

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Сумський державний університет

Факультет електроніки та інформаційних технологій

Кафедра електроніки, загальної та прикладної фізики

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

Іван ПРОЦЕНКО

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

на здобуття освітнього ступеня магістр

зі спеціальності 171 – Електроніка

освітньо-наукової програми «Електронні інформаційні системи»

на тему: **БАГАТОКОМПОНЕНТНІ ФУНКЦІОНАЛЬНІ МАТЕРІАЛИ**

ЕЛЕКТРОНІКИ: КІНЕТИЧНІ ТА МАГНІТОРЕЗИСТИВНІ

ВЛАСТИВОСТІ

Здобувачки групи ЕП.м-11н Рилової Анастасії Костянтинівни

Кваліфікаційна робота містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

Керівник, завідувач кафедри
електроніки, загальної та прикладної
фізики, д.ф.-м.н., професор

Іван ПРОЦЕНКО

Суми – 2023

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

ЗАТВЕРДЖУЮ

Зав. кафедри ЕЗПФ

І.Ю. Проценко

«03» травня 2023 року

ІНДИВІДУАЛЬНЕ ЗАВДАННЯ
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ МАГІСТРА

Рилової Анастасії Костянтинівни

Тема роботи **Багатокомпонентні функціональні матеріали електроніки: кінетичні та магніторезистивні властивості**

затверджена наказом по університету від «26» квітня 2023 р., № 0426-VI

2. Термін здачі студентом закінченої роботи 24 травня 2023 року

3. Вихідні дані до роботи (актуальність, мета) У літературі відомі дані стосовно структурних і фізико-механічних властивостей високоентропійних покриттів. У той же час дослідження властивостей плівкових високоентропійних сплавів (ВЕС) лише нещодавно започатковані. Мета роботи полягала у прогнозуванні та дослідженні кінетичних (питомий опір, середня довжина вільного пробігу електронів) і магніторезистивних (магнітоопір та ГМО) властивостей багатокомпонентних плівкових сплавів, у т.ч. високоентропійних, з точки зору їх практичного застосування як елементів сенсорної електроніки.

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

1. У літературному огляді представити результати досліджень кристалічної структури, температурних і польових залежностей опору ВЕС.

2. Описати методику отримання плівкових ВЕС і методики дослідження електрофізичних і магніторезистивних властивостей.

3. Навести результати експериментальних досліджень і розрахунків, їх обробки та висновки.

4. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)
 Слайди № 1-2. Актуальність і мета роботи, методи досліджень.
 Слайди № 3-4. Мікроструктура ВЕС.
 Слайди 5-6. Температурна і концентраційна залежності параметрів.
 Слайди 7-8. Перспективи розвитку і застосування багатокомпонентних плівкових матеріалів.
 Слайд №9-10. Методика експерименту.
 Слайди №11-14. Експериментальні і розрахункові результати: концентраційні залежності питомого опору та середньої довжини вільного пробігу електронів; магніторезистивні властивості.
 Слайд №15. Висновки.
 Слайд №16. Список публікацій. Подяка.

6. Дата видачі завдання 03.05.2023 р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№	Назва етапів виконання кваліфікаційної роботи	Термін виконання етапів роботи	Примітка
1.	Аналіз літературних даних	до 07.05.2023 р.	<i>вик.</i>
2.	Проведення експерименту, моделювання, розрахунків, обробка результатів	до 21.05.2023 р.	<i>вик.</i>
3.	Оформлення тексту кваліфікаційної роботи.	до 24.05.2023 р.	<i>вик.</i>
4.	Попередній захист роботи	25.05.2023 р., онлайн	<i>вик.</i>
5.	Захист кваліфікаційної роботи	30.05.2023 р., 10-05 – 13-00 онлайн	

Здобувачка вищої освіти

Рилова А.К.

Науковий керівник

Проценко І.Ю.

АНОТАЦІЯ

Обсяг роботи: 32 сторінки, 11 рисунків, 1 таблиця, 30 використаних джерел.

Актуальність теми роботи. Багатокомпонентні плівкові сплави – сучасний перспективний клас функціональних матеріалів, у яких можливе варіювання в широких межах їх кінетичних і магніторезистивних властивостей шляхом зміни умов конденсації, концентрації компонент і фазового складу. Завдяки високій температурній стійкості багатокомпонентні матеріали мають перспективи використання для формування елементів інтегральних мікросхем методом багат шарової металізації із наперед заданою структурою шарів та значенням робочих параметрів, а також чутливих елементів сенсорної електроніки. Це визначає новизну і актуальність тематики роботи.

Мета роботи: прогнозування та дослідження кінетичних (питомий опір, середня довжина вільного пробігу електронів) та магніторезистивних (магнітоопір і ГМО) властивостей багатокомпонентних плівкових сплавів, у т.ч. високоентропійних, з точки зору їх практичного застосування як елементів сенсорної електроніки.

Методи: плівкова технологія одночасного або пошарового осадження металів; гомогенізація фазового складу шляхом термообробки; високоточна резистометрія для вимірювання опору плівок при відсутності або при дії температури або індукції магнітного поля; розрахунки питомого опору і середньої довжини вільного пробігу (СДВП) із використанням правила адитивності параметрів.

Отримані результати:

1. Показано, що у ВЕС відбувається формування однофазного стабільного твердого розчину заміщення (переважно ГЦК- або ОЦК-решітки), який є одночасно високоміцним і термодинамічно стійким.

2. Відносно великі значення питомого опору ($\sim 10^{-7}$ Ом·м) пояснені дефектністю плівок і додатковим розсіюванням електронів провідності на магнітних квазігранулах.

3. Експериментально встановлено, що у плівкових ВЕС на основі Co, Ni, Cu, Fe та Al амплітуда МО при $T=300\text{K}$ має відносно малу величину (0,15-0,30%).

4. На основі правила адитивності параметрів отримані концентраційні залежності питомого опору та СДВП.

Рекомендації щодо використання: багатокomпонентні плівкові матеріали можуть бути використані як чутливі елементи сенсорів температури, магнітного поля та багатофункціональних сенсорів.

Апробація: Результати роботи опубліковані в 2-х статтях в “Journal of Nano- and Electronic Physics” (Scopus, 2022 р.) та в Матеріалах Міжнародних конференцій “Nanomaterials: Application and Properties, NAP” (Scopus, 2021 і 2022 рр.).

Ключові слова: багатокomпонентні матеріали, високоентропійні плівкові сплави, ГМО, правило адитивності параметрів, питомий опір, сенсорна електроніка, середня довжина вільного пробігу електронів.

ЗМІСТ

	стор.
АНОТАЦІЯ	4
ЗМІСТ	6
РОЗДІЛ 1 ВЛАСТИВОСТІ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ НАНО- РОЗМІРНИХ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ ЕЛЕКТРОНІКИ...	7
1.1 Загальна інформація.....	7
1.2 Мікроструктура ВЕС.....	10
1.3 Температурна і концентраційна залежності фізичних параметрів.....	13
1.4 Перспективи розвитку і застосування багатокомпонентних плівкових матеріалів.....	14
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ	18
2.1 Методика отримання плівкових зразків	18
2.2 Вимірювання питомого опору та магнітоопору.....	19
РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ РОЗРАХУНКІВ І ПРОГНОЗУВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛІВ	22
3.1 Концентраційні залежності питомого опору та середньої довжини вільного пробігу електронів.....	22
3.2 Магніторезистивні властивості ВЕС.....	24
ВИСНОВКИ	28
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	29

РОЗДІЛ 1

ВЛАСТИВОСТІ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ НАНОРОЗМІРНИХ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ ЕЛЕКТРОНІКИ

1.1 Загальна характеристика

Сучасний етап розвитку електроніки пов'язаний із розробкою і використанням нових функціональних матеріалів з унікальними фізичними та хімічними властивостями. На сьогодні можна виділити основні типи нанорозмірних плівкових матеріалів: багат шарові плівкові системи та мультишари; гранульовані плівкові матеріали; гранульовані нанокомпозити із магнітних наногранул, впроваджених у немагнітну матрицю; упорядковані тверді розчини (т.р.); плівкові сплави з різним ступенем ентропійності.

Крім твердих розчинів, в бінарних плівкових системах на основі металів (Co, Ni, Fe, Cu, Cr, Pd, Pt та ін.) можуть утворюватися кристалічні фази, які мають чітко визначене співвідношення атомів елементів, що відповідає стехіометричному складу та кристалічну решітку, яка може відрізнятися від решіток вихідних компонент, і залежати від характеру взаємодії компонентів при кристалізації. У твердому стані сплави утворюють такі типи структур: двофазну механічну суміш зерен чистих компонент; безперервний ряд необмежених твердих розчинів заміщення (однофазний сплав); обмежені тверді розчини та їх механічну суміш; хімічні сполуки. Сплави можуть бути однофазними (гомогенними) або багатфазними (гетерогенними).

На даний момент досліджено властивості різних типів високоентропійних сплавів (ВЕС) [1] у масивному стані. ВЕС містять не менш 5 основних металевих елементів, атомний відсоток кожного з яких складає від 5 до 35%. В отриманих з'єднаннях відбувається формування однофазного стабільного твердого розчину заміщення (переважно ГЦК- або ОЦК-решітки), який є одночасно високоміцним і термодинамічно стійким [2-4]. Причина цього – висока ентропія змішування, яка забезпечує стабілізацію твердого розчину (т.р.) й запобігає формуванню інтерметалідних фаз у процесі кристалізації [5].

Зауважимо, що навіть у простих сплавах типу А–В рідко спостерігається повна змішувальність у всьому концентраційному діапазоні (від чистого складу елемента А до чистого складу елемента В). Формування однофазного т.р., замість формування багатофазного з'єднання, суперечить правилу фаз Гіббса, яке визначає кількість фаз, що знаходяться в рівновазі залежно від кількості компонент (див., наприклад, [5]), а саме:

$$P = C + 1 - F, \quad (1.1)$$

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

C – кількість компонент;

F – максимальне число термодинамічних ступенів свободи.

Слід відмітити, що дане правило не діє у випадку ВЕС, оскільки формування фазово-структурного складу регулюється ентропією змішування. Згідно постулатів термодинаміки, формування т.р. у речовині відбувається за рахунок мінімуму вільної енергії системи. Однак, це також вимагає високої ентропії з'єднання у вихідному, і рідкому стані, для стабілізації сформованого твердого розчину, і запобігання утворення інтерметалідів.

Величина конфігураційної ентропії, яка збільшується із зростанням кількості складових елементів (Рис.1.1), описується співвідношенням Больцмана у вигляді [1, 5]:

$$\Delta S_{зм} = -R \cdot \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i, \quad (1.2)$$

де $\Delta S_{зм}$ – конфігураційна ентропія змішування;

R – універсальна газова стала;

c_i – концентрація компонент.

Для можливості утворення ВЕС повинні виконуватися дві умови: по-перше, ентропія змішування повинна бути більшою величини $\Delta S_{mix} = 1,75R = 14,54$ Дж/(моль К) [10]; по-друге, значення параметра різниці атомних розмірів не повинне перевищувати 6,6%.

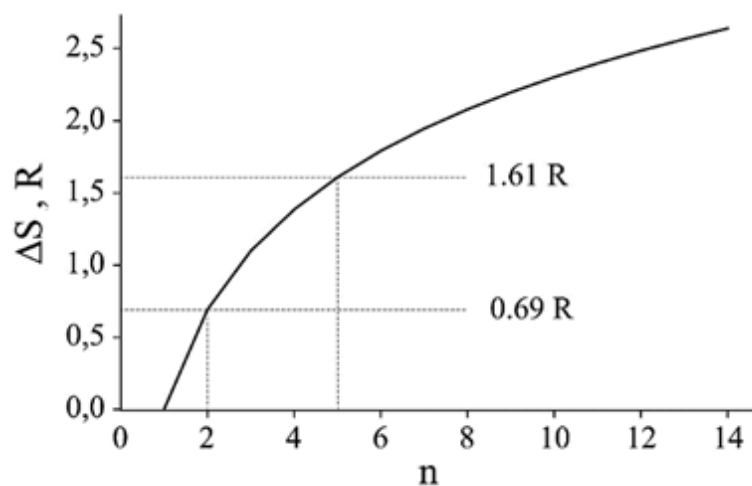


Рисунок 1.1 – Залежність ентропії змішування сплаву від кількості компонент. Адаптовано із роботи [1]

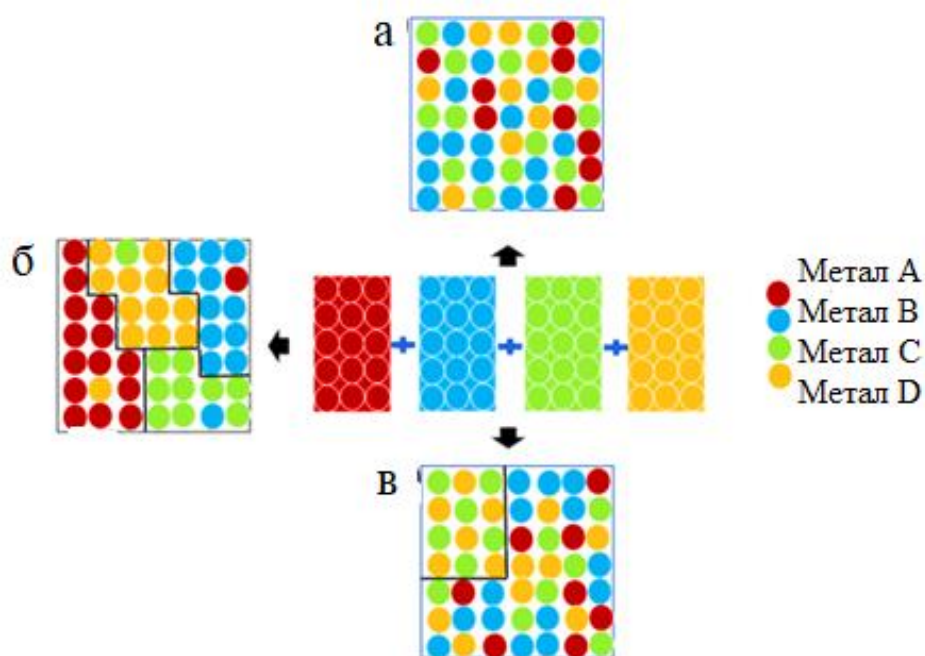


Рисунок 1.2 – Можливі варіанти розподілу атомів в чотирьох компонентних плівкових сплавах при перемішуванні: а – неупорядкований твердий розчин; б – упорядкований твердий розчин; в – інтерметалід. Адаптовано із роботи [2]

Параметр різниці атомних розмірів визначається за формулою:

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2}, \quad (1.3)$$

де r_i – атомний радіус i -тої компоненти;

$\bar{r} = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i r_i}$ – середній атомний радіус.

Той факт, що кожен атом складового елемента ВЕС може з однаковою ймовірністю зайняти той або інший вузол кристалічної решітки, впливає на кінетику дифузії (Рис.1.2), тобто у ВЕС коефіцієнт дифузії мінімальний [2-5].

Напрямок досліджень властивостей плівкових ВЕС був започаткований на кафедрі електроніки, загальної та прикладної фізики Сумського державного університету під керівництвом проф. Проценка І.Ю. в 2016 році [6] і продовжує розвиватись [7-9].

1.2 Мікроструктура ВЕС

На рис. 1.3 показана мікроструктура ВЕС на основі Fe, Co, Ni, Mn і Cr після охолодження зразка до кімнатної температури і після зняття оксидного шару. Мікроструктура сплаву відповідає однорідному твердому розчину. Під час відпалювання при температурі 773 К в процесі високотемпературної рентгенівської дифракції було зафіксовано збільшення періоду ГЦК-решітки до $a = 0,3633$ нм, при цьому оксидна плівка не сформувалась [10].

На рис.1.4 із роботи [11] проілюстрована відміна в гомогенності вихідного сплаву і тонких плівок. У цій же роботі представлені результати інших авторів стосовно впливу атомів Ge або In на мікроструктуру тонких плівок CoCrCuFeNi. Було виявлено, що атоми і Ge, і In спричиняють фазовий перехід від ГЦК не до ОЦК, а до аморфної фази. Крім цього, у роботі [11] представлені результати порівняльного аналізу механічних і електрохімічних властивостей покриттів і тонких плівок ВЕС однакового хімічного складу.

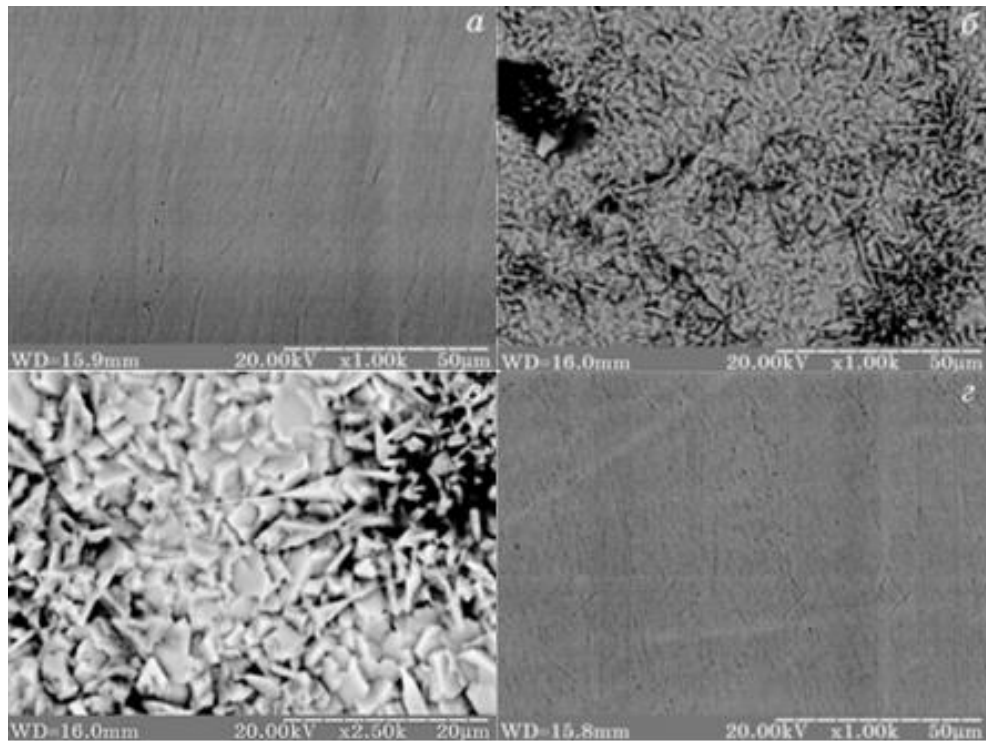


Рисунок 1.3 – Мікроструктури ВЕС на основі Fe, Co, Ni, Mn та Cr: у вихідному стані (а), після високотемпературного окислення ($T=1273$ K) (б,в) та після зняття оксидного шару (г). Із роботи [10]

На рис.1.5 показані зображення, отримані методом 2D рентгенівської дифракції – інтегровані дифрактограми, для плівкового ВЕС, що вказує на подвійну гранецентровану кубічну (ГЦК) та об'ємноцентровану кубічну (ОЦК) фази з постійними ґраток $3,55 \text{ \AA}$ та $2,85 \text{ \AA}$ відповідно. На мікроснімку методом просвічуючої електронної мікроскопії (рис. 1.4 с) видно, що у плівковому ВЕС утворюються нанокристалічні зерна розміром від ~ 5 до 20 нм. Крім того на дифрактограмах наявні відображення від (111), (200) та (311) площин ГЦК та (110), (200) та (221) площин ОЦК фаз, що підтверджує двофазність. Методом ЕДС підтверджено, що ці нанометрові зерна мають однаковий хімічний склад. Формування подвійної фази ГЦК/ОЦК є компромісом між міцністю та пластичністю і важливою особливістю ВЕС.

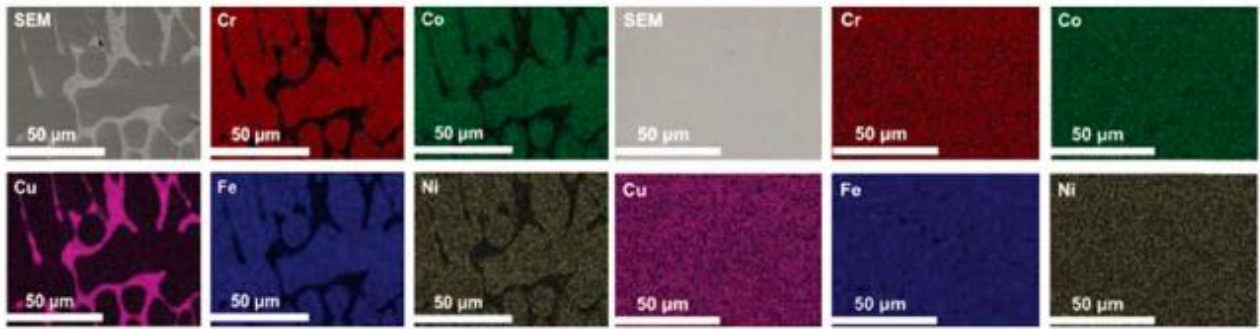


Рисунок 1.4 – Карта розподілу елементів у масивному сплаві і плівці ВЕС.
Із роботи [11]

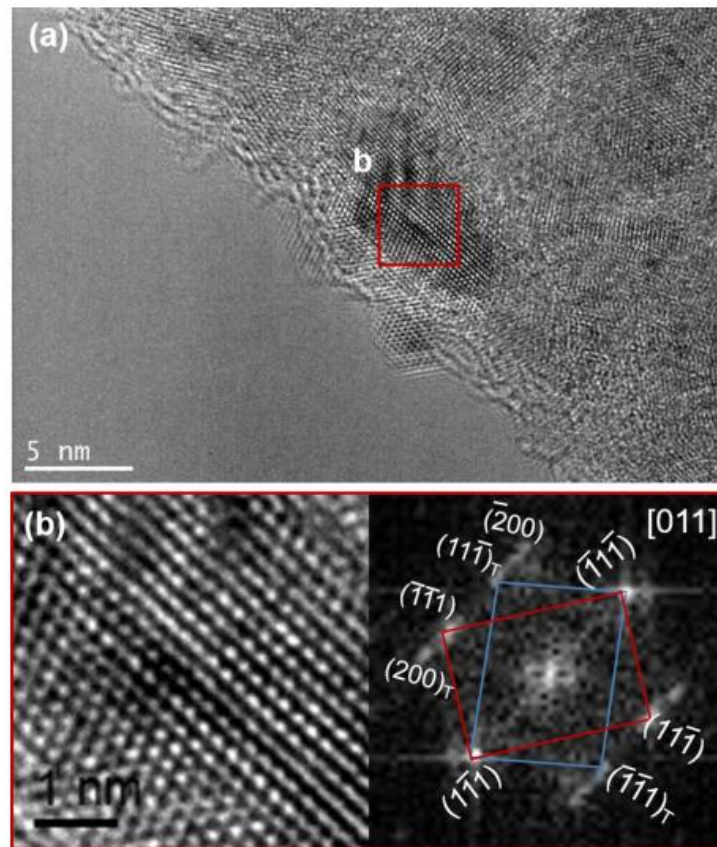


Рисунок 1.5 – ПЕМ зображення з високою розрізнявальною здатністю від плівкового ВЕС на основі Co, Cu, Fe, Ni та Zn. Із роботи [12]

1.3 Температурна і концентраційна залежності фізичних параметрів

Робота [13] присвячена дослідженням температурної залежності ВЕС на основі Al, Co, Cr, Fe та Ni. Автори вказують на те, що при максимальній зміні концентрації x питомий опір змінюється не більше, ніж у 2 рази, як в той же час величина ТКО зменшується приблизно у 4 рази. Указані особливості автори пов'язують із різним фазовим складом зразків. Зокрема, у деформованих (D) і гомогенізованих (H) однофазний стан (ОЦК) має місце лише до $x = 0,30$ Al, в той час як вихідних зразках (С) – до $x = 0,45$ Al. При $x = 0,30 - 0,86$ (D) і $x = 0,30 - 0,15$ (H) стабілізується двофазний стан ОЦК+ГЦК і лише при подальшому збільшенні концентрації до $x = 2,0$ – стабілізується однофазний стан на основі ГЦК решітки.

Автори [13] низькотемпературну залежність (4,2 – 66 К) питомого опору для описують співвідношенням

$$\rho(T) = \rho_0 + A \cdot \ln T + B \cdot T^2 + C \cdot T^3,$$

де A , B і C – коефіцієнти, які для кожного структурного стану і елементного складу мають свої величини.

При відносно високих температурах (100 – 300 К) залежність $\rho(T)$ має два доданки, пов'язані із електрон-магنونною ($\sim B \cdot T^2$) та високотемпературною електрон-фононною ($\sim D \cdot T$) взаємодіями. Але висновок авторів [13] полягає в тому, що основним типом носіїв електричного струму вони вважають дірки, хоча усі механізми розсіювання автори [13] все ж таки пов'язують із електронами.

Авторами роботи [14] здійснена спроба пояснення великих значень питомого опору ВЕС ($\sim 10^{-6}$ Ом·м) і низьких значень ТКО ($\sim 10^{-4}$ К⁻¹) без акцентування уваги на природі носіїв за типом провідності. Автори [15] пояснили вищезазначені особливості тим, що ВЕС за своїми електричними властивостями можуть вважатися близькими до напівметалів із дірковою

провідністю та установили, що при додаванні атомів Co (концентрація електронів 6,87 – 8,00 ел/ат.) стабілізується двофазний склад ОЦК+ГЦК [15].

Робота [16] присвячена установленню кореляції між молярною концентрацією (x) атомів Co і фазовим складом ВЕС $AlCrFeNiCo_x$. Автори підтвердили свої попередні та інших авторів результати: залежно від концентрації атомів Co у сплаві стабілізуються ОЦК+ГЦК або при збільшенні концентрації Co ГЦК фази. Робота [17] дає уявлення про концентраційну залежність атомних радіусів елементів ВЕС на основі Al, Cr, Fe, Ni та Co. Показано, що у ВЕС присутні три фазові складові: дендритна область на основі ОЦК фази, збагачена атомами Cr, Fe і Co; міждендритна область на основі ГЦК фази, збагачена атомами Cu і Ni і фаза, збагачена атомами Cu і збіднена іншими елементами на межах зерен. Звертає на себе увагу той факт, що, не дивлячись на неравномірний розподіл елементів у різних структурних областях, ВЕС формується на основі однієї базової (наприклад, ГЦК) і побічної фази (наприклад, ОЦК).

1.4 Перспективи розвитку і застосування багатокомпонентних плівкових матеріалів

Завдяки своїм винятковим властивостям, таким як висока термічна стабільність при підвищених температурах та деформаціях, чутливість до магнітного поля, стійкість до окислення плівкові ВЕС привертають все більшу увагу з точки зору застосування в мікро- та нанорозмірних пристроях для формування дифузійних бар'єрів і областей інтегральних мікросхем.

Перспективи розробки нових функціональних матеріалів з ефективними параметрами і робочими характеристиками направлені на розвиток досліджень властивостей високоентропійних плівок, ВЕС на основі благородних металів з точки зору їх застосування як у виробництві і промисловості, так і в електроніці та технічних розробках, а також для прогнозування властивостей матеріалів на основі моделювання. Так, наприклад, авторами [18] досліджено фазовий склад ВЕС, сформованих на основі благородних металів.

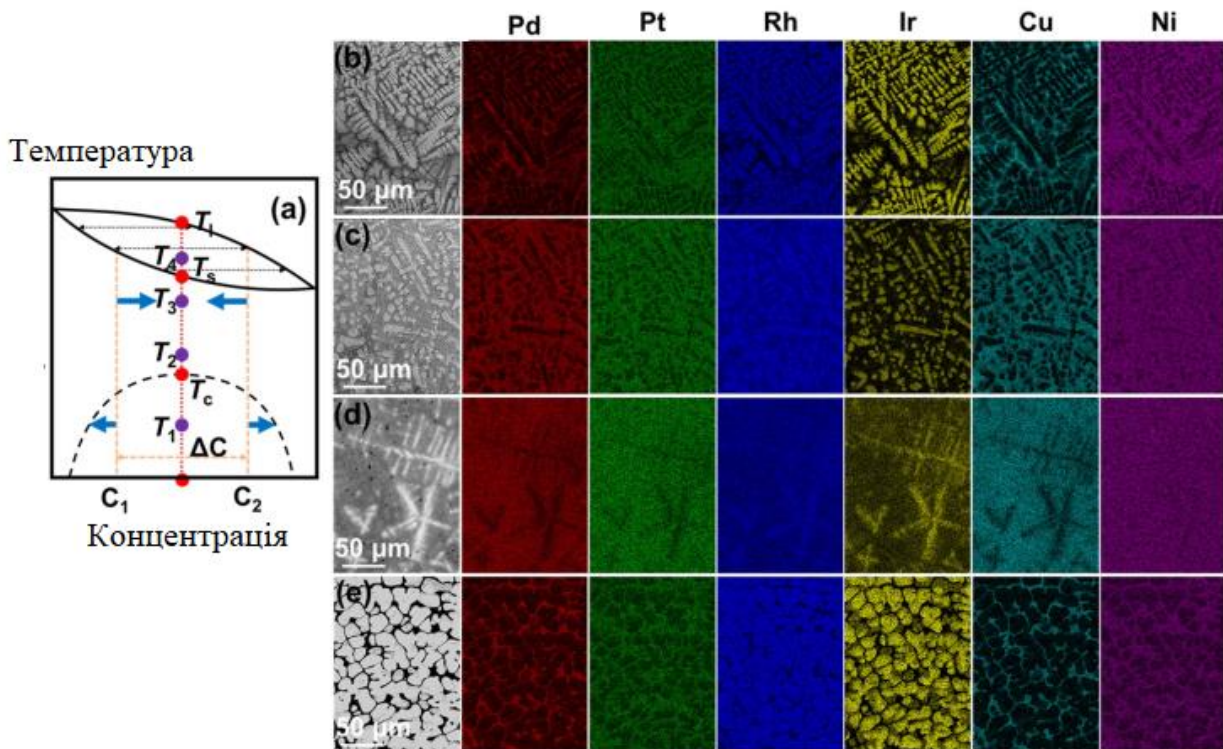


Рис. 1.6. ВЕС на основі Pd, Pt, Rh, Ir, Cu та Ni: а - випадки, які можуть призвести до варіацій складу в мікструктурі ВЕС, сформованих методом нерівноважного охолодження; б-е – підтвердження наявності двофазної суміші та карти розподілу елементів, отриманих методом ЕДС. Адаптовано із роботи [18]

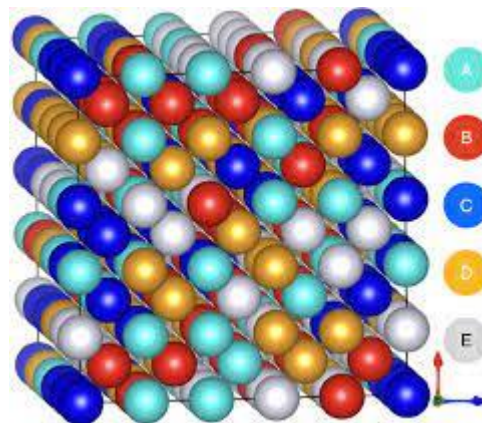


Рис.1.7. Результати моделювання розподілу атомів у ВЕС на основі програмного забезпечення Cuscoo. Адаптовано із роботи [19]

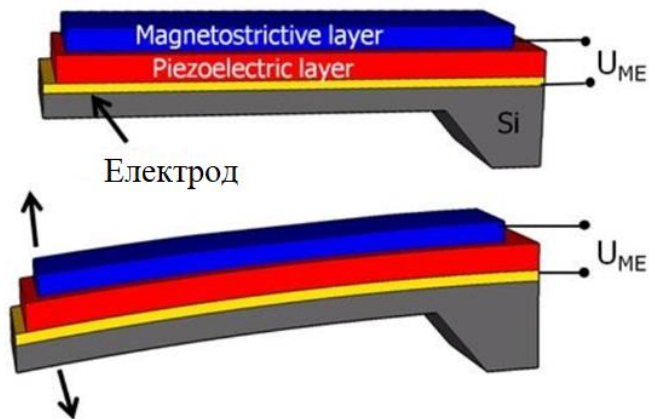


Рис.1.8. Конструкція сенсора магнітного поля на основі багатокомпонентних магнітоелектричних матеріалів. Адаптовано із роботи [20]

На основі атомів металів Pt, Pd, Rh, Ir, Cu та Ni утворюється однофазний ГЦК твердий розчин, який має високу стабільність після відпалювання (Рис.1.6). Установлено, що сплав однорідно деформується до $\sim 30\%$ з високою межею міцності - 1839 МПа.

Проблеми прогнозування і моделювання властивостей та параметрів ВЕС обговорені авторами роботи [19]. Ними було використане обчислювальне програмне забезпечення для метаевристичного гібридного пошуку Cuckoo. Приклад результатів моделювання показаний на рис.1.8. Побудовані конфігураційні моделі ВЕС, які мають цільову атомну позицію та ймовірності пар на довільних кристалічних ґратках, задані випадковими наближеннями суперкомірки (SCRAP). Такий метод прогнозування дозволяє визначати ефективність і практичність ВЕС на основі атомів різноманітних металів.

В останні роки інтерес до магнітоелектричних багатокомпонентних матеріалів сильно зріс, оскільки вони виявились привабливими для виявлення дуже слабких змінних магнітних полів. Деформація магнітострикційного матеріалу в магнітному полі передається на п'єзоелектричний матеріал через пружний зв'язок і може бути виміряна як напруга [20]. Завдяки такому комплексному підходу як магнітострикційний, так і п'єзоелектричний компоненти можна оптимізувати незалежно. Конструкція сенсора магнітного

поля на основі багатокомпонентних магнітоелектричних матеріалів на Si-підкладці [20] показана на рис.1.8. Такі сенсори працюють як підсилювачі магнітного поля і мають високий коефіцієнт добротності.

У роботі [21] наведена конструкція сучасного тривимірного термодатчика на основі двокомпонентної плівки Pt та In, в якому термопара сформована за допомогою процесу мікрофабрикації для вимірювання температури в реальному часі (Рис.1.9).

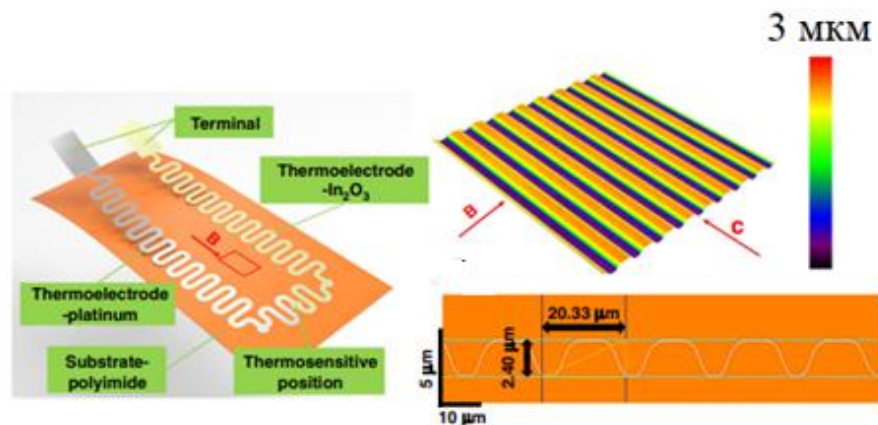


Рис.1.9. Схема конструкції і конфігурація сучасного тривимірного термодатчика з чутливим елементом на основі двокомпонентної плівки на основі Pt та In, в якому термопара сформована за допомогою процесу мікрофабрикації для вимірювання температури в реальному часі. Адаптовано із роботи [21]

Стабільність і надійність датчика значно покращуються завдяки оптимізації параметрів процесу. Стабільність і надійність параметрів такого датчика дозволяють використовувати його для вимірювання температури тіла людини в реальному часі та в біороботах.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Методика отримання плівкових зразків

Для формування металевих плівкових матеріалів різного ступеня ентропійності методами пошарової або одночасної конденсації використовувались вакуумна установка типу ВУП-5М ($p \sim 10^{-3}$ - 10^{-4} Па).

Формування плівок відбувалось при варіюванні швидкості конденсації (ω), температури підкладки ($T_n = 300 - 500$ К) і температури відпалювання ($T_e = 300 - 900$ К). Метали конденсувались на підкладку електронно-променевою (Co) та терморезистивним (Fe, Ni, Cr, Al, Cu) методами. Товщина окремих шарів (d) варіювалась від 10 до 30 нм. Час відпалювання при максимальній температурі складав 15 хвилин, а швидкість охолодження 3 К/хв. Електричний опір (точність $\pm 0,05\%$) плівок і температура (точність ± 1 К) підкладки контролювались цифровими мультиметрами UT70D та UT70B. Використовувалась хромель – алюмелева термопара. Товщина плівок контролювалися *in situ* методом кварцового резонатора (точність 10 %). Для кращої візуалізації та контролю товщини металів використовувалось програмне забезпечення у середовищі програмування Arduino.

Одночасна конденсація металів проводилась при окремому розташуванні випарників (рис.2.2 а), схема якого показана на рис. 2.2, б [22]. Як нагрівачі використовувалася вольфрамова спіраль або галогенна лампочка потужністю 100 Вт. Використання електричних контактів телескопічного типу дало можливість проводити вимірювання електрофізичних властивостей без використання контактних майданчиків та додатково зменшити теплові втрати. Дотримання геометричних розмірів зразків було реалізовано шляхом використання спеціальних масок із нержавіючої сталі.

Термообробка зразків проводилася протягом 2-3 циклів «нагрівання↔охолодження» у автоматизованому режимі, який дозволив

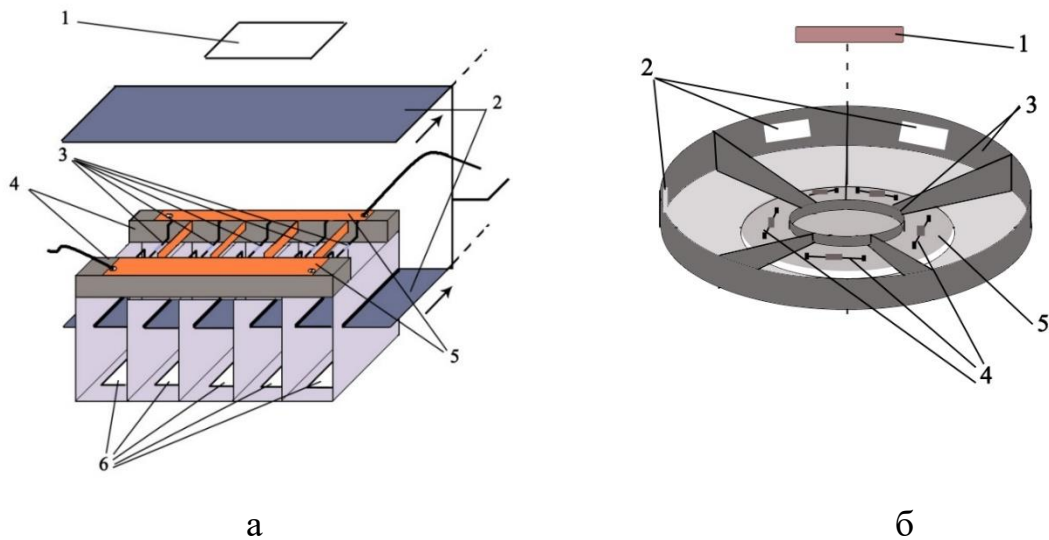


Рисунок 2.1 – Конструкція систем випарників для одночасної конденсації (а): 1 – підкладка; 2 – суміщені рухливі екрани; 3 – вольфрамові випарники; 4 – керамічні ізолятори; 5 – металеві контакти для підведення напруги до випарників; 6 – свідки для визначення товщини; конструкція випарників для одночасної і пошарової конденсації (б): 1 – підкладка; 2 – свідки для вимірювання товщини; 3 – система суміщених екранів; 4 – вольфрамові випарники; 5 – керамічний ізолятор. Із роботи [22]

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 розроблено у середовищі графічного програмування LabVIEW.

2.2 Вимірювання питомого опору та магнітоопору

Термообробка зразків проводилася протягом 2-3 циклів «нагрівання↔охолодження» у автоматизованому режимі (рис.2.2), який дозволяє здійснювати контроль швидкості нагрівання зразків, проводити запис та обробку даних (опір та температура).

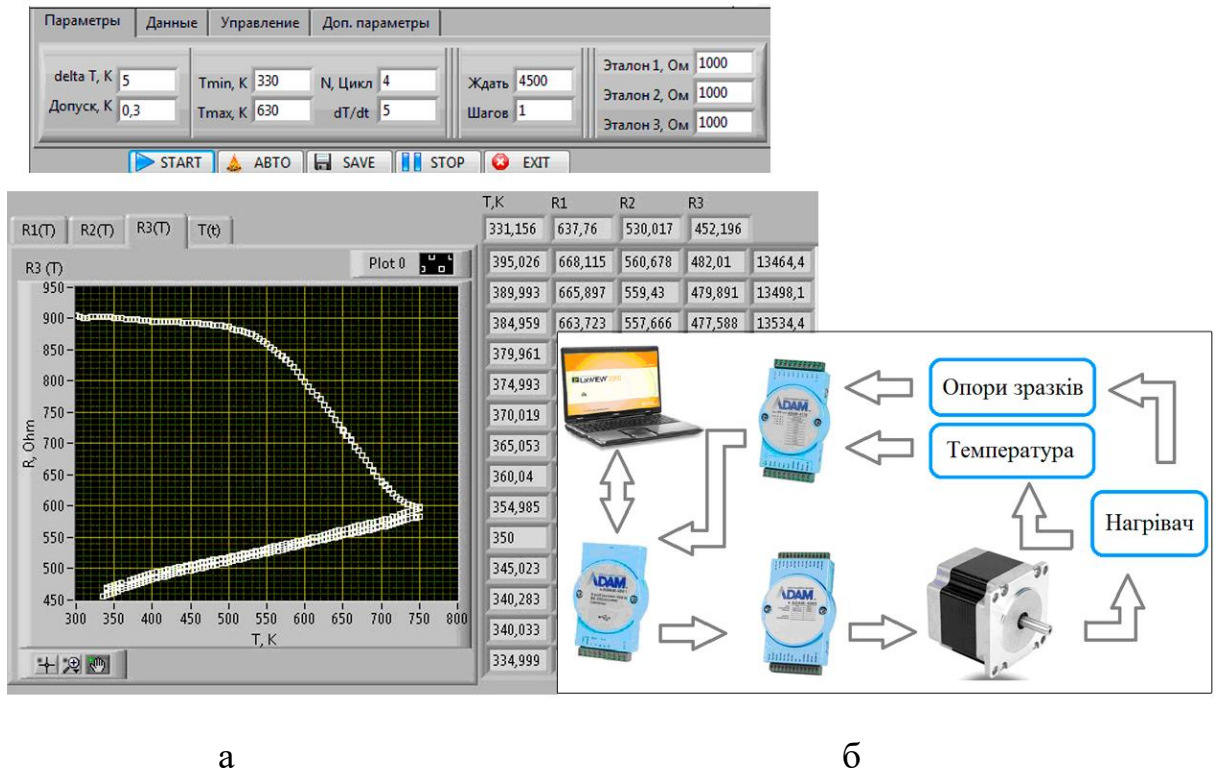


Рисунок 2.2 – Головне вікно програми для автоматичного відпалювання зразків за схемою «нагрів - охолодження» (а) та структурна схема автоматизованої системи (б)

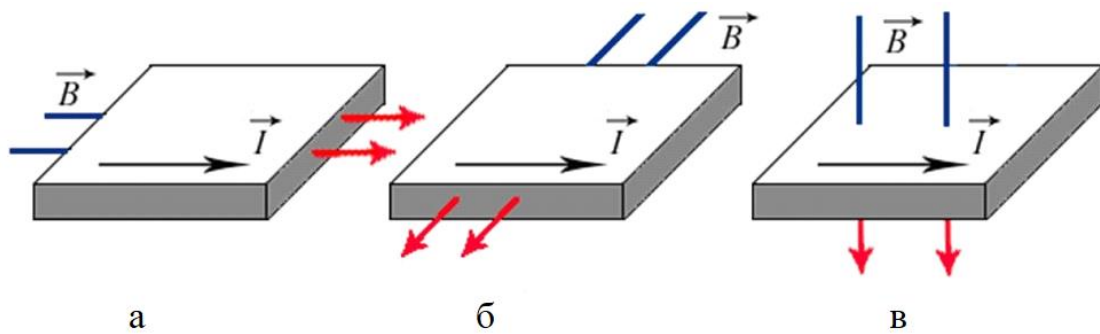


Рисунок 2.3 – Схеми поздовжньої (а), поперечної (б) та перпендикулярної (в) геометрій вимірювання магнітоопору

Вимірювання електричного опору проводилось за чотирьохточковою схемою. Для визначення величини опору окремих зразків застосовувався окремий вимірювальний контур на основі постійних резисторів високого класу точності.

Дослідження магніторезистивного ефекту а вимірювання магнітоопору (МО) у ВЕС проводились у двох геометріях (рис.2.3 а, б): паралельній геометрії (CIP – current-in-plane – конфігурації), коли напрям протікання струми паралельний до площини інтерфейсу та перпендикулярній геометрії (CPP – currentperpendicular-to-plane – конфігурації).

Автоматизований комплекс для вимірювання магнітоопору складався з електромагніту, магнітне поле якого складає 500 мТл; для живлення котушок використовувався уніполярний блок Philips PM 2811; мультиметр для вимірювання опору Keithley 2000 Digital; 12-бітний АЦП-ЦАП NI USB 6008; система реле для зміни полярності магнітного поля; модуль повороту зразка. Була використана чотириточкова схема вимірювання електричного опору.

РОЗДІЛ 3

РЕЗУЛЬТАТИ РОЗРАХУНКІВ І ПРОГНОЗУВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛІВ

3.1 Концентраційні залежності питомого опору та середньої довжини вільного пробігу електронів [24]

У даному розділі кваліфікаційної роботи наведені розрахункові результати щодо концентраційних залежностей питомого опору, ТКО та середньої довжини вільного пробігу (СДВП) електронів для плівкових і масивних ВЕС з кількістю компонент від 4 до 6.

Розрахунки були проведені у припущенні адитивності параметрів:

$$\rho(x_i) = \sum_{l=1}^n c_l \rho_l + x_i \rho_i + \rho_r,$$

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

де індекс “*l*” - номери базових елементів, які формують основну фазу ВЕС, а індекс “*i*” – допіруючий елемент.

Як вже говорилося в розділі 1, унікальні механічні властивості масивних ВЕС слугують постійним стимулом для дослідження структурних, кінетичних, термодинамічних, механічних і функціональних властивостей ВЕС.

У цьому відношенні до великої міри програмною роботою виступає [23], оскільки у ній, можливо вперше, на прикладі ВЕС (Co-Cr-Fe-Ni)_{1-x}-Al_x (у позначенні авторів [23] – Al_xCoCrFeNi), де $x = 0 - 2$ ат.%, вперше були вивчені експериментально і розрахунковим методом електрофізичні, магнітні, магніторезистивні властивості та ефект Холла.

Були досліджені три типи зразків: після конденсації, гомогенізації та деформації. У всіх трьох випадках температурна залежність питомого опору мала типовий вигляд для металевих магнітних матеріалів:

$$\rho = \rho_r + A \ln T + BT^2 + CT^3 \text{ (інтервал 4,2 – 66 K)}$$

або

$$\rho = \rho_r + BT^2 + DT \text{ (інтервал 100-300 K)},$$

де ρ_r – залишковий питомий опір, а доданки пропорційні $\ln T$, T^2 , T^3 і T відповідають за кондовський механізм розсіювання електронів, за електрон-магنونну та низько- або високотемпературну електрон-фононну взаємодію відповідно. Питомий опір і відповідний ТКО змінюється у межах $(100-280) \cdot 10^{-8}$ Ом·м та $(0,3 - 4,0) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, що добре узгоджується з даними для металів.

Авторами [23] також був здійснений розрахунок середньої довжини вільного пробігу електронів λ залежно від концентрації атомів Al при $T = 5$ і 300K. У першому випадку вказана залежність має різний характер: при 5K величина λ монотонно зменшується від 94 нм ($x = 0,25$ ат.%) до 33 нм ($x = 1,25$ ат.%), а при $T = 300\text{K}$ λ у тому ж концентраційному інтервалі немонотонно збільшується від 72 нм до 128 нм. Таку нестандартну залежність λ від T можна пояснити лише тим фактом, що, згідно висновків авторів [23], провідність зразків має дірковий характер. Велика кількість оригінальних результатів wb[авторів дозволяє прослідкувати концентраційну залежність питомого опору для ВЕС $(\text{Co-Cr-Fe-Ni})_{1-x}\text{-Al}_x$. Хоча зразки мали різну методику оброблення спостерігаються практично монотонні залежності $\rho(x_{\text{Al}})$: $\rho(x_{\text{Al}})$ при 250K збільшується в інтервалі $(110-190) \cdot 10^{-7}$ Ом·м. Результати [23] стосовно ρ і λ використовувались нами при аналізі власних результатів.

Відмітимо, що при розрахунках $\rho(x_i)$ і $\lambda(x_i)$ ми використовували масив власних даних, накопичених при вивченні розмірних ефектів у параметрах електроперенесення одношарових плівок. Були вивчені властивості чотири-, п'яти- та шестикомпонентних плівкових ВЕС на основі Fe, Co, Ni та Cr; Fe, Co, Ni, Cu та Cr і Fe, Co, Ni, Cu, Cr та Al. Величина концентрації атомів окремих компонент складала 0; 0,05; 0,10; 0,15 та 0,20.

Будемо використовувати більш зручніші позначення [24], а саме (т.р. $\text{FeCoNi})_{1-x} - \text{Cr}_x$; (т.р. $\text{FeCoCr})_{1-x} - \text{Ni}_x$; (т.р. $\text{FeNiCr})_{1-x} - \text{Co}_x$; (т.р. $\text{CoNiCr})_{1-x} - \text{Fe}_x$

і т.д., де $t.p.$ позначає твердий розчин.

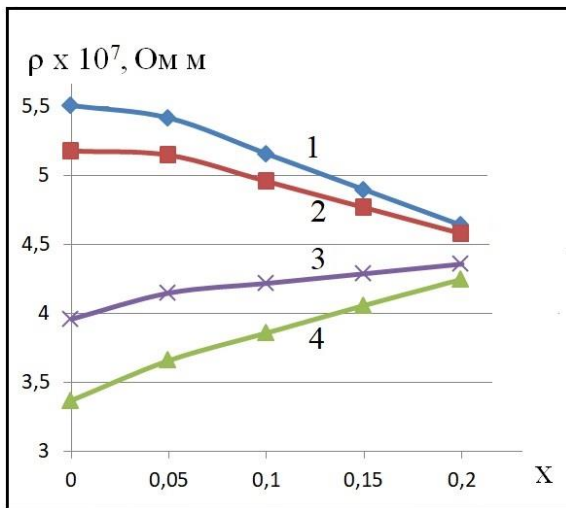
На рис.3.1 представлені розрахункові дані для чотири- і п'ятикомпонентних плівкових сплавів, які при усіх значеннях x представляють собою три- або чотирикомпонентні еквіатомні системи.

Оскільки ρ і λ пов'язані між собою співвідношенням $\rho \sim 1/\lambda$, то важливо перевірити його на основі даних рис.3.1 і рис.3.2. Нами було отримано, що в цілому кореляція має місце. Лише у випадку залежності 2 (Рис.1а і 2а) та 3 (Рис. 1б і Рис. 2б) кореляція не спостерігається. Причина цього може бути пов'язана із неточністю даних стосовно залежності від товщини одношарових плівок величини ρ і λ . При цьому похибка величини ρ може бути пов'язана із неточністю визначення товщини, в той час як точність розрахунків λ перш за все визначається теоретичною моделлю. Ми використовували теоретичні моделі Тельє, Тоссе і Пішар у вигляді лінеаризованого співвідношення і моделі ізотропного розсіювання. Їх ефективність у повній мірі залежить від точності вимірювання товщини плівки, середнього розміру кристалітів та питомого опору. Сукупність цих факторів не завжди гарантує необхідну точність визначення СДВП.

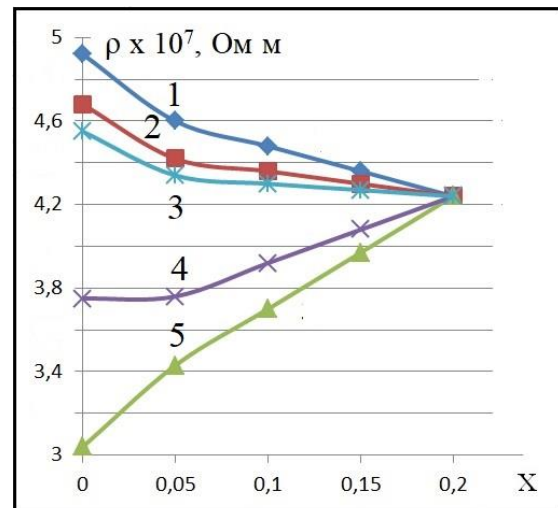
На основі допущення про адитивність ρ та λ^{-1} були розраховані концентраційні залежності цих параметрів для 4, 5 і 6-ти компонентних ВЕС. Установлена добра кореляція між ρ і λ у вигляді $\rho \sim A/\lambda$, де A – деяка константа. Порівняння розрахункових і експериментальних даних дає добру відповідність (Рис.3.3).

3.2 Магніторезистивні властивості ВЕС

Вимірювання магніторезистивних властивостей плівкових ВЕС показує, що при певних умовах (деяка оптимальна концентрація магнітної компоненти, термообробка зразків до 700-800 К) залежності опору від індукції магнітного

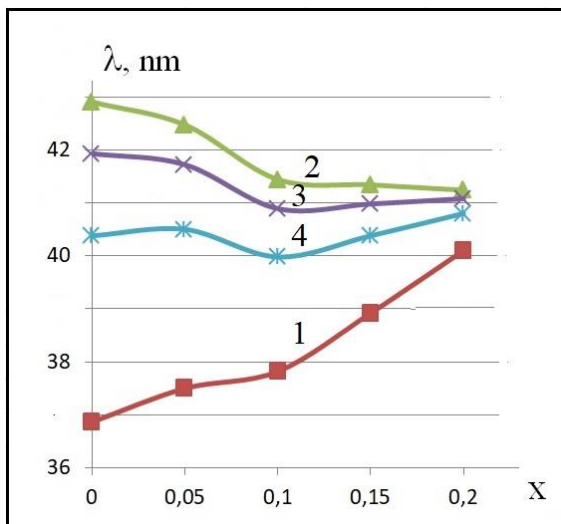


а

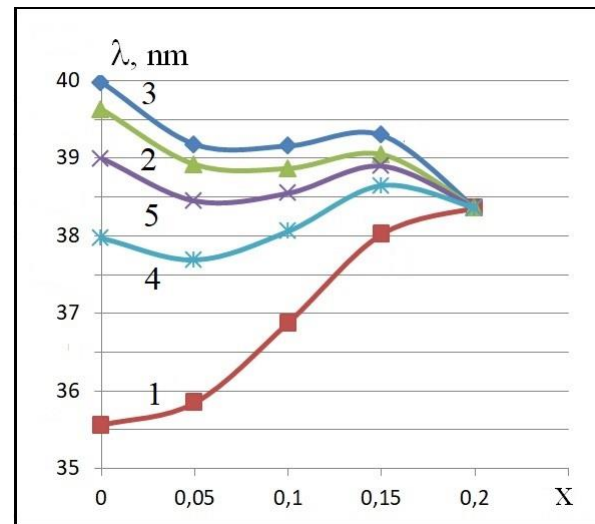


б

Рисунок 3.1 – Залежність питомого опору від концентрації x для чотирикомпонентних (а) ВЕС (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 для п'ятикомпонентного (б) ВЕС (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)



а



б

Рисунок 3.2 – Залежність СДВП від концентрації x для чотирикомпонентних (а) і п'ятикомпонентних (б) плівкових ВЕС. Позначення такі ж як і на рис. 3.1

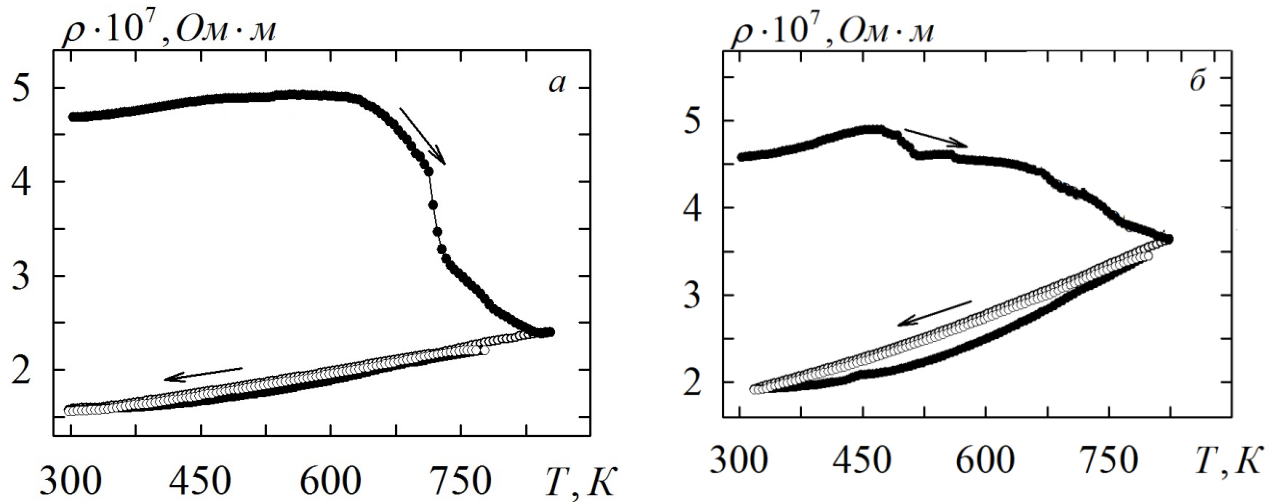


Рисунок 3.3 – Температурні залежності питомого опору для плівкових сплавів, сформованих на основі Co(25)/Ni(15)/Cr(20)/Fe(28)/П (а) та Co(15)/Ni(15)/Cr(20)/Fe(20)/П (б) у вихідному стані. П – підкладка

поля мають усі ознаки ГМО із амплітудою (0,1-0,3)%. ГМО переходить в АМО при термовідпалюванні до $T > 700\text{K}$ (див., наприклад, [25]).

Отримано, що у плівкових ВЕС на основі Co, Ni, Cu, Fe та Al амплітуда МО при $T=300\text{K}$ має відносно малу величину (0,15-0,30%). Лише в окремих випадках [25] амплітуда МО може досягати величини 0,80-1,00%. Експериментальні магніторезистивні параметри ВЕС наведені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Загальна характеристика зразків і результати вимірювання МО при $T = 300\text{K}$

№	Елементний склад зразків після відпалювання (концентрація, ат.%)	$T_{\text{в}}, \text{K}$	R, Om при $B = 0 \text{ Tл}$	МО, %
1	Co(20)/Ni(14)/Cu(20)/Fe(28)/Al(18)/П	800	33,0	0.15 ()
			25,0	0.17 (+)
			25,0	0.20 (⊥)
2	Co(20)/Ni(25)/Cu(20)/Fe(20)/Al(15)/П	800	47,0	0.15 ()
			48,0	0.17 (+)
			48,4	0.30 (⊥)

Підкреслимо, що польова залежність МО у всіх трьох геометріях вимірювання зовні має повністю ідентичний характер (за виключенням величини амплітуди) і усі ознаки ГМО. Оскільки цей ефект реалізується при спін-залежному розсіюванні електронів на магнітних інтерфейсах або гранулах, то у плівкових ВЕС реалізуються елементи гранульованого стану. У той же час необхідно відмітити, що при певних умовах спостерігається анізотропний магнітоопір, який обумовлений спін-орбітальною взаємодією електронів. Його амплітуда відносно мала, оскільки навіть у масивних зразках АМО не більше 4%, що може бути в десятки разів менше величини ГМО.

Таким чином, на основі літературних результатів та власних даних [26-30] можна зробити висновок про те, що особливості структурного і фазового складу, а також висока температурна і деформаційна стабільність та чутливість до впливу магнітного поля дозволяє розглядати високоентропійні плівкові сплави як перспективні функціональні матеріали для інтегральної та сенсорної електроніки.

ВИСНОВКИ

1. Аналіз літературних даних вказує на те, що на сьогодні можна виділити декілька основних типів нанорозмірних плівкових матеріалів: багатошарові плівкові системи та мультишари, що по чергово складаються з магнітних і немагнітних шарів; гранульовані плівкові матеріали; комбіновані багатошарові системи із нанорозмірних магнітних шарів у вигляді гранульованих нанокомпозитів із магнітних наногранул, впроваджених у немагнітну матрицю; упорядковані тверді розчини; плівкові сплави з різним ступенем ентропійності.

2. Показано, що у високоентропійних плівкових сплавах відбувається формування однофазного стабільного твердого розчину заміщення (переважно ГЦК- або ОЦК-решітки), який є одночасно високоміцним і термодинамічно стійким, що пояснюється високою ентропією змішування, яка забезпечує стабілізацію утворення твердого розчину і запобігає формування інтерметалідних фаз у процесі кристалізації.

3. Дослідження кінетичних та магніторезистивних властивостей ВЕС вказують на відносно великі значення питомого опору ($\sim 10^{-7}$ Ом·м), що можна пояснити дефектністю плівок і додатковим розсіюванням електронів провідності на магнітних квазігранулах. Експериментально встановлено, що у плівкових ВЕС на основі Co, Ni, Cu, Fe та Al амплітуда МО при $T=300\text{K}$ має відносно малу величину (0,15-0,30%).

4. На основі розрахунків отримані концентраційні залежності питомого опору та середньої довжини вільного пробігу електронів для багатокомпонентних металевих матеріалів з числом компонент від 4 до 6 у вигляді плівкових чи масивних сплавів. Розрахунки велись у припущенні адитивності параметрів, що у випадку питомого опору підтверджується експериментально (відповідність результатів $\pm 5\%$). Установлена кореляція між розрахунковими величинами питомого опору і СДВП.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Yeh J.W., Chen S.K., Lin S.J., Gan J.Y., Chin T.S., Shun T.T. Nanostructured high-entropy alloys with multi-principal elements—novel alloy design concepts and outcomes // *Advanced Engineering Materials*. – 2004. – V.6 (5). – P. 299 – 303.
2. Nur Izzati Muhammad Nadzri, Dewi Suriyani Che Halin, Mohd Mustafa Al Bakri Abdullah, Mohd Arif Anuar, Mohd Salleh Petrica, Vizureanu Diana-Petronela Burduhos-Nergis, Andrei Victor Sandu, High-entropy alloy for thin film application: A review // *Coatings*, - V.12, Iss.12. – 2022. – P. 12121842.
3. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Андреев А.О. Сверхтвердые покрытия из высокоэнтропийных сплавов // *Наука та інновації*. – 2013. – Т.9, №5. – С.32 – 39.
4. Карпець М.В., Макаренко О.С., Мисливченко О.М., Горбань В.Ф. Вплив Ni на фазовий склад високоентропійних сплавів // *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*. – 2014. – №2. – С.46 – 52.
5. Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.-J., Gan J.-Y., Chin T.-S., Shun T.-T., Tsau C.-H, Chang S.-Y. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes // *Adv. Eng. Mater.* – 2004. – V. 6. – P. 299–303.
6. Vorobiov S.I. , Kondrakhova D.M. , Nepijko S.A. , Poduremne D.V. , Shumakova N.I., Protsenko I.Yu.// *J. Nano- Electron. Phys.* – 2016. – V.8, No 3. – P. 03026.
7. Bereznyak Yu.S., Opielak M., Odnodvoretz L.V., Poduremne D.V., Protsenko I.Yu., Shabelnyk Yu.M.// *J. Nano- Electron. Phys* – 2019. –V.11, №2. – P.02026.
8. Hrychanovs'ka O.A., Rylova A.K., Hrychanovs'ka T.M., Shumakova N.I. Electrophysical properties of granular film alloys // *J. Nano- Electron. Phys.* – 2019. – V.11, №6. – P. 06007-1 – 06007-4.
9. Vasyukhno M.V. , Klochok V.S. , Shumakova N.I., Rylova A.K. , Protsenko I.Yu. / *Proceedings of the IEEE 11th International Conference “Nanomaterials: Applications and Properties”*, NAP-2021. – 2021. – P. MTFC31-1.
10. Tsai K.-Y., Tsai M.-H., Yeh J.-W. Sluggish diffusion in Co–Cr–Fe–Mn–

Ni high-entropy alloys // *Acta Mater.* – 2013. – V. 61, №13. – P. 4887–4897.

11. Ye Y.F., Wang Q., Lu J., Liu C.T., Yang Y. High-entropy alloys: challenges and prospects // *Materials Today.* – 2016. – V.19, №6. – P.349 – 362.

12. Chokkakula L. P. Pavithra, Reddy Kunda Siri Kiran Janardhana, Kolan Madhav Reddy, Chandrasekhar Murapaka, Joydip Joardar, Bulusu V. Sarada, Rameez R. Tamboli, Yixuan Hu, Yumeng Zhang, Xiaodong Wang, Suhash Ranjan Dey. An advancement in the synthesis of unique soft magnetic CoCuFeNiZn high entropy alloy thin films // *Nature: Scientific Reports.* – V.11. – 2021. – P.8836.

13. Березняк Ю.С., Подуремне Д.В., Проценко І.Ю., Шмук І.І. Матеріали XIII Міжнародної конференції «Фізичні явища в твердих тілах». – 2017. – С. 45.

14. Yih-Farn Kao, Swe-Kai Chen, Ting-Jie Chen, Po-Chou Chu, Jien-Wei Yeh, Su-Jien Lin. Electrical, magnetic, and Hall properties of $Al_xCoCrFeNi$ high-entropy alloys // *Journal Alloys and Compound.* – 2011. – V.509, №5. – P.1607 – 1614.

15. Mazur Yu.P., Ostapenko R.V., Semen'ko M.P. Influence of a cold deformation on the electrical resistivity of CrMnFeCoNi high-entropy alloys // *Ukr. J. Phys.* – 2017. – V.62, №5. – P.413 – 421.

16. Горбань В.Ф., Карпець М.В., Мисливченко О.М., Макаренко О.С., Крапівка М.О., Самелюк А.В. Вплив Co на фазовий склад, мікроструктуру і механічні властивості високоентропійного сплаву $AlCrFeNiCuCo_x$ // *Вісник Українського матеріалознавчого товариства.* – 2014. – № 1(7). – С. 99-106.

17. Zhinan An, Haoling Jia, Yueying Wu, Philip D. Rack, Allan D. Patchen, Yuzi Liu, Yang Ren, Nan Li, Peter K. Liaw. Solid-Solution CrCoCuFeNi High-Entropy Alloy Thin Films Synthesized by Sputter Deposition // *Materials Research Letters.* – 2015. – V.3, №4. – P.203 – 209.

18. Sungwoo Sohn, Yanhui Liu, Jingbei Liu, Pan Gong, Silke Prades-Rodel, Andreas Blatter, B. Ellen Scanley, Christine C. Broadbridge, Jan Schroers. Noble metal high entropy alloys // *Scripta Materialia.* - V.126. – 2017. – P.29-32.

19. Rahul Singh, Aayush Sharma, Prashant Singh, Ganesh Balasubramanian, Duane D. Johnson. Accelerating computational modeling and design of high-entropy alloys // *Nature Computational Science.* – V.1. – 2021. – P.54–61.

20. Gojdka Björn. Magnetolectric magnetic field sensors. <https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/matv/en/research/magnetolectric-sensors/magnetolectric-magnetic-field-sensors>. Дата останнього перегляду (21.05.2023)
21. Zhaojun Liu, Bian Tian, Bingfei Zhang, Jiangjiang Liu, Zhongkai Zhang, Song Wang, Yunyun Luo, Libo Zhao, Peng Shi, Qijing Lin, Zhuangde Jiang. A thin-film temperature sensor based on a flexible electrode and substrate // *Nature: Microsystems & Nanoengineering*. – V.7. – 2017. – P.42.
22. Проценко І.Ю., Непійко С.О., Шабельник Ю.М., Однодворець Л.В. Пристрій для одержання плівкових високоентропійних сплавів: патент на корисну модель. – м.Київ, пат. 144388: МПКС23С14/24. №u202002482; бюл.№18, 2020.
23. Yih-Farn Kao, Swe-Kai Chen, Ting-Jie Chen, Po-Chou Chu, Jien-Wei Yeh, Su-Jien Lin. Electrical, magnetic, and Hall properties of $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ high-entropy alloys // *J. Alloy. Compd.* – V.509, №5. – 2011. – P.1607.
24. Protsenko I.Yu. Odnodvoretz L.V., Vasiukhno M.V., Klochok V.S., Rylova A.K., Shumakova N.I. Concentration effects in the electronic properties of high-entropy film alloys // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. – V.14, №4. – 2022. – P.04021.
25. Однодворець Л.В., Проценко І.Ю. Магніторезистивні властивості плівкових матеріалів електроніки з різною архітектурою / *Modern Engineering Research: Topical problems, challenges and modernity (collective monograph)*. – 2020. – Prague: Czech Technical University. – P. 317 – 336.
26. Bereznyak Yu.S., Odnodvoretz L.V., Poduremne D.V., Protsenko I.Yu., Rylova A.K., Shumakova N.I. The phase composition of film materials with different degrees of entropy // *IEEE 9th International Conference on «Nanomaterials: Applications & Properties»*. – Sumy State University. – 2019. – P. 01TFC49-1 - 01TFC49-5.
27. Шабельник Ю.М., Рилова А.К., Шумакова Н.І., Проценко І.Ю. Особливості магніторезистивних властивостей багатокomпонентних (високоентропійних) плівкових матеріалів / *Матеріали XXIV Міжнародного*

молодіжного форуму «Радіоелектроніка та молодь в XXI столітті». – 2020. – Т.1. – С.69-70.

28. Protsenko I.Yu., Odnodvoretz L.V., Shumakova M.O., Rylova A.K. Correlation between the value granules spin in film alloys based on Fe and Ag and the magnetic and thermal coefficients of magnetic resistance / IEEE International Conference on «Nanomaterials: Applications & Properties» (NAP-2020). Sumy. – P.№3470.

29. Hrychanovs'ka O.A., Rylova A.K., Hrychanovs'ka T.M., Shumakova N.I. Electrophysical properties of granular film alloys // J. Nano- Electron. Phys. – 2019. – V.11, №6. – P. 06007-1 – 06007-4.

30. Protsenko I.Yu., Vasiukhno M.V., Protsenko S.I., Rylova A.K., Tyshchenko K.V. Prediction of electrophysical and magnetic properties of multicomponent (high-entropy) film alloys // Journal of Nano- and Electronic Physics. – V.14, №4. – 2022. – P.05019.