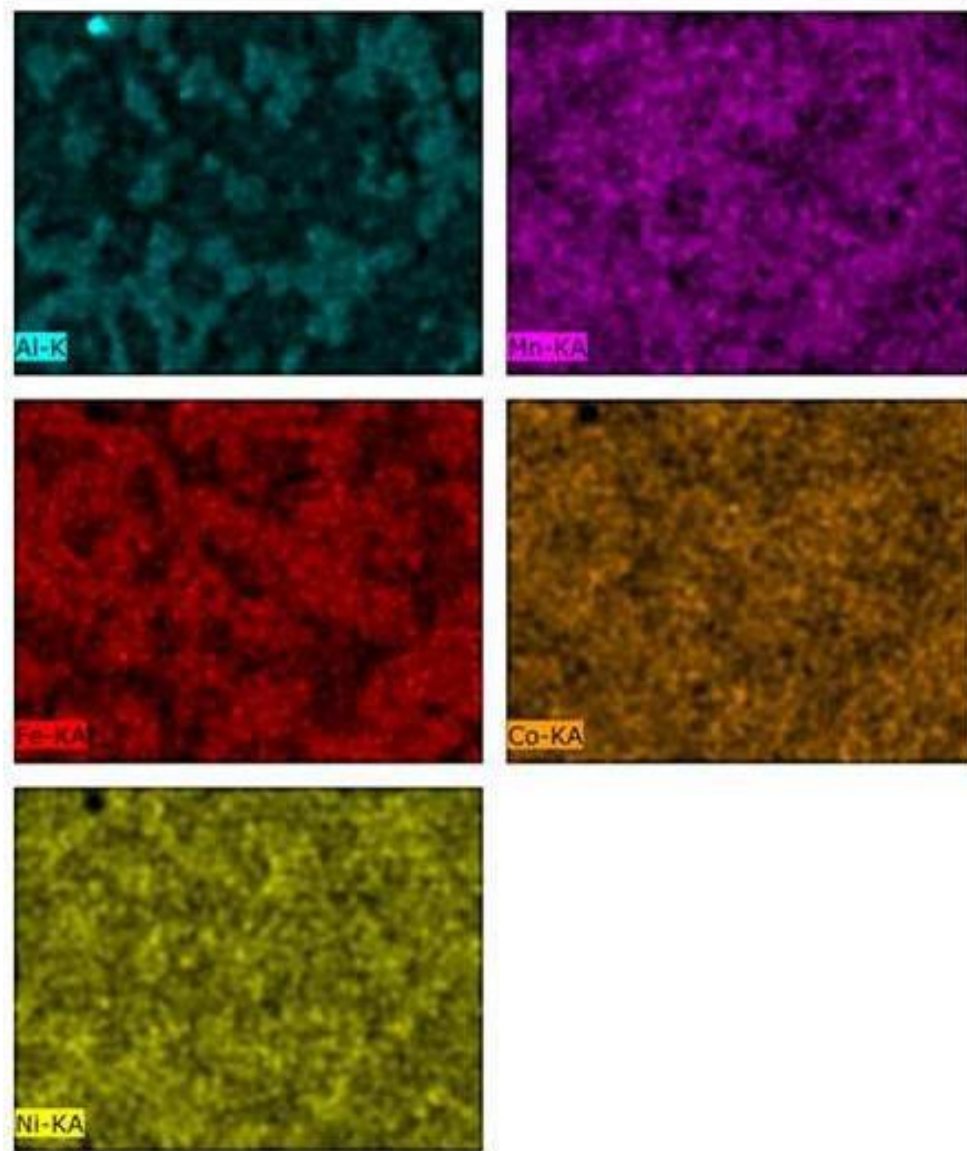


Рисунок 1.13 – Зображення SEM поверхні зразка S2 з виділеною ділянкою для кількісного аналізу EDX. (б) – карти EDX різних елементів, що відповідають виділеній ділянці на зображеній на позиції (а) [1].

На рис. 1.13 наведені EDX-карти складових елементів для виділеної області для сканування на рис. 1.13а. Найбільша різниця між зернами спостерігається в вмісті Al і Fe, які знаходяться в антикореляційній залежності один з одним. Інтенсивність сигналу Mn, ймовірно, відповідає інтенсивності сигналу Al на картах, хоча розподіл Mn є більш розсіяним, ніж розподіл Al і Fe. Co та Ni розподілені більш рівномірно, ніж інші елементи. На рис. 1.14 показано порівняння між магнітною картою MFM та елементною картою Al в одній області зразка. Карта Al дещо повернута для максимальної відповідності напрямку сканування в MFM, і має прозорість зображення 30%.

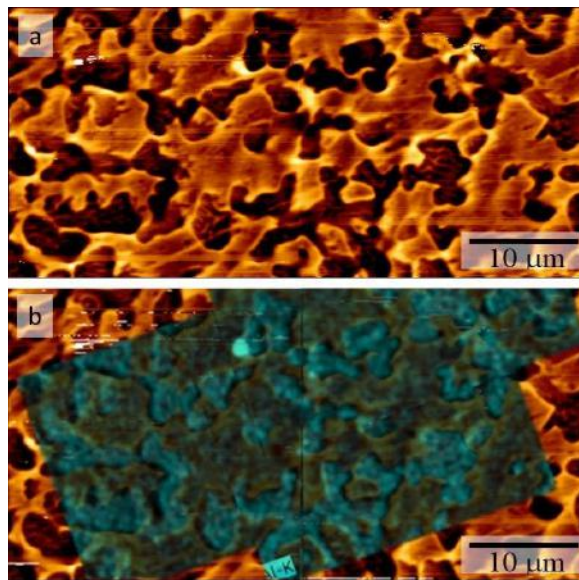


Рисунок 1.14 – Магнітна карта MFM та б) та сама магнітна карта MFM, накладена на елементну карту EDX Al. Темні ділянки на карті MFM відповідають зернам із підвищеною концентрацією Al [1].

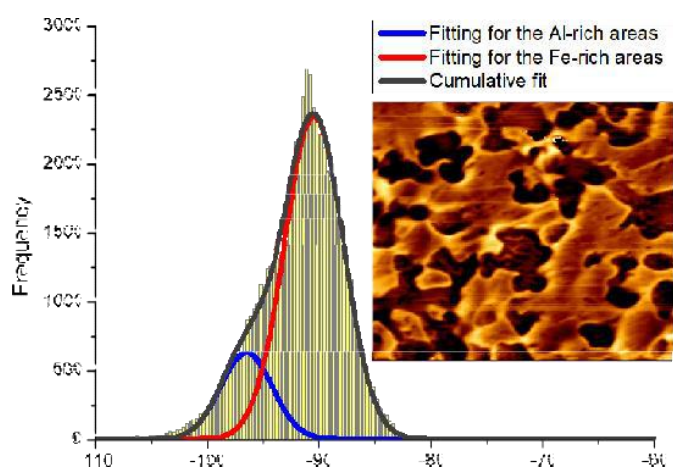
На рис. 1.14б яскравий синій колір відповідає вищій концентрації Al і добре збігається з темними ділянками домену на рис. 13а. Елементний вміст фаз з високою та низькою концентрацією Al було уточнено шляхом аналізу EDX-карт, показаних на рис. 1.11 і 1.14. Фаза, збагачена Al, має такий елементний склад: Fe -  $22,2 \pm 1,4\%$ , Ni -  $24,4 \pm 1,0\%$ , Co -  $23,1 \pm 0,7\%$ , Mn -  $12,0 \pm 0,6\%$  та Al -  $18,4 \pm 0,9\%$ . Вміст елементів у збагаченій Fe фазі був таким: Fe -  $28,5 \pm 1,0\%$ , Ni -  $22,7 \pm 0,5\%$ , Co -  $26,2 \pm 1,0\%$ , Mn -  $12,1 \pm 0,9\%$  та Al -  $10,5 \pm 1,0\%$ . Цікаво, що

концентрація Mn однакова в обох фазах, а кількість Ni та Co відрізняється лише на 1,7 та 3,1 % відповідно. Навпаки, у темній фазі, збагаченій Al, концентрація Fe на 6,3 % менша, а концентрація Al на 7,9 % вища, ніж у збагаченій Fe фазі, яка виглядає яскравіше на зображеннях MFM.

Таким чином, для кількісного аналізу вимірювань MFM в сплаві було оцінено максимальне значення фазового зсуву MFM. Фазовий зсув MFM — це градієнт сили магнітної взаємодії між двома магнітними диполями, моменти яких вирівняні вздовж однієї осі z. На рис. 1.15 визначено середнє значення фазового зсуву MFM за гауссовим підходом отриманої гістограми. Детальні параметри підгонки наведені в таблиці під графіком гістограми. Спостерігається пікове розщеплення інтенсивності гістограми. Це означає, що зерна з більшим вмістом Al, зображення яких добре збігається з темними зернами на зображенні MFM, мають більш негативний фазовий зсув (розрахований як  $-96,5$  градусів з використанням підгонки Гаусса), таким чином, притягуючи сильніше зонд MFM [12]. Навпаки, збагачена атомами Fe область (світла область у фазовому зсуві MFM) все ще має негативне значення фазового зсуву ( $-90,5$  градусів), але цей пік трохи зміщений вправо від вищезгаданого піку гістограми, що означає слабшу магнітну область. Загалом, через велику магнітну енергію темні зерна, збагачені Al, мають сильнішу тенденцію до розпаду на магнітні домени, і демонструють добре виражену смугасту структуру (див. рис. 1.1а, б та рис. 1.13а).

Отже, методом магнітно-силової мікроскопії у високоентропійному сплаві  $\text{FeCoNiAl}_x\text{Mn}_x$  з номінальним значенням  $x = 0,3$  спостерігали дві різні магнітні фази. Поєднання цієї методики з енергодисперсійним рентгенівським аналізом у скануючому електронному мікроскопі, однієї і тієї самої ділянки зразка, дозволило визначити елементний вміст обох фаз. Методом розрахунку гістограм фазового зсуву MFM було показано, що одна з них, яка має високу концентрацію Al і низьку концентрацію Fe, демонструє найсильнішу магнітну взаємодію. Отримані магнітні карти відображають високу магнітну енергію та смугасту доменну структуру в сильнішій магнітній фазі з більшою

концентрацією Al. На структуру домену також, мабуть, впливає наявність нановключень і деформацій, що виникають під час полірування зразків. Зразки з  $x = 0,09$  та  $0,08$  виглядають магнітно однорідними з спостережуваними відмінностями, можливо, через різну кристалографічну орієнтацію зерен. Дослідження висвітлює магнітну поведінку сплавів  $\text{FeCoNiAl}_x\text{Mn}_x$  і може допомогти у розробці методик формування високоентропійних сплавів із прогнозованими магнітними властивостями для широкого промислового застосування.



Mode	Gaussian		
Equation:	$y = y_0 + A / (w * \sqrt{2 * \pi}) * \exp(-4 * \ln(2) * (x - x_c)^2 / w^2)$		
R-Square	0.99122		
		Value	Standard Error
Peak 1	$y_0$	6.92784	3.89628
Peak 1	$x_c$	-96.50985	0.24224
Peak 1	A	3570.96075	396.20616
Peak 1	w	5.41967	0.38942
Peak 2	$y_0$	6.92784	3.89628
Peak 2	$x_c$	-90.51409	0.07324
Peak 2	A	15358.45327	397.69642
Peak 2	w	6.18066	0.12548

Рисунок 1.15 – Гістограма фазового зсуву MFM, що відповідає збагаченим атомами Al і Fe магнітним доменам. Фаза, збагачена Al, є більш магнітною, оскільки вона має гістограму, зміщену до більш негативних значень, як розраховано відповідно до моделі Гаусса [1].

## 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 насоса або робочого об'єму за допомогою механічного насоса. Між камерою і дифузійним насосом встановлено клапан 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.

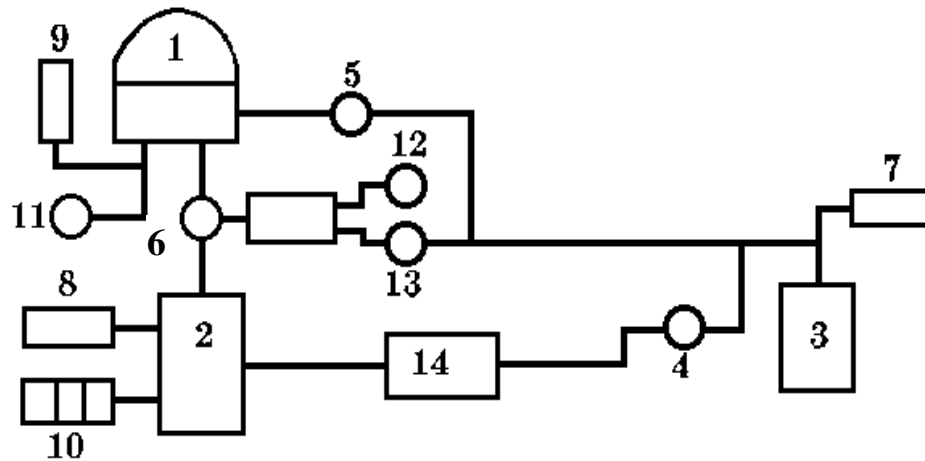


Рисунок 2.1 – Схема вакуумної установки ВУП-5М: 1 – робочий об'єм;  
 2 – дифузійний насос; 3 – форвакуумний насос; 4, 5, 11-13 – електромагнітні  
 клапани, 6 – клапан пневматичного типу; 7-10 – датчики для вимірювання тиску;  
 14 – форбалон

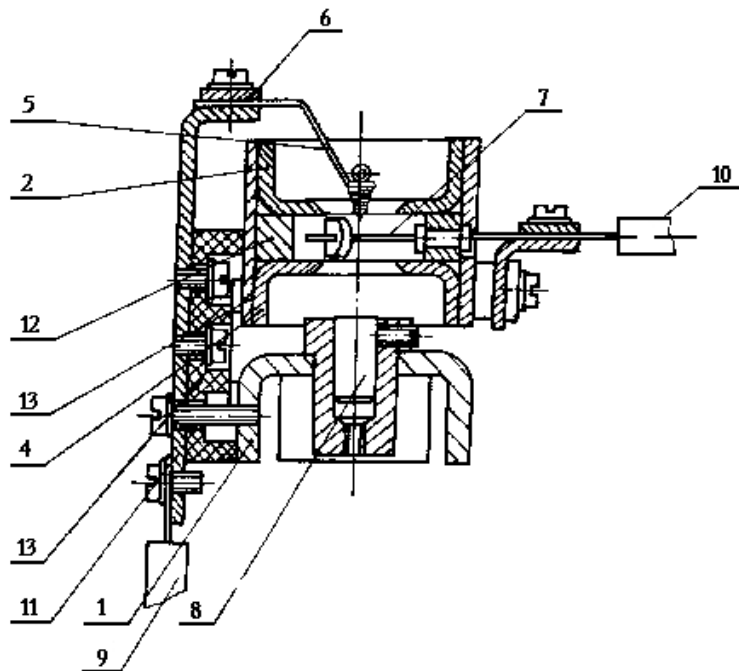


Рисунок 2.2 – Електронно-променева гармата діодного типу:  
 1,3 – корпус; 2,4 – екран; 5,8 – тигель; 6 – затискач; 7 – нитка розжарення; 9, 10 –  
 провід; 11 – кронштейн; 12 – блок розжарення; 13 – ізолятор

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.

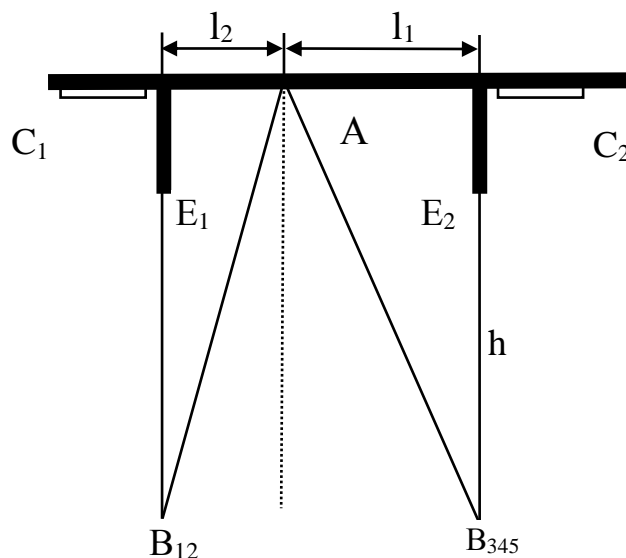


Рисунок 2.3 – Схема системи випаровувач - підкладкотримач:

$B_{12}$ ,  $B_{345}$  – випаровувачі;  $\Pi_1, \Pi_2$  – 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  $d_0$ .

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 (МІИ-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  $d = 84$  нм. При такому способі вдається зменшити похибку виміру товщини  $d$ , особливо в області  $d < 50$  нм. Відносна похибка вимірювань товщини плівок в інтервалі 50...200 нм становить 10%. При  $d < 50$  нм – 20...30%.

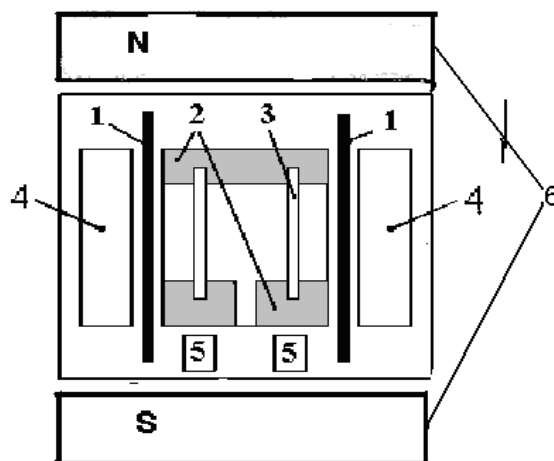


Рисунок 2.4 – Схема підкладкотримача:

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

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

Для осадження багатокомпонентних плівкових сплавів застосовувалося також магнетронне розпылення. 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

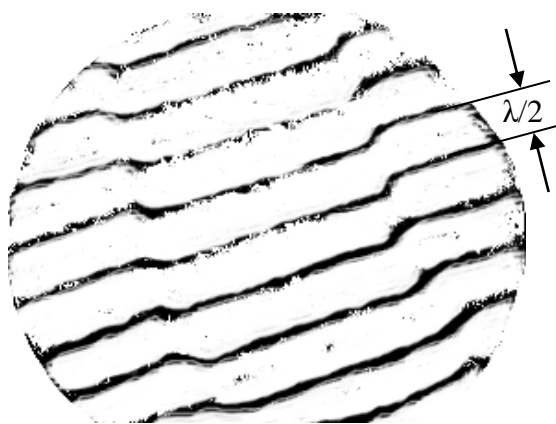


Рисунок 2.5 –Інтерференційна картина для розрахунку товщини плівки

температурі 700 К протягом 60 хв в атмосфері  $\text{Ar}/\text{H}_2$ . Відпалювання зразків проводилося з метою поліпшення їх гомогенізації, кристалічної структури і заліковування структурних дефектів.

## 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. 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.

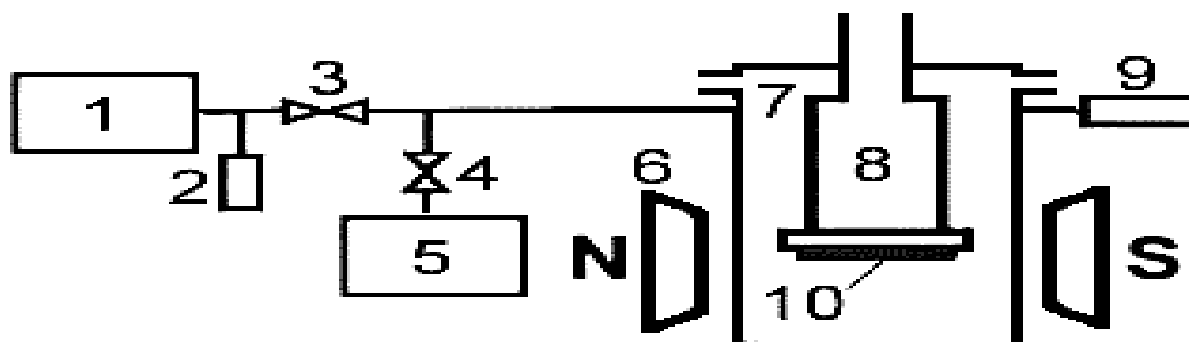


Рисунок 2.6 – Схема установки для відпалювання та вимірювання МО:

- 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

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  $\pm 10$  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 електроннографічних дослідженнях еталоном для розрахунку міжплощинних відстаней з точністю  $\pm 0,001$  нм служили тонкі плівки алюмінію ( $d = 30 \dots 40$  нм). Обробка одержаних електроннограм 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 електроннограма плівки еталона (Al), а в табл. 2.1 – розрахунки сталої приладу.

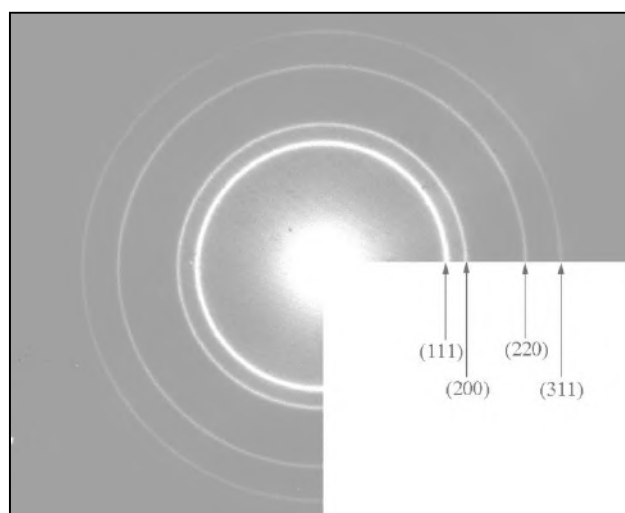


Рисунок 2.7 – Електронограма плівки Al

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).

## **2.5 Методика дослідження магнітних властивостей плівок**

Магнітні властивості багатошарових плівок та зразків магнітних плівкових сплавів досліджувались методами вібраційної та СКВІД-магнетометрії. Дослідження магнітних властивостей плівок сплавів проводилося на надпровідному квантовому інтерференційному пристрою – СКВІД - магнетометрії фірми Quantum Design. Даний магнетометр за своїми технічними характеристиками та принципом роботи є надчутливим сучасним приладом, що дозволяє провести дослідження магнітних властивостей матеріалів при низьких температурах вимірювання  $T_{\text{вимір.}} = 1,9 - 350 \text{ K}$  (з можливістю нагріву зразка до  $T_{\text{відп.}} = 800 \text{ K}$ ) та у магнітних полях з високою напруженістю  $-70 \text{ кЕ} \leq H \leq 70 \text{ кЕ}$ . З допомогою даного приладу можна дослідити магнітні властивості плівок, побудувати польові залежності намагніченості при різних температурах вимірювання. Застосування методики ZFC-FC є важливим для дослідження магнітних властивостей гранульованих плівкових матеріалів. Дослідження магнітних властивостей зразків методом вібраційної магнітометрії здійснювалося у двох орієнтаціях зразка відносно зовнішнього магнітного поля: лінії індукції магнітного поля були направлені паралельно поверхні зразка (паралельна геометрія) та лінії індукції магнітного поля були направлені перпендикулярно до поверхні зразка (перпендикулярна геометрія). Принцип дії вібраційного магнетометру базується на вимірюванні поля зразка, який коливається в однорідному магнітному полі зі сталою частотою та амплітудою. У вібраційному магнітометрі зразок кріпиться на тримачі з кварцевого скла і приводиться у коливальний рух у системі чотирьох вимірювальних контурів (катушок). При цьому вісь коливань була паралельна площині вимірювальних контурів, а магнітний момент зразка, індукований зовнішнім магнітним полем, орієнтувався перпендикулярно їх площині. Контури розташовувалися на полюсах



електромагніту, який є джерелом магнітного поля. На кожному полюсі пари контурів з'єднані «зустрічно», а пари між собою – «попередньо». При русі зразка вгору збільшувався магнітний потік у верхніх контурах і зменшувався у нижніх. Електрорушійні сили, що виникають у них, мають різні знаки, але завдяки зустрічному включенню контурів, додаються. Подібним чином реалізується ситуація при русі зразка вниз. У той же час зміна однорідного поля електромагніту створює взаємно компенсуючі сигнали в контурах. Така система з'єднання вимірюючих контурів дозволяла виділити корисний сигнал від зразка і мінімізувати паразитні сигнали від зовнішніх однорідних полів. Методика дослідження магніторезистивних властивостей.

Магніторезистивні властивості зразків плівкових сплавів досліджували також на програмно-апаратному комплексі, де вимірювання проводилося при кімнатній температурі. Вимірювання здійснювали під впливом прикладеного магнітного поля з амплітудою в діапазоні  $H_{\text{макс}} = \pm 4,5$  кЕ з використанням 4-точкової схеми вимірювання. Струм у площині зразка становив 1 мА, а вимірювання опору проводили у двох різних геометріях. У першому випадку прикладене поле  $H$  знаходилось у площині плівки та паралельно струму (подовжня геометрія), а у другому – прикладене поле знаходилось у площині плівки, але перпендикулярно струму (поперечна геометрія). Амплітуду ГМО розраховували за співвідношенням:

$$\text{ГМО (\%)} = \Delta R/R(0) \times 100 = (R(H) - R(0))/R(0) \times 100, \quad (2.4)$$

де  $R(0)$  і  $R(H)$  - опір плівки без магнітного поля і за наявності поля  $H$  відповідно.

Для дослідження низькотемпературних магніторезистивних, а у деяких випадках і магнітних властивостей зразків плівкових сплавів, використовувався прилад PPMS Model 6000 (фірми Quantum Design). На даному приладі можна виконувати вимірювання магнітних та магніторезистивних властивостей у температурному інтервалі  $T_{\text{вимір.}} = 1,9 - 400$  К у магнітному полі  $H_{\text{макс}} = \pm 90,0$  кЕ.

Керувати роботою даного приладу можна віддалено, використовуючи програмне забезпечення PPMS MULTIVU SOFTWARE під ОС Windows. Зразок під'єднується до тримача контактними дротами. Можна проводити вимірювання магнітоопору у поперечній та поздовжній геометріях. Зразок поміщався в камеру, в яку підводиться рідкий кріоагент і можна проводити вимірювання магнітоопору при низьких температурах, як показано. Такі вимірювання є особливо цікавими для зразків, що характеризуються гранульованим суперпарамагнітним станом.

## **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 FeNi(20 нм)/Cu(10 нм)/Co(10 нм)/FeNi(20 нм)/Cu(10 нм)/Co(10 нм)/P 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  $(Fe_{20}Ni_{80})_{51}Cu_{49}$  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  $(Fe_{20}Ni_{80})_{51}Cu_{49}$  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.

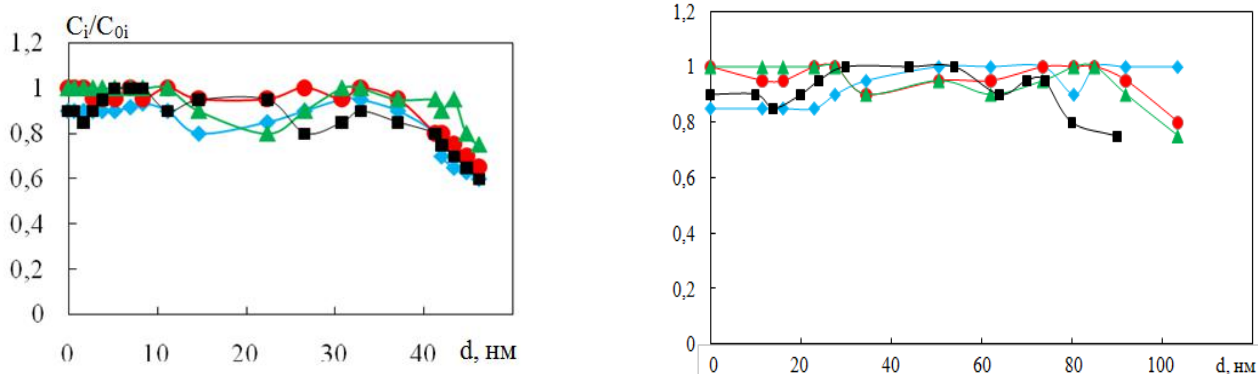


Рисунок 3.1 – Концентраційні профілі для плівок Co(10)/Cu(10)/FeNi(20)/П (а) та FeNi(20)/Cu(10)/Co(10)/FeNi(20)/Cu(10)/Co(10)/П (б) (♦ - Fe, • - Ni, ▲ - Cu, ■ - Co) відпалених при температурі 700 К.  $C_i$  – концентрація і-того елемента при товщині  $d$ .  $C_{0i}$  – максимальна концентрація і-того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

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  $Fe_xNi_{100-x}$  та Cu. За результатами електроннографічних та електронно-мікроскопічних досліджень вихідних шаруватих структур  $Fe_xNi_{100-x}/Cu/Fe_xNi_{100-x}/Pi$  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  $Fe_xNi_{100-x}$   $C_{Ni} = 40 - 80$  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  $d_F = 10 - 20$  нм і  $d_N = 5 - 10$  нм відповідає ГЦК фазі  $Ni_3Fe$  і ГЦК-Cu ( $a = 0,354 - 0,358$  нм) при  $C_{Ni} = 60 - 80$  ат. % (рис. 3.4б) та ГЦК фазі NiFe і ГЦК-Cu ( $a = 0,358 - 0,362$  нм) при

$C_{Ni} = 40 - 50$  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.

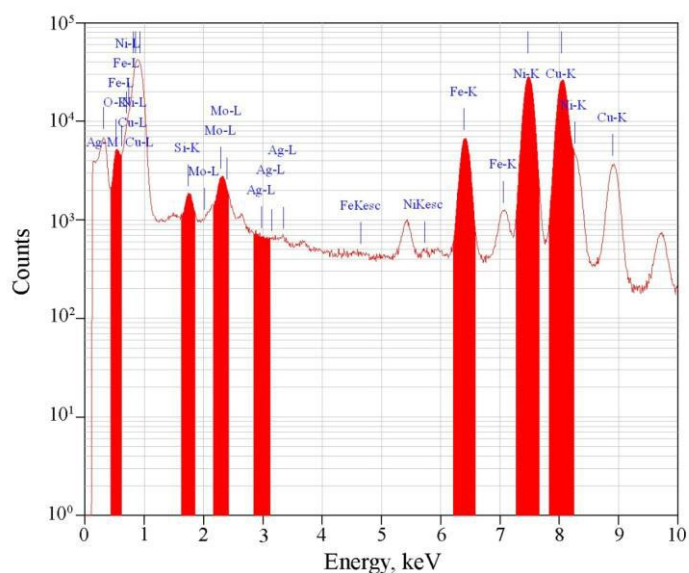


Рисунок 3.2 – Енергодисперсійний спектр отриманий методом ПЕМ (прилад HRTEM JEOL ARM 200F) від відпаленого при температурі 700 К (60 хвилин) плівкового сплаву  $(Fe_{20}Ni_{80})_{51}Cu_{49}$  товщиною 40 нм на молібденовій предметній сітці.

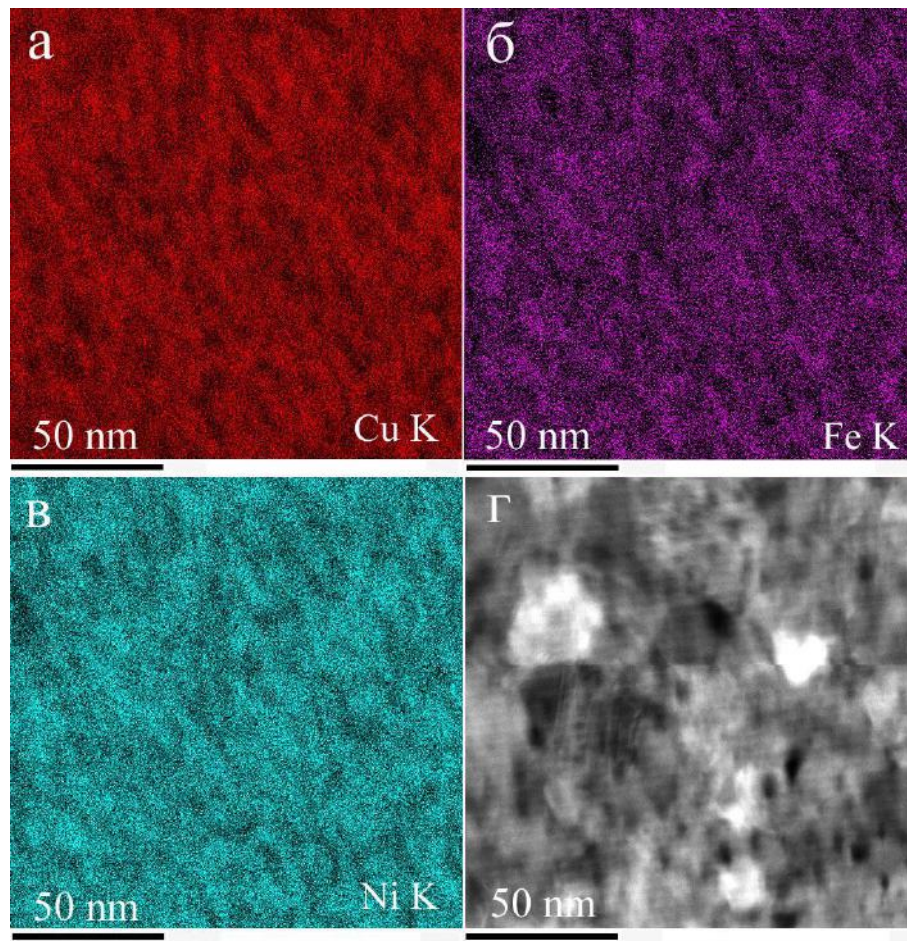


Рисунок 3.3 – Розподіл елементів (енергодисперсійний TEM – аналіз) (а-в) та зображення мікроструктури (г) (світлопольний режим) від відпаленого при  $T=700\text{K}$  зразка плівкового сплаву  $(\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80})_{51}\text{Cu}_{49}$  товщиною 40 нм

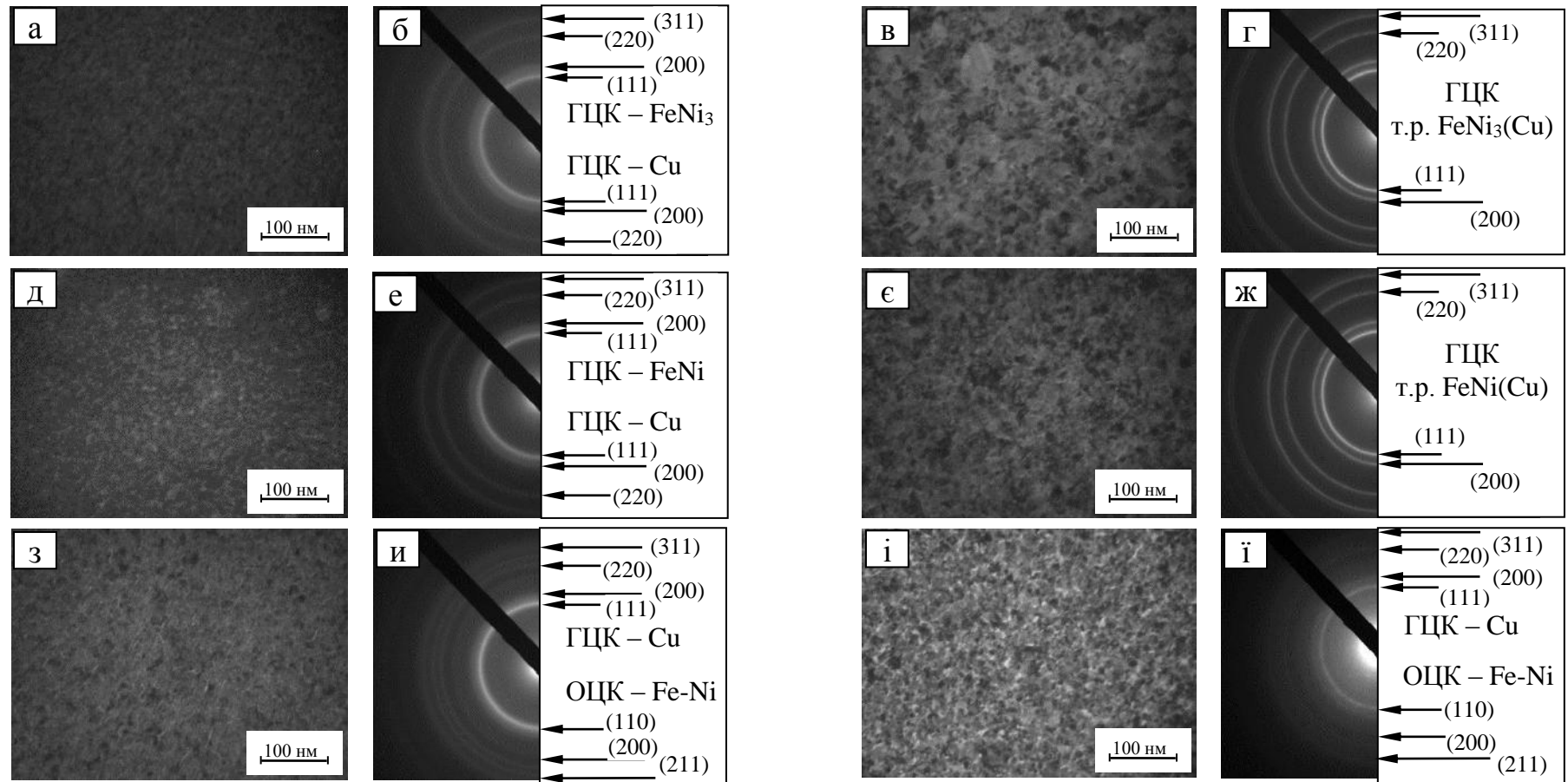


Рисунок 3.4 – Мікроструктура та відповідні електронограми від вихідних шаруватих плівкових структур

$\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}/\text{Cu}/\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$  (а, б, д, е, з, и) та відпалених за температури 700 К (в, г, є, 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 <sub>3</sub>	С.	2,080	111	ГЦК- т.р. FeNi <sub>3</sub> (Cu)
сл.	1,780	200, 200	ГЦК-Cu, ГЦК-FeNi <sub>3</sub>	ср.	1,781	200	ГЦК- т.р. FeNi <sub>3</sub> (Cu)
ср.	1,270	220, 220	ГЦК-Cu, ГЦК-FeNi <sub>3</sub>	ср.	1,270	220	ГЦК- т.р. FeNi <sub>3</sub> (Cu)
ср.	1,070	311, 311	ГЦК-Cu, ГЦК-FeNi <sub>3</sub>	ср.	1,072	311	ГЦК- т.р. FeNi <sub>3</sub> (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 електронографічно не спостерігаються. Ймовірно, що в такій системі в залежності від концентрації Ni утворюються тверді розчини Ni<sub>3</sub>Fe (Cu)

або NiFe (Cu) із параметром решітки  $a = 0,355 - 0,359$  нм. Підтвердженням цьому є і результати роботи [92].

Згідно з даними електронографічних досліджень при  $C_{Ni} < 40$  ат. % фазовий склад свіжосконденсованих тришарових зразків відповідає ОЦК-(Fe-Ni) + ГЦК-Cu (рис. 3.1 и). Параметр ОЦК решітки  $\alpha$ -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 електронографічно 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 електронографічно фіксуються широкі дифракційні кільця, що очевидно належать фазам ГЦК-Cu,  $\alpha$ -Co-ГЦП та  $\alpha$ -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  $C_{Cr} < 30$  ат.% утворюється феромагнітний твердий розчин на основі ГЦП – Co.

Після відпалювання за температури 700 К у плівках наявні лише фази: ГЦК-Cu і  $\alpha$ -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  $a = 0,355\text{--}0,362$  нм. Цей твердий розчин Co-Cu частково розпадається під час охолодження до 300 К з виділенням частинок  $\alpha$ -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 ( $d_{\text{Co}} = 10\text{--}20$  нм) та малу товщину прошарку міді ( $d_{\text{Cu}} = 5\text{--}10$  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).

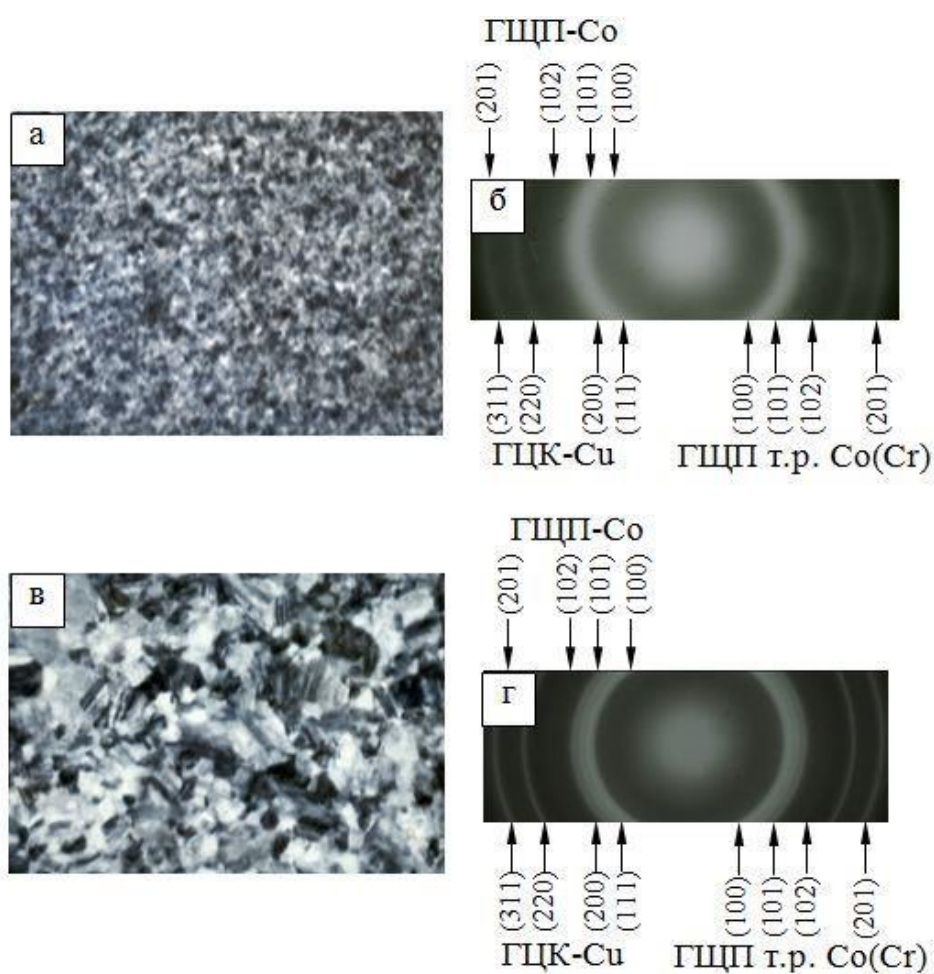


Рисунок 3.5 – Кристалічна структура та електроннограми вихідної структури Co(10 нм)/Cr(5 нм)/Cu(10 нм)/Cr(5 нм)/Co(10 нм) (а, б) та відпаленої при температурі 700 К (в, г)

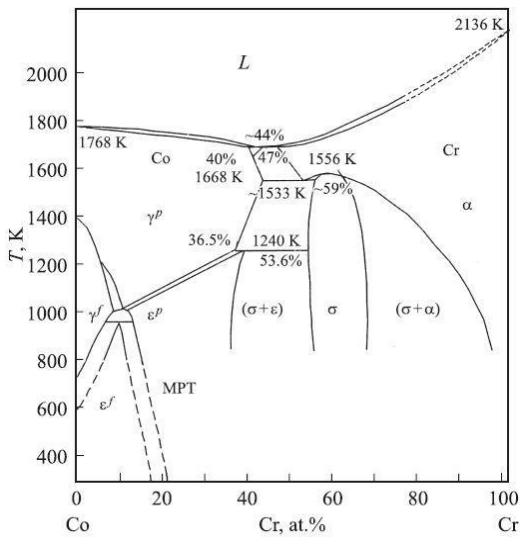


Рисунок 3.6 – Діаграма стану системи кобальт – хром [37].  $\varepsilon^f$  та  $\varepsilon^p$  – тверді розчини на основі ГЦП – Co з феромагнітними і парамагнітними властивостями відповідно;  $\gamma^f$   $\gamma^p$  – тверді розчини на основі ГЦК – Co з феромагнітними і парамагнітними властивостями 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  $Fe_xNi_{100-x}$ , 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  $\text{Co}/\text{Cu}/\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$  з різною концентрацією Ni у шарі  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$ .

Таблиця 3.4 – Розшифровка електронограм від вихідної та відпаленої у надвисокому вакуумі ( $\sim 10^{-6}$  Па) за температури 700 К структури  $\text{Co}(10 \text{ нм})/\text{Cu}(10 \text{ нм})/\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}(20 \text{ нм})$  ( $x \cong 20$  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 – $\text{FeNi}_3$ , ГЦК – Co	ср.	2,030	111	ГЦК – т.р. [( $\text{FeNi}_3$ , Cu), $\beta$ -Co]
сл.	1,780	200, 200, 200	ГЦК – Cu, ГЦК – $\text{FeNi}_3$ , ГЦК – Co	С.	1,781	200	ГЦК – т.р. [( $\text{FeNi}_3$ , Cu), $\beta$ -Co]
ср.	1,270	220, 220, 220	ГЦК – Cu, ГЦК – $\text{FeNi}_3$ , ГЦК – Co	ср.	1,280	220	ГЦК – т.р. [( $\text{FeNi}_3$ , Cu), $\beta$ -Co]
ср.	1,070	311, 311, 311	ГЦК – Cu, ГЦК – $\text{FeNi}_3$ , ГЦК – Co	С.	1,080	311	ГЦК – т.р. [( $\text{FeNi}_3$ , Cu), $\beta$ -Co]
Д.сл. – дуже слабка; сл. – слабка; ср. – середня; С. – сильна; Д.С. – дуже сильна.							

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  $\text{FeNi}$  ( $\text{FeNi}_3$ ), Cu та Co показує, що вони близькі і як наслідок ліній розділити неможливо. Тому електронограми від вихідних плівок  $\text{Co}/\text{Cu}/\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$  ( $10 < x < 60$ ) 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  $\text{Co}/\text{Cu}/\text{Co}$  можна стверджувати, що фазовий склад

плівкок  $\text{Co/Cu/Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$  ( $10 < x < 60$ ) відповідає ГЦК –  $\text{FeNi}_3$  + ГЦК –  $\text{Cu}$  + ГЦК –  $\text{Co}$  при  $x = 20 - 30\%$  та ГЦК –  $\text{FeNi}$  + ГЦК –  $\text{Cu}$  + ГЦК –  $\text{Co}$  при  $x = 40 - 60\%$ . Слід відмітити, що лінії, які належать ГЦП –  $\text{Co}$  практично не спостерігаються. Хоча для подібних невідпалених систем на основі  $\text{Co}$  можуть спостерігатися фази ГЦП –  $\text{Co}$  та ГЦК –  $\text{Co}$ .

Таблиця 3.5 – Розшифровка електронограм від вихідної та відпаленої у надвисокому вакуумі ( $\sim 10^{-6}$  Па) за температури 700 К структури  $\text{Co}(10 \text{ нм})/\text{Cu}(10 \text{ нм})/\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}(20 \text{ нм})$  ( $x \cong 80$  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 – $\text{Cu}$ , ГЦК – $\text{Co}$ , ОЦК – $\text{Fe-Ni}$	Д.С.	2,070	111, 111, 110	ГЦК – $\text{Cu}$ , ГЦК – $\text{Co}$ , ОЦК – $\text{Fe-Ni}$
сл.	1,780	200, 200	ГЦК – $\text{Cu}$ , ГЦК – $\text{Co}$	ср.	1,780	200, 200	ГЦК – $\text{Cu}$ , ГЦК – $\text{Co}$
ср.	1,440	200	ОЦК – $\text{Fe-Ni}$	сл.	1,440	200	ОЦК – $\text{Fe-Ni}$
ср.	1,270	220, 220	ГЦК – $\text{Cu}$ , ГЦК – $\text{Co}$	ср.	1,270	220, 220	ГЦК – $\text{Cu}$ , ГЦК – $\text{Co}$
ср.	1,170	211	ОЦК – $\text{Fe-Ni}$	ср.	1,170	211	ОЦК – $\text{Fe-Ni}$
ср.	1,070	311, 311	ГЦК – $\text{Cu}$ ГЦК – $\text{Co}$	ср.	1,070	311, 311	ГЦК – $\text{Cu}$ ГЦК – $\text{Co}$
Д.сл. – дуже слабка; сл. – слабка; ср. – середня; С. – сильна; Д.С. – дуже сильна.							

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  $\text{Co/Cu/Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$  ( $0 < x < 100$ ) із  $d = 30 - 40$  нм та  $d = 5 - 20$  нм після відпалювання за  $T_{\text{відп}} = 700$  К відбувається утворення ГЦК твердих розчинів  $[(\text{FeNi}_3, \text{Cu}), \text{ГЦК} - \text{Co}]$  та  $[(\text{FeNi}, \text{Cu}), \text{ГЦК} - \text{Co}]$  у залежності від концентрації компонент у магнітних шарах з параметром решітки  $a = 0,357 - 0,358$  нм.

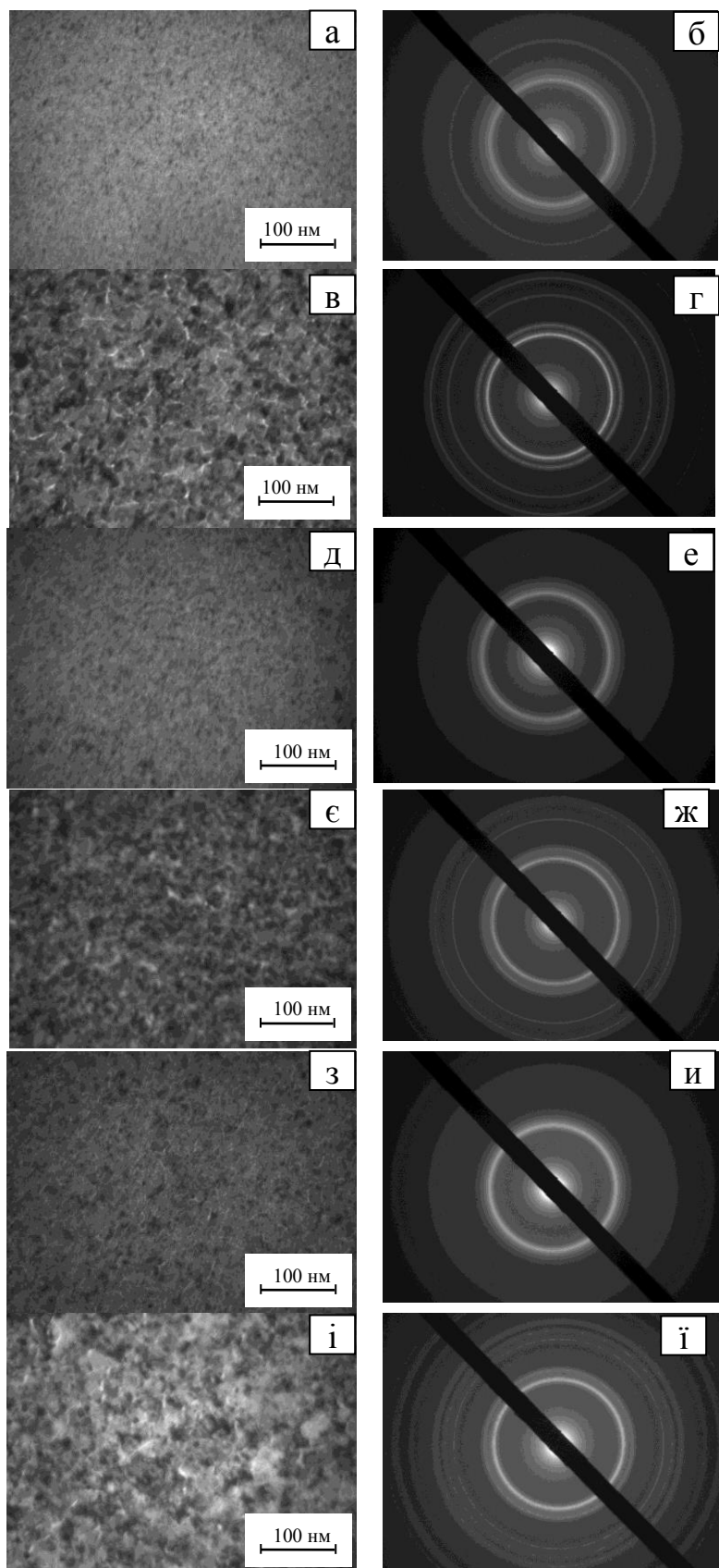


Рисунок 3.7 – Мікроструктура та відповідні електроннограми тришарових плівкових структур  $\text{Co/Cu/Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$  у свіжосконденсованому (а, в, д, е, з,и) та відпаленому за температури 700 К (в, г, е, ж, і, 4) стані (а-г –  $d_F = 40$  нм,  $d_N = 10$  нм,  $C_{\text{Ni}} = 80$  %; д-ж –  $d_F = 35$  нм,  $d_N = 7$  нм,  $C_{\text{Ni}} = 60$  %; з-4 –  $d_F = 35$  нм,  $d_N = 10$  нм,  $C_{\text{Ni}} = 20$  %)

У випадку плівок з  $x > 60\%$  на електронограмах спостерігаються відбитки від кристалографічних площин ОЦК – Fe-Ni, ГЦК – Cu та ГЦК – Co. Прояв наявності 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.

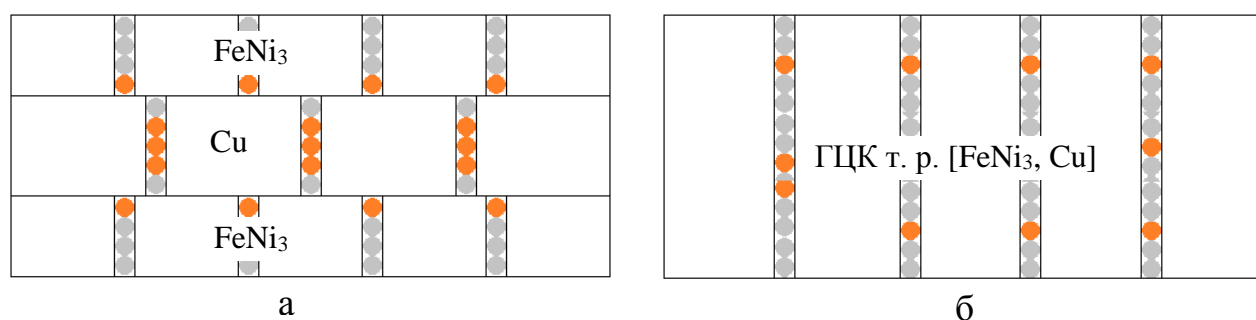


Рисунок 3.8 – Схематичне зображення структури на основі  $Fe_xNi_{100-x}$  ( $x = 20\%$ ) і Cu у вихідному стані (а) та після термообробки при температурі 700 К (б)



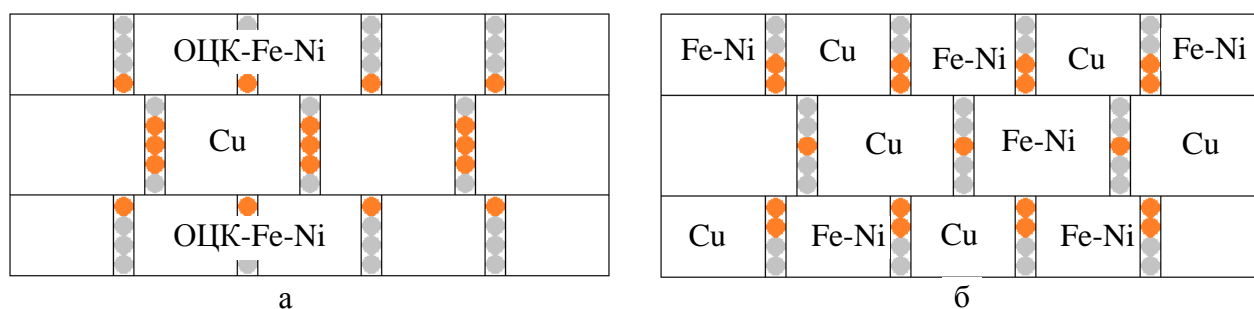


Рисунок 3.9 – Схематичне зображення структури на основі  $Fe_xNi_{100-x}$  ( $x = 80\%$ ) і Cu у вихідному стані (а) та після термообробки при температурі 700 К (б)

### 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/H<sub>2</sub> при температурі 700 К. На рис. 3.10, як ілюстрація, наведено рентгенограми від свіжосконденсованого та відпаленого в атмосфері Ar/H<sub>2</sub> 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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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 багатокомпонентних 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

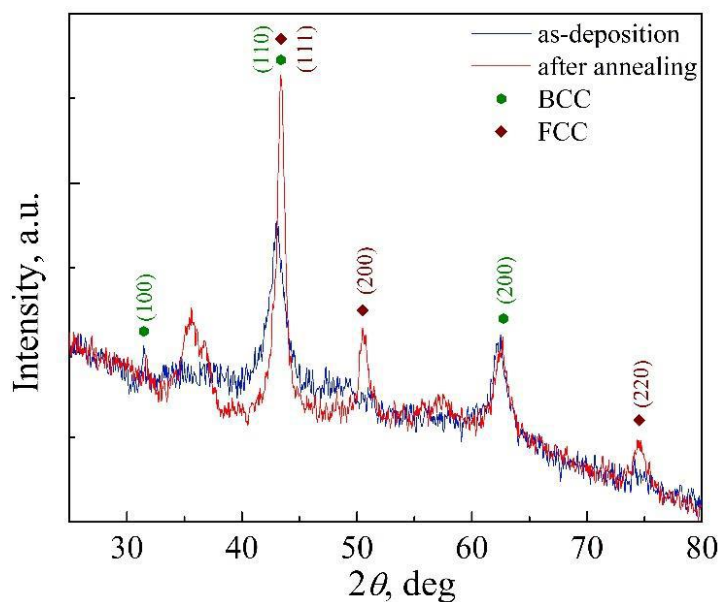


Рисунок 3.10 – Рентгенограми від свіжосконденсованого та відпаленого в атмосфері Ar/H<sub>2</sub> при температурі 700 К високоентропійного еквіатомного плівкового сплаву AlCrFeCoNiCu

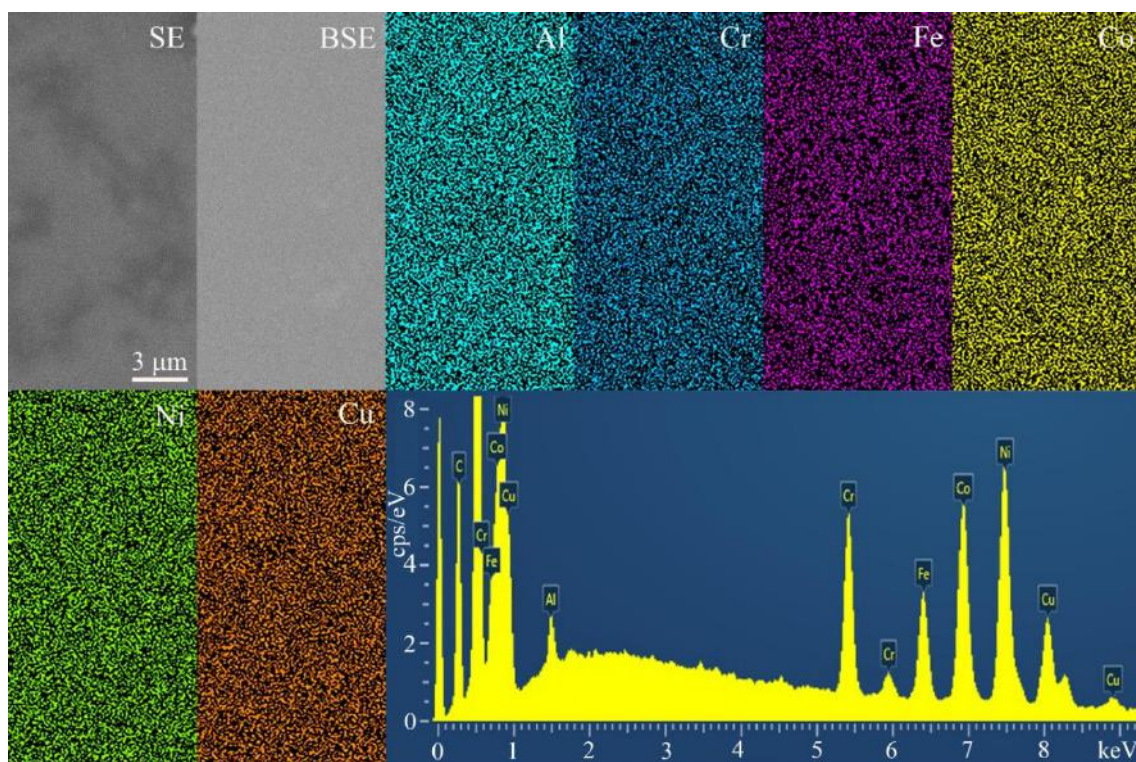


Рисунок 3.11 – Карти розподілу елементів Al, Cr, Fe, Co, Ni, та Cu і енергодисперсійний спектр від високоентропійного еквіатомного плівкового сплаву AlCrFeCoNiCu

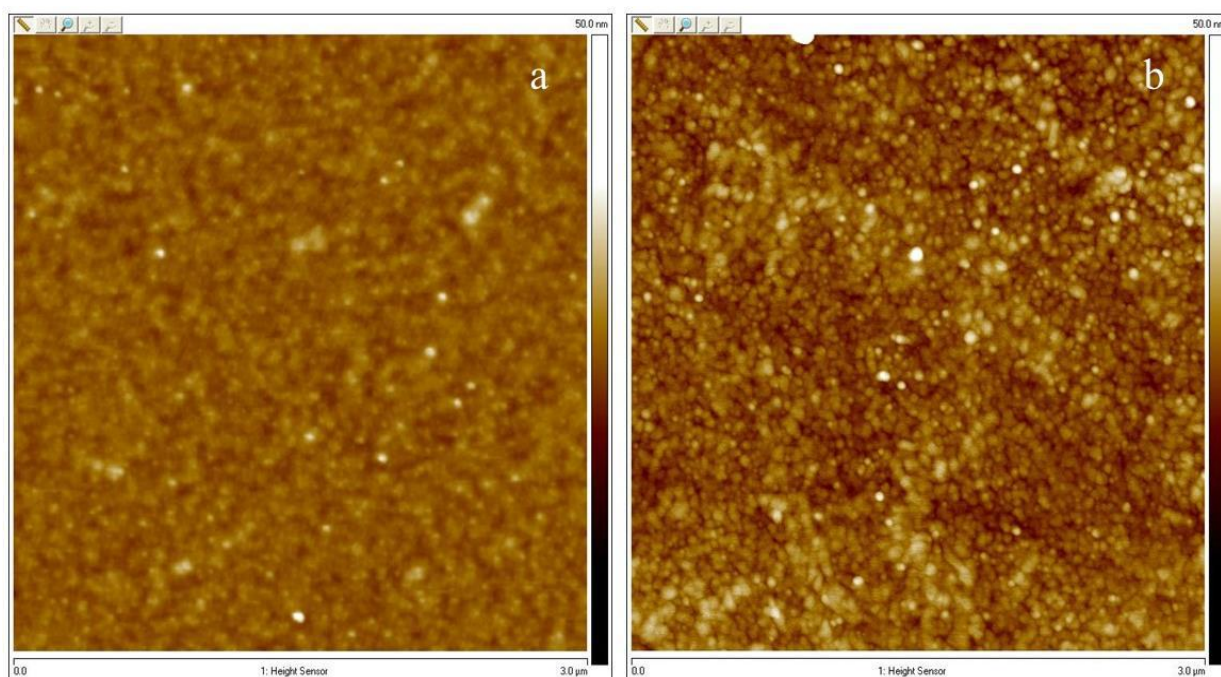


Рисунок 3.12 – AFM зображення від свіжосконденсованого (а) та відпаленого в атмосфері Ar/H<sub>2</sub> при температурі 700 К (б) високоентропійного еквіатомного плівкового сплаву AlCrFeCoNiCu

### 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  $\varphi$  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 вимірний 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 магнітного поля сталу величину АМО або реалізувати ефект ГМО із малою амплітудою.

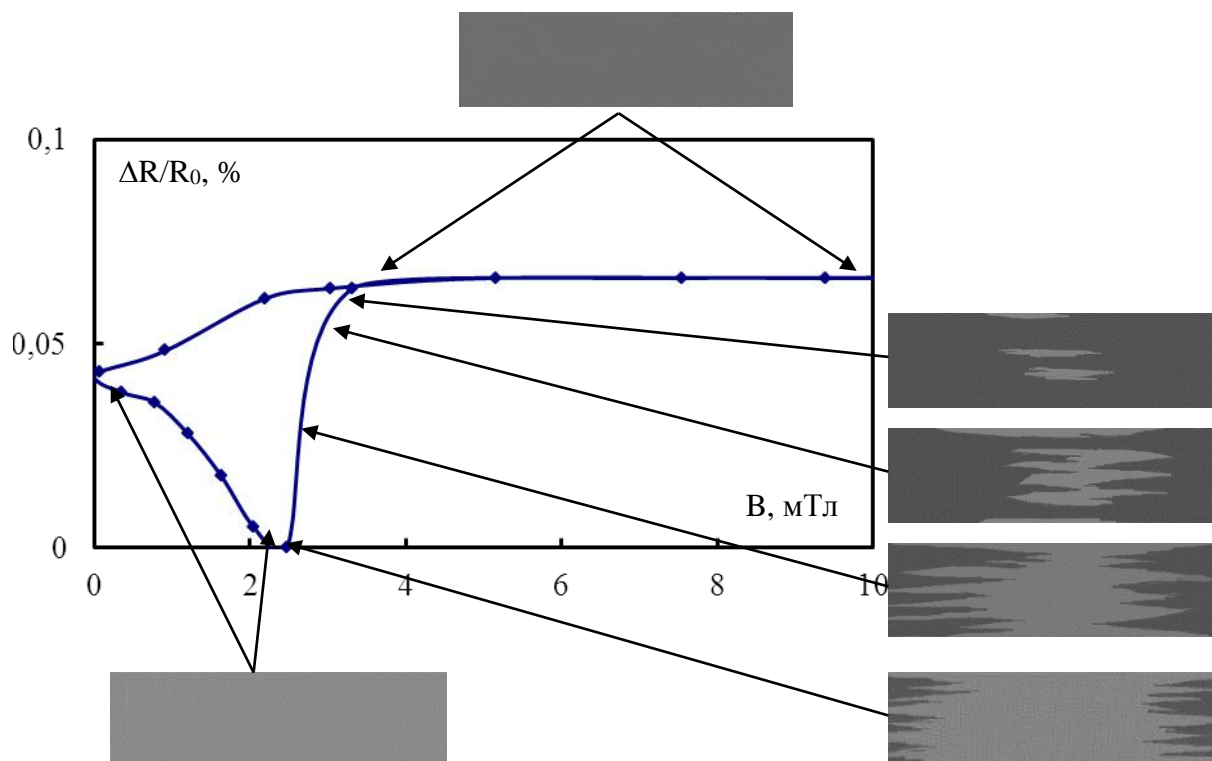


Рисунок 3.12 – Магнітна структура та магніторезистивна петля еквіатомного плівкового сплаву FeNiCoCu/P товщиною 100 нм

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 багатоконпонентних сплавів нанорозмірних товщин, а дослідження вище зазначених властивостей та характеристик проводиться на обладнанні, яке використовується у провідних наукових центрах світу.

### Висновки до 3 розділу

1. Вдосконалена методика формування багатоконпонентних 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.

## 4 МАГНІТОРЕЗИСТИВНІ ТА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ПЛІВКОВИХ СПЛАВІВ

### 4.1 Магніторезистивний ефект у багатоконпонентних плівкових сплавах

#### 4.1.1 Магнітоопір двокомпонентних плівкових сплавів

Для кращого розуміння та коректного обговорення результатів дослідження магніторезистивних властивостей багатоконпонентних плівкових сплавів було проведено дослідження магніторезистивного ефекту дво- та трикомпонентних плівкових сплавів, які входили до складу багатоконпонентних сплавів. Розглянемо результати цих досліджень для плівкових еквіатомних сплавів FeCo, FeNi та CoNi в широкому інтервалі товщин.

У феромагнітних плівках наявність доменної структури обумовлює (як і в масивному матеріалі) специфічний характер магніторезистивних властивостей. Зокрема, існування зон спонтанної намагніченості призводить до того, що на носії заряду діє не тільки зовнішнє магнітне поле, а й магнітне поле, яке виникло в результаті переорієнтації доменів під його впливом. Тому на магніторезистивні властивості у феромагнетиках першочергово впливає власна намагніченість зразка.

Магнітоопір феромагнітних матеріалів різний у різних напрямках як за величиною, так і за знаком, тобто є анізотропним. Коли повністю розмагнічений зразок поміщують у відносно слабке магнітне поле, то його опір збільшується при паралельній орієнтації векторів густини струму та індукції (або напруженості) зовнішнього магнітного поля і зменшується – у випадку взаємно перпендикулярного їх розташування. Після досягнення насичення електричний опір феромагнетика зменшується для обох конфігурацій струму і індукції магнітного поля [55]. Величину анізотропного магнітоопору отримують шляхом екстраполяції зміни питомого опору при зміні магнітної індукції від сильних полів до  $B = 0$ .



З феноменологічної теорії анізотропного магнітоопору слідує вираз для результуючого опору полікристалічних зразків, який можна записати у вигляді [56]:

$$\rho = \rho_+ + (\rho_{\parallel} - \rho_+)/3 \equiv \bar{\rho} \quad (3.1)$$

У випадку  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{M}$  маємо  $\rho = \rho_{\parallel}$ , а коли  $\mathbf{B} \perp \mathbf{M}$ , то  $\rho = \rho_+$ . Отже, величину магнітоопору можна визначити за співвідношенням:

$$\Delta\rho/\rho = (\rho_{\parallel} - \rho_+)/\bar{\rho} \quad (3.2)$$

Характерною особливістю для поздовжнього і поперечного ефекту магнітоопору, досліджених нами бінарних еквіатомних плівкових сплавів FeCo, FeNi та CoNi був немонотонний характер зміни опору в залежності від індукції зовнішнього магнітного поля. На залежностях (рис. 4.1) величини магнітоопору  $\Delta R/R(Bc)$  від індукції зовнішнього магнітного поля  $B$  фіксуються мінімум для поздовжнього ( $\parallel$ ) магнітоопору та максимум для поперечного (+) МО. При повторному намагнічуванні плівки без зміни напрямку магнітного поля згадані екстремуми не спостерігається, а електричний опір монотонно зростає або спадає виходячи на насичення. Тобто, для всіх досліджуваних тонкоплівкових бінарних зразків сплаву як свіжосконденсованих, так і відпалених при різних температурах, характерним є анізотропний магнітоопір (АМО) величиною 0,05 – 3 % в залежності від елементного складу, товщини та умов термообробки. Такий характер магнітоопору можна пояснити спін-орбітальною взаємодією [58]. Вона виявляється у перемішуванні  $d$ -станів із напрямками спінів «вгору» та обумовлює ймовірність розсіювання спінових станів «вгору» («вниз») і спінових станів «вниз» («вгору»). У сплавах перехідних металів, провідність обумовлюють вільні електрони (наприклад електрони із спінами «вгору»). Коли відбувається перемішування спінових станів «вгору» і «вниз», розсіювання цих станів збільшує  $\rho \uparrow$ . При цьому кількість  $d$ -станів на рівні Фермі зменшується і, як наслідок,  $\rho \downarrow$  зменшується. Таким чином, внаслідок спін-орбітальної взаємодії, отримуємо:

$$\rho_{\uparrow} = \rho_{0\uparrow} + k\rho_{0\uparrow} \quad (3.3)$$

$$\rho_{\downarrow} = \rho_{0\downarrow} + k\rho_{0\downarrow} \quad (3.4)$$

де  $k$  – константа.

Величина  $k$  залежить від кута між напрямком струму та намагніченістю, обумовлюючи анізотропний магнітоопір. Слід зауважити, що АМО залежить також від товщини плівки та температури термообробки. При зменшенні температури вимірювання до 120 К загальна картина польових залежностей суттєво не змінюється, відбувається лише незначний зсув піків у сторону сильніших полів. Слід відмітити, що індукція магнітного поля, при якій фіксуються екстремуми на польових залежностях, відповідає коерцитивній силі плівок.

На рис. 4.1 в якості ілюстрації наведені розмірні залежності для повздовжнього та поперечного магнітоопору відпалених при температурі 700 К плівкових сплавів FeCo, FeNi та CoNi. Як бачимо з рисунка 4.1 розмірні залежності величини МО для відпалених структурно-суцільних плівок ( $d > 20$  нм) сплавів Fe<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub> мають монотонний характер. Величина повздовжнього і поперечного МО лише збільшується при збільшенні товщини зразків і досягає значення 0,2 % за кімнатної температури при товщині близько 80 нм. Для одношарових плівок з іншої концентрацією компонент розмірні залежності мають аналогічний характер.

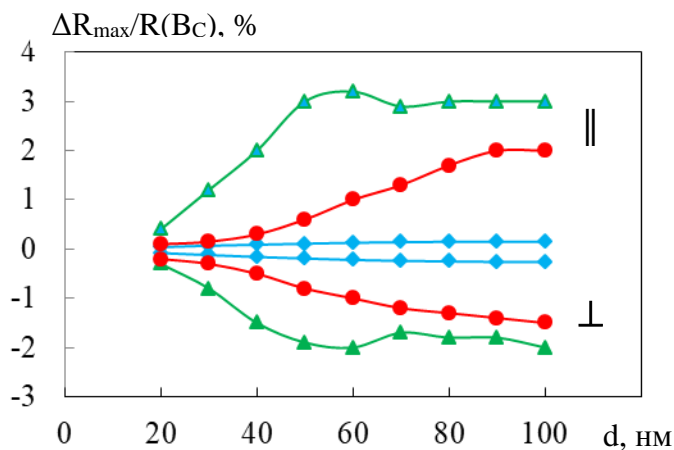


Рис. 4.1. Розмірна залежність повздовжнього (||) та поперечного (⊥) магнітоопору плівкових сплавів FeCo (◆), FeNi (●) та CoNi (▲)

Розмірні залежності величини МРЕ сплавів CoNi вказують на наявність локального максимуму для величини повздовжнього МО і локального мінімуму для поперечного МО в області товщин 55-65 нм. Подібна закономірність відзначалася в роботі [35] для плівок Ni. Згідно з [39], у цій області товщин відбувається перехід від неелівської форми доменних стінок, яка властиві плівкам з малими товщинами, до блохівської форми, яка спостерігається у плівках великих товщин. Очевидно, у вказаному діапазоні товщин можуть спостерігатися складні перехідні доменні стінки, що приводить до порівняно більшої за абсолютною величиною зміни повздовжнього опору в процесі перемагнічування. Відзначимо, що на сьогодні питання про внесок меж доменів в МО та особливості МО, обумовлені різними типами стінок, не вивчені в достатній мірі. Це пов'язано як з експериментальними труднощами при вимірюванні розсіювання електронів провідності доменними стінками, так і з малим числом теоретичних робіт щодо цієї проблеми. Останнім часом почато створення теоретичних моделей, які описують вплив доменних стінок на електропровідність. Вони виходять з припущення про залежність ймовірності проходження доменної стінки електроном від напрямку його спіна. На основі розгляду процесів розсіяння в рамках подібної моделі в роботі [41] одержано вираз для додаткового МО за рахунок розсіювання електронів на доменних стінках:

$$\frac{\Delta R_w}{R} = \frac{2p_s}{(1-p_s)^2} (1 - \langle \cos\theta \rangle) \frac{\delta_w}{D},$$

де  $\Delta R_w$  – додатковий опір зумовлений доменними стінками;

$p_s$  – спін-залежний коефіцієнт розсіювання електрона доменною стінкою;

$\theta$  - кут між спіном електрона провідності і локальною намагніченністю домена;

$\delta_w$  – ширина доменної стінки;

$D$  – середній розмір домена.

Зміна типу стінок повинна супроводжуватися зміною як ширини стінки  $\delta_w$ , так і коефіцієнта розсіювання  $p_s$ , внаслідок чого додатковий МО для різних доменних стінок буде різним, а на залежності величини МО від товщини можуть виникати екстремуми.

Для тонких (товщина  $d < 20$  нм) плівок величина магнітопору стає меншою за 0,01 %, що може бути пояснене також на основі правила Колера. Як було показано раніше, в цій області товщин відбувається перехід до острівцевих плівок, що супроводжується, зокрема, різким збільшенням електричного опору і повинно приводити до зменшення величини МО.

Були проведені дослідження магніторезистивного ефекту плівкових сплавів за різних температур у температурному інтервалі 120 – 600 К. На рис. 4.2 як ілюстрація наведені температурні залежності величини МО для термостабілізованих за температури 700 К плівкових сплавів FeCo, FeNi та CoNi.

Як видно з рисунка 4.2 величина поздовжнього та поперечного магнітоопору зменшується з підвищенням температури. Як правило магнітоопір зменшується у 1,2 – 1,5 рази при зміні температури від 120 до 300 К. Величина анізотропного магнітоопору зменшується практично лінійно з ростом температури.

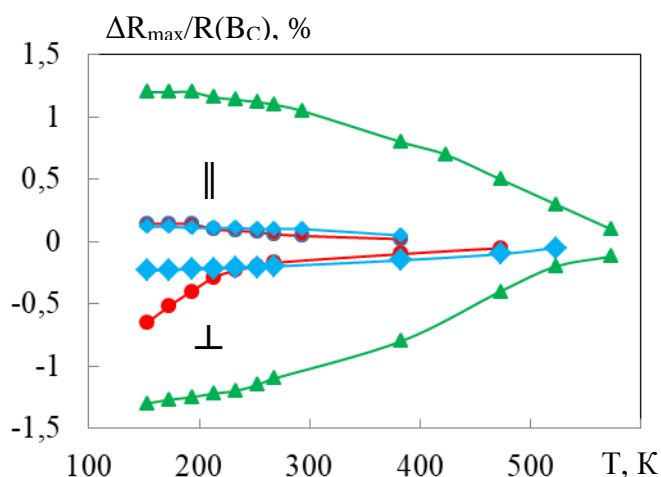


Рис. 4.2. Залежність довільного (||) та поперечного (⊥) магнітоопору від температури вимірювання плівкових сплавів FeCo (♦), FeNi (●) та CoNi (▲)

Збільшення величини магнітоопору при зниженні температури обумовлено збільшенням намагніченості насиченості ко коефіцієнту магнітної анізотропії.

#### 4.1.2 Магнітоопір трикомпонентних плівкових сплавів

Розглянемо результати дослідження магніторезистивного ефекту в плівках сплаву  $(\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_x\text{Cu}_{1-x}/\text{П}$  товщинами  $d = 20\text{-}50$  нм і  $x = 0,5\text{-}0,9$ . Для зразків з  $x = 0,4\text{-}0,9$  відпалених при температурах 500 та 700 К зразків фіксується анізотропний характер польових залежностей магнітоопору (позитивний поздовжній та негативний поперечний магнітоопір). На рис. 4.3а показано типові залежності поздовжнього та поперечного магнітоопору від індукції зовнішнього магнітного поля для плівок сплаву  $(\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_x\text{Cu}_{1-x}/\text{П}$   $d = 40$  нм і  $x = 0,5$  (температура вимірювання  $T_B = 300$  К). Як видно з рисунка, ці залежності аналогічні відповідним залежностям для одношарових плівок феромагнітних металів та сплавів [8 – 10]. При таких концентраціях магнітної компоненти формується нескінченний феромагнітний кластер

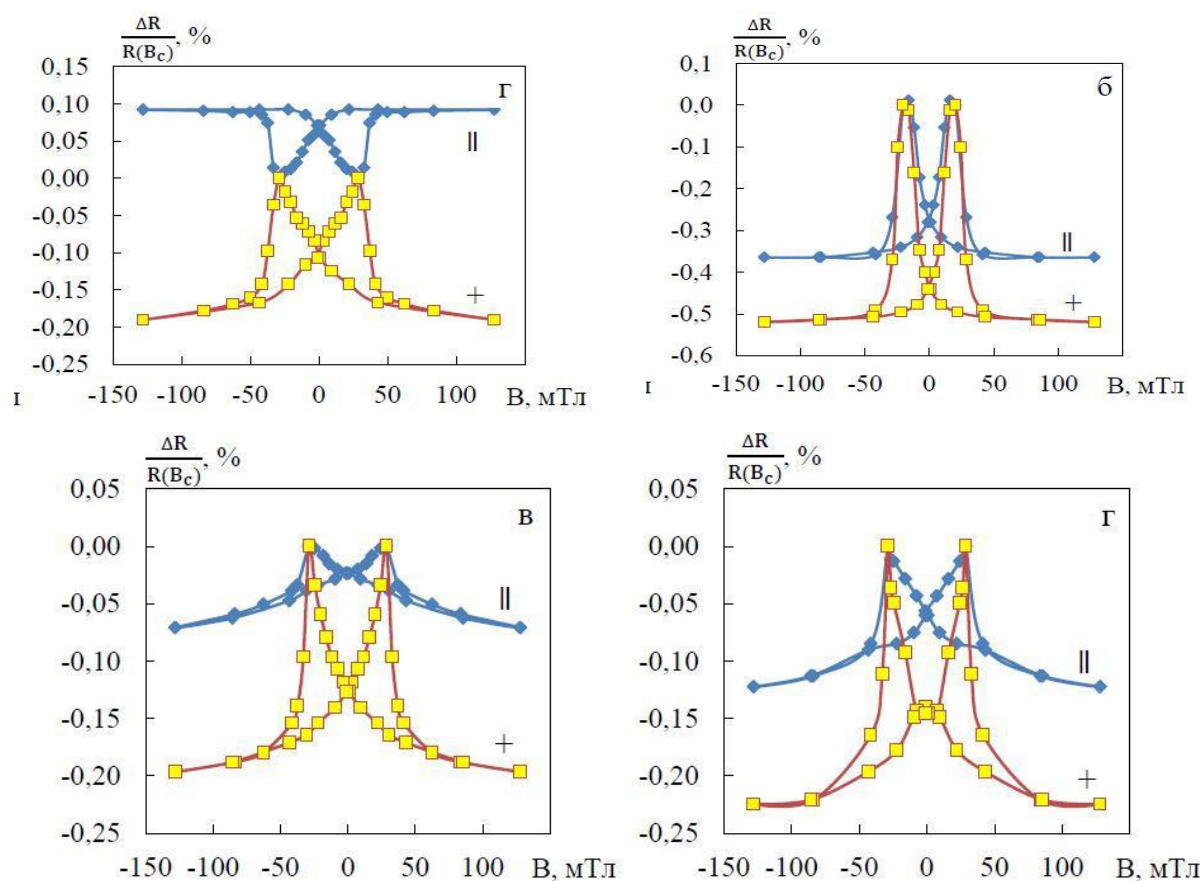


Рисунок 4.3 – Польові залежності магнітоопору для плівки сплаву  $(\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_x\text{Cu}_{1-x}/\text{П}$  відпалених при температурі 550 К (а, б) і 700 К (в, г) (а –  $x = 0,8$ ,  $d = 40$  нм; б, в, г –  $x = 0,5$ ,  $d_F = 40$  нм). Температура вимірювання, К: 300 (а, б, в) і 100 (г)

При збільшенні концентрації міді до 50 ат.% фіксується поява ізотропного характеру магнітоопору величиною 0,5-1% (рис. 4.3б). Причиною появи ізотропного магнітоопору є утворення гранульованого стану, що підтверджується електронно-мікроскопічними дослідженнями. У таких зразках реалізується механізм спін-залежного розсіювання електронів. Слід зазначити, що у вихідному стані для таких зразків, як і у випадку плівок зі вмістом міді менше 40 ат.%, спостерігався анізотропний характер магнітоопору. Отже, формування гранульованого стану відбувається в процесі відпалювання при температурі 550 К. При збільшенні температури відпалювання до 700 К характер польових залежностей не змінюється, а величина магнітоопору зменшується до 0,1-0,2% (рис. 4.3в). При цьому з'являється більша різниця між значеннями магнітоопору виміряних у поздовжній та поперечній геометріях. Причиною різної величини поздовжнього та поперечного магнітоопору є вплив анізотропного магнітоопору феромагнітної компоненти. Зменшення температури вимірювання до 120 К суттєво не впливає на форму польових залежностей, а лише приводить до зростання величини ізотропного МО у 1,2 – 1,8 рази (рис. 4.3г).

Були проведені дослідження залежності ізотропного магнітоопору від температури у температурному інтервалі 120 – 400 К. На рис. 4.4 як ілюстрація наведені температурні залежності амплітуди МО для термостабілізованих за температури 550 і 700 К зразків  $(\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_x\text{Cu}_{1-x}/\text{П}$  ( $x = 0,5$ ,  $d = 40$  нм).

Як видно з рисунка 4 величина ізотропного магнітоопору зменшується з підвищенням температури. Як правило магнітоопір зменшується у 2 – 2,3 рази при зміні температури від 120 до 400 К. Величина ізотропного магнітоопору зменшується практично лінійно з ростом температури.

$$\Delta R_{\text{max}}/R(B_c), \%$$

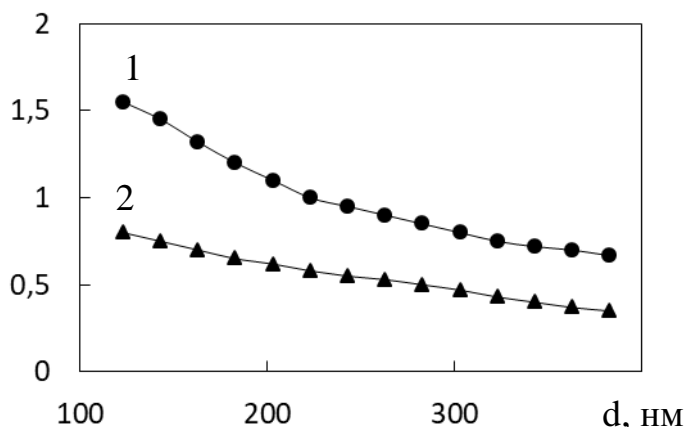


Рис. 4.4. Температурні залежності ізоотропного магнітоопору для плівки сплаву  $(\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_x\text{Cu}_{1-x}/\text{Pi}$  ( $x = 0,5$ ,  $d = 40$  нм) відпаленої при температурі 550 К (1) і 700 К (2)

Виділяють два основних вклади в температурну залежність амплітуди ГМО: непружне розсіювання фононів та магнонне розсіювання. Фононне розсіювання не впливає на спін електронів. Однак, воно є спін-залежним внаслідок того, що густина електронних станів на рівні Фермі є різною для мажоритарної і міноритарної підзон. Фононне розсіювання скорочує довжину вільного пробігу, особливо, у немагнітній матриці. Це зменшує потік електронів між феромагнітними гранулами, що приводить до зменшення величини ізоотропного магнітоопору. Внесок магнонного розсіювання при 300 К залежить від того, наскільки сильно температура Кюрі магнітного елемента відрізняється від кімнатної температури. Магнонне розсіювання спричинює переверт спіну електронів провідності, що призводить до змішування між двома каналами спінового струму.

Зі збільшенням температури відпалювання до 550 К істотних змін зазнає форма петель магніторезистивного гістерезису. Як і у випадку плівок  $\text{Co}/\text{Ag}/\text{Co}$  для плівок  $\text{FeNi}/\text{Cu}(\text{Ag})/\text{FeNi}$ , відпалених при 550 К, з'являється анізотропний магнітоопір (АМО). Особливістю польових залежностей МО є неспівпадання їхніх піків для повздовжнього й поперечного МО. Для повздовжнього МО піки розташовані в більш слабких магнітних полях.

Розглянемо результати дослідження магніторезистивного ефекту в плівках сплаву  $(\text{FeNi})_x\text{Cu}_{1-x}/\text{Pi}$  товщинами  $d = 20-70$  нм і  $x = 0,5-0,9$ . Для плівок, відпалених при 700 К, зберігається АМО, петлі магніторезистивного гістерезису стають

більш чіткими і піки польових залежностей для повздовжнього і поперечного МО співпадають краще. Зміщення піків при відпалюванні, можливо, пов'язане зі зміною природи й величини магнітної анізотропії. Відомо [18], що в полікристалічних пермалоєвих плівках напрямки легкого намагнічування орієнтуються вздовж магнітного поля, прикладеного під час випаровування. Природа і величина цієї анізотропії змінюється залежно від складу та температури магнітного відпалювання. За припущенням Неєля, механізм утворення одноосьової анізотропії побудований на тому, що коефіцієнти зв'язку спінів різних атомних пар різні. При відпалюванні зв'язані атомні пари внаслідок дифузії займають позиції, що відповідають мінімальній енергії, вздовж поля. Створена таким чином анізотропія зберігається після охолодження внаслідок малої дифузії.

При зменшенні концентрації нікеля  $C_{Ni} = 10 - 20 \%$  може призводити до утворення гранульованого стану і як наслідок – виникнення спін-залежного розсіювання електронів. Слід відмітити, що дані електронно-мікроскопічних та електронографічних досліджень підтверджують утворення гранульованого стану [47].

#### **4.1.3 Концентраційні та польові залежності магнітоопору плівкових сплавів на основі $Pu$ і $Cu$**

Було проведено дослідження магніторезистивних властивостей невідпалених та відпалених зразків плівкових сплавів на основі пермалою ( $Fe_{0,2}Ni_{0,8}(Pu)$ ) та міді з різними частками пермалою  $x_{Pu}$  [58-62].

На рис. 4.5 приведено залежності величин ГМО від частки пермалою у плівковому сплаві, виміряні у поперечній (рис. 4.5 а) та поздовжній (рис. 4.5 б) геометріях. Для невідпалених плівок з часткою пермалою у сплаві  $0,31 \leq x_{Pu} \leq 0,49$  значення ГМО становили  $0,02 - 0,05 \%$  у полях до  $H_{\max.} = 4,5$  кЕ. Польові залежності магнітоопору таких зразків мали лінійний характер, не демонстрували гістерезису та не насичувалися у полях до  $4,5$  кЕ. Така поведінка магнітоопору свідчить, що структурний стан вказаних плівок відповідає ансамблю не



взаємодіючих між собою суперпарамагнітних гранул. Це підтверджують результати дослідження структурного стану, виконані методом ПЕМ та досліджень магнітних властивостей методом вібраційної магнетометрії.

При збільшенні частки пермалою у сплаві до  $x_{\text{Pu}} = 0,66$  величина ГМО становила 0,21%, що є максимальним значенням для невідпалених зразків плівкових сплавів на основі Pu і Cu у даному випадку. На рис. 4.5 приведено польові залежності для зразка плівкового сплаву на основі Pu і Cu при частці пермалою  $x_{\text{Pu}} = 0,66$ . Відсутність насичення на польових залежностях магнітоопору свідчить про те, що структурний стан зразка відповідає такому, де суперпарамагнітні гранули розміщені у немагнітній матриці, а сили взаємодії між гранулами відсутні або не значні. Відпалювання даного зразка при температурі  $T_{\text{відп.}} = 600$  К призвело до зростання ГМО на 38% (у поперечній) та на 14% (у поздовжній геометрії) від значення ГМО для невідпаленого зразка. Подальше відпалювання зразка у температурному інтервалі  $600 < T_{\text{відп.}} \leq 900$  К майже не змінило величину його магнітоопору (рис. 4.5 та рис. 4.6).

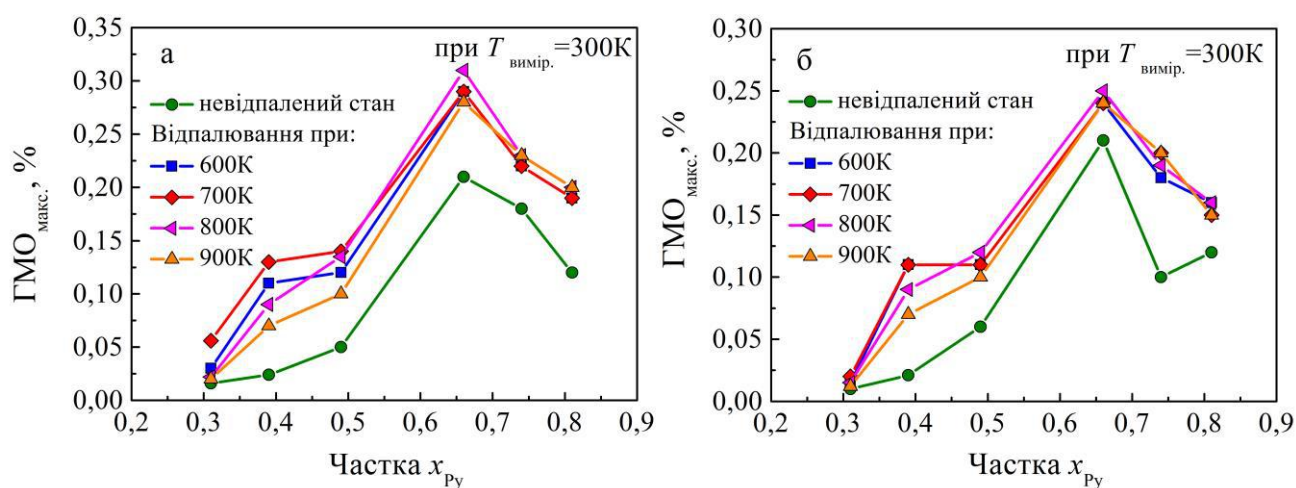


Рисунок 4.5 – Залежність величини ГМО зразків плівкових сплавів на основі Pu і Cu товщиною  $d = 25$  нм від їх складу у невідпаленому стані та після відпалювання при різних температурах. Вимірювання ГМО виконували у поперечній (а) та поздовжній (б) геометріях вимірювання у полі  $H_{\text{макс}} = 4,5$  кЕ при  $T_{\text{вимір.}} = 300$  К

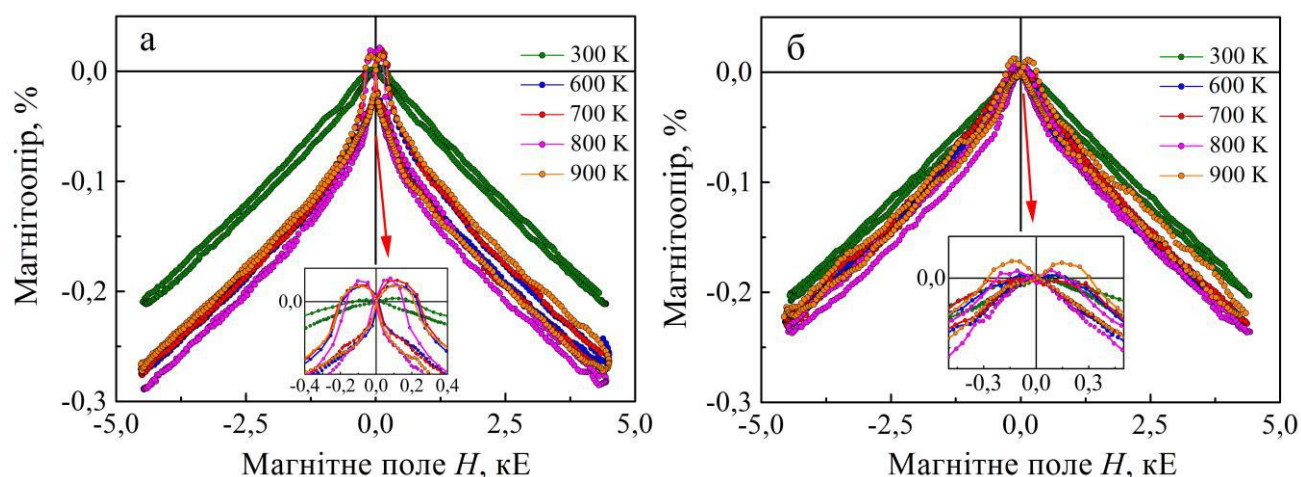


Рисунок 4.6 – Польові залежності магнітоопору, виміряні у поперечній (а) та поздовжній (б) геометріях для зразка  $\text{Ru}_{0,66}\text{Cu}_{0,34}$  у невідпаленому стані та після відпалювання при  $T_{\text{відп.}} = 600 - 900$  К. Дослідження виконані при  $T_{\text{вимір.}} = 300$  К.

Товщина зразка  $d = 25$  нм

При великих частках пермалою у сплаві (наприклад, при  $x_{\text{Ru}} = 0,74$  та  $x_{\text{Ru}} = 0,81$ ) гранули пермалою можуть дотикатися одна одної, утворюють звичайний омичний канал провідності. Тому у даному випадку спін - залежне розсіювання електронів провідності є малоєфективним, а амплітуда ГМО відповідно має малі значення ( $\text{ГМО}_{\text{макс}} \approx 0,1$  % у для невідпаленого зразка з  $x_{\text{Ru}} = 0,81$ ).

Цікавою особливістю зразків плівкових сплавів на основі Ru та Cu є те, що при зміні частки пермалою у сплаві у широкому діапазоні  $0,31 \leq x_{\text{Ru}} \leq 0,81$  як невідпалені так і відпалені при  $T_{\text{відп.}} \leq 900$  К зразки залишаються магнітоізотропними. Крім того, при зміні частки пермалою у сплаві у діапазоні  $0,49 \leq x_{\text{Ru}} \leq 0,81$  магнітоопір зразків залишається стабільним, незважаючи на їх термообробку. Завдяки термічній стабільності магнітоопору плівкові сплави на основі Ru та Cu можуть бути перспективними при застосуванні їх як чутливих елементів сенсорів величини магнітного поля.

На рис. 4.7 та 4.8 приведені польові залежності магнітоопору зразків ( $d = 40$  нм) плівкових сплавів на основі Ru та Cu у невідпаленому стані та після відпалювання при 700 К відповідно. Вимірювання були проведені у

перпендикулярній та поздовжній геометріях вимірювання при  $T_{\text{вимір.}} = 300 \text{ K}$ . Результати досліджень магніторезистивних властивостей даних плівок товщиною 40 нм узгоджуються з результатами для зразків товщиною 25 нм.

Невідпалені зразки є магнітоізотропними у всьому досліджуваному діапазоні складів. Форма кривих магнітоопору (при вимірюваннях у паралельній геометрії) зі збільшенням частки пермалою у сплаві змінювалася від куполоподібної (при  $0,21 \leq x_{\text{Pу}} \leq 0,33$ ) до дзвоноподібної (при  $x_{\text{Pу}} \geq 0,42$ ) (рис. 4.7). Після відпалювання зразків при температурі 700 К криві магнітоопору для всіх досліджуваних плівок характеризувалися дзвоноподібною формою (рис. 4.8). Відпалювання плівкових зразків при температурах  $600 \leq T_{\text{відп.}} \leq 900 \text{ K}$  практично не впливало на величину гігантського магнітоопору плівкових сплавів та форму концентраційної кривої (рис. 4.9).

Виміряні у поздовжній геометрії при криогенних температурах польові залежності магнітоопору (рис. 4.10) невідпаленого зразка плівкового сплаву  $\text{Pу}_{0.50}\text{Cu}_{0.50}$  товщиною  $d = 40 \text{ нм}$  показали, що ГМО у магнітному полі  $H_{\text{макс}} = 90 \text{ кЕ}$  при  $T_{\text{вимір.}} = 5 \text{ K}$  зріс у 2,3 рази, порівняно з ГМО при кімнатній температурі. Такий результат є характерним для гранульованої структури, що складається переважно із суперпарамагнітних гранул. Даний результат підтверджує результати досліджень структурного стану, отримані методом просвічуючої електронної мікроскопії.

Узагальнюючи результати дослідження магніторезистивних властивостей плівкової системи на основі Pу і Cu слід відзначити, що максимальний ГМО при дослідженні зразків різного складу та різної товщини при вимірюваннях у поздовжній геометрії спостерігався у плівках  $\text{Pу}_{0.66}\text{Cu}_{0.34}$  (ГМО = 0,25 %) при товщині зразка  $d = 25 \text{ нм}$  і у плівках  $\text{Pу}_{0.50}\text{Cu}_{0.50}$  (ГМО = 0,68 %) при товщині зразка  $d = 40 \text{ нм}$  (рис. 4.11).

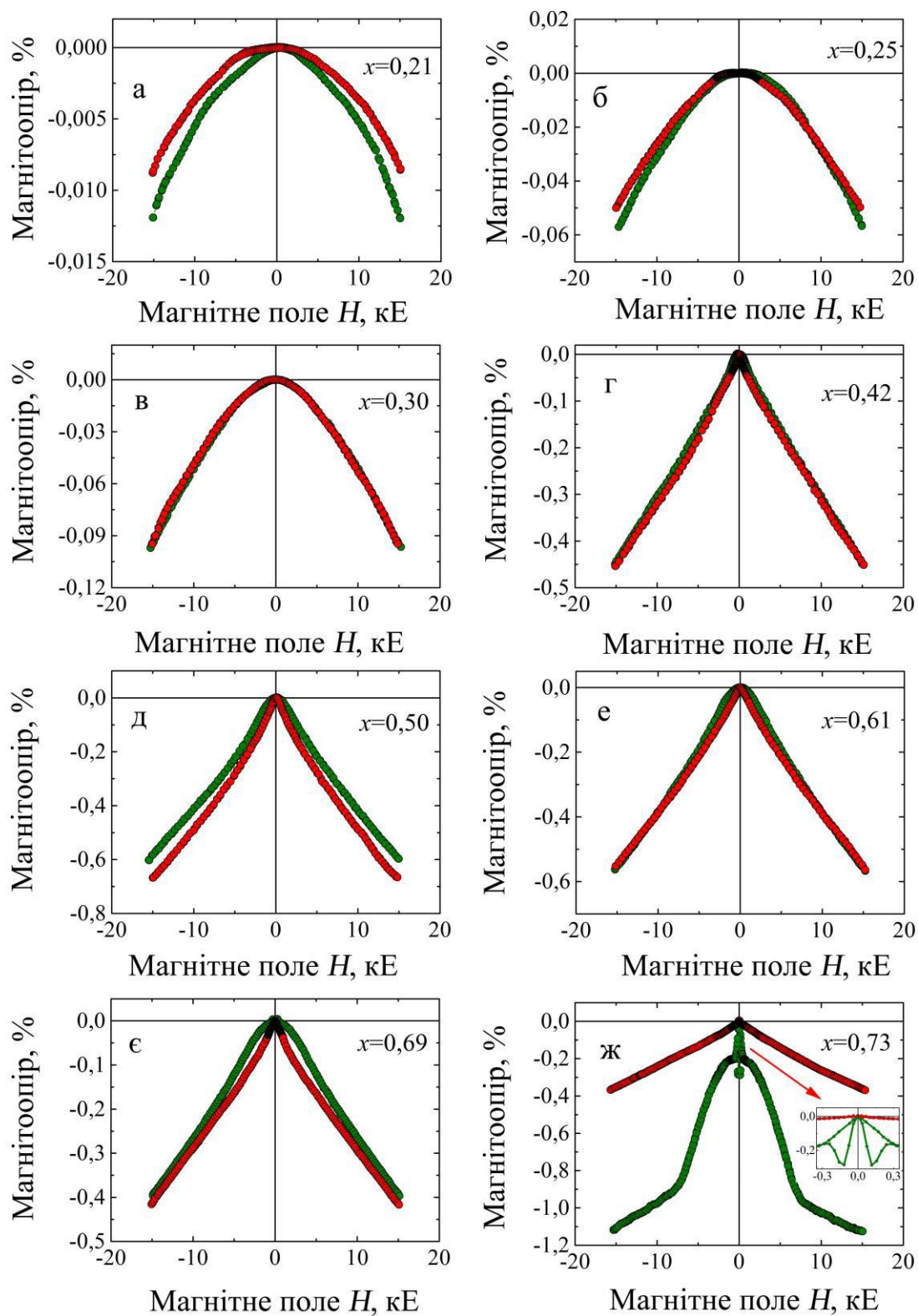


Рисунок 4.7 – Польові залежності магнітоопору невідпалених зразків плівкових сплавів на основі Ru та Cu, виміряні у перпендикулярній (●) та поздовжній (●) геометріях вимірювання при  $T_{\text{вимір}} = 300$  К. Товщина зразків  $d = 40$  нм

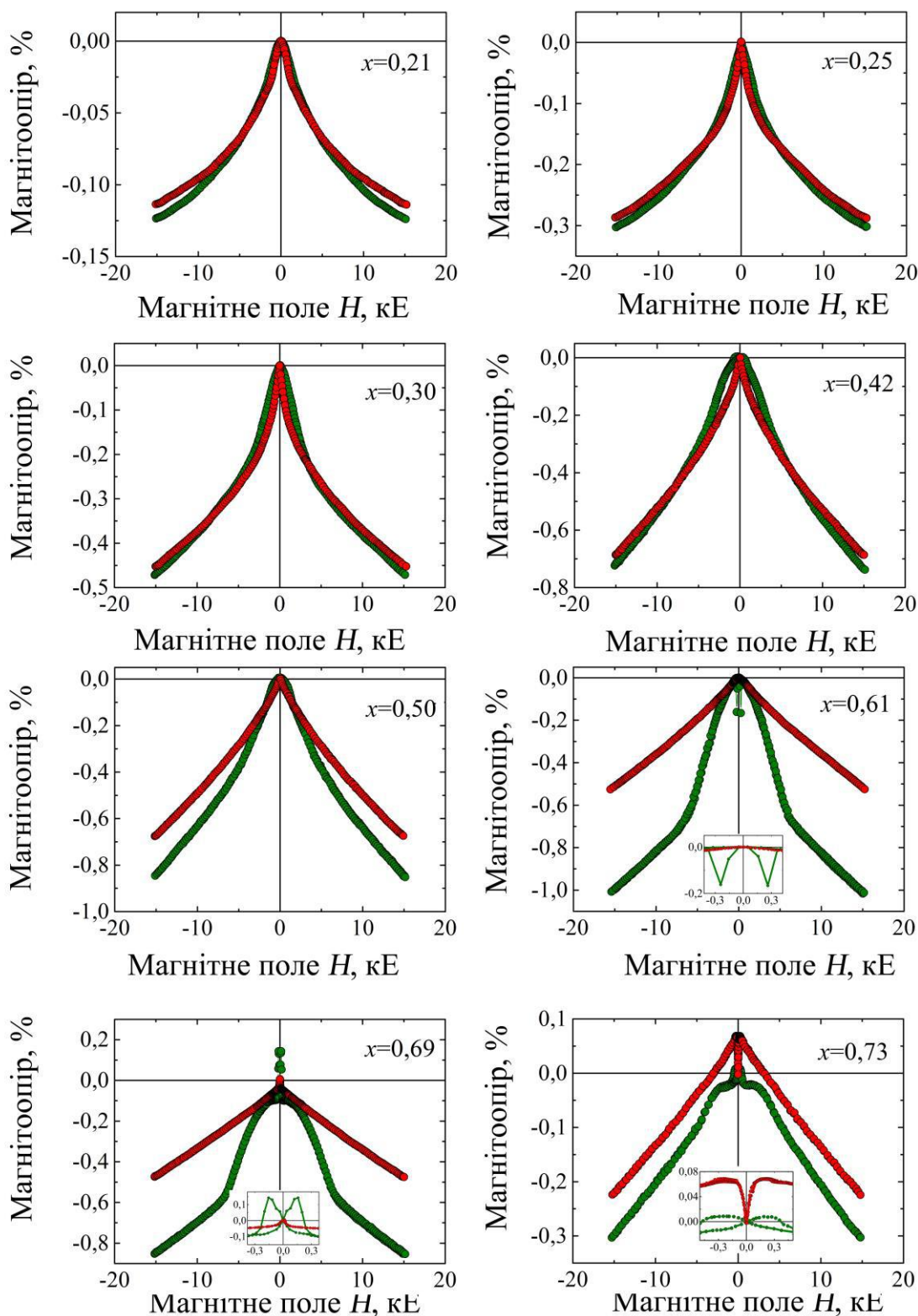


Рисунок 4.8 – Польові залежності магнітоопору відпалених при  $T_{\text{відп.}} = 700$  К зразків плівкових сплавів на основі Ru та Cu, виміряні у перпендикулярній (●) та поздовжній (●) геометріях вимірювання при  $T_{\text{вимір.}} = 300$  К.

Товщина зразків  $d = 40$  нм

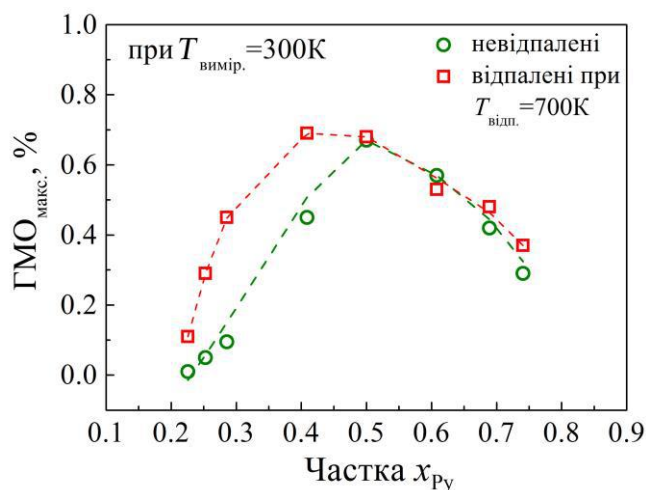


Рисунок 4.9 – Залежність величини ГМО плівкових сплавів на основі Ru і Cu товщиною  $d = 40$  нм від їх складу у невідпаленому стані та після відпалювання при  $T_{\text{відп.}} = 700$  К. Вимірювання ГМО здійснювали у поздовжній геометрії вимірювання у полі  $H_{\text{макс}} = 15$  кЕ при  $T_{\text{вимір.}} = 300$  К

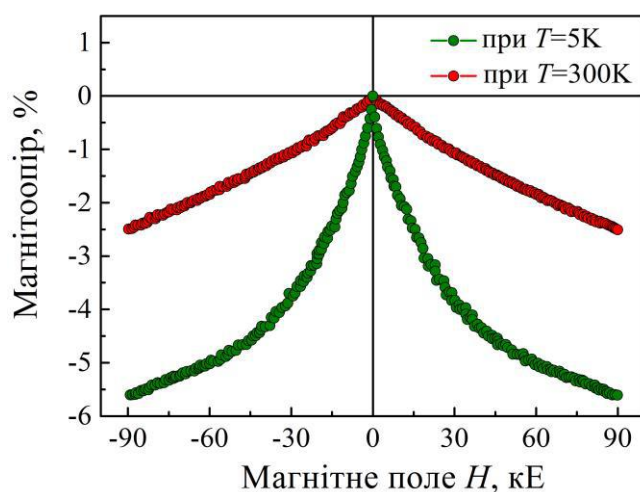


Рисунок 4.10 – Польові залежності магнітоопору невідпаленого зразка плівкового сплаву на основі пермалою та міді з часткою пермалою  $x = 0,50$ . Вимірювання виконані у поздовжній геометрії при  $T_{\text{вимір.}} = 5$  та 300 К. Товщина плівки  $d = 40$  нм

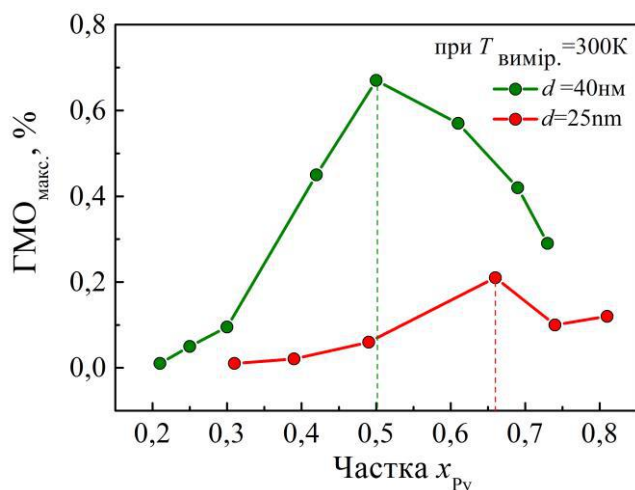


Рисунок 4.11 – Залежність величини ГМО невідпалених зразків плівкових сплавів на основі Ru і Cu товщиною 25 та 40 нм від їх складу. Вимірювання ГМО здійснювали у поздовжній геометрії вимірювання у полі  $H_{\text{макс}} = 4,5$  кЕ для зразків товщиною  $d = 25$  нм та  $H_{\text{макс}} = 15$  кЕ для зразків  $d = 40$  нм при  $T_{\text{вимір.}} = 300$  К

Завдяки термічній стабільності структурно-фазового стану та магнітотранспортних властивостей, незважаючи на незначні величини ГМО, плівкові сплави на основі пермалою та міді можуть бути перспективними при застосуванні їх як термічностабільних чутливих елементів сенсорів величини магнітного поля.

## 4.2 Магнітні параметри багатокомпонентних плівкових сплавів.

### 4.2.1 Магнітні параметри трикомпонентних плівкових сплавів Fe-Co-Cu

Як відомо коерцитивна сила визначається компонентою, зумовленою закріпленням доменної стінки структурними дефектами. Структурними дефектами полікристалічних плівок є межі між зернами, дисперсія осей кристалографічної анізотропії, шорсткість поверхні.

Криві залежності  $B_C = f(x)$  та  $B_S = f(x)$  для дво- та трикомпонентних плівкових сплавів наведені на рис. 4.12. Для двокомпонентних сплавів залежність  $B_C = f(x)$  носить не монотонний характер (рис 3.12а, крива 1). Зі збільшенням концентрації Fe до 60 ат.% значення коерцитивної сили збільшуються від 8 до 30 мТл. Зростання величини  $B_C$  ймовірно обумовлене збільшенням розміру зерна при

збільшенні вмісту заліза, що, в свою чергу викликає різну магнітну взаємодію між кристалітами. Також зростання величини  $B_C$  може бути обумовлено і перерозподілом точкових дефектів по міжзернових межах, що призводить до збільшення ролі об'ємних механізмів закріплення доменних стінок. При подальшому збільшенні вмісту Fe спостерігається зменшення коерцитивної сили до 24 мТл. Утворення максимуму на залежності  $B_C = f(x)$ , на нашу думку, обумовлено фазовим переходом від ОЦК – Fe-Co до ОЦК – Fe-Co + ГЦК – Co [9-10].

На залежності  $B_S = f(x)$  для двокомпонентних плівкових сплавів зрадений максимум не спостерігається, а фіксується лише згин залежності (рис. 4.12б, крива 1). Таку відмінність можна пояснити меншою чутливістю величини поля насичення до структурно-фазового стану зразків. На відміну від двокомпонентних плівкових сплавів для трикомпонентних криві залежності  $B_C = f(x)$  та  $B_S = f(x)$  носять монотонний характер (рис 4.12, криві 2). Причому залежність  $B_C = f(x)$  (рис. 4.12а, крива 2) є майже лінійною. Такі відмінності можуть бути обумовлені формування гранульованого стану при концентрації заліза більше 60 ат.%. Магнітний стан гранульованого сплаву приводить до лінійного збільшення величини  $B_C$ . А також, як відмічалось вище до реалізації спін-залежного розсіювання електронів провідності на магнітних гранулах.

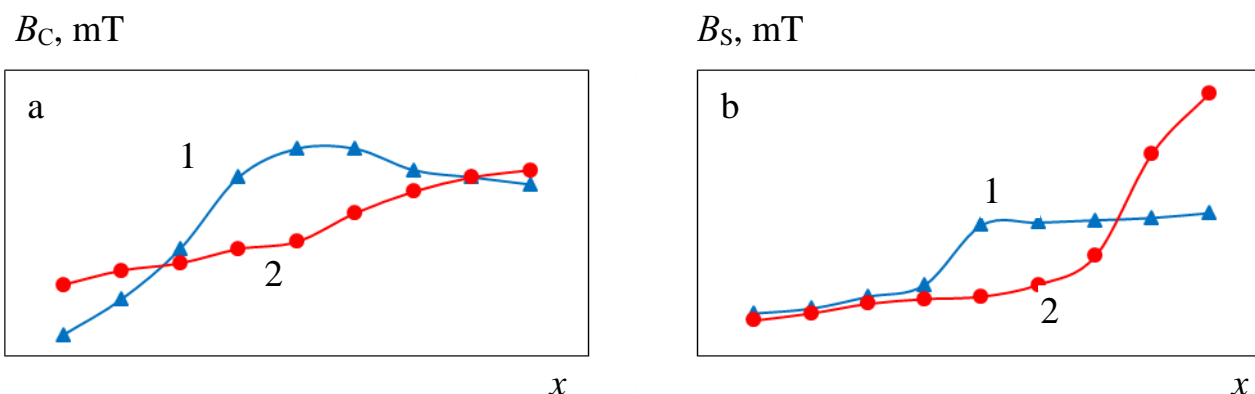


Рисунок 4.12 – Залежності значень коерцитивної сили  $B_C$  та поля насичення  $B_S$  від вмісту Fe  $x$  для плівкових сплавів  $Fe_xCo_{1-x}/\Pi$  (криві 1) та  $(Fe_xCo_{1-x})_{0,5}Cu_{0,5}/\Pi$  (криві 2) товщиною  $d = 30$  нм.



При появі ізотропного характеру польових залежностей магнітоопору величина  $B_S$  (рис. 4.12б, крива 2) різко зростає. Причиною зростання  $B_S$  є необхідність паралельної орієнтації магнітних моментів феромагнітних гранул. Отже, згин на залежності  $H_S=f(x)$  пов'язаний із переходом анізотропного магнітоопору в гігантський МО.

#### 4.2.2 Магнітні властивості плівкових сплавів на основі Ру і Су

Результати дослідження магнітних властивостей зразків плівкових сплавів на основі пермалою та міді при різній частці магнітної компоненти  $x_{Ru}$ , представлені на рис. 4.13 та 4.14. Польові залежності намагніченості були отримані методом вібраційної магнітометрії у двох геометріях вимірювання при  $T_{\text{вимір.}} = 300$  К. З рис. 4.13 видно, що невідпалені зразки, складом до  $x_{Ru} \leq 0,42$  характеризуються магнітною ізотропією. Тобто, польові криві нормованої намагніченості, виміряні в обох геометріях, майже співпадають. Починаючи з  $x_{Ru} \geq 0,50$  з'являється магнітна анізотропія. Незважаючи на це, величина поля насичення  $H_s$  у паралельній геометрії вимірювання – незначна ( $H_s \leq 1$  кЕ). Зі збільшенням частки пермалою у сплаві – поле насичення зменшується. Так, при  $x_{Ru} = 0,50$  польові криві, виміряні у паралельній геометрії, насичуються у полі  $H_s = 0,95$  кЕ, при  $x_{Ru} = 0,61$  – у полі  $H_s = 0,9$  кЕ, а при  $x_{Ru} = 0,61$  – у полі  $H_s = 0,85$  кЕ. Для перпендикулярної геометрії вимірювання зі збільшенням частки пермалою у сплаві – поле насичення зростає, однак його величина менше, ніж у гранульованих системах на основі Со і Аг або Со і Су. При  $x_{Ru} = 0,50$  поле насичення, виміряне у перпендикулярній геометрії, відповідає  $H_s = 2,8$  кЕ, при  $x_{Ru} = 0,61$  –  $H_s = 5$  кЕ, при  $x_{Ru} = 0,69$  –  $H_s = 5,8$  кЕ.

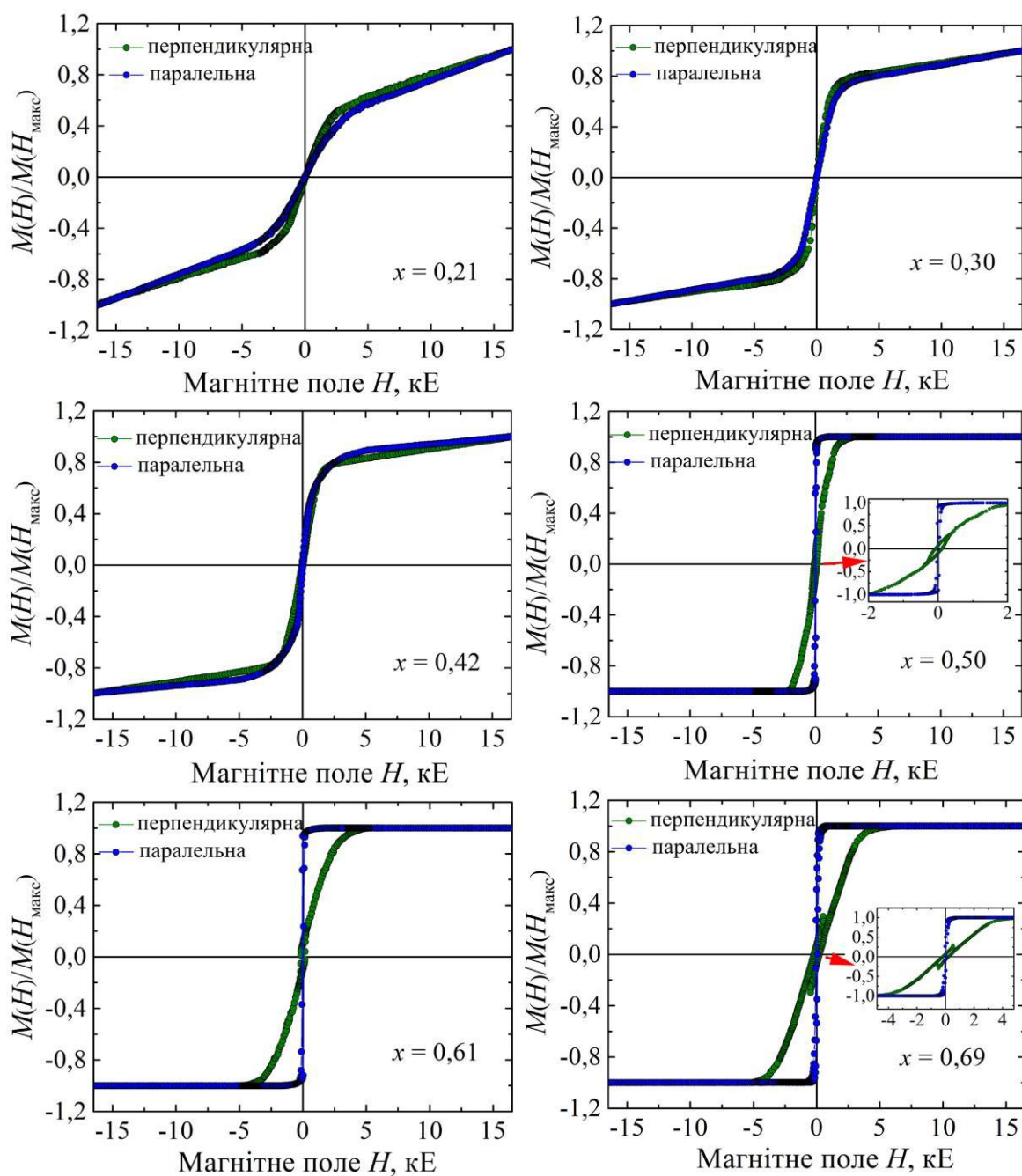


Рисунок 4.13 – Польові залежності нормованої намагніченості для невідпалених зразків плівкових сплавів на основі  $\text{Pu}$  і  $\text{Cu}$  різного складу  $0,21 \leq x_{\text{Pu}} \leq 0,69$  товщиною  $d = 40$  нм, виміряні у перпендикулярній та паралельній геометріях вимірювання при  $T_{\text{вимір.}} = 300$  К

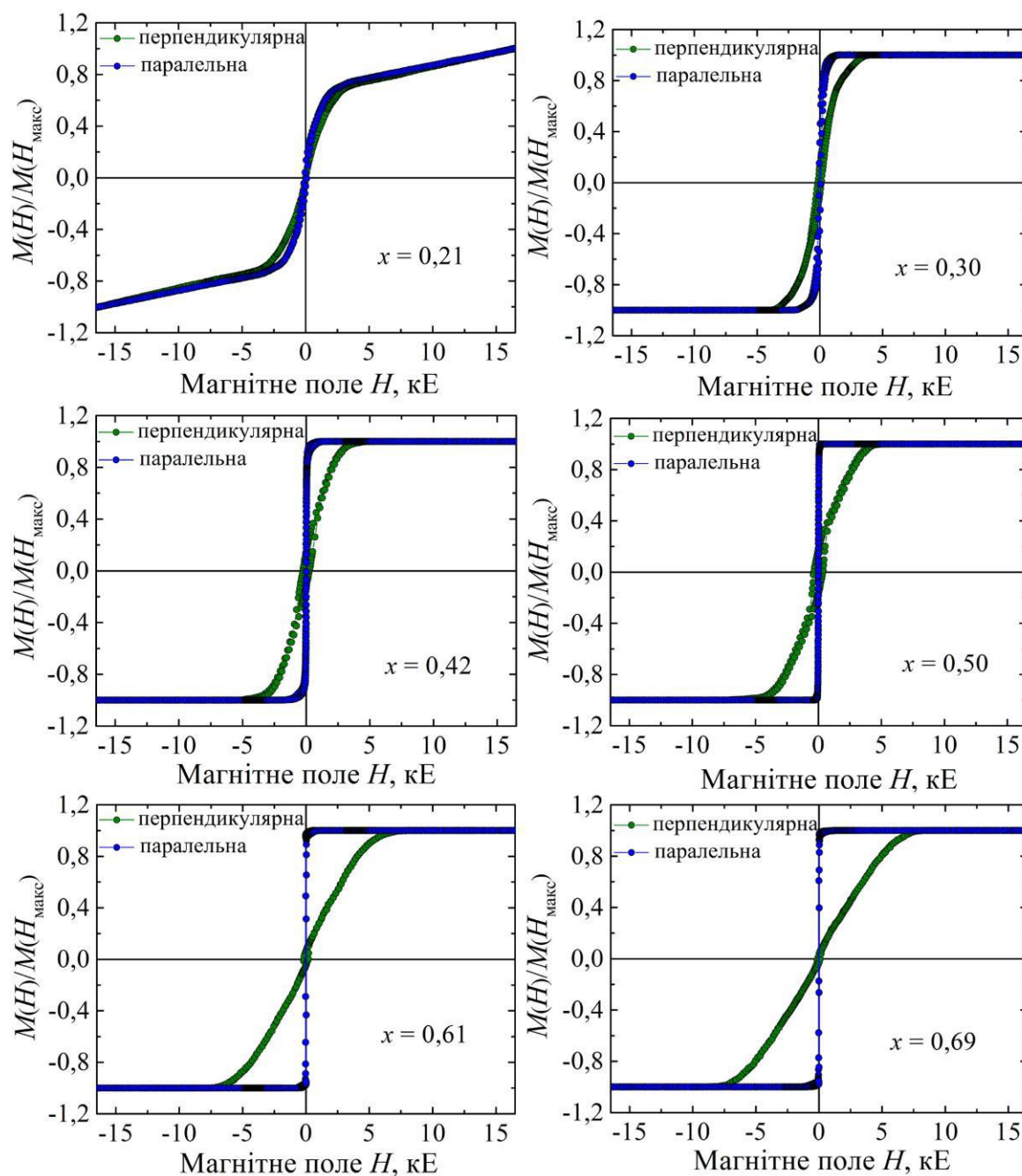


Рисунок 4.14 – Польові залежності нормованої намагніченості для відпалених при  $T_{\text{відп.}} = 700$  К зразків плівкових сплавів на основі Ru і Cu різного складу  $0,21 \leq x_{\text{Ru}} \leq 0,69$  товщиною  $d = 40$  нм, виміряні у перпендикулярній та паралельній геометріях вимірювання при  $T_{\text{вимір.}} = 300$  К

На рис. 4.14 представлені польові залежності нормованої намагніченості для відпалених при 700 К зразків плівкових сплавів на основі Ru і Cu різного складу. Відпалені зразки характеризуються магнітною ізотропією лише при  $x_{\text{Ru}} = 0,21$ , а

при  $x_{\text{Pb}} = 0,30$  з'явилася магнітна анізотропія. При цьому, поля насичення намагніченості зразка у паралельній геометрії майже не змінилися порівняно з намагніченістю невідпалених зразків. Так, наприклад, при  $x_{\text{Pb}} = 0,61$  поле насичення становило  $H_s = 0,85$  кЕ, що співпадає з полем насичення невідпаленого зразка при  $x_{\text{Pb}} = 0,61$ . При вимірюваннях у перпендикулярній геометрії поля насичення збільшилися, але не суттєво. При  $x_{\text{Pb}} = 0,61$  поле насичення відпаленого зразка у перпендикулярній геометрії становило  $H_s = 7,6$  кЕ.

#### 4.2.3 Магнітоопір та магнітні параметри плівкових сплавів FeNiCoCu

На рис. 4.15 як ілюстрація наведена польова залежність магнітоопору для термостабілізованої плівки багатоконпонентного сплаву FeNiCoCu/П ( $d = 60$  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 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, електричний опір зразка 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 електричний опір плівкового феромагнітного сплаву при цьому починає збільшуватися. Подальше навіть незначне збільшення індукції зовнішнього магнітного поля приводить до різкого зростання електроопору зразка, а польова залежність магнітоопору 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

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.

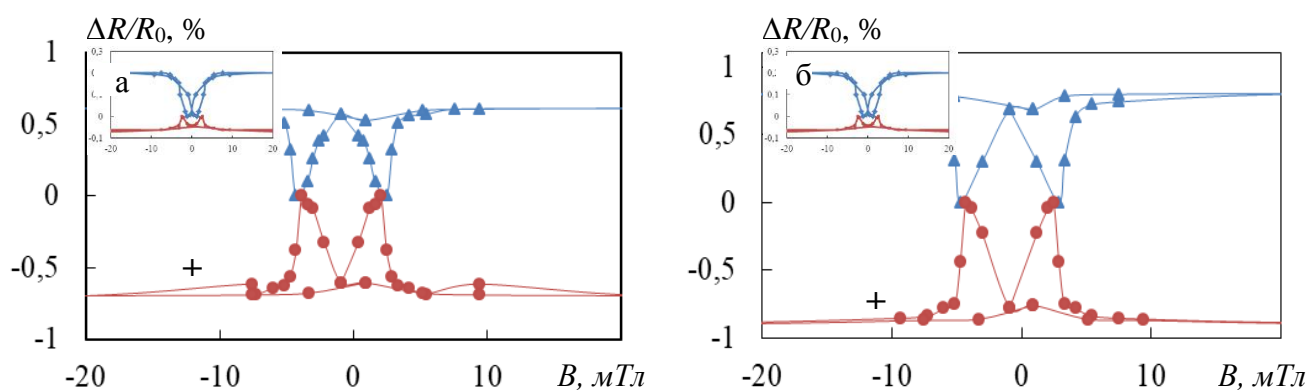


Рисунок 4.15 – Залежність поздовжнього (||) та поперечного (+) МО від індукції магнітного поля для плівок сплаву FeNiCoCu/П ( $d = 60$  нм; а – температура вимірювання 300 К; б – температура вимірювання 120 К)

### 4.3 Магніторезистивні та магнітні властивості високоентропійних пліткових сплавів AlCrFeCoNiCu

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

Методом EDX було визначено концентрацію всіх компонентів ВЕС (табл. 4.1). 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.%.

Таблиця 4.1 – 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

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

З літературних джерел відомо (див., наприклад, [49-56]), що магнітні та магніторезистивні властивості одно- та багат шарових 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 наших експериментах усі сконденсовані плівки відпалювались у вакуумі при температурі 700 К. Тривалість відпалювання за кожної температури складала 15 хв. Процес відпалювання приводить до появи анізотропного магнітоопору. На рис. 4.16 – 4.17, у якості ілюстрації, наведені польові залежності анізотропного магнітоопору для зразків різної товщини, які пройшли термостабілізацію. Після аналізу отриманих залежностей, можна відзначити наступне. Отримані польові залежності магнітоопору мають гістерезисний характер. Це обумовлено формуванням магнітних кластерів та появою ГЦК-фази в процесі термообробки. Магнітні метали Fe, Co та Ni, які формують магнітну ГЦК-фазу в високоентропійних сплавах характеризуються анізотропним магнітоопором.

Величина магнітоопору при цьому складає 0,02 – 2% у залежності від вмісту компонент, товщини зразків та температури вимірювання.

Як уже зазначалось магнітні властивості багатокомпонентних сплавів залежать від структурного, фазового стану та елементного складу, які в свою чергу визначаються, в тому числі, і умовами термообробки. Також термічна обробка є ефективним засобом впливу на мікроструктуру [58-71]. Слід відмітити, що стабільні магнітні характеристики ВЕС фіксувалися лише після термообробки. На рис. 4.17 в якості ілюстрації наведені польові залежності намагніченості для ВЕС AlCrFeCoNiCu/П отримані при температурах 2 і 300 К. Значення коерцитивної сили ( $B_c$ ), залишкової намагніченості ( $M_r$ ) та намагніченості насичення ( $M_s$ ) при паралельній та перпендикулярній геометрії вимірювання наведені у таблиці 4.2. Значення параметрів суттєво залежать від температури вимірювання. При зниженні температури вимірювання від кімнатної до 2 К спостерігається зміна форми петель магнітного гістерезису та збільшення значень магнітних параметрів. Так коерцитивна сила при кімнатній температурі не перевищувала 10 мТл, а при 2 К збільшувалася до 70 – 80 мТл при паралельній геометрії вимірювання і до 90 -100 мТл при перпендикулярній. Слід відмітити, що коерцитивна сила визначається компонентою, зумовленою закріпленням доменної стінки структурними дефектами. Структурними дефектами полікристалічних плівок є межі між зернами, дисперсія осей кристалографічної анізотропії, шорсткість поверхні.

Таблиця 4.2 – Магнітні параметри високоентропійних плівкових сплавів AlCrFeCoNiCu товщиною 60 нм

	2 К			300 К		
	$B_c$ , мТл	$M_r \cdot 10^6$ , А/м	$M_s \cdot 10^6$ , А/м	$B_c$ , мТл	$M_r \cdot 10^6$ , А/м	$M_s \cdot 10^6$ , А/м
Паралельна геометрія	76,90	0,32	1,08	2,60	0,04	1,32
Перпендикулярна геометрія	91,20	0,30	1,08	5,60	0,05	1,32

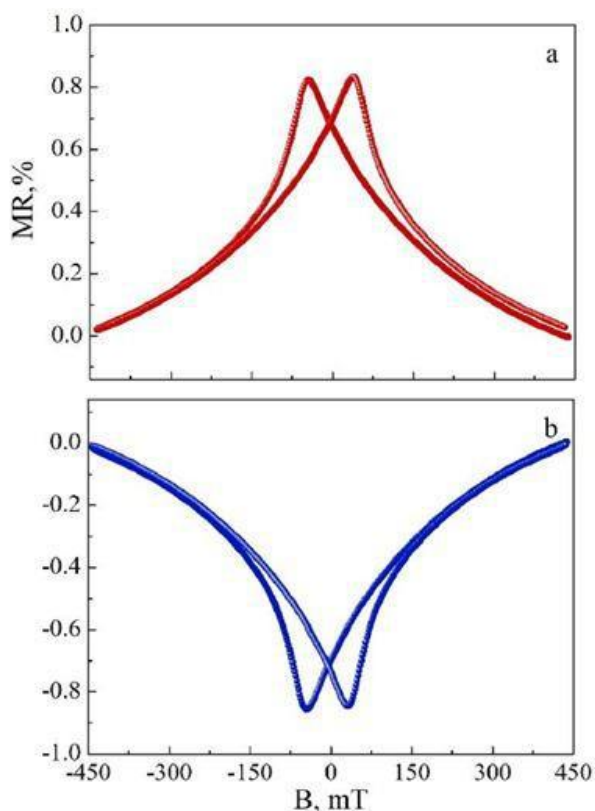


Рисунок 4.16 – Польові залежності поздовжнього (а) та поперечного (б) магнітоопору відпаленого в атмосфері Ar/H<sub>2</sub> при температурі 700 К високоентропійного плівкового сплаву AlCrFeCoNiCu/П товщиною 60 нм. Температура вимірювання 2 К.

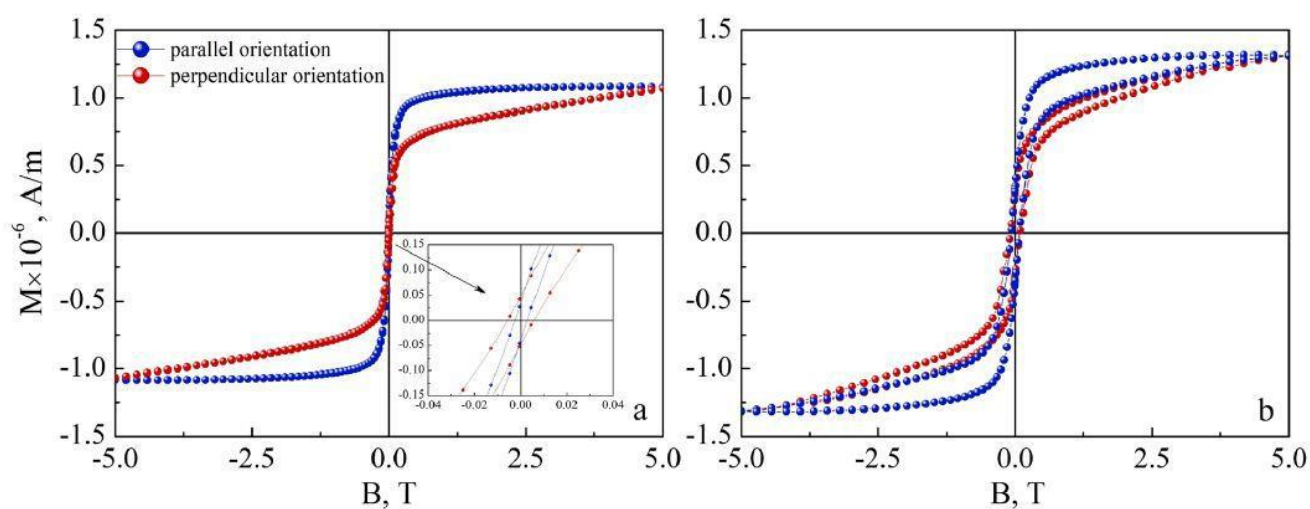


Рисунок 4.17 – Польові залежності намагніченості для високоентропійного плівкового сплаву AlCrFeCoNiCu/П товщиною 60 нм отримані при температурах 2 і 300 К.



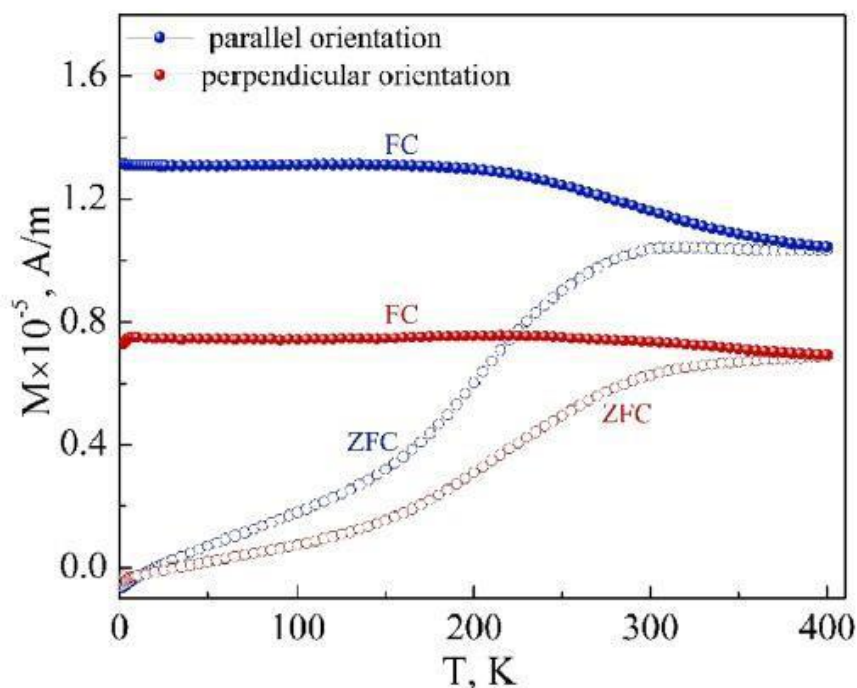


Рисунок 4.18 – Температурні залежність намагніченості (режим ZFC-FC) для високоентропійного плівкового сплаву AlCrFeCoNiCu/П товщиною 60 нм

Малі значення коерцитивної сили при кімнатній температурі ВЕС AlCrFeCoNiCu дають можливість віднести його до класу магнітом'яких плівкових матеріалів. Ці результати добре узгоджуються з результатами робіт [57] в яких досліджувалися подібні ВЕСи.

На рис. 3.18 в якості ілюстрації наведені температурні залежність намагніченості (режим ZFC-FC) для тонких плівок AlCrFeCoNiCu. Отримані температурні залежність намагніченості (режим ZFC-FC) для тонких плівок AlCrFeCoNiCu не вказують на прямі докази магнітного переходу від ферромагнітного до суперпарамагнітного стану.

#### 4.4 Енергія і поверхня Фермі багатоконпонентних плівкових сплавів

Проблематика щодо віднесення ВЕС до класу нових речовин чи лише до різновиду металевих сплавів має принциповий характер. Не дивлячись та те, що ми не можемо дати однозначну відповідь на це питання, проведемо якісні міркування і викладемо своє бачення. З точки зору ряду даних зразки плівкових

ВЕС не відрізняються від масивних одно- чи багатокomпонентних матеріалів. Поряд із величиною питомого опору ( $\rho$ ) і середньої довжини вільного пробігу ( $\lambda$ ) дуже важливим кінетичним параметром виступає також енергія Фермі ( $\epsilon_F$ ). На рис. 3 представлені залежності  $\epsilon_F$  від концентрації  $x$  для масивних п'яти- і шестикomпонентних ВЕС, оскільки при розрахунках нами використовувалися величини  $\epsilon_F$  для масивних однокомпонентних матеріалів. Необхідно відмітити, що мінімум на кривих 1 і 2 (Рис. 3б) може бути пов'язаний із тим, що у нас концентраційний ефект реалізується не в чистому вигляді, а в умовах, коли змінюється не тільки концентрація  $x$ , а і елементний склад т.р. із концентрацією  $(1-x)$ .

Для того щоб отримати відповідь на поставлене питання необхідно мати інформацію не тільки стосовно  $\rho$ ,  $\lambda$  і  $\epsilon_F$ , але і стосовно форми поверхні Фермі, що найбільш суттєво. Ця проблема давно знаходиться у полі зору дослідників і добре вивчена на прикладі бінарних інтерметалідів (див., наприклад, [10]. Для нас програмною роботою виступає [11], в якій представлена поверхня Фермі для ГЦК ВЕС NiFeCoCr, зовнішній вигляд якої повністю відповідає поверхні Фермі ГЦК-Cu, наведеної у роботі [12]. Ми робимо висновок, що поверхня Фермі ВЕС буде відповідати тому типу решітки, на основі якої формується т.р. ВЕС. З такої точки зору можна стверджувати, що вивчаючи електронні властивості різних матеріалів можна зробити висновок чи відносяться вони до нового класу речовин.

Проведений узагальнений аналіз отриманих результатів із використанням даних [11,12] дозволив зробити якісний висновок стосовно того, що ВЕС у плівковому чи масивному стані слід відносити до нового типу т.р., а не до нового типу речовин (матеріалів), оскільки різні речовини повинні характеризуватися своєю поверхнею Фермі.

#### **Висновки до розділу 4**

1. Установлено, що польові залежності ізотропного магнітоопору зразків на основі Fe, Co, Ni та Cu з часткою магнітних компонент у сплаві 0,3 – 0,5 мали лінійний характер, не демонстрували гістерезису та не насичувалися у полях до

0,5 Тл. Результати дослідження структурного стану, виконані методом ПЕМ та досліджень магнітних властивостей методом вібраційної магнітометрії показують, що структурний стан таких плівок відповідає ансамблю не взаємодіючих між собою суперпарамагнітних гранул.

2. Показано, що при збільшенні частки магнітних компонент у сплавах до  $x = 0,6 - 0,7$  величина ізотропного магнітоопору збільшувалась у 5 – 10 разів у залежності від товщини та елементного складу. Відсутність насичення на польових залежностях магнітоопору свідчить про те, що структурний стан зразків відповідає такому, де суперпарамагнітні гранули розміщені у немагнітній матриці, а сили взаємодії між гранулами відсутні або не значні. При великих частках магнітних компонент у сплаві ( $x = 0,75 - 0,8$ ) гранули пермалою можуть дотикатися одна одної, утворюють звичайний омичний канал провідності, і як наслідок, спін - залежне розсіювання електронів провідності є малоефективним, а амплітуда ізотропного магнітоопору відповідно має малі значення (0,1 - 0,15%).

3. Показано, що польові залежності нормованої намагніченості, виміряні в обох геометріях, майже співпадають, при частці магнітних компонент у сплавах  $x \geq 0,50$  з'являється магнітна анізотропія. Зі збільшенням частки магнітних компонент у сплавах на основі пермалою та міді поле насичення зменшується (при  $x = 0,50$  польові криві, виміряні у паралельній геометрії, насичуються у полі  $B_s = 0,01$  Тл, при  $x = 0,6$  – у полі  $B_s = 0,009$  Тл, а при  $x = 0,65$  – у полі  $B_s = 0,0085$  Тл. Для перпендикулярної геометрії вимірювання зі збільшенням частки пермалою у сплаві – поле насичення зростає.

4. Показано, що для високоентропійних плівкових сплавів на основі Al, Cr, Fe, Co, Ni та Cu, зокрема плівок еквіатомного складу, фіксується лише анізотропний характер магнітоопору. При цьому концентраційні залежності магнітоопору мають монотонний характер, при збільшенні вмісту немагнітних металів величина магнітоопору зменшується. Розмірні залежності анізотропного магнітоопору також мають монотонний характер. При збільшенні товщини плівкових сплавів спостерігається незначне зростання величини магнітоопору.

5. Встановлено закономірності в розмірних та концентраційних залежностях магнітних параметрів (коерцитивна сила, залишкове намагнічення та намагнічення насичення) для багатокомпонентних плівкових сплавів AlCrFeCoNiCu із різною товщиною та концентрацією компонент. Показано, що усі параметри визначаються, в першу чергу, концентрацією компонент та температурою при якій проводилися магнітні вимірювання. Зі зниженням температури вимірювання від кімнатної температури до 5 К, спостерігається незначна зміна форми петель магнітного гістерезису та збільшення всіх магнітних параметрів. Величина коерцитивної сили не перевищує 6 мТл при температурі 300 К і значно зростає при охолодженні до 5 К, особливо при паралельній геометрії вимірювання. Низьке значення коерцитивності при 300 К дають можливість стверджувати, що досліджувані високоентропійні сплави належить до класу магнітом'яких матеріалів.

Отримані температурні залежності намагніченості в режимі ZFC-FC для тонких плівок AlCrFeCoNiCu не вказують на прямі докази магнітного переходу від феромагнітного до суперпарамагнітного стану.

Проведений узагальнений аналіз отриманих результатів дозволив зробити якісний висновок стосовно того, що ВЕС у плівковому чи масивному стані слід відносити до нового типу т.р., а не до нового типу речовин (матеріалів), оскільки різні речовини повинні характеризуватися своєю поверхнею Фермі.

## ВИСНОВКИ

1. Вдосконалена методика формування багатоконпонентних 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.

4. Установлено, що польові залежності ізотропного магнітоопору зразків на основі Fe, Co, Ni та Cu з часткою магнітних компонент у сплаві 0,3 – 0,5 мали лінійний характер, не демонстрували гістерезису та не насичувалися у полях до 0,5 Тл. Результати дослідження структурного стану, виконані методом ПЕМ та досліджень магнітних властивостей методом вібраційної магнітометрії показують, що структурний стан таких плівок відповідає ансамблю не взаємодіючих між собою суперпарамагнітних гранул.

5. Показано, що при збільшенні частки магнітних компонент у сплавах до  $x = 0,6 - 0,7$  величина ізотропного магнітоопору збільшувалась у 5 – 10 разів у залежності від товщини та елементного складу. Відсутність насичення на польових залежностях магнітоопору свідчить про те, що структурний стан зразків відповідає такому, де суперпарамагнітні гранули розміщені у немагнітній матриці, а сили взаємодії між гранулами відсутні або не значні. При великих частках магнітних компонент у сплаві ( $x = 0,75 - 0,8$ ) гранули пермалою можуть дотикатися одна одної, утворюють звичайний омичний канал провідності, і як наслідок, спін - залежне розсіювання електронів провідності є малоефективним, а амплітуда ізотропного магнітоопору відповідно має малі значення (0,1 - 0,15%).

6. Показано, що польові залежності нормованої намагніченості, виміряні в обох геометріях, майже співпадають, при частці магнітних компонент у сплавах  $x \geq 0,50$  з'являється магнітна анізотропія. Зі збільшенням частки магнітних компонент у сплавах на основі пермалою та міді поле насичення зменшується (при  $x = 0,50$  польові криві, виміряні у паралельній геометрії, насичуються у полі  $B_s = 0,01$  Тл, при  $x = 0,6$  – у полі  $B_s = 0,009$  Тл, а при  $x = 0,65$  – у полі  $B_s = 0,0085$  Тл. Для перпендикулярної геометрії вимірювання зі збільшенням частки пермалою у сплаві – поле насичення зростає.

7. Показано, що для високоентропійних плівкових сплавів на основі Al, Cr, Fe, Co, Ni та Cu, зокрема плівок еквіатомного складу, фіксується лише

анізотропний характер магнітоопору. При цьому концентраційні залежності магнітоопору мають монотонний характер, при збільшенні вмісту немагнітних металів величина магнітоопору зменшується. Розмірні залежності анізотропного магнітоопору також мають монотонний характер. При збільшенні товщини плівкових сплавів спостерігається незначне зростання величини магнітоопору.

8. Встановлено закономірності в розмірних та концентраційних залежностях магнітних параметрів (коерцитивна сила, залишкове намагнічення та намагнічення насичення) для багатокомпонентних плівкових сплавів AlCrFeCoNiCu із різною товщиною та концентрацією компонент. Показано, що усі параметри визначаються, в першу чергу, концентрацією компонент та температурою при якій проводилися магнітні вимірювання. Зі зниженням температури вимірювання від кімнатної температури до 5 К, спостерігається незначна зміна форми петель магнітного гістерезису та збільшення всіх магнітних параметрів. Величина коерцитивної сили не перевищує 6 мТл при температурі 300 К і значно зростає при охолодженні до 5 К, особливо при паралельній геометрії вимірювання. Низьке значення коерцитивності при 300 К дають можливість стверджувати, що досліджувані високоентропійні сплави належить до класу магнітом'яких матеріалів.

9. Отримані температурні залежність намагніченості в режимі ZFC-FC для тонких плівок AlCrFeCoNiCu не вказують на прямі докази магнітного переходу від феромагнітного до суперпарамагнітного стану.

10. Проведений узагальнений аналіз отриманих результатів дозволив зробити якісний висновок стосовно того, що ВЕС у плівковому чи масивному стані слід відносити до нового типу т.р., а не до нового типу речовин (матеріалів), оскільки різні речовини повинні характеризуватися своєю поверхнею Фермі.

**ПЕРЕЛІК 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 Nb<sub>25</sub>Mo<sub>25</sub>Ta<sub>25</sub>W<sub>25</sub> and V<sub>20</sub>Nb<sub>20</sub>Mo<sub>20</sub>Ta<sub>20</sub>W<sub>20</sub> 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<sub>x</sub>CoCrFeNi (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.1. 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<sub>0.5</sub> 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<sub>x</sub> 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. Pd<sub>20</sub>Pt<sub>20</sub>Cu<sub>20</sub>Ni<sub>20</sub>P<sub>20</sub> 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<sub>x</sub>CoCrCuFeNi 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<sub>x</sub>CoCrCuFeNi 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 эквиатомные 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 багатошарових 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.] // Metallofizika. – 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. V.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  $Fe_{0.5}Ni_{0.5}$  and Copper // J. Nano- Electron. Phys. – 2020. – V. 12., № 3. – P. 03034-1 - 03034-4.
41. L.V. Odnodvoret, 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.