

УДК 621.022.3:669.26; 621.002.3:669.25; 621.002.3:669.24;  
621.002.3:669.3; 620.22:67.017

УКПШ

№ держреєстрації 0122U000785

Інв. №

**Міністерство освіти і науки України**  
Сумський державний університет (СумДУ)  
40007, м.Суми, вул. Р.-Корсакова,2  
e-mail: [protsenko@aph.sumdu.edu.ua](mailto:protsenko@aph.sumdu.edu.ua)

ЗАТВЕРДЖУЮ  
Проректор з наукової роботи,  
д-р фіз.-мат. наук, професор

\_\_\_\_\_ А.М.Чорноус

**ЗВІТ**  
**ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ**  
Багатокомпонентні плівкові матеріали: кореляція між електрофізичними і  
магніторезистивними властивостями та концентрацією елементів

**ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ І МАГНІТОРЕЗИСТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ**  
**СЕРЕДНЬОЕНТРОПІЙНИХ (4-КОМПОНЕНТНИХ) СПЛАВІВ**  
(проміжний)

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

\_\_\_\_\_

С.І. Проценко

2022

Рукопис закінчено 21 грудня 2022 року

Результати роботи розглянуті науковою радою СумДУ, протокол від 22.12.2022 р. №7

**СПИСОК АВТОРІВ**

Керівник НДР, головний науковий співробітник, д-р фіз.-мат. наук, професор	21.12.2022 р.	С.І. Проценко (вступ, підрозділ 3.2, висновки)
Відповідальний виконавець, провідний науковий співробітник, канд. фіз.-мат. наук, доцент	21.12.2022 р.	Н.І. Шумакова (підрозділи 1.1, 2.2)
Провідний науковий співробітник, д-р фіз.-мат. наук, професор	21.12.2022 р.	І.Ю. Проценко (підрозділ 3.1)
Провідний науковий співробітник, д-р фіз.-мат. наук, професор	21.12.2022 р.	Л.В. Олександрович (підрозділ 3.3, перелік джерел посилання)
Старший науковий співробітник, д-р фіз.-мат. наук, професор	21.12.2022 р.	І.О. Шпетний (підрозділ 1.2)
Старший науковий співробітник, канд. фіз.-мат. наук, доцент	21.12.2022 р.	Ю.М. Шабельник (підрозділ 1.3)
Інженер	21.12.2022 р.	А.О. Степаненко (підрозділ 2.1)

## РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 34 с., 2 табл., 8 рис., 30 джерел.

БАГАТОКОМПОНЕНТНІ МАТЕРІАЛИ, ВИСОКОЕНТРОПІЙНІ ПЛІВКОВІ СПЛАВИ, ЕНЕРГІЯ ФЕРМІ, КОНЦЕНТРАЦІЙНІ ЗАЛЕЖНОСТІ, ПРАВИЛО АДИТИВНОСТІ, СЕРЕДНЯ ДОВЖИНА ВІЛЬНОГО ПРОБІГУ ЕЛЕКТРОНІВ

Уперше показано, що в 4-и компонентних середньоентропійних (СЕС) плівкових сплавах при відносно великих концентраціях ОЦК (Fe, V, Cr) або ГЦП (Ti) елементів фіксуються дифракційні відбиття від ОЦК або ГЦП фаз, тобто у межах гомогенного твердого розчину формуються елементи квазіевтектики, що підтверджено методом мікроаналізу ЕДС.

Уперше отримана залежність коефіцієнта тензочутливості від параметра Грюнайзена при фіксованих значеннях коефіцієнта Пуасона: в області пружної (до 0,4%) та пластичної деформації.

Показано, що амплітуда гігантського магнітоопору в плівкових сплавах, сформованих пошаровою конденсацією, в яких реалізується спін-залежне розсіювання електронів на магнітних інтерфейсах, має максимальну величину 0,3% при перпендикулярній геометрії вимірювання.

Уперше встановлена концентраційна залежність параметрів електроперенесення питомого опору, середньої довжини вільного пробігу та енергії Фермі для сплавів з числом компонент від 4-х (середньоентропійних) до 5-ти (ВЕС). На основі отриманих результатів і аналізу форми поверхні Фермі для ВЕС зроблений якісний висновок стосовно того, що вивчені у роботі ВЕС не слід відносити до класу нових речовин, оскільки вони є одним із різновидів металевих твердих розчинів із електронними параметрами, близькими за величиною до металів.

## ЗМІСТ

Вступ.....	5
1. Особливості кристалічної будови, електрофізичні та магніторезистивні властивості багатокомпонентних плівкових сплавів (літературний огляд).....	9
1.1 Кристалічна структура.....	9
1.2. Електрофізичні та магніторезистивні властивості високоентропійних плівкових сплавів.....	11
2 Методика формування плівок високоентропійних сплавів та вимірювання їх властивостей .....	16
2.1 Формування плівок.....	16
2.2. Вимірювання електрофізичних і магніторезистивних властивостей.....	17
3 Розрахункові і експериментальні результати.....	21
3.1 Концентраційна залежність питомого опору, термічного коефіцієнту опору та магнітоопору.....	21
3.2 Кореляція між коефіцієнтом тензочутливості та параметром Грюнайзена і коефіцієнтом Пуассона.....	25
3.3 Концентраційна залежність середньої довжини вільного пробігу електронів та енергії Фермі.....	28
Висновки .....	33
Перелік джерел посилання.....	34

## ВСТУП

Згідно загальноприйнятої класифікації [1-10] двокомпонентні сплави у вигляді т.р. відносяться до низькоентропійних сплавів, при  $n = 3-4$  стабілізуються сплави середньої ентропійності, а при  $n > 5$  – високоентропійні (ВЕС) сплави. ВЕС можуть формуватись на основі Co, Ni, Fe and Cu, Cr, Al or Co, Ni, Fe і Ti, Zr, Hf or V, Nb, Ta та ін. [1].

Формування практично однофазного твердого розчину (т.р.) заміщення у багатокомпонентній системі суперечить правилу фаз Гіббса, але можливе при виконанні вимог стосовно певних величин ентропії та ентальпії змішування і параметра різниці атомних розмірів (див., наприклад, [3, 10-14]). Під впливом температури, деформації і зовнішнього магнітного поля проявляються особливості взаємодії носіїв заряду із межами поділу, магнітними моментами атомів, гранул і доменів та фононами. Встановлення особливостей впливу різних факторів на фізичні властивості багатошарових і багатокомпонентних плівкових матеріалів необхідне для створення чутливих елементів електронної техніки різного функціонального призначення, приладів оптоелектроніки та спінтроніки.

На сьогодні накопичений великий обсяг експериментальних результатів щодо електрофізичних (питомий опір, температурний коефіцієнт опору – ТКО) і магніторезистивних (анізотропний магнітоопір – АМО, гігантський магнітоопір – ГМО, ефект Холла) властивостей багатокомпонентних плівкових матеріалів на основі металів (див., наприклад, [2, 9, 10] та цитовану в них літературу). При цьому актуальними залишаються питання створення більш ефективних елементів мікроелектронних і маловивченими – проблеми стосовно механізмів і умов утворення твердих розчинів, гранульованого стану, вплив процесів фазоутворення та ступеня неентропійності плівкових систем на їх властивості.

ВЕС виділені в особливу групу, оскільки процеси структуро- і фазоутворення в них, а також дифузійна рухливість атомів, механізм формування механічних властивостей і термічна стабільність суттєво відрізняються від аналогічних процесів в традиційних сплавах, фазовий склад

яких легко прогнозувати на основі подвійних або потрійних діаграм стану, а введення легуючих домішок призводить до твердорозчинного зміцнення вихідної решітки або до формування дисперсних фаз [1-5].

На сьогоднішній день виділено три основних критерії формування ВЕС.

Перший критерій – це величина ентропії змішування  $\Delta S^{3M}$ , яка показує ймовірність формування рівноважної однофазної структури на основі твердого розчину (т.р.). Величина ентропії в ВЕС набагато вище, ніж в традиційних сплавах [3, 10]:

$$\Delta S^{3M} = -R \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i, \quad (1.1)$$

де  $R$  – універсальна газова стала,  
 $n$  – число хімічних елементів в сплаві,  
 $c_i$  – атомна концентрація  $i$ -ої компоненти.

Зміна вільної енергії Гіббса  $\Delta G$  при змішуванні компонент визначається співвідношенням [1, 10]:

$$\Delta G^{3M} = \Delta H^{3M} - T \Delta S^{3M}, \quad (1.2)$$

де  $\Delta H$  – зміна ентальпії змішування системи,  
 $T$  – температура.

Повна енергія Гіббса може бути записана наступним чином [1-3]:

$$G = \Delta G^\circ + \Delta G^{3M}, \quad (1.3)$$

де  $\Delta G^\circ$  – загальна енергія Гіббса чистих  $N$  елементів,  
 $\Delta G^{3M}$  – енергія Гіббса змішування компонент сплаву.

Фаза буде стабільною тільки в тому випадку, якщо її повна енергія Гіббса буде мінімальною в порівнянні з повними енергіями Гіббса інших конкуруючих фаз системи. В співвідношенні (1.3) функція  $\Delta G^\circ$  завжди приймає від'ємні значення і визначається енергією механічної суміші елементів. Значення функції  $\Delta G^{3M}$  можуть бути як позитивними так і від'ємними. З чого випливає, що дана функція надає важливий вплив на характер фазової рівноваги і природу стабілізуючої фази [1].

Другий критерій – величина ентальпії змішування  $\Delta H^{3M}$ , який дозволяє оцінити можливість утворення т.р. Згідно [3], значення даної функції повинні знаходитися в діапазоні  $-15 \text{ кДж} < \Delta H^{3M} < 5 \text{ кДж}$ . Обмеження обумовлені тим, що при значеннях  $\Delta H^{3M} > 5 \text{ кДж}$  для майбутнього сплаву буде характерне протікання процесу сегрегації, а при більших позитивних значеннях можливе розшарування структури. У той час, при  $\Delta H^{3M} < -15 \text{ кДж}$  переважним стає формування впорядкованих і інтерметалевих фаз в структурі багатокомпонентного сплаву, а при значних від'ємних величинах  $\Delta H^{3M}$  сплав буде мати схильність переходу в нерівноважний стан.

Третій критерій – емпіричний параметр різниці атомних розмірів  $\delta$ , який також пов'язаний з кристалічною структурою майбутньої фази. Даний параметр розраховується як

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

де  $c_i$  – вміст  $i$ -го компонента у атомних відсотках,

$r_i$  – атомний радіус для  $i$ -го компонента,

$\bar{r}$  – середній атомний радіус компонент.

Оскільки ВЕС є термодинамічно стабільними сплавами, то для їх отримання застосовують будь-які методи синтезу, що є однією з переваг цього

сімейства. На сьогоднішній день ВЕС були отримані методами плавки в печах опору, індукційної плавки, дугового плавки, гартуванням з розплавом, механоактивацією, методами порошкової металургії, напиленням. Вибір методу синтезу, по суті, визначається природою і властивостями металів, що складають майбутній сплав, а також необхідною формою кінцевої продукції (об'ємні сплави, порошки, стрічки, плівки).



# 1 ОСОБЛИВОСТІ КРИСТАЛІЧНОЇ БУДОВИ, ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ТА МАГНІТОРЕЗИСТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ПЛІВКОВИХ СПЛАВІВ (літературний огляд)

## 1.1 Кристалічна структура

Одна із корисних властивостей ВЕС – можливість регулювання структури сплаву за рахунок введення певної концентрації атомів металів. У роботах [1, 14, 15] було досліджено вплив домішок алюмінію на мікроструктуру ВЕС  $(\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20})_{100-x}\text{Al}_x$ . ВЕС з вмістом алюмінію  $x = 0-0,3$  % (ат.) мали ГЦК структуру, для сплавів з концентрацією алюмінію  $x = 2,8-3,0$  % (ат.) характерна ОЦК структура. Це дає можливість регулювати механічні властивості ВЕС без використання складних режимів термічної обробки.

Такий широкий спектр властивостей дозволяє говорити про перспективність практичного застосування ВЕС. Як приклади можна привести створення на основі ВЕС твердих покриттів для плавлення, магнітом`яких тонких плівок для індукторів і магнітних плівок, напилюваних покриттів, жароміцних сплавів [1, 10, 14, 15], композиційних матеріалів з неметалами і високотвердими інтерметалідами. Але залишається актуальною проблема розробки відповідних складів ВЕС з необхідним набором властивостей, оскільки більшість існуючих на сьогоднішній день ВЕС було отримано методом проб і помилок. Таким чином, розробка підходу, що дозволяє прогнозувати концентраційні області отримання ВЕС, а також характер фазових перетворень, що протікають в них, є важливим завданням в галузі створення нових матеріалів.

Авторами роботи [4] були розроблені технології та властивості нового класу надміцних покриттів на основі високоентропійних сплавів  $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Hf}_{20}\text{V}_{20}$ , які були отримані методом вакуумно-дугового осадження в атмосфері чистого аргону. Для даних матеріалів були характерні високі значення твердості (8-9 ГПа) та термостабільності в області температур до  $1000^\circ\text{C}$ . Досліджений вплив пластичної деформації на структуру та властивості високоентропійних сплавів –  $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{Cu}$  з ГЦК-решіткою та  $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}\text{Hf}_{25}\text{Nb}_{12,5}\text{Ta}_{12,5}$  з ОЦК-решіткою.

Високоентропійні сплави були отримані вакуумно-дуговим методом [4]. Виявлено високий рівень пружної деформації, який приступний високоентропійним сплавам, а також встановлено, що ВЕС  $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{Cu}$  схильний до суттєвого зміцнення при деформації.

У роботі [9] наведена характеристика фізичних, хімічних, магнітних та механічних властивостей ВЕС як широкого класу перспективних функціональних матеріалів: сплави  $\text{Co}_{1,5}\text{CrFeNi}_{1,5}\text{Ti}$  та  $\text{Al}_{0,2}\text{Co}_{1,5}\text{CrFeNi}_{1,5}\text{Ti}$  – сплави з високими значеннями зносостійкості та високоміцною ОЦК-решіткою на основі атомів Al, Co, Cr, Fe та Ni при кімнатній температурі; сплави  $\text{Cu}_{0,5}\text{NiAlCoCrFeSi}$  з високою корозійною міцністю.

У роботі [10] наведені результати досліджень властивостей ВЕС  $\text{Al}_{0,5}\text{CrFeCoNiCu}$ , який складається з двох стабільних ГЦК твердих розчинів при температурах, що наближують його до солідуса. Структуру отримали за рахунок дрібного осадження, з подальшим швидким охолодженням після лиття. Установлено, що в литому стані та після термообробки в мікроструктурі сплаву спостерігається нанорозмірні кластери з однотипних атомів, які входять до структури.

Огляд результатів досліджень властивостей ВЕС та перспектив їх застосування в промисловості провели автори роботи [12]. Були відмічені проблеми щодо розробки теоретичних моделей, на основі яких можна було прогнозувати властивості і параметри ВЕС. Автори [12] вказують на унікальні властивості ВЕС: високу механічну міцність в інтервалі підвищених температур; пластичність та складність руйнування при криогенних температурах; суперпарамагнетизм та надпровідність.

У роботі [13] розглядаються деякі критичні аспекти проблеми ВЕС, в тому числі основні ефекти та фізичні процеси в них, типи фаз і кристалічних структур, механічні та високотемпературні властивості, структурна та температурна стабільність на прикладі ВЕС різного складу, таких, наприклад, як  $\text{AlCoCrCuFeNi}$ ,  $\text{Al}_x\text{CrFe}_{1,5}\text{MnNi}_{0,5}$ ,  $\text{AlCoCrFeNiSi}$  та ін.

Автори роботи [14] методом механічного легування отримали низькощільний нанокристалічний ВЕС  $\text{Al}_{20}\text{Li}_{20}\text{Mg}_{10}\text{Sc}_{20}\text{Ti}_{30}$  з однофазною ГЦК структурою, яка після роздрібнення та термовідпалювання перетворюється на однофазну ГЦП-структуру. Сплав має високі механічну міцність та твердість, але і високу вартість, оскільки до його складу входить Sc.

У роботі [15] було отримано вогнетривкі ВЕС, які можуть бути високотемпературними матеріалами нового покоління. Досліджено властивості нового пластичного вогнетривкого сплаву  $\text{Hf}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Zr}$ , в якому руйнування структури відбувається при тиску 1 ГПа, а деформація матеріалу складає 20%. Даний матеріал є перспективним в аерокосмічних і енергетичних галузях промисловості.

Авторами [16, 17] досліджено фазовий склад, фізико-механічні характеристики ВЕС в інтервалі температур 20-1400°C. При дослідженні фазового складу був встановлений взаємозв'язок розрахункової електронної концентрації ВЕС з типом кристалічної решітки. Відмічено, що ВЕС в литому стані мають високі значення твердості, що слугує гарантією отримання суттєво більш високих значень твердості в покриттях. Особливістю таких сплавів є здатність до впорядковування атомів при відпалюванні, що супроводжується зменшенням параметра решітки і підвищенням модуля пружності та твердості.

У роботі [18] при дослідженні мікроструктури та магнітних властивостей ВЕС на основі Co, Cr, Cu, Fe, Ni та Ti залежно від концентрації атомів Ti спостерігається парамагнітний стан. При зростанні концентрації атомів Ti формується суперпарамагнітний стан, перехід до якого відбувається за рахунок формування аморфної фази з впровадженими в неї наночастинками.

## **1.2 Електрофізичні та магніторезистивні властивості плівкових ВЕС**

Дослідження фазового складу, електрофізичних і магніторезистивних властивостей багатокомпонентних плівкових ВЕС товщиною до 100 нм були започатковані у 2016 році на кафедрі прикладної фізики Сумського державного університету. Автори НДР у своїх роботах [19, 20, 22] описали спостереження у

високоентропійних сплавах на основі багат шарової плівки Co(20 нм)/Ni(14 нм)/Cu(20 нм)/Fe(30 нм)/Al(15 нм)/П, П-підкладка, (в дужках вказується товщина в нм) після гомогенізації гігантського магнітоопору (ГМО) із амплітудою до 0,30%. Реалізацію цього ефекту ми пов'язували із спін-залежним розсіюванням електронів провідності на частинках AlNi [21] або на магнітних інтерфейсах.

Авторами робіт [19-22] представлені результати дослідження фазового складу, електрофізичних та магніторезистивних властивостей тонких плівок (до 40 нм) високоентропійних сплавів на основі Al, Cu, Ni, Cr, Fe, Co та Ti. Установлено, що після формування зразків шляхом пошарової конденсації на електроннограмах фіксується лінії від двох фаз із ГЦК решіткою і фактично сліди ОЦК фази. Після гомогенізації шляхом термовідпалювання зразків залишається одна ГЦК фаза т.р. ВЕС і сліди ОЦК фази (скоріше за все т.р. ( $\alpha$  - Fe, Cr)), тобто зразки є однофазними. Характер залежностей МО від індукції вказує на реалізацію анізотропного магнітоопору.

На рисунку 1.1 показана типова залежність питомого опору і ТКО (вставка) для плівкових ВЕС [21]. Характерними особливостями зразків є відносно велике значення ТКО ( $\sim 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ) та концентрації дефектів кристалічної будови типу «вакансія міжвузловий атом», про що зменшення питомого опору при відпалюванні у І циклі «нагрів-охолодження». Дослідження нормального МО, що були проведені у геометрії СІР (струм  $j$  в площині плівки) при трьох взаємних орієнтаціях магнітного поля: повздовжня, поперечна та перпендикулярна при робочому струмі 0,5 – 1 мА. Типові магніторезистивні залежності МО від індукції  $B$  [21] представлені на рисунку 1.2.

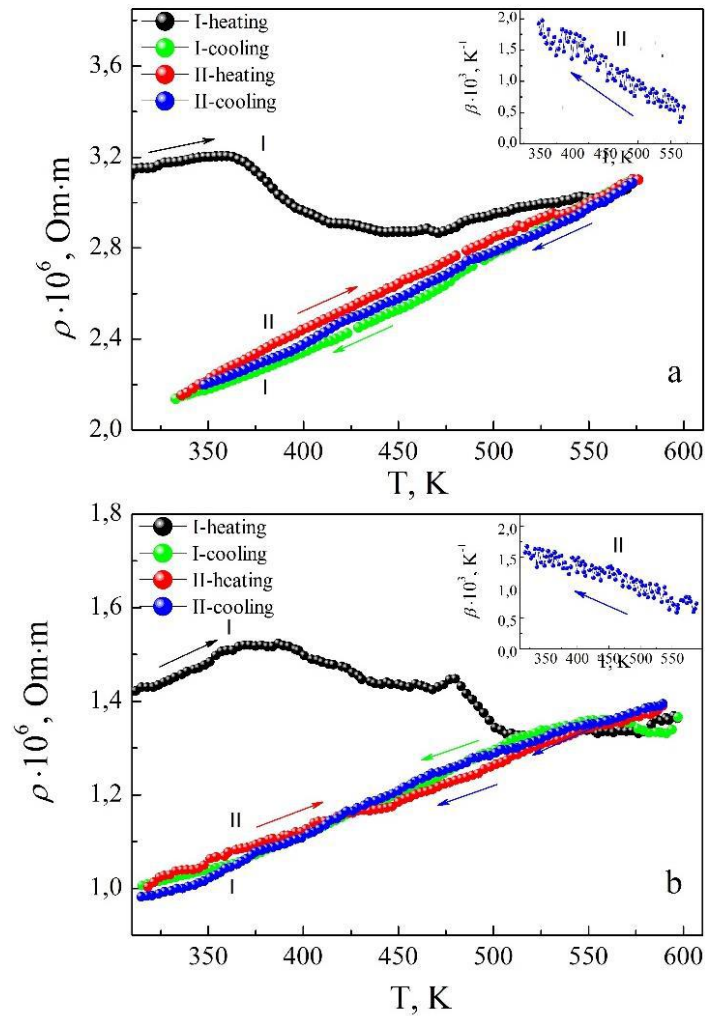


Рисунок 1.1 - Залежність питомого опору і ТКО (вставка) від температури відпалювання для ВЕС, сформованого на основі плівкової системи Ti(2,2 нм)/Cr(7,5)/Al(4,5)/Co(7,3)/Cu(4,8)/Ni(7)/Fe(7)/П після гомогенізації; I, II- номери температурних циклів. Адаптовано із роботи [21]

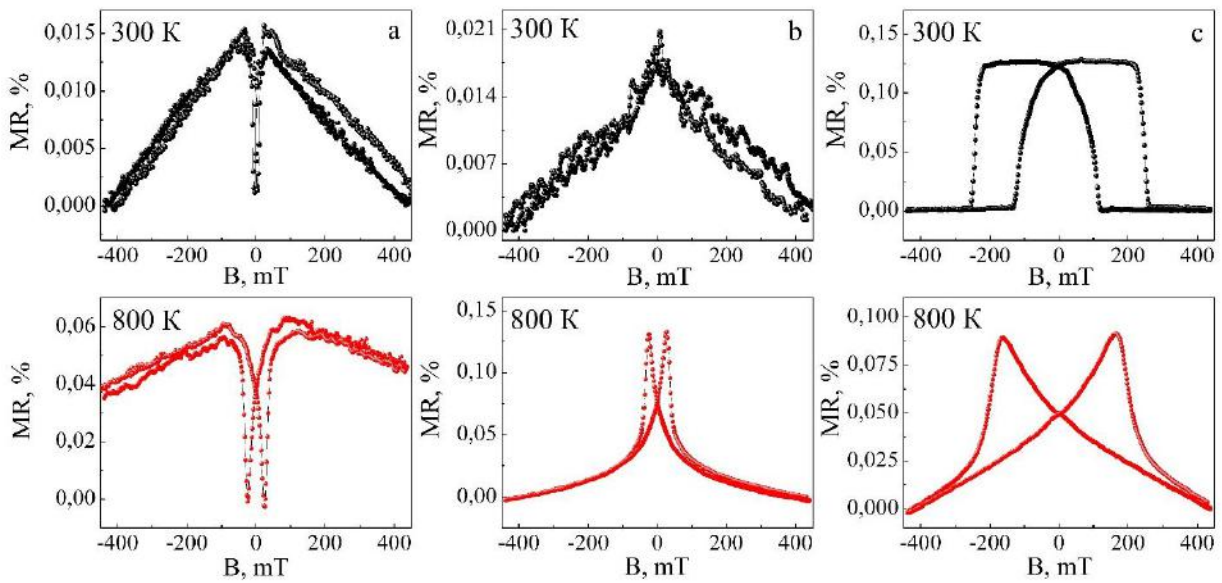


Рисунок 1.2 - Польові залежності МО для зразка плівкового ВЕС, сформованого на основі плівкової системи  $\text{Ti}(2,2\text{нм})/\text{Cr}(7,5)/\text{Al}(4,5)/\text{Co}(7,3)/\text{Cu}(4,8)/\text{Ni}(7)/\text{Fe}(7)/\text{П}$  після гомогенізації при трьох орієнтаціях індукції відносно електричного струму: повздовжна (а), поперечна (b) і перпендикулярна (с). Адаптовано із роботи [21]

Оскільки ГЦК т.р. ВЕС - це типовий феромагнетик [5] без елементів гранульованого стану, то в ньому має місце ефект АМО, що чітко проявляється на залежностях рис.1.2. Ефект відпалювання до 800 К призводить до деякого збільшення амплітуди МО, в той час як у випадку *c* амплітуда МО практично не змінюється. Відносно мала величина амплітуди пояснюється малою товщиною (до 30 нм) зразка і дуже малою величиною робочого об'єму.

Таким чином, у роботах [19-22] авторами були проведені дослідження кристалічної структури, електрофізичних (питомий опір, ТКО і КТ) та магніторезистивних (АМО) властивостей плівкових ВЕС. Установлено, що безпосередньо після конденсації у плівці формується, скоріше за все, три фази: ГЦК 1 (т.р.ВЕС), ГЦК 2 (метастабільний AlNi) та ОЦК (т.р. ( $\alpha$  – Fe, Cr)). У процесі відпалювання ГЦК 2 фаза розпадається, а т.р. ( $\alpha$  – Fe, Cr) фактично зникає, оскільки на електронограмах від нього фіксується лише 2 – 3 дуже слабких лінії [21]. Стосовно магніторезистивних властивостей, то отримані авторами результати однозначно вказують на реалізацію АМО із відносно малою амплітудою до 0,13%, що пов'язано із малими товщинами плівок (до 40 нм).

## 2 МЕТОДИКА ФОРМУВАННЯ ПЛІВОК ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ ТА ВИМІРЮВАННЯ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

### 2.1 Формування плівок

В основу методики формування ВЕС покладена розробка способу випарування і спрямованого осадження металів на підкладку у вакуумі. Конструкція пристрою для осадження металів і формування багатокомпонентного плівкового сплаву складається з таких елементів: підкладка; свідки для визначення товщини окремих компонентів ВЕС інтерферометричним методом; система суміщених екранів; випарники.

Розглядаються два варіанти формування плівкових ВЕС: одночасна та пошарова конденсація. Перший випадок пошарової конденсації з подальшим термовідпалюванням у вакуумі реалізується шляхом одночасної подачі напруги (до 20 В) на всі випарники. При цьому випарники одночасно нагріваються і відбувається одночасне випарування компонент. Пристрій дозволяє одночасно випаровувати до 5 різних матеріалів. Оскільки випарники розміщені на однаковій відстані від зразка, це дозволяє отримати однорідний по всій площі підкладки зразок. Оптимальна відстань від випарника до зразка становить 4 см. При пошаровій конденсації металів застосовується цей самий пристрій, але реалізована почергова подача напруги на випарники.

У випадку пошарової конденсації є можливість контролювати товщину окремих компонент за допомогою кварцового резонатора, який розміщується безпосередньо біля підкладки. Також реалізоване нагрівання підкладки, як до процесу формування ВЕС, так і після його конденсації (для дослідження терморезистивних властивостей).

Таке рішення дозволяє забезпечити формування зразків ВЕС у одному технологічному *in situ* циклі та направляти потік випаровуваного матеріалу безпосередньо на задану область підкладки. Увесь процес формування контрольований та дозволяє отримати експериментальні зразки з наперед заданими параметрами.



Плівкові ВЕС (загальна товщина зразка до 100 нм) на основі Fe, Ni, Co, Cu, Al, Pt, Mo і Cr формуються з використанням вакуумної установки типу ВУП-5М (тиск  $p \sim 10^{-3}$ - $10^{-4}$  Па) на підкладки (П) із ситалу або  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  із застосуванням випарників двох типів: молібденових човників та вольфрамових дротів. Температура підкладки ( $T_p$ ) в процесі осадження змінювалась від 300 до 900 К. Випарування чистих металів (чистота 99,9%) проводиться електронно-променевим (Co, Mo) та терморезистивним (Fe, Ni, Cr, Al, Cu, Pt) методами. При пошаровій конденсації товщина окремих шарів варіювалась від 10 до 30 нм. Товщини плівок контролюються методом кварцового резонатора типу РГ-08 з частотою 10 МГц (точність 10 %). За допомогою цифрових мультиметрів типу UT70D та UT70B контролюється відповідно електричний опір (точність  $\pm 0,05\%$ ) плівок та температура (точність  $\pm 1\text{K}$ ) підкладки з використанням хромель-алюмелевої термопари.

Методи пошарової або одночасної конденсації металів для отримання ВЕС дають змогу отримати зразки достатньо високої чистоти і однофазного складу з наперед заданими параметрами та можливістю в режимі *in situ* дослідження їх питомого опору та термічного коефіцієнту опору (ТКО).

## **2.2. Вимірювання електрофізичних і магніторезистивних властивостей**

Термообробка зразків проводилася протягом декількох циклів «нагрівання↔охолодження» у автоматизованому режимі, який дозволив здійснювати контроль швидкості нагрівання зразків, проводити запис та обробку експериментальних даних (опір та температура).

Для реалізації автоматизованого режиму використовувався програмно-апаратний комплекс, програмне забезпечення якого для керування експериментальним обладнанням розроблено у середовищі графічного програмування LabVIEW.

Отримання температурної залежності питомого опору і розрахунок ТКО плівкових ВЕС здійснювалось в автоматичному режимі (рис.1.4) за двохточковою схемою. При охолодженні спостерігається лінійна залежність  $\rho(T)$

і типова залежність  $\beta(T) \sim 1/T$ . Величина ТКО при  $T=300\text{K}$  змінюється в інтервалі  $(1,8-3,0) \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$  (Таблиця 1.1). При відпалюванні зразків відбувається гомогенізація ВЕС і незалежно від базової фази формуються ВЕС сплави з приблизно однаковим елементним складом. Немонотонний характер залежності  $\rho(T)$  пов'язаний із процесами упорядкування в плівковому зразку. Такий висновок базується на тому, що криві охолодження, мають типовий характер для металів.

Таблиця 2.1 – Температурний коефіцієнт опору при  $T = 300 \text{ K}$  для плівкових ВЕС, сформованих на основі багат шарових плівок

Зразок (товщина, нм)	$\beta \cdot 10^3, \text{K}^{-1}$
Fe(16)/Co(14)/Al(15)/Ni(17)/Cu(17)/П	3,22
Fe(20)/Co(20)/Al(12)/Ni(10)/Cu(13)/П	2,98
Fe(16)/Co(16)/Al(21)/Ni(15)/Cu(7)/П	2,58
Cr(7)/Al(5)/Co(7)/Cu(7)/Ni(7)/Fe(7)/П	1,82
Al(4)/Cu(4)/Co(5)/Cr(5)/Fe(5)/П	2,02

Дослідження властивостей середньо- і високоентропійних плівкових сплавів вказують на спільні особливості і закономірності умов реалізації гігантського (ГМО), анізотропного (АМО) магнітоопору, розмірних, температурних та концентраційних ефектів. Було встановлено, що при певних умовах у плівках ВЕС залежності питомого опору від індукції магнітного поля мають усі ознаки ГМО із амплітудою (0,1-0,3)%.

Дослідження магніторезистивних властивостей проводилося при кімнатній температурі з використанням чотириточкової системи у зовнішньому магнітному полі від 0 до 500 мТл. Схема автоматизованого комплексу наведена на рисунку 2.1.

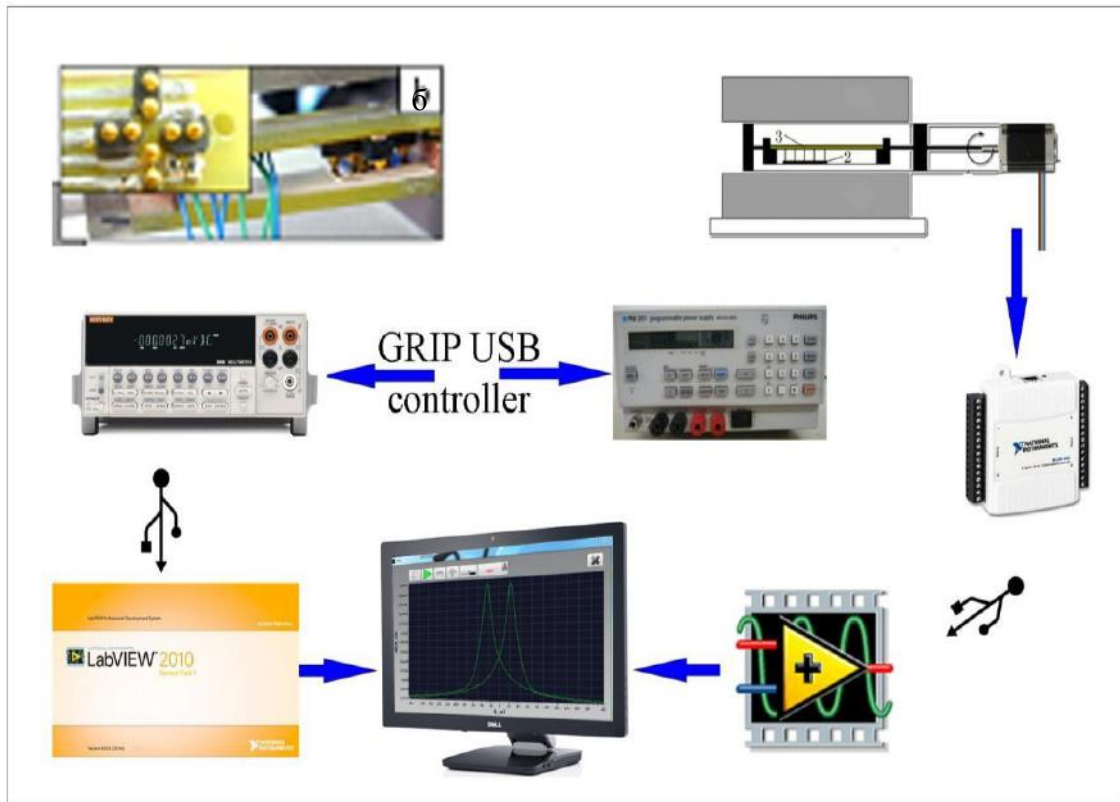


Рисунок 2.1 – Структурна схема автоматизованого комплексу для дослідження магніторезистивних властивостей

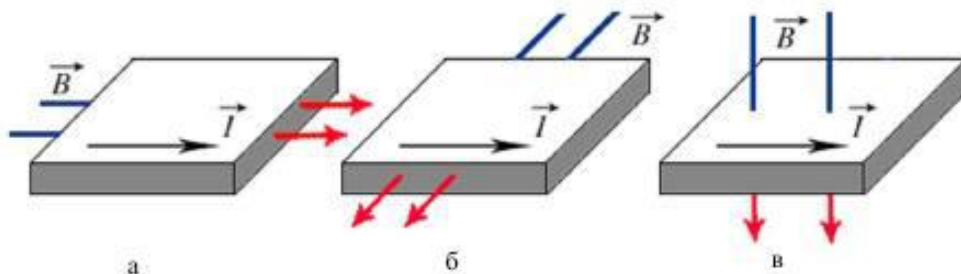


Рисунок 2.2 – Схеми повздовжньої (а), поперечної (б) та перпендикулярної (в) геометрій вимірювання магнітоопору

При цьому струм був направлений паралельно площині зразка, а вимірювання магнітоопору проводилися у трьох геометріях – повздовжній (лінії магнітної індукції ( $B$ ) направлені вздовж напрямку протікання струму та паралельно площині зразка), поперечній (лінії  $B$  направлені перпендикулярно до лінії протікання струму та паралельно площині зразка) та перпендикулярній

(лінії  $B$  перпендикулярні площині зразка). Схеми геометрії представлені на рисунку. 2.2.

Величина магнітоопору визначалася за співвідношенням:

$$MO = \frac{\Delta R}{R(0)} = \frac{R(B) - R(0)}{R(0)} \cdot 100\%,$$

де  $R(B)$  і  $R(0)$  – опір плівки при заданому полі і при відсутності поля.

### 3 РОЗРАХУНКОВІ І ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ

#### 3.1 Концентраційна залежність питомого опору, термічного коефіцієнту опору та магнітоопору

При аналізі властивостей багатокомпонентних плівкових матеріалів, у т.ч. ВЕС, при відносно малих концентраціях (до 20 ат.%) окремих компонент можна користуватись співвідношенням адитивності питомого опору ( $\rho$ ):

$$\rho = \sum_{(i)} c_i \cdot \rho_i, \quad (3.1)$$

де  $c_i$  і  $\rho_i$  – концентрація і питомий опір  $i$ -ої компоненти.

ТКО ( $\beta$ ) багатокомпонентної плівки можна записати так:

$$\beta_T = \frac{\partial \ln \rho}{\partial T} = \frac{1}{\sum_{(i)} c_i \cdot \rho_i} \cdot \frac{\partial \sum_{(i)} c_i \cdot \rho_i}{\partial T} = \frac{\sum_{(i)} c_i \cdot \rho_i \cdot \beta_i}{\sum_{(i)} c_i \cdot \rho_i}, \quad (3.2)$$

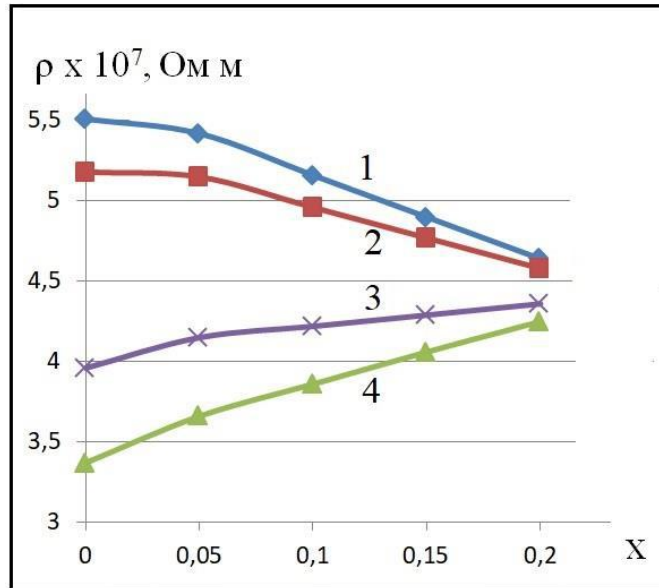
якщо температурний градієнт концентрації  $\frac{\partial c_i}{\partial T} = 0$ .

У більш загальному випадку, коли  $\frac{\partial c_i}{\partial T} \neq 0$ , співвідношення (3.2) буде мати наступний вигляд:

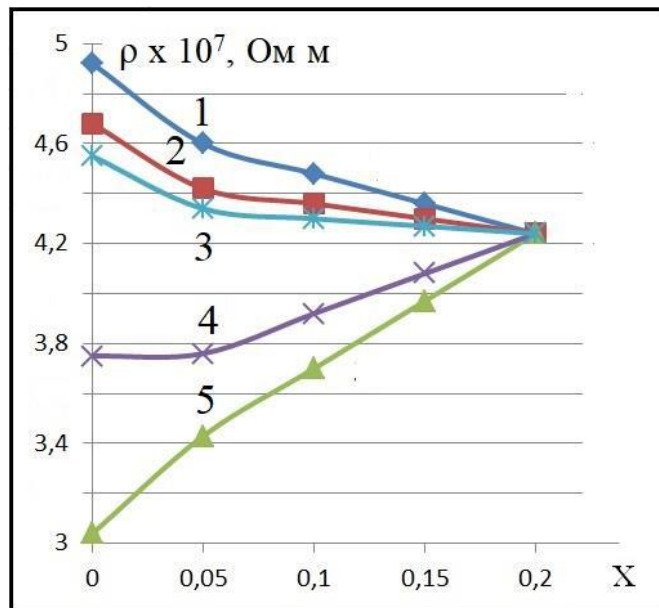
$$\beta_T = \frac{\sum_{(i)} \left( \frac{\partial c_i}{\partial T} \rho_i + c_i \frac{\partial \rho_i}{\partial T} \right) c_i \cdot \rho_i}{\sum_{(i)} c_i \cdot \rho_i} = \frac{\sum_{(i)} (c_i \cdot \rho_i \cdot \beta_{c_i} + c_i \cdot \rho_i \cdot \beta_{\rho_i})}{\sum_{(i)} c_i \cdot \rho_i} = \frac{\sum_{(i)} c_i \cdot \rho_i \cdot (\beta_{c_i} + \beta_{\rho_i})}{\sum_{(i)} c_i \cdot \rho_i}. \quad (3.2')$$

Такий феноменологічний підхід можна застосувати і для визначення магнітного коефіцієнту питомого опору ( $\beta_\rho$ ):

$$\beta_B = \frac{\partial \ln \rho}{\partial B} = \frac{\sum_{(i)} \left( \frac{\partial c_i}{\partial B} \rho_i + c_i \frac{\partial \rho_i}{\partial B} \right) c_i \cdot \rho_i}{\sum_{(i)} c_i \cdot \rho_i} = \frac{\sum_{(i)} (c_i \cdot \rho_i \cdot \beta_{B c_i} + c_i \cdot \rho_i \cdot \beta_{B \rho_i})}{\sum_{(i)} c_i \cdot \rho_i} = \frac{\sum_{(i)} c_i \cdot \rho_i \cdot (\beta_{B c_i} + \beta_{B \rho_i})}{\sum_{(i)} c_i \cdot \rho_i}. \quad (3.3)$$



а



б

Рисунок 3.1 - Залежність питомого опору від концентрації  $x$  для чотирикомпонентних (а) (т.р.  $\text{FeCoNi}_{1-x} - \text{Cr}_x$  (1); (т.р.  $\text{FeCoCr}_{1-x} - \text{Ni}_x$  (2); (т.р.  $\text{FeNiCr}_{1-x} - \text{Co}_x$  (3); (т.р.  $\text{CoNiCr}_{1-x} - \text{Fe}_x$  (4) та п'ятикомпонентних (б) (т.р.  $\text{FeCoNiCu}_{1-x} - \text{Cr}_x$  (1); (т.р.  $\text{FeCoCrCu}_{1-x} - \text{Ni}_x$  (2); (т.р.  $\text{FeCoNiCr}_{1-x} - \text{Cu}_x$  (3); (т.р.  $\text{CoNiCrCu}_{1-x} - \text{Fe}_x$  (4) та (т.р.  $\text{FeCoNiCr}_{1-x} - \text{Co}_x$  (5)

На рисунку 3.1 наведені типові приклади концентраційних залежностей питомого опору для чотирикомпонентних плівкових сплавів.

Відмітимо далі, що у співвідношеннях (3.2') і (3.3) похідні  $\partial c_i / \partial T$  та  $\partial \rho_i / \partial T$  і  $\partial \rho_i / \partial B$  відповідно ми домножали і ділили на  $c_i$  або  $\rho_i$ . Це дало можливість перейти від похідних до реальних термічних і магнітних коефіцієнтів  $\beta_{Bc_i}$ ,  $\beta_i$  та  $\beta_{B\rho_i}$ .

Оскільки співвідношення (3.2') можна переписати у наближенні  $\beta_{c_i} \cong 0$ , то  $\beta_T$  буде мати порядок величини  $\beta_i$ , тобто

$$\beta_T = n \cdot \bar{\beta}_i \cong 10^{-3} \text{ K}^{-1},$$

де  $n$  – число компонент,

$\bar{\beta}_i$  – середня величина ТКО для  $n$ -компонентного плівкового ВЕС.

При  $\sum_{(i)} \beta_i$ , значеннях  $\beta_i \cong (6-10) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  величина  $\beta_T \cong (3-5) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ , що узгоджується із експериментальними даними [20]  $\beta_T \cong 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  (товщина 80 нм) і  $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  (товщина 74 нм).

Величину нормального МО, яка означається як  $MO = \frac{\rho(B) - \rho(0)}{\rho(0)}$ , у випадку багатоконпонентного сплаву можна представити так:

$$MO \cong \frac{\sum_{(i)} (c_i(B) \rho_i(B) - c_i(0) \rho_i(0))}{\sum_{(j)} c_i(0) \cdot \rho_i(0)} \cong \frac{\sum_{(i)} (c_{mi}(B) \rho_{mi}(B))}{\sum_{(i)} c_i(0) \rho_i(0)}. \quad (3.4)$$

Магнітний коефіцієнт нормального МО ( $\beta_B^{MO}$ ) можна записати, виходячи із співвідношення (3.4):

$$\begin{aligned} \beta_B^{MO} &= \frac{\partial \ln MO}{\partial B} = \frac{1}{MO} \cdot \frac{\partial MO}{\partial B} = \frac{\sum_{(i)} c_i(0) \cdot \rho_i(0)}{\sum_{(i)} (c_i(B) \rho_i(B) - c_i(0) \rho_i(0))} \times \\ &\times \sum_{(i)} \left[ \frac{\partial c_i(B)}{\partial B} \rho_i(B) + c_i(B) \frac{\partial \rho_i(B)}{\partial B} - \frac{\partial c_i(0)}{\partial B} \rho_i(0) - c_i(0) \frac{\partial \rho_i(0)}{\partial B} \right] \cong \end{aligned} \quad (3.5)$$

$$\cong \frac{\sum_{(i)} c_i(0) \cdot \rho_i(0)}{\sum_{(i)} (c_i(B) \rho_i(B) - c_i(0) \rho_i(0))} \times \sum_{(i)} (c_i(B) \beta_{B c_i} \rho_i(B) + c_i(B) \beta_{B_i} \rho_i(B)),$$

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

Як і у випадку нормального МО другий множник у співвідношенні (3.5) можна спростити, розглянувши лише внесок магнітних компонент і записати:

$$\text{ГМО} = \frac{\sum_{(i)} (c_i(B) \rho_i(B) - c_i(0) \rho_i(0))}{\sum_{(i)} c_i(0) \cdot \rho_i(0)} \cong \frac{\sum_{(j)} (c_{mj}(B) \rho_{mj}(B) - c_{mj}(0) \rho_{mj}(0))}{\sum_{(i)} c_i(0) \rho_i(0)}. \quad (3.6)$$

По аналогії із (3.5) запишемо співвідношення для магнітного коефіцієнту ГМО:

$$\beta_B^{\text{ГМО}} = \frac{\partial \ln \text{ГМО}}{\partial B} = \frac{\sum_{(i)} c_i(0) \cdot \rho_i(0)}{\sum_{(i)} (c_i(B) \rho_i(B) - c_i(0) \rho_i(0))} \times \quad (3.6')$$

$$\times \left( \sum_j \left( c_{mj}(B) \beta_{B c_i} \rho_i(B) + c_i(B) \beta_{B_i} \rho_i(B) - c_{mj}(B) \beta_{m B_j} \rho_{mj}(B) \right) \right),$$

де, як і у випадку (3.5), допускаємо, що  $\partial c_i(0)/\partial B \cong 0$  і  $\partial \rho_i(0)/\partial B \cong 0$ .

На основі наших експериментальних даних, можна оцінити величину  $\beta_T$  за співвідношенням (3.2') на прикладі плівкових ВЕС на основі Fe, Co, Ni, Cu та Al в інтервалі товщин 70-80 нм [19, 20].

Оцінка  $\beta_B^{\text{ГМО}}$  дає величину порядку  $10^{-3} \text{ T}^{-1}$ , що якісно узгоджується із експериментальною величиною  $\beta_B^{\text{ГМО}} \cong (4-5) \cdot 10^{-3} \text{ T}^{-1}$  [19, 21]. Таким чином, співвідношення (3.3), (3.5) і (3.6') дають можливість прогнозувати термо- і магніторезистивні властивості плівкових ВЕС.



### 3.2 Кореляція між коефіцієнтом тензочутливості та параметром Грюнайзена і коефіцієнтом Пуасона

У процесі вивчення тензорезистивних властивостей високоентропійних плівкових сплавів (товщина 30-50 нм; концентрація окремих елементів  $c_i \cong 20$  ат.%) нами отримано [25] результат фундаментального характеру.

Суть його полягає в наступному: якщо скористатися основним рівнянням тензометрії

$$\gamma_l = \frac{d \ln \rho}{d \varepsilon_l} + 1 + 2\mu_f,$$

то можна зробити висновок, що основний внесок у тензоефект дає деформаційний коефіцієнт середньої довжини вільного пробігу (СДВП). У той же час попередню формулу можна представити у такому вигляді [25]:

$$\frac{d \ln \rho}{d \varepsilon_l} = - \left( \frac{d \ln \lambda_0}{d \varepsilon_l} + \frac{d \ln n}{d \varepsilon_l} \right) = 2 \frac{d \ln \theta_D}{d \varepsilon_l} + 1,$$

в якій температуру Дебая ми представили у вигляді своєрідного правила Веґарда  $\theta_D = \sum_{(i)} c_i \theta_{Di}$ .

Зсув фононного спектру, на який звернув увагу автор [26], можна пов'язати із параметром Грюнайзена ( $\gamma$ ):  $\gamma_l = (2\gamma - 4\mu_f \gamma) + 2(1 + \mu_f)$ .

При розрахунках КТ ми виходили із концепції адитивності параметра Грюнайзена, коефіцієнта Пуасона і температури Дебая. Розрахунки показали, що перші два параметри характеризуються дуже вузьким інтервалом значень (табл. 3.1) [25]: 1,66 -2,34 в першому випадку і 0,25-0,35 – у другому випадку.

Співвідношення для КТ т.р. ВЕС [23, 25] в загальному вигляді:

$$\gamma_l = \frac{1}{\sum_{i=1}^n c_i \rho_i} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_l} \left( \sum_{i=1}^n c_i \rho_i \right) + 1 + 2 \sum_{i=1}^n c_i \mu_i =$$

(3.7)

$$= \frac{\sum_{i=1}^n c_i \rho_i (\gamma_{li} - 1 - 2\mu_{fi})}{\sum_{i=1}^n c_i \rho_i} + 1 + 2 \sum_{i=1}^n c_i \mu_i.$$

Таблиця 3.1 – Літературні дані

Метал	$\gamma$ [26]	$\mu_f$ [27]	Розрахункові величини $\gamma_i$ $\mu_f$ на основі результатів [27]
Cu	1.96	0.35	$\gamma = \sum_{(i)} c_i \gamma_i = 1.80$ $\mu_f = \sum_{(i)} c_i \mu_i = 0.28$ $c_i = (11-20) \text{ at.}, d = (30-50) \text{ нм}$
Al	2.34	0.34	
Cr	1.80	0.20	
Fe	1.66	0.29	
Co	1.87	0.32	
Ni	1.88	0.28	

Розрахунок залежностей був здійснений із використанням співвідношення (3.7). Рисунок 3.2 і ілюструє можливі значення величини КТ при пружній або пластичній деформації та у всьому інтервалі можливих значень параметра Грюгайзена. Оскільки в літературі відсутні дані стосовно величини  $\gamma_i$  та  $\mu_{fi}$  для одношарових плівок, то ми скористалися, допускаючи певну похибку в розрахунках, відповідними значеннями для масивних металів.

Відмітимо при цьому, що у випадку  $\gamma = 1,80$  і  $\mu_f = 0,28$  розрахункова величина  $\gamma_e$  порівнюється із експериментальним значенням (Рис.3а, II-III деформаційний цикл) із роботи [21]:  $\gamma_{eexp} = \frac{\Delta\left(\frac{\Delta R}{R(0)}\right)}{\Delta\epsilon l} = 4,80$  при  $\gamma_{e_{\text{роз}}} = 4,30$   $\left(\frac{\Delta\gamma_e}{\gamma_{eexp}} = 10\%\right)$ .

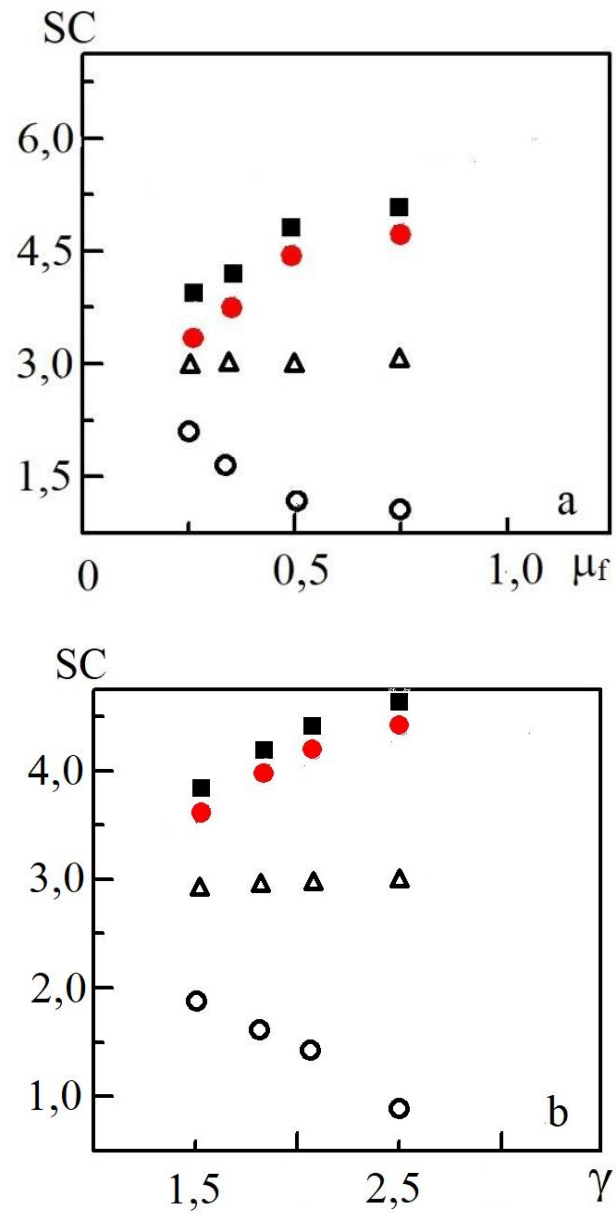


Рисунок 3.2 - Залежність КТ від  $\mu_f$  (а) та  $\gamma$  (б) при  $\gamma = 1,8$  (■); 2 (●); 2,5 (Δ) і 2,8 (○) та при  $\mu_f = 0,25$  (■); 0,28 (●); 0,50 (Δ) і 0,75 (○)

Зроблено висновок, що максимальне значення КТ у багатокомпонентних нанорозмірних плівкових сплавах, отриманих одночасною конденсацією компонент, може досягати значення в 5 одиниць. У той же час при пошаровій конденсації окремих компонент величина КТ в області пружної деформації може досягати декількох десятків одиниць завдяки інтерфейсному розсіюванню електронів провідності. З точки зору тензометрії чутливий елемент сенсора на основі багатокомпонентного плівкового сплаву, в т.ч. і ВЕС, має перевагу перед іншими нанорозмірними плівковими матеріалами, яка пов'язана із їх фазовою стабільністю у широкому інтервалі температур.

Таким чином в одношарових плівках не тільки високоентропійних сплавів можна досягти максимального значення КТ близького до 5 одиниць. Очевидно, що шляхом збільшення величини КТ може бути підсилення ролі зерномежового розсіювання електронів (тобто перехід від полікристалічних до нанокристалічних структур) або при тензометрії використовувати багатошарові плівкові структури. Установлено факт обмеження величини КТ параметра Грюнайзена і коефіцієнта Пуасона, що не дає можливості підняти величину КТ у плівкових матеріалах, оскільки зерномежове розсіювання електронів є малоефективним.

### **3.3 Концентраційна залежність середньої довжини вільного пробігу електронів та енергії Фермі**

Проведені дослідження електронних властивостей плівкових СЕС і ВЕС із 4, 5 і 6 компонент. Зокрема були розраховані концентраційні залежності  $\rho$ ,  $\lambda$  і  $\epsilon_F$  при умові, що концентрація допіруючого елемента  $x$  змінювалася в інтервалі 0,05-0,20, а сам ВЕС представляє розбавлений твердий розчин із змінною концентрацією  $(1-x)$ .

Параметри  $\rho$  і  $\lambda$  пов'язані між собою співвідношенням  $\rho \sim 1/\lambda$ , тобто із зменшенням  $\lambda$  величина  $\rho$  зростає і навпаки. Для розрахунків запропоновані і застосовані наступні співвідношення:

$$\lambda^{-1}(x_i) = \sum_{l=1}^n c_l \lambda_l^{-1} + x_i \lambda_i^{-1},$$

$$\varepsilon_F(x_i) = \sum_{l=1}^n c_l \varepsilon_{F_l} + x_i \lambda_i.$$

За методикою побудови концентраційної залежності питомого опору були проведені аналогічні розрахунки для СДВП (Рис.3.3) з метою встановлення кореляції між  $\rho$  і  $\lambda$ . Лише у випадку залежності 2 (Рис.3.3а) та 3 (Рис. 3.3б) кореляція не спостерігається. Причина цього може бути пов'язана із неточністю даних стосовно залежності від товщини одношарових плівок величини  $\rho$  і  $\lambda$ . Точність розрахунків  $\lambda$  перш за все визначається теоретичною моделлю. На основі аналізу питань стосовно концентраційних залежностей енергії та поверхні Фермі було зроблено висновок про те, що поверхня Фермі при переході від середньо- до високоентропійного плівкового сплаву суттєво не змінюється.

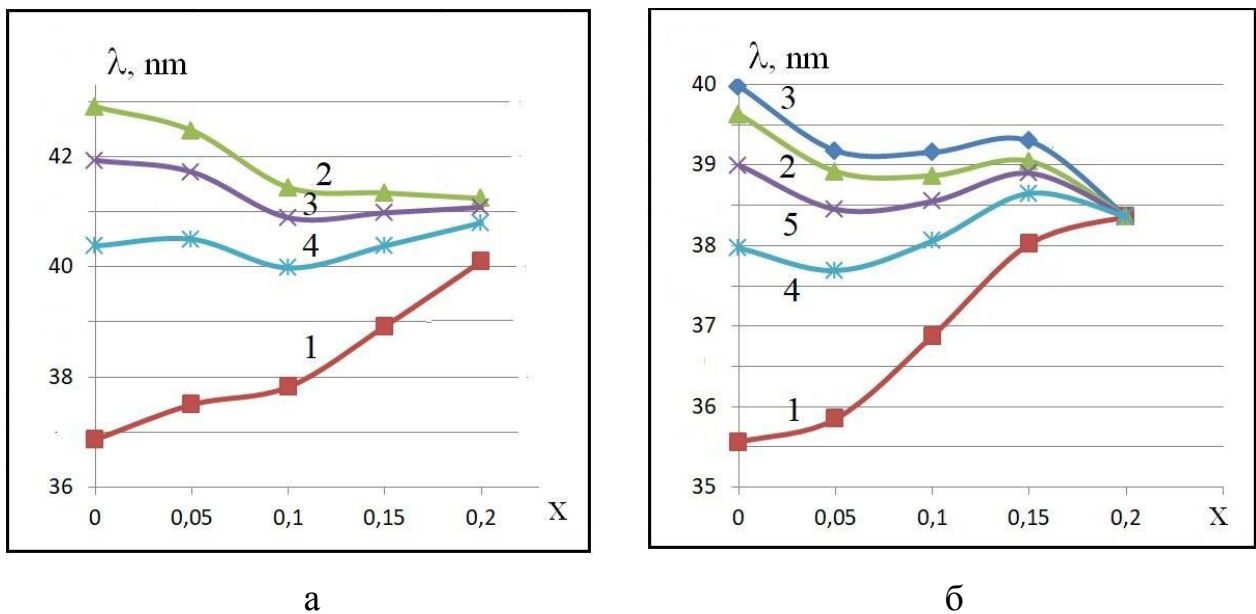
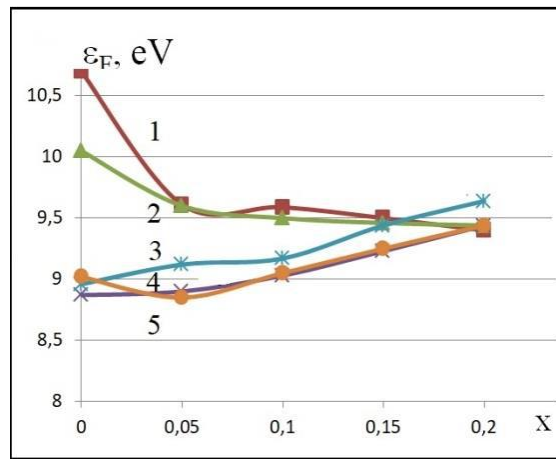
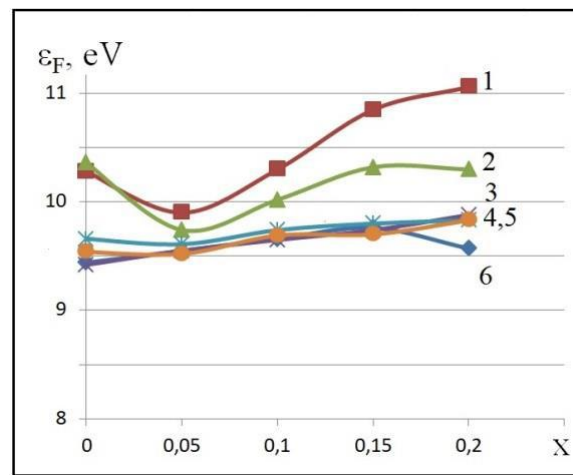


Рисунок 3.3 - Залежність СДВП від концентрації  $x$  для чотирикомпонентних (а) і п'ятикомпонентних (б) плівкових сплавів. Позначення такі ж як і на рис. 2.1



а



б

Рисунок 3.4 - Залежність  $\varepsilon_F$  від концентрації  $x$  для масивних п'ятикомпонентних зразків (т.р.  $\text{FeCoNiCu}_{1-x} - \text{Cr}_x$  (1); (т.р.  $\text{FeCoNiCr}_{1-x} - \text{Cu}_x$  (2); (т.р.  $\text{FeCoCrCu}_{1-x} - \text{Ni}_x$  (3); (т.р.  $\text{FeNiCrCu}_{1-x} - \text{Co}_x$  (4) та (т.р.  $\text{CoNiCrCu}_{1-x} - \text{Fe}_x$  (5) (а) та (т.р.  $\text{FeCoNiCuCr}_{1-x} - \text{Al}_x$  (1); (т.р.  $\text{FeCoNiCuAl}_{1-x} - \text{Cr}_x$  (2); (т.р.  $\text{FeCoNiCrAl}_{1-x} - \text{Cu}_x$  (3); (т.р.  $\text{FeCoCuCrAl}_{1-x} - \text{Ni}_x$  (4); (т.р.  $\text{FeNiCuCrAl}_{1-x} - \text{Co}_x$  (5) та (т.р.  $\text{CoNiCuCrAl}_{1-x} - \text{Fe}_x$  (6) (б)

Питання визначення концентраційної залежності параметрів електроперенесення має принциповий характер з точки зору віднесення ВЕС до класу нових речовин або лише до різновиду металевих сплавів. Не дивлячись та те, що ми не можемо дати однозначну відповідь на це питання, проведемо якісні міркування.

З точки зору даних, наведених на рис. 3.3, зразки плівкових ВЕС не відрізняються від масивних одно- або багатокомпонентних матеріалів. Поряд із

$\rho$  і  $\lambda$  дуже важливим кінетичним параметром виступає також енергія Фермі ( $\epsilon_F$ ). На рис. 3.4 наведені залежності  $\epsilon_F$  від концентрації  $x$  для масивних п'яти- і шестикомпонентних ВЕС, оскільки при розрахунках нами використовувалися величини  $\epsilon_F$  для масивних однокомпонентних матеріалів.

Проблема давно знаходиться у полі зору дослідників і добре вивчена на прикладі бінарних інтерметалідів (див., наприклад, [28]). Для нас програмною роботою виступає [29], в якій представлена поверхня Фермі для ГЦК ВЕС NiFeCoCr, зовнішній вигляд якої повністю відповідає поверхні Фермі ГЦК- Cu, наведеної у роботі [30]. 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 або відносяться вони до нового класу речовин.

Таким чином, при виконанні НДР розраховані концентраційні залежності  $\rho$ ,  $\lambda$  і  $\epsilon_F$  при умові, що концентрація допіруючого елемента  $x$  змінювалася в інтервалі 0,05-0,20, а сам ВЕС представляє розбавлений твердий розчин із змінною концентрацією (1- $x$ ). Виходячи із допущення про адитивність питомого опору, середньої довжини вільного пробігу та енергії Фермі, були розраховані концентраційні залежності цих параметрів для чотирьох-, п'яти- та шестикомпонентних ВЕС. Установлена добра кореляція між  $\rho$  і  $\lambda$  у вигляді  $\rho \sim A/\lambda$ , де  $A$  – деяка константа.

Проведений узагальнений аналіз отриманих результатів із використанням даних [29, 30] дозволив зробити якісний висновок стосовно того, що ВЕС у плівковому або масивному стані слід відносити до нового типу твердих розчинів, а не до нового типу матеріалів, оскільки різні речовини повинні характеризуватися своєю поверхнею Фермі.

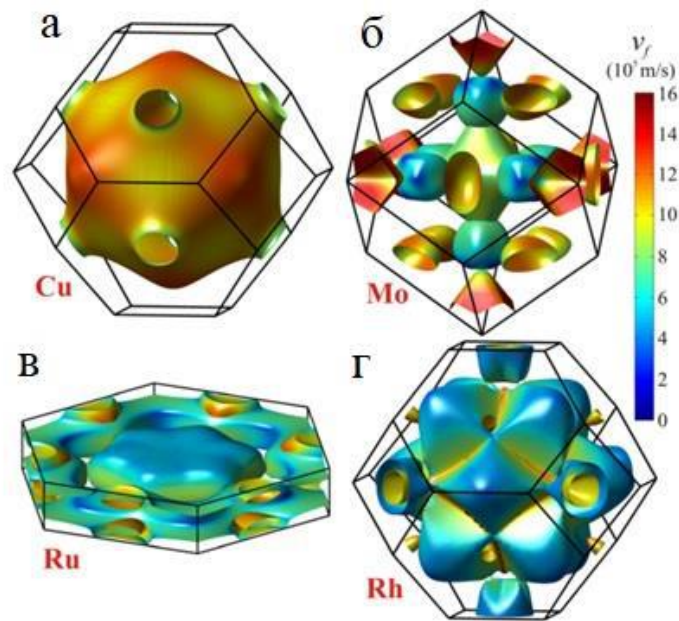


Рисунок 3.5 – Поверхні Фермі для Cu (а), Мо (б), Ru (в) та Rh (г), отримані розрахунковим методом. Кольором показана швидкість Фермі. Адаптовано із роботи [30]



## ВИСНОВКИ

1. Уперше показано, що в 4-и компонентних середньоентропійних плівкових сплавах при відносно великих концентраціях ОЦК (Fe, V, Cr) або ГЦП (Ti) елементів фіксуються дифракційні відбиття від ОЦК або ГЦП фаз, тобто у межах гомогенного твердого розчину формуються елементи квазіевтектики, що підтверджено методом мікроаналізу ЕДС.

2. Уперше отримана залежність коефіцієнта тензочутливості від параметра Грюнайзена при фіксованих значеннях коефіцієнта Пуассона: в області пружної (до 0,4%) та пластичної деформації.

3. Установлено, що амплітуда гігантського магнітоопору в плівкових сплавах, сформованих пошаровою конденсацією, в яких реалізується спін-залежне розсіювання електронів на магнітних інтерфейсах, має максимальну величину 0,3% при перпендикулярній геометрії вимірювання.

4. Уперше установлена концентраційна залежність параметрів електроперенесення питомого опору, середньої довжини вільного пробігу та енергії Фермі з числом компонент від 4-х (СЕС) до 5-ти (ВЕС). На основі отриманих результатів і аналізу форми поверхні Фермі для ВЕС зроблений якісний висновок стосовно того, що вивчені у роботі ВЕС не слід відносити до класу нових речовин, оскільки вони є одним із різновидів металевих твердих розчинів із електронними параметрами, близькими за величиною до металів.

5. На основі феноменологічної моделі запропоновані два нових магнітних коефіцієнта, які є мірою чутливості нормального і гігантського магнітоопору до зовнішнього магнітного поля. Теоретичні співвідношення добре узгоджуються із відповідними експериментальними результатами.

## ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

- [1] J.W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin, J.Y. Gan, T.S. Chin, T.T. Shun, *Advanced Engineering Materials* **6** (5), 299 (2004).
- [2] А.Д. Погребняк, А.А. Багдасарян, И.В. Якущенко, В.М. Береснев, *Uspekhi khimii* **83**, 11, 1027 (2014).
- [3] Л.А. Древаль, П.Г. Агравал, М.А. Турчанин, *Вісник Донбаської державної машинобудівної академії* **1(32)**, 58 (2014).
- [4] С.А. Фирстов, В.Ф. Горбань, А.О. Андреев, *Наука та інновації* **9(5)**, 32 (2013).
- [5] Y. P. Wang, B. S. Li, H. Z. Fu, *Advanced Engineering Materials*, **11(8)**, 641 (2009).
- [6] O.V. Sobol, A.D. Pogrebnyak, I.V. Yakushchenko, *Mater. Chem. Phys.* **147(3)**, 1079 (2014).
- [7] B. Gludovatz, A. Hohenwarter, D. Catoor, *Metal Alloys*, **345**, 1153 (2014).
- [8] Senkov O.N., Miller J.D., Miracle D.B., *Nature Comm.* (2015) DOI:10.1038/ncomms7529.
- [9] Yong Zhang, Ting Ting Zuo, Zhi Tang, Michael C. Gao, Karin A. Dahmen, Peter K. Liaw, Zhao Ping Lu, *Progress in Materials Science*, **61**, 1 (2014).
- [10] M. H. Tsai, *Entropy*, 5338 (2013).
- [11] Bagdasaryan A.A., Pshyk A.V., Coy L.E., Konarski P., Misnik M., Ivashchenko V.I., Kempinski M., Mediukh N.R., Pogrebnyak A.D., Beresnev V.M., Jurga S., *Composites Part B.* **46**, 132 (2018).
- [12] An-Chen Fan, Jian-Hong Li, Ming-Hung Tsai, *Journal of Alloys and Compound*, **823**, 153524 (2020).
- [13] Sheng-Yun Su, Yi-Ting Fan, Yan-Jie Su, Chun-Wei Huang, Ming-Hung Tsai, *Journal of Alloys and Compound* **851**, 156909 (2021).
- [14] High-Entropy Alloys. Fundamentals and Applications / Editors Michatl C. Gao, Jien-Wei Yeh, Peter K. Liaw, Youg Zhang. – Springer, 2016. – 516 p.
- [15] S. Sheikh, S. Shafeie, Q. Hu, J. Ahlström, C. Persson, J. Veselý, J. Zýka, U. Klement, Sh. Guo, *Journal of Applied Physics* **120**, 4902 (2016).
- [16] R. Lizarraga, E. Holmström, L. Vitos, *Phys. Rev. Materials* **2**, 094407 (2018).

- [17] V. Chaudhary, V. Soni, B. Gwalani, R.V. Ramanujan, R. Banerjee, *Scripta Materialia* **182**, 99 (2020).
- [18] X. F. Wang, Y. Zhang, Y. Qiao, G. L. Chen, *Intermetallics* **15** No 3, 357 (2007).
- [19] Yu.S. Bereznyak, M. Opielak, L.V. Odnodvoretz, D.V. Poduremne, I.Yu. Protsenko, Yu.M. Shabelnyk, *J. Nano- Electron. Phys.* **11** No 2, 02026 (2019).
- [20] M.V. Vasyukhno, V.S. Klochok, N.I. Shumakova, A.K. Rylova, I.Yu. Protsenko, *Proceedings of the IEEE 11th International Conference "Nanomaterials: Applications and Properties"*, NAP, MTFC31-1 (2021).
- [21] S.I. Vorobiov, D.M. Kondrakhova, S.A. Nepijko, D.V. Poduremne, N.I. Shumakova, I.Yu. Protsenko, *J. Nano- Electron. Phys.* **8** No 3, 03026 (2016).
- [22] I.Yu. Protsenko, L.V. Odnodvoretz, M.V. Vasyukhno, V.S. Klochok, A.K. Rylova, N.I. Shumakova, *J. Nano- Electron. Phys.* **14** No 4, 04021 (2022).
- [23] I.Yu. Protsenko, M.V. Vasyukhno, S.I. Protsenko, A.K. Rylova, K.V. Tyshchenko, *J. Nano- Electron. Phys.* **14** No 5, 05019 (2022).
- [24] I.Yu. Protsenko, L.V. Odnodvoretz, N.I. Shumakova, V.S. Klochok, Yu.M. Shabelnyk, Ya.V. Khyzhnya, *J. Nano- Electron. Phys.* **14** No 6, 06031 (2022).
- [25] S.I. Protsenko, L.V. Odnodvoretz, I.Yu. Protsenko, A.K. Rylova, D.I. Tolstikov, *Journal of Nanomaterials* **2022**, 2862439 (2022).
- [26] G.C. Kuczynski, *Phys. Rev.*, **94**, 1, 61 (1954).
- [27] Fizika tverdoho tela. Enciklopedicheskii slovar. Vol.1. - Kyiv: Naukova dumka, 1992.- 651 p.; Fizika tverdoho tela. Enciklopedicheskii slovar. Vol.2. - Kyiv: Naukova dumka, 1998.- 644 p.
- [28] B. L. Györfy, N.N. Lathiotakis, *Properties of Complex Inorganic Solids* **2**, 365 (2018).
- [29] H.C. Robarts, T.E. Millichamp, D.A. Lagos, J. Laverock, D. Billington, J.A. Duffy, D. O'Neill, S.R. Giblin, J.W. Taylor, G. Kontrym-Sznajd, M. Samsel-Czekala, H. Bei, S. Mu, G.D. Samolyuk, G. M. Stocks, S.B. Dugdale, *Phys. Rev. Lett.* **124**, 046402 (2020)
- [30] D. Gall, *Journal of Applied Physics* **119**, 085101 (2016).