

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
НАУКИ ИНСТИТУТ СТРУКТУРНОЙ МАКРОКИНЕТИКИ И ПРОБЛЕМ  
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ ИМ. А.Г. МЕРЖАНОВА РОССИЙСКОЙ  
АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ПОЛЯКОВ МАКСИМ ВИКТОРОВИЧ

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК  $\text{CoCrFeNiTi}$ ,  $\text{CoCrFeNiCu}$ ,  
СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ  
ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МИШЕНЕЙ

2.6.17 – Материаловедение

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
д.ф.-м.н., профессор Рогачев А.С.

Черноголовка – 2024

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	6
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....	15
1.1 Концепция высокоэнтропийных сплавов и критерии их образования...	16
1.2 Методы получения объемных ВЭС .....	22
1.3 Перспективность использования ВЭС .....	25
1.4 Термическая стабильность ВЭС .....	26
1.4.1 Система CoCrFeNiCu .....	27
1.4.2 Система CoCrFeNiTi .....	28
1.5 Тонкие пленки на основе ВЭС .....	29
1.5.1 Методы получения пленок на основе ВЭС .....	30
1.5.1.1 Магнетронное напыление .....	31
1.5.1.2 Лазерное плакирование .....	34
1.5.1.3 Электролитическое осаждение .....	35
1.5.2 Свойства тонких пленок на основе ВЭС .....	38
1.5.2.1 Система CoCrFeNiCu .....	39
1.5.2.2 Система CoCrFeNiTi .....	43
1.6 Материалы для резистивных тонких пленок .....	45
1.7 Постановка задач исследования .....	48
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	51
2.1 Приготовление и исследование материалов для магнетронных мишеней .	51
2.2 Методика получения мишеней для магнетронного напыления .....	52
2.3 Магнетронное напыление .....	56
2.4 Методы анализа .....	56
2.4.1 Рентгенофазовый анализ .....	56
2.4.2 Сканирующая электронная микроскопия .....	57
2.4.3 Просвечивающая электронная микроскопия .....	58
2.4.4 Оже-электронная спектроскопия .....	58
2.4.5 Электрические измерения .....	59

2.5 Исследование влияния времени напыления и мощности магнетрона на состав и свойства тонких пленок на основе ВЭС .....	65
2.6 Исследования коррозионной стойкости ВЭС тонких пленок, полученных методом магнетронного напыления.....	67
2.7 Исследования термической стабильности исходных ВЭС и тонких пленок, полученных из них методом магнетронного напыления.....	67
Выводы по главе 2.....	68
<b>ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МИШЕНЕЙ ДЛЯ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ ПЛЕНОК .....</b>	<b>70</b>
3.1 Изучение магнетронных ВЭС мишеней.....	70
3.1.1 Структура высокоэнтропийной мишени $\text{CoCrFeNiCu}$ .....	70
3.1.2 Структура высокоэнтропийной мишени $\text{Co}_{0,22}\text{Cr}_{0,23}\text{Fe}_{0,29}\text{Ni}_{0,2}\text{Ti}_{0,06}$ , полученной из смеси элементарных порошков .....	72
3.1.3. Структура двухслойной мишени $\text{Co}_{0,22}\text{Cr}_{0,23}\text{Fe}_{0,29}\text{Ni}_{0,2}\text{Ti}_{0,06}$ .....	76
3.2 Исследование термической стабильности ВЭС $\text{CoCrFeNiCu}$ .....	79
Выводы по главе 3.....	93
<b>ГЛАВА 4. ПОЛУЧЕНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ.....</b>	<b>95</b>
4.1 Получение и исследование тонкой пленки ВЭС $\text{CoCrFeNiCu}$ .....	95
4.1.1 Морфология, структура и компонентный состав .....	95
4.1.2 Электрические свойства пленки $\text{CoCrFeNiCu}$ .....	100
4.1.3 Термическая стабильность пленки $\text{CoCrFeNiCu}$ .....	104
4.2. Получение и исследование тонкой пленки ВЭС $\text{Co}_{0,22}\text{Cr}_{0,23}\text{Fe}_{0,29}\text{Ni}_{0,2}\text{Ti}_{0,06}$ .....	108
4.2.1 Морфология, структура и компонентный состав .....	108
4.2.2 Электрические свойства пленки $\text{Co}_{0,22}\text{Cr}_{0,23}\text{Fe}_{0,29}\text{Ni}_{0,2}\text{Ti}_{0,06}$ .....	112
4.2.3 Изучение термической стабильности пленки $\text{Co}_{0,22}\text{Cr}_{0,23}\text{Fe}_{0,29}\text{Ni}_{0,2}\text{Ti}_{0,06}$ .....	118
4.3 Исследование однородности магнетронного напыления и влияние отжига на удельное сопротивление тонких пленок на основе ВЭС .....	123
4.4 Испытания пленок на основе ВЭС на коррозионную стойкость .....	126
4.5 Обобщение закономерностей .....	127

Выводы по главе 4.....	133
ГЛАВА 5. ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ РЕЗИСТИВНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$ .....	136
5.1 Расчет и проектирование экспериментальной резистивной структуры ...	136
5.2 Получение и исследование $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$ резистивных структур .....	140
5.2.1 Изучение морфологии, структуры и компонентного состава резистивных элементов .....	144
5.2.2 Изучение термической стабильности резистивных структур.....	146
5.2.3 Изучение электрических свойств .....	147
5.2.4 Изучение переходного сопротивления «резистивная пленка-контакт» .....	151
5.2.5 Изучение влияния отжига на удельное сопротивление пленки на основе ВЭС, и переходное сопротивление «пленка-контакт».....	152
Выводы по главе 5.....	153
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ .....	154
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	156
ПРИЛОЖЕНИЕ 1 .....	174

## ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

В настоящей диссертации применяют следующие сокращения и обозначения

ВЭС – высокоэнтропийный сплав;

ИПС – искровое плазменное спекание;

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;

СПЭМ – сканирующая просвечивающая электронная микроскопия

ВРЭМ – высокоразрешающая растровая электронная микроскопия;

ЭДС – энергодисперсионная спектроскопия;

ЭРМ – энергодисперсионный рентгеновский микроанализ;

МА – механосплавление/механоактивация;

ВЧ – высокочастотный;

ЭД – электронная дифракция выбранной области;

РФА – рентгенофазовый анализ;

ТКС – температурный коэффициент сопротивления;

$\Omega$  – удельное сопротивление.

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность работы

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) представляют собой новый класс материалов, обладающий перспективными свойствами во многих направлениях благодаря своей уникальной комбинации механических, физических и химических характеристик. Их многокомпонентный состав и высокая степень энтропии смешения приводят к возникновению новых эффектов, не наблюдаемых в традиционных сплавах. Расширение области применения ВЭС возможно через использование их в виде тонких пленок, что открывает дополнительные возможности в различных областях техники и электроники. Тонкие пленки на основе ВЭС объединяют преимущества высокоэнтропийных систем и особенности низкоразмерных материалов, делая их особенно интересными для исследований. В частности, системы  $\text{CoCrFeNiTi}$  и  $\text{CoCrFeNiCu}$  выделяются благодаря своим превосходным эксплуатационным характеристикам, таким как высокая прочность, износостойкость и коррозионная стойкость. Кроме того, они обладают перспективными электрофизическими и функциональными свойствами, что делает их привлекательными для использования в электронных устройствах и функциональных материалах. Однако исследования, посвященные структуре и свойствам тонких пленок этих сплавов, синтезированных методом магнетронного напыления, остаются недостаточно изученными. Ранее в подобных работах использовались мишени из заранее приготовленных однородных сплавов ВЭС, что требовало сложных технологических процессов. В настоящем исследовании впервые применяется подход, при котором мишени изготавливаются из смеси элементарных порошков компонентов ВЭС, консолидированных методом горячего прессования. Такой метод упрощает процесс подготовки мишеней без ухудшения свойств получаемых пленок. Помимо этого, важным открытым вопросом является термическая стабильность пленок на основе ВЭС, поскольку знания о

термической стабильности позволят определить рабочие границы данных материалов. Понимание влияния температуры на структуру и свойства этих пленок является ключевым для их практического применения и долговечности. Актуальность исследования обусловлена потребностью в развитии методов управления свойствами тонких пленок на основе ВЭС и расширением знаний об их поведении при различных условиях эксплуатации. Изучение тонких пленок CoCrFeNiTi и CoCrFeNiCu, полученных с использованием новой технологии изготовления мишеней, позволит не только углубить фундаментальные представления о высокоэнтروпийных системах, но и открыть новые возможности для создания функциональных материалов с заданными характеристиками.

Актуальность диссертационной работы подтверждается выполнением следующих проектов:

– Проект РФФИ № 20–13–00277 «Структура и стабильность высокоэнтропийных сплавов и соединений, полученных методами механического сплавления и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза», (2020–2024).

– «УМНИК 2022 МИЭТ» №18459ГУ/2023 от 16.08.2023 по теме: «Разработка высокоэнтропийного сплава для создания тонкопленочного резистора», (2023–2024).

**Целью настоящей работы** является разработка и получение тонких пленок высокоэнтропийных сплавов систем Co-Cr-Fe-Ni-Ti и Co-Cr-Fe-Ni-Cu, исследование их структуры, свойств и оценка возможности применения для создания новых тонкопленочных резистивных элементов.

В соответствии с этим в работе были поставлены следующие **задачи**:

1. Разработать мишени методом горячего прессования для магнетронного напыления из систем Co-Cr-Fe-Ni-Ti и Co-Cr-Fe-Ni-Cu. Определить оптимальный и упрощенный способ изготовления мишеней для

- магнетронного напыления путем использования порошковых мишеней из элементарных металлов вместо предварительно сплавленных материалов.
2. Установить влияние режимов магнетронного напыления на морфологию, структуру, свойства и химический состав пленок.
  3. Изучить термическую стабильность объемных ВЭС и пленок на основе ВЭС.
  4. Исследовать электрофизические свойства пленок (удельное сопротивление, температурный коэффициент сопротивления (ТКС), коэффициент Зеебека, термоэлектрические свойства и др.) в диапазоне температур от  $-196$  до  $227$  °С.
  5. Изготовить из полученных пленок образцы тонкопленочных резистивных элементов микроэлектроники различных конфигураций и изучить их электрофизические свойства.

### **Научная новизна работы**

1. Впервые синтезированы и исследованы тонкие пленки на основе высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) систем Co-Cr-Fe-Ni-Ti и Co-Cr-Fe-Ni-Si толщиной от 100 нм до 2 мкм, обладающие уникальным сочетанием электрофизических свойств. Установлено, что эти пленки имеют удельное электросопротивление в диапазоне от 34 до 28000 мкОм·см и демонстрируют низкий температурный коэффициент сопротивления (ТКС) равный  $2,7$  ppm/°С в диапазоне температур от  $-3$  до  $67$  °С. Такие характеристики делают их перспективными для использования в качестве резистивных элементов в микроэлектронике.
2. Впервые выявлены и количественно описаны закономерности влияния режимов магнетронного напыления на морфологию, структуру и химический состав тонких пленок на основе ВЭС. Показано, что изменение мощности напыления от 100 Вт до 1000 Вт и времени напыления от 180 с

до 720 с позволяет целенаправленно управлять удельным сопротивлением пленок (снижая его с 28000 до 34 мкОм·см) и ТКС (от  $-3000$  до  $+140$  ppm/°C) в диапазоне температур от  $-196$  до  $200$  °C. Определены оптимальные параметры напыления (мощность 500 Вт, время 75–180 с) для получения пленок с низким ТКС и заданными электрофизическими свойствами.

3. Проведены комплексные исследования термической стабильности и электрофизических свойств полученных пленок. Установлено, что пленки сохраняют свою структуру и свойства в широком температурном диапазоне от  $-196$  °C до  $530$  °C. Переход аморфной фазы в кристаллическую начинается при температуре  $530$  °C.
4. Впервые изучены термоэлектрические свойства тонких пленок на основе ВЭС. Пленка CoCrFeNiCu продемонстрировала высокий коэффициент мощности (PF)  $2,5$  мВт/(м·°C<sup>2</sup>) при  $177$  °C, что в 30 раз превышает ранее зафиксированное значение для данного сплава и в 166 раз превосходит значение для  $\text{Co}_{0,22}\text{Cr}_{0,23}\text{Fe}_{0,29}\text{Ni}_{0,2}\text{Ti}_{0,06}$ . Полученные результаты значительно расширяют возможности применения данных материалов, позволяя использовать их не только для создания чип-резисторов, но и для разработки термоэлектрических генераторов и систем эффективного преобразования тепловой энергии.

### **Практическая значимость работы**

1. Разработан новый способ получения высокоэнтропийных пленок на диэлектрической подложке (патент РФ на изобретение № 2828417 от 11 октября 2024 г.).
2. Разработанные методы получения и оптимизации свойств тонких пленок высокоэнтропийных сплавов систем Co-Cr-Fe-Ni-Ti и Co-Cr-Fe-Ni-Cu позволяют создавать новые тонкопленочные резистивные элементы для

микроэлектроники. Полученные пленки характеризуются удельным электросопротивлением в диапазоне от 34 до 316 мкОм·см и низким температурным коэффициентом сопротивления (ТКС) от 140 до 2,7 ppm/°C при температурном диапазоне от –196 до 200 °C, что обеспечивает их превосходство над традиционными сплавами, такими как NiCr и TaN.

3. Пленки  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$  и  $\text{CoCrFeNiCu}$  обладают потенциалом коррозии 0,97 В и 0,79 В в растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , что ~в 8 раз превышает значение для NiCr (0,12 В), и сохраняют структурную стабильность до 530 °C, что свидетельствует о повышенной коррозионной и термической стойкости пленок, расширяя их применение в агрессивных средах и условиях высоких температур.
4. Пленки на основе  $\text{CoCrFeNiCu}$ , продемонстрировавшие высокий коэффициент мощности (PF) равный 2,5 мВт/(м·°C<sup>2</sup>) при 177 °C и линейную зависимость от температуры, являются перспективным кандидатом для использования в системах эффективного преобразования тепловой энергии и разработки новых термоэлектрических устройств.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Разработка способа получения высокоэнтропийных тонких пленок на диэлектрической подложке с использованием многофазных мишеней для магнетронного напыления, позволяющего снизить энергозатраты на подготовку мишеней и обеспечить получение пленок с низким и стабильным температурным коэффициентом сопротивления (ТКС).
2. Закономерность влияния режимов магнетронного напыления на морфологию, структуру, свойства и химический состав пленок. Улучшение структуры материала и снижение удельного сопротивления пленок почти в 800 раз путем увеличения мощности и времени напыления. Оптимизация

параметров напыления для получения пленок с низким ТКС и заданными электрофизическими свойствами.

3. Получение объемного сплава  $\text{CoCrFeNiCu}$  с высокой термической стабильностью в диапазоне температур от 600 до 1000 °С в течение 204 суток. Получение пленок составов  $\text{CoCrFeNiCu}$  и  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$  с высокой термической стабильностью структурного и фазового состава в широком температурном диапазоне от -196 °С до 530 °С.
4. Получение пленок  $\text{CoCrFeNiCu}$  с высоким коэффициентом мощности в диапазоне температур от -196 до 200 °С. Получение пленок состава  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$  с электрофизическими свойствами, превосходящими традиционные материалы для чип-резисторов.
5. Разработка на основе полученных пленок резистивных структур с низкими удельным сопротивлением и ТКС в широком диапазоне температур (от -196 до 227 °С), демонстрирующих перспективность использования разработанных пленок в качестве резистивных элементов в микроэлектронике.

**Соответствие содержания диссертации паспорту специальности, по которой она рекомендуется к защите:**

Диссертационная работа Полякова М.В. «Структура и свойства тонких пленок  $\text{CoCrFeNiTi}$ ,  $\text{CoCrFeNiCu}$ , синтезированных методом магнетронного напыления из многокомпонентных мишеней» соответствует паспорту научной специальности: 2.6.17 – «Материаловедение»:

- области исследования паспорта специальности, в частности:

п.2. Установление закономерностей физико-химических и физико-механических процессов, происходящих в гетерогенных и композиционных структурах;

п.4. Разработка физико-химических и физико-механических процессов формирования новых металлических, неметаллических и композиционных

материалов, обладающих уникальными функциональными, физико-механическими, биомедицинскими, эксплуатационными и технологическими свойствами, оптимальной себестоимостью и экологической чистотой;

п.6. Разработка и совершенствование методов исследования и контроля структуры, испытание и определение физико-механических и эксплуатационных свойств металлических, неметаллических и композиционных материалов и функциональных покрытий;

п.10. Разработка способов повышения коррозионной стойкости металлических, неметаллических и композиционных материалов в различных условиях эксплуатации;

п.11. Разработка функциональных покрытий различного назначения и методов управления их свойствами и качеством;

п.12. Разработка физико-химических процессов получения функциональных покрытий на основе новых металлических, неметаллических и композиционных материалов. Установление закономерностей влияния состава, структуры, технологии, а также эксплуатационных и других факторов на свойства функциональных покрытий;

п.16. Создание металлических, неметаллических и композиционных материалов, способных эксплуатироваться в экстремальных условиях: агрессивные среды, электрические и магнитные поля, повышенные температуры, механические нагрузки, вакуум и др.

### **Апробация работы**

Основные результаты и положения диссертации докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: XXIX Российская конференция по электронной микроскопии, 2022, Черноголовка, Россия; XVI Всероссийский симпозиум по горению и взрыву, 2022, Суздаль, Россия; IV, V, VI Международная конференция и школа «Перспективные высокоэнтропийные материалы», (2022,

Черноголовка, Россия), (2023, Санкт-Петербург, Россия), (2024, Белгород, Россия); XV Российская конференция по физике полупроводников, 2022, Нижний Новгород, Россия; X Международная научная конференция «Актуальные проблемы физики твердого тела», 2023, Минск, Беларусь; III International conference «Physics of condensed states», 2023, Черноголовка, Россия; 1st International School-Conference of Young Scientists, 2023, Москва, Россия; XV Международная научно-техническая конференция «Современные методы и технологии создания и обработки материалов», 2023, Минск, Беларусь; XV Конференция по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе, 2024, с. Сухая, Республика Бурятия, Россия; XVI International Symposium on Self-propagating High-temperature Synthesis, 2024, Ереван, Армения.

### **Публикации по теме диссертации**

По теме диссертации опубликовано 16 печатных работ, в том числе 4 статьи в реферируемых научных журналах, входящих в Перечень ВАК и базами данных Web of Science и Scopus (в т.ч. Q1), 12 тезисов в сборниках трудов перечисленных выше конференций, получен 1 патент на изобретение.

### **Личный вклад автора**

Автором проведен анализ литературных данных по теме исследования, сформулированы цели и задачи работы. При непосредственном участии автора были разработаны мишени для магнетронного напыления и исследовано влияние параметров напыления на морфологию, структуру и свойства тонких пленок, включая их химический состав. Автор участвовал в разработке методик экспериментов, постановке задач и проведении исследований. Автором установлены зависимости режимов магнетронного напыления от морфологии, структуры и свойств пленок и проведены исследования термической стабильности исходных сплавов и полученных пленок, а также

электрофизических свойств (удельное сопротивление, ТКС, коэффициент Зеебека и термоэлектрические свойства) в диапазоне температур от  $-196$  до  $227$  °С. При непосредственном участии автора были изготовлены опытные образцы резистивных структур различных конфигураций и исследованы их электрофизические характеристики. Автор также принимал участие в формулировке основных положений и выводов, написании статей и результаты работы представлял на научно-практических конференциях.

### **Достоверность полученных результатов**

Достоверность полученных результатов диссертационной работы обеспечивается за счет использования современных взаимодополняющих методов и методик при проведении экспериментов, исследования микроструктуры и электрофизических свойств полученных материалов, сопоставления полученных результатов с результатами других авторов. Также достоверность полученных результатов подтверждена публикациями основных данных в высокорейтинговых научных журналах, докладами, обсуждениями результатов на конференциях и лабораторных семинарах и патентом на изобретение.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа содержит введение, 5 глав, выводы, список использованных источников и 1 приложение. Общий объем работы составляет 174 страницы, включая 89 рисунков, 19 таблиц и библиографию из 144 наименований.

## ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Новая концепция в материаловедении привлекательна сама по себе, начиная с перспектив расширения знаний, заканчивая практическим применением. Такой новой концепцией является ВЭС, которая была представлена миру в 2004 году независимо друг от друга Кантором и Цзянь-Вэй Йе [1,2]. Ежегодное количество научных публикаций в области ВЭС экспоненциально растет (рис.1.1, оранжевые столбцы).

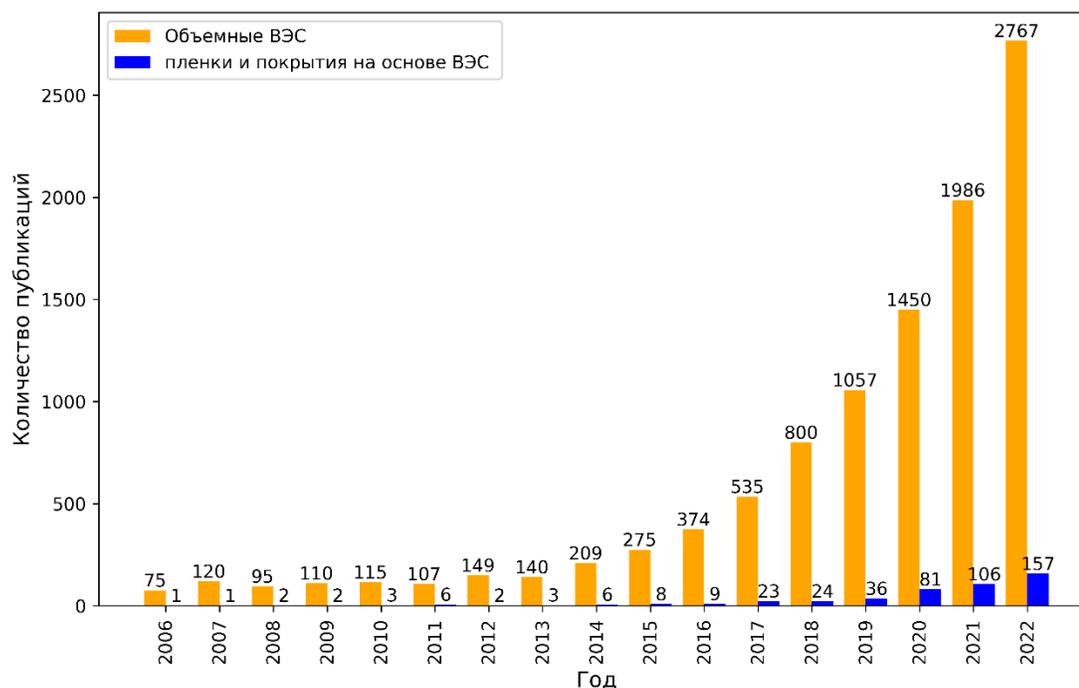


Рисунок 1.1 – Ежегодно публикуемое количество научных работ, посвященных ВЭС с 2006 по 2022. Результаты построены в соответствии со статистическим анализом с сайта Scopus [3]

Основные исследования направлены на изучение объемных ВЭС материалов [4]. Объемные ВЭС рассматриваются в основном как конструкционные материалы, имеющие высокую прочность и стойкость на износ [5]. Первые пленки из ВЭС  $\text{FeCoNiCrCuAlMn}$  и  $\text{FeCoNiCrCuAl}_{0.5}$  были получены в 2004 году методом магнетронного напыления, имели микротвердость порядка 4 ГПа [6]. Количество публикаций, посвященных пленкам на основе ВЭС, заметно ниже (рис. 1.1, синие столбцы), чем количество публикаций,

посвященных объемным ВЭС. В настоящее время пленки на основе ВЭС больше рассматриваются как защитные покрытия, повышающие коррозионную стойкость конструкций или инструментов [7]. За последние 10 лет было показано, что пленки на основе ВЭС можно также успешно применять в качестве тонкопленочных резисторов, энергонезависимой памяти, магнитных датчиков, магнитных индукторов, нано-трансформаторов [8–14]. В данном литературном обзоре будут рассмотрены ключевые аспекты, связанные с ВЭС. А именно: концепция ВЭС, методы получения объемных и пленок на основе ВЭС, перспективы их применения, термическая стабильность ВЭС, структура и свойства пленок на основе ВЭС. Особое внимание будет уделено актуальному состоянию исследований в отношении пленок на основе систем из  $\text{CoCrFeNiCu}$  и  $\text{CoCrFeNiTi}$ .

### **1.1 Концепция высокоэнтروпийных сплавов и критерии их образования**

Высокоэнтропийные сплавы – сплавы, содержащие 5 и более компонентов, взятых в равных или близких мольных долях, образующие, как правило, простые однофазные структуры [1,2]. Несмотря на то, что термин «высокоэнтропийные сплавы» изначально подразумевал, что высокая энтропия смешения является ключевым фактором их фазообразования, дальнейшие исследования показали, что это не всегда является необходимым условием. Тем не менее данный термин закрепился в материаловедении, позволяя выделить этот класс сплавов в отдельную категорию [15]. Различия в размерах атомов элементов, входящих в состав сплава, приводят к искажению решетки. Данный сплав является разупорядоченным твердым раствором замещения. ВЭС могут существовать в виде твердых растворов, аморфных сплавов или вышеназванных комбинаций [16]. На рис.1.2 схематично изображена структура ВЭС до (а) и после (б) смешения компонентов.

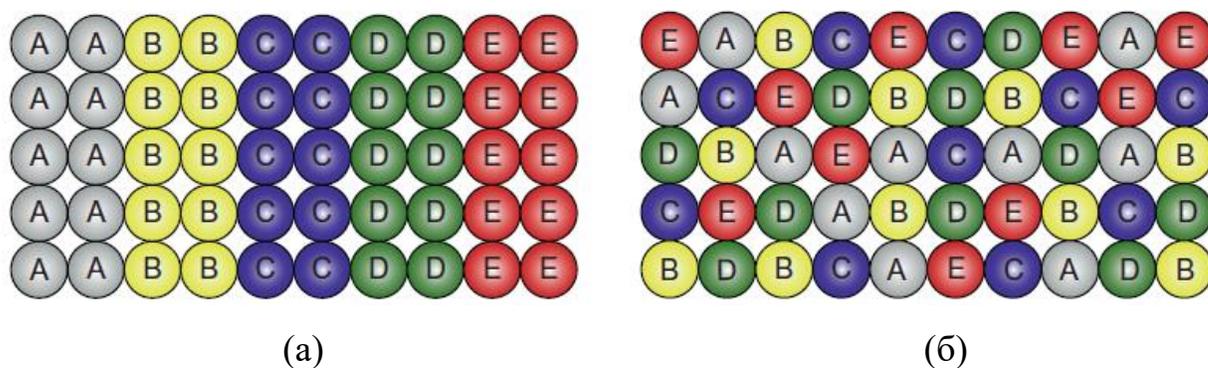


Рисунок 1.2 – Пятиэлементный компонент до смешения (а) и после (б) с образованием твердого раствора замещения со случайным порядком атомов

[17]

Правило, предложенное Юм-Розери для обоснования образования твердого раствора, является помощником по первоначальному отбору кандидатов для формирования ВЭС. Данное правило было сформулировано для двухкомпонентного раствора, в связи с чем имеет много исключений. Правило гласит: если радиусы атомов отличаются не более чем на 14%, то два металла могут образовывать широкий спектр твердых растворов [18]. На основе правила Юм-Розери можно выделить 4 основных критерия образования твердого раствора замещения:

1) **Размерный эффект.** Данный параметр можно оценить количественно, используя формулу [11,12]:

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\sum_{i=1}^n c_i r_i}\right)^2}, \quad (1.1)$$

Где  $c_i$  и  $r_i$  – концентрация и атомный радиус  $i$ -го компонента. Простой твердый раствор образуется при условии:

$$\delta < 4\%. \quad (1.2)$$

2) **Электрохимический фактор.** Это сходство в способности атомов, составляющих твердое вещество, притягивать электроны. Когда разница в этой

способности между атомами велика, область, где может образоваться твердый раствор, уменьшается, и вместо этого возрастает вероятность образования химических соединений.

3) **Одинаковая или близкая валентность.**

4) **Критерий энтальпии.** Энтальпия перемешивания при образовании неупорядоченных твердых растворов должна составлять от -15 до 5 кДж/моль [19].

Благодаря особой структуре и химическому составу, ВЭС обладают так называемыми 4 «основными эффектами» (core effects) [15]: *эффект высокой энтропии, эффект искажения кристаллической решетки, эффект замедленной диффузии, «коктейльный эффект»*. Каждый из эффектов рассмотрим подробнее:

**1) Эффект высокой энтропии.** Эффект высокой энтропии – наиболее важный эффект, который приводит к образованию структуры проще, чем ожидается на основе физических принципов с образованием структуры объемно-центрированной кубической (ОЦК), гранецентрированной кубической (ГЦК) и гексагональной плотнейшей упаковки (ГПУ) [18]. Стабильность сплава определяется свободной энергией Гиббса:

$$G = H - TS, \quad (1.3)$$

где  $H$  – энтальпия,  $T$  – абсолютная температура и  $S$  – энтропия. Система находится в стабильном состоянии, когда  $G$  минимальна при постоянном давлении и температуре. Значение **эффекта высокой энтропии** проявляется в следующей закономерности:

$$\Delta S > -\frac{\Delta H}{T}, \quad (1.4)$$

Для удовлетворения данного неравенства необходима высокая энтропия, которая определяется уравнением Больцмана:

$$\Delta S_{mix} = R \ln N, \quad (1.5)$$

Где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $N$  – число различных типов атомов. Формулы, используемые для расчета, выполняются строго только в идеальном случае, таким образом стоит вопрос о расширении и уточнении имеющихся знаний. Классификация сплавов по  $\Delta S_{conf}$  представлена на рис.1.3, где видно, что в случае, когда  $\Delta S_{conf} \geq 1,5R$  сплав является высокоэнтропийным,  $1,5R \geq \Delta S_{conf} \geq 1R$  – среднеэнтропийным,  $\Delta S_{conf} \leq 1R$  – низкоэнтропийным (традиционные сплавы) [17]. Исходя из термодинамических расчетов, чем больше элементов в сплаве, тем выше конфигурационная энтропия и тем стабильнее состояние случайно распределенного твердого раствора замещения с одной фазой [17]. В таблице 1.1 приведены расчетные значения конфигурационной энтропии.

Таблица 1.1 – Конфигурационная энтропия эквиатомных сплавов, содержащих вплоть до 9 элементов [17]

$N$	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\Delta S_{conf}$	0	0,69R	1,1R	1,39R	1,61R	1,79R	1,95R	2,08R	2,2R

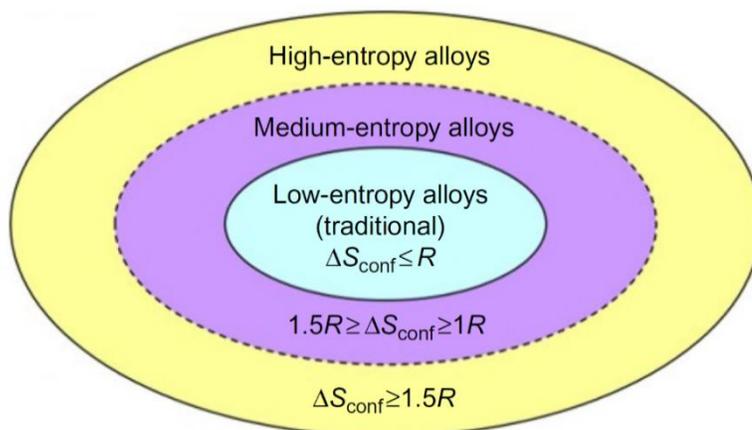


Рисунок 1.3 – Классификация сплавов на основе конфигурационной энтропии

2) **Эффект искажений кристаллической решетки.** Атомы разных размеров имеют тенденцию произвольно занимать промежутки в кристаллической решетке (рис.1.4).

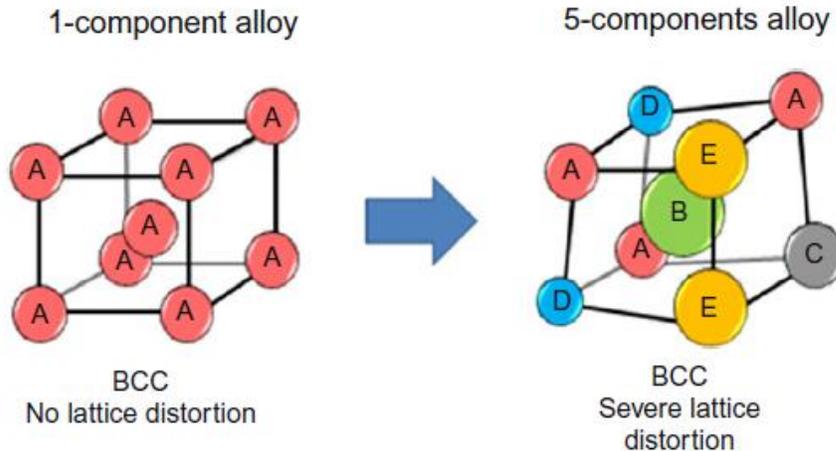


Рисунок.1.4 – Схематическая диаграмма, демонстрирующая решеточные искажения в ОЦК решетке [17]

3) **Замедленная диффузия «sluggish diffusion».** Этот эффект связан с влиянием искажений кристаллической структуры, образованием наноразмерных включений и аморфных многокомпонентных фаз как при кристаллизации из расплава, так и при осаждении из газовой фазы. Основное объяснение сводится к влиянию искажения решетки и образованию наноразмерных включений [20]. Также в работе [21] было определено, что чем больше компонентов в сплаве, тем сильнее проявляется эффект замедленной диффузии. Ожидается, что замедленная диффузия может влиять на фазообразование, рост, распределение и морфологию. Замедленная диффузия обеспечивает преимущества в управлении микроструктурой и свойствами, например: упрощение получения пересыщенного состояния и образования дисперсных частиц, повышение температуры кристаллизации, более медленный рост зерна, более сниженная скорость укрупнения частиц, повышенное сопротивление ползучести. Последнее обстоятельство может существенно продлить срок службы деталей, используемых при высоких температурах. В настоящее время вопрос о наличии

замедленной диффузии открыт. В работах [22,23] авторы показали, что коэффициенты диффузии Co, Cr, Fe, Ni и Mn в ВЭС CoCrFeNiMn, измеренные в температурном диапазоне 1173–1373 К, оказались ниже, чем в тех же элементах, входящих в сплав в чистом виде. Причем данного эффекта добились за счет повышения энергии активации диффузии. Однако в работе [15] приводится критика данного эффекта. Объясняется это тем, что предыдущие результаты были продемонстрированы при разных температурах для ВЭС и с помощью традиционных материалов. На основании данной поправки был сделан вывод о том, что при одинаковых температурах в ВЭС диффузия быстрее.

4) **Коктейльный эффект.** Способность многокомпонентного сплава приобретать свойства, недоступные каждому из компонентов в отдельности, или синергия смешивания, в результате которой сплав приобретает непредсказуемые свойства, превышающие сумму свойств всех его компонентов [15]. Свойства ВЭС формируются благодаря вкладу всех присутствующих в нем фаз, при этом вклад каждой фазы зависит от ее размера, формы, распределения, характеристик границ и индивидуальных свойств. Причем каждая из фаз может представлять ВЭС. Примером коктейльного эффекта может служить работа [24], в которой было показано, что в  $Al_xCoCrCuFeANi$  ВЭС увеличение содержания Al приводит к переходу ГЦК структуры к ОЦК с одновременным снижением электропроводности (рис.1.5). В целом коктейльный эффект может проявляться в любых свойствах сплава, например, в увеличении магнитного насыщения, снижении коэрцитивной силы, улучшении пластичности, повышении прочности, повышении электрического сопротивления, повышении температуры плавления и т.д.

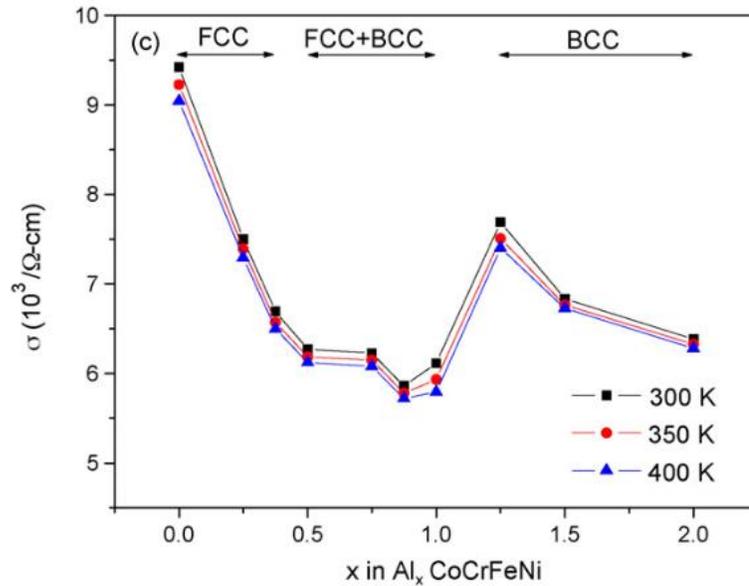


Рисунок 1.5 – Зависимость электропроводности в  $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$  ВЭС от содержания Al [24]

Резюмируя вышесказанное о 4-х «основных эффектах», эффекты высокой энтропии и искажения решетки являются признанными в кругу ученых и не вызывают дискуссий, в то время как «коктейльный эффект» и замедленная диффузия являются открытыми вопросами.

## 1.2 Методы получения объемных ВЭС

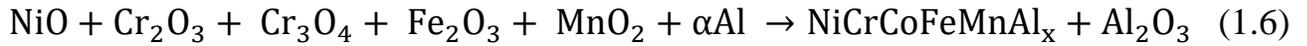
Исторически первым можно считать метод *кристаллизации из расплава* [18]. Можно выделить следующие методы: электродуговое плавление [22,25], аргоно-дуговая плавка [26], индукционное плавление [2], вакуумная печь Таммана [27].

С точки зрения энергозатрат лучшим способом для получения объемных ВЭС является комбинация *механической активации* (МА) и последующей консолидации методом искрового плазменного спекания (ИПС) [28]. Образцы получаются плотными с мелким зерном за счет непродолжительного воздействия температуры.

Менее изученным, но перспективным с точки зрения низких энергетических затрат методом является *высокотемпературный*

*самораспространяющийся синтез (СВС)*, так как в данном случае реакция самоподдерживающаяся. К энергозатратам в данном случае относится только создание локального нагрева, при котором инициируется реакция синтеза.

Синтез происходит в режиме горения или теплового взрыва. Примером является реакция термитного типа [29]:



Тепло, выделяющееся в ходе реакции порошков, приводит к самоподдерживающейся реакции с образованием продуктов горения в виде ВЭС сплавов. В данном случае нет необходимости получать заготовку в виде слитка, так как это происходит во время процесса из исходных порошковых смесей. Сравнение вышеописанных методов приведено в табл.1.2.

Таблица 1.2 – Сравнение основных методов получения объемных ВЭС

Способ получения	Кристаллизация расплава	Механическое сплавление в планетарной мельнице или механоактивация (МА)	Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)
Преимущества	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Возможность использования стандартного металлургического оборудования;</li> <li>✓ Изделие в виде готового слитка;</li> <li>✓ Возможность закалки расплава.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Высокая производительность;</li> <li>✓ Рентабельность;</li> <li>✓ Способность комбинировать металлы с различными свойствами;</li> <li>✓ Хорошая однородность сплава.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Отсутствие потребления энергии;</li> <li>✓ Уникальный температурный режим.</li> </ul>
Недостатки	<ul style="list-style-type: none"> <li>✗ Сегрегация в сплаве приводит к возникновению неоднородностей в составе, дендритной структуре и обуславливает необходимости отжига;</li> <li>✗ Высокое энергопотребление;</li> <li>✗ Трудность сочетания металлов с очень разными температурами плавления и давлением пара.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✗ Сплав имеет вид порошка, требуется уплотнение;</li> <li>✗ Загрязнение сплава материалом барабана и мелющих шаров (возможное решение путем выбора режимов работы планетарной мельницы).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✗ Ограничения на состав материалов, связанные с необходимостью проведения сопряженной экзотермической реакции.</li> </ul>

### 1.3 Перспективность использования ВЭС

Несмотря на то, что в настоящее время во многих современных применениях используются традиционные сплавы, всегда существует потребность в материалах с лучшими характеристиками. Существуют различные движущие силы, подталкивающие к разработке новых материалов, включая рыночное давление и конкуренцию, исследования, вызванные любопытством, миниатюризацию, экологичность и т.д. [30]. Например, увеличение срока службы компонентов и систем означает снижение стоимости замены и экономию ресурсов. Кроме того, более высокая эффективность преобразования энергии, благодаря более высоким температурам и давлению в двигателях, повышает КПД, что снижает расход топлива, затраты и загрязнение окружающей среды. К перспективным направлениям для исследований ВЭС можно отнести следующие направления (рис.1.6): материалы для двигателей [31], материалы для ядерной энергетики [32], инструментальные материалы [33], функциональные материалы для электроники [34]; сверхпроводники [35], термоэлектрические материалы [36]. Везде отмечаются превосходные конструкционные свойства и высокая стойкость к коррозии и окислению. Перспективным направлением для изучения тонких пленок на основе ВЭС являются их электрофизические свойства, такие как: потенциально низкий ТКС – резистивные материалы (рис.1.6б); высокая степень намагниченности и низкая коэрцитивная сила – магнитомягкие материалы; высокий коэффициент  $ZT$  – термоэлектрические материалы.

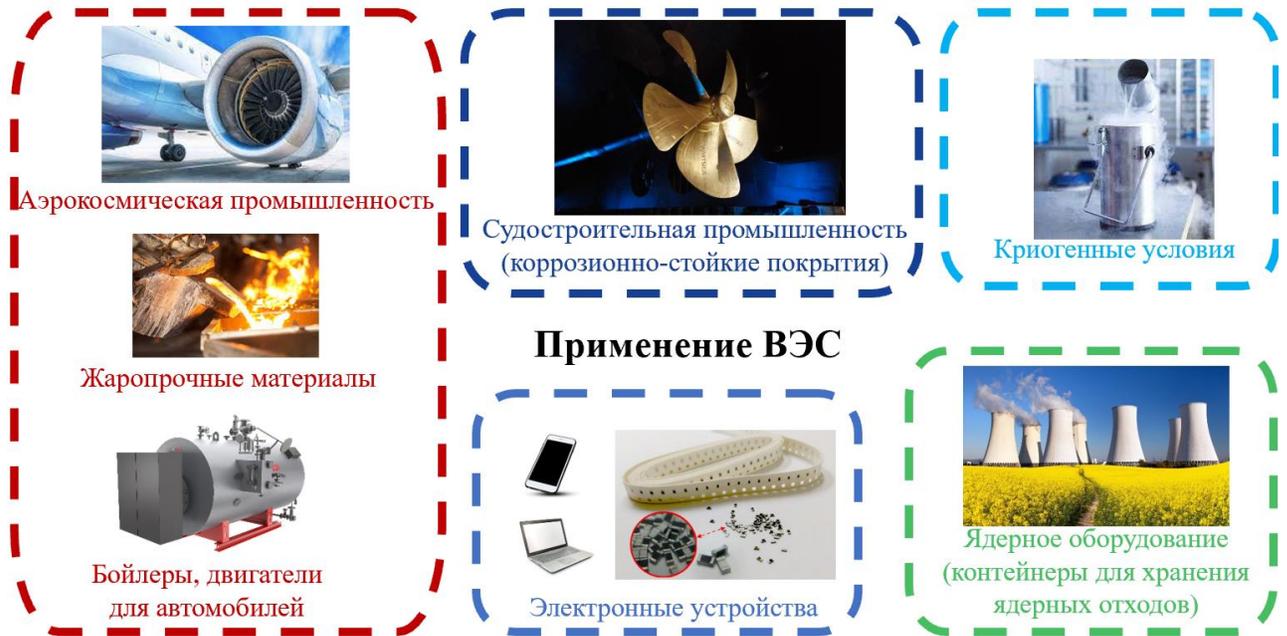


Рисунок 1.6 – Основные направления в использовании ВЭС

#### 1.4 Термическая стабильность ВЭС

Высокоэнтропийные сплавы, принадлежащие семейству переходных 3d-металлов  $\text{CoCrFeNiX}$ , где  $X = \text{Al, Ti, Cu, V,}$  или  $\text{Mn}$ , основой которых является неупорядоченный твердый раствор замещения с ГЦК структурой  $\text{CoCrFeNi}$ , являются наиболее изученными, однако добавление таких элементов как  $\text{Cu}$  и  $\text{Ti}$ , может существенно повлиять на их термическую стабильность и функциональные свойства [18]. Медь, обладающая высокой электропроводностью, может улучшить термоэлектрические свойства, например, повысив коэффициент  $ZT$ , в то время как титан может повысить его механические свойства. Таким образом, исследование термической стабильности этих двух конкретных составов поможет лучше понять закономерности, определяющие поведение ВЭС при воздействии высоких температур и оценить их потенциал для практических применений.

Кроме того, изучение тонких пленок на основе этих составов также представляет интерес, поскольку ранее основное внимание уделялось объемным материалам, а термическая стабильность тонкопленочных ВЭС может значительно отличаться от объемных аналогов. Далее будет освещена актуальная

информация касательно исследований термической стабильности для систем  $\text{CoCrFeNiCu}$  и  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$  в объемном виде, причем наиболее перспективным методом получения однофазных ВЭС считается механосинтез в планетарной мельнице (МА) [37–43].

#### 1.4.1 Система $\text{CoCrFeNiCu}$

В работе [40] был получен двухфазный, содержащий ГЦК- и ОЦК-фазы  $\text{CoCrNiFeCu}$  ВЭС методом МА в течение 15 часов. В случае синтеза методом искрового плазменного спекания при 1173 К образовался однофазный ГЦК нанокристаллический материал.

В работе [41] изучали фазовую стабильность однофазных ГЦК ВЭС  $\text{CoCrFeNiCu}$ , полученных методом МА в планетарной мельнице в течение 5 и 50 часов при скорости вращения 350 и 200 об./мин соответственно. Отжиг в течение 1 часа однофазного порошка ВЭС  $\text{CoCrFeNiCu}$  показал его термическую стабильность до 1073 К. При более высоких температурах он распадается на две фазы ГЦК, одна из которых обогащена медью. При 1273 К наблюдалось выделение частиц Cr из матрицы.

В работе [42] изучали ВЭС  $\text{CoCrFeNiCu}$ , полученный методом МА в течение 65 часов. Синтезированный сплав являлся двухфазным: в ОЦК-фазе присутствует небольшое количество ГЦК-твердого раствора. Причем ОЦК-фаза обогащена Fe, а ГЦК – Cu. Сплав становился однофазным ГЦК после отжига в течение 2 часов при температуре 1073 К.

В работе [43] изучали влияние времени МА на структурообразование и фазовый состав эквиатомной смеси порошков Cr–Co–Fe–Ni–Cu. Было показано, что обработка в течение 120 минут в среде Ar приводит к формированию однофазного твердого раствора замещения с ГЦК-элементарной ячейкой. Отжиг в течение 1 часа при 873 К привел к выделению ОЦК-фазы. Вместе с тем при

1073 К ОЦК-фаза исчезала, и наблюдалось выделение новой ГЦК-фазы, обогащенной медью с параметром элементарной ячейки 3.608 Å.

Работы [40–43] демонстрируют противоречивые результаты при длительности отжига, не превышающей суток. Сплав из однофазного становился двухфазным в работе [41], а в работе [42] наоборот. Причем один и тот же метод синтеза приводил к образованию как ГЦК-исходной структуры, так и ОЦК. Учитывая данные противоречия, необходимы дальнейшие исследования, в том числе при больших временах отжига.

#### 1.4.2 Система CoCrFeNiTi

Литой сплав CoCrFeNiTi сначала рассматривался как однофазный твердый раствор ГЦК [44], но были обнаружены две минорные фазы, то есть твердый раствор ОЦК на основе ( $\alpha$ -Fe, Cr) и интерметаллическая фаза на основе CoTi<sub>2</sub> [45]. В литом сплаве CoCrFeNiTi<sub>0.5</sub> было обнаружено несколько мелких фаз, включая фазу Лавеса Co<sub>2</sub>Ti, ромбоэдрическую R-фазу Ni<sub>2.67</sub>Ti<sub>1.33</sub> и  $\sigma$ -фазу FeCr [46,47]. Все эти фазы сохраняются после отжига в течение 6 часов при температурах 873, 973 и 1073 К, тогда как фаза Лавеса исчезает после термообработки при 1273 К [47]. Параметр решетки фазы ГЦК постепенно уменьшается с 0,3593 нм до 0,3587 нм после таких термообработок [47]. Выплавленный дугой и горячекатаный Co<sub>0.5</sub>CrFeNi<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.3</sub> оказался однофазным ГЦК-материалом [48].

Механически легированный Co<sub>0.5</sub>CrFeNiTi<sub>0.5</sub> ВЭС был изготовлен с помощью сухого МА в течение 45 часов, а затем МА с использованием мокрого шарового размла в течение 4 часов в этаноле [49]. В результате этого процесса был синтезирован нанокристаллический многофазный материал, состоящий из фаз ГЦК и ОЦК структурами. После ИПС при 1273 К в течение 8 минут при давлении 30 МПа фаза ОЦК исчезла, но в процессе консолидации образовалось значительное количество  $\sigma$ -фазы. Эквивалентный сплав CoCrFeNiTi был получен

после 20 часов МА и охарактеризован как нанокристаллическая одиночная фаза ГЦК [50]. Единая ГЦК-фаза оставалась стабильной после отжига при 973 К в течение 1 часа, при этом параметр элементарной ячейки немного увеличился – с 0,3561 до 0,3582 нм. Сплав  $\text{CoCrFeNiTi}_{0.5}$ , полученный после 12 ч планетарного шарового размола, имел структуру ОЦК, которая превратилась в ГЦК после термообработки при 1173 К в атмосфере  $\text{Ar/N}_2$  [30].

В работе [51] объектом исследования служил близкий к экваторному  $\text{Co}_{0.18}\text{Cr}_{0.20}\text{Fe}_{0.24}\text{Ni}_{0.19}\text{Ti}_{0.19}$  ВЭС, полученный методом МА в течение 90 минут. Длительность отжига доходила до 204 суток при температурах 873, 1073 и 1273 К. Синтезированный сплав получился метастабильным, состоящим из неупорядоченной и частично аморфизованной смеси ГЦК и ОЦК фаз. В результате отжига концентрация Ti в пятикомпонентной матричной фазе уменьшилась примерно в 3 раза вследствие выпадения вторичных фаз. Образовавшаяся фаза  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.20}\text{Ti}_{0.6}$  сохранялась после 204 суток отжига в температурном диапазоне 873–1273 К. Основные фазовые превращения произошли в первые сутки отжига, но рост зерен продолжался вплоть до 204 суток.

### 1.5 Тонкие пленки на основе ВЭС

Принцип выбора элементов для образования высокоэнтропийного сплава в виде пленки аналогичен объемному ВЭС [52]. Элементы ВЭС можно разделить на «основной элемент» и «функциональный элемент», как показано на рис. 1.7 Такие элементы, как Cr, Fe, Co, Ni и Cu, могут быть отнесены к базовым, поскольку они не имеют больших различий в размерах атомов и имеют тенденцию образовывать простые гранецентрированные кубические (ГЦК) или объемно-центрированные кубические (ОЦК) структуры твердого раствора.

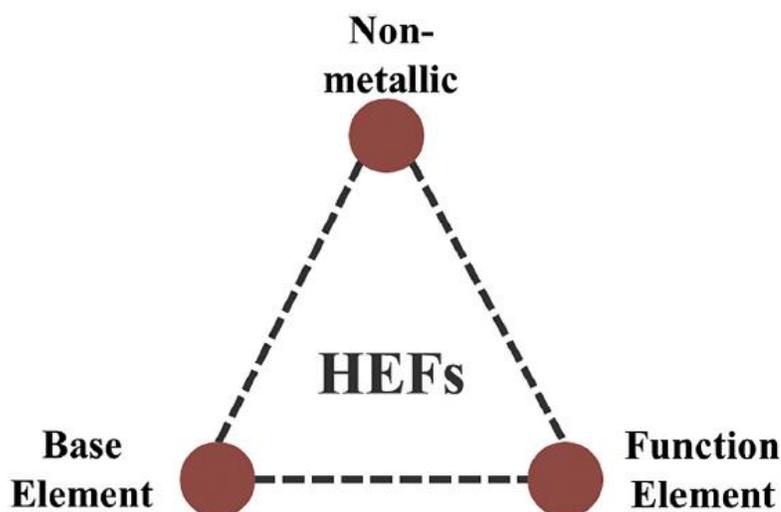


Рисунок 1.7 – Разновидности пленок на основе ВЭС [52]

Элементы Ti, V и W, обладающие превосходной термической стабильностью и коррозионной стойкостью, могут быть отнесены к функциональным элементам. Кроме того, может быть добавлен ряд неметаллических элементов, таких как C, N и B, которые могут заполнять междоузлия пленки для улучшения характеристик твердости.

### 1.5.1 Методы получения пленок на основе ВЭС

Методы подготовки пленок можно разделить на две категории: физические и химические методы (рис. 1.8). Физические методы относятся к осаждению из газовой фазы (PVD), включая вакуумное напыление и ионное осаждение. Химические методы включают химическое осаждение из газовой фазы (CVD) и осаждение из жидкой фазы (LPD).

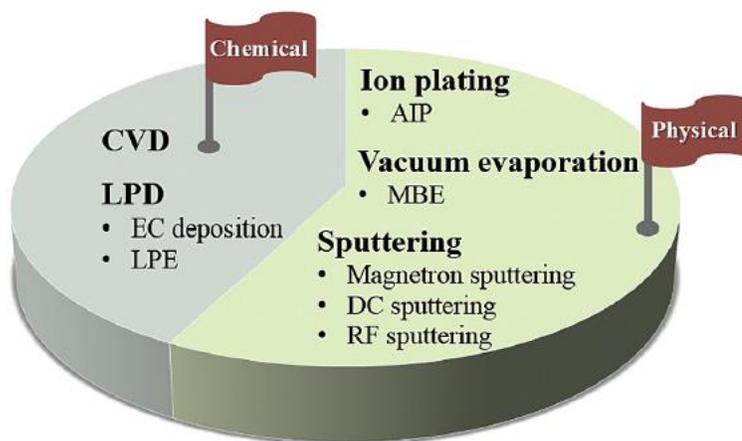


Рисунок 1.8 – Классификация методов получения пленок на основе ВЭС [52]

В настоящее время известны следующие способы получения пленок на основе ВЭС: метод магнетронного напыления [53–56], лазерное плакирование [57,58], электрохимическое осаждение [59], дуговое термическое напыление [60], электронно-лучевое напыление [61] и плазменная наплавка [62].

### 1.5.1.1 Магнетронное напыление

Данный метод является наиболее используемым для получения пленок на основе ВЭС [63]. Принцип работы следующий: магнитное и электрическое поля ионизируют атомы аргона. Получившиеся положительные ионы и электроны бомбардируют катод-мишень (рис. 1.9), что приводит к ее разрушению (распылению) и осаждению материала на поверхности анода (подложки). Магнитное и электрическое поля помогают увеличить количество столкновений между электронами, заряженными частицами и молекулами газа. Существуют два типа магнетронов: постоянного тока (DC) — для проводящих мишеней, и переменного (RF) — для любых типов мишеней.

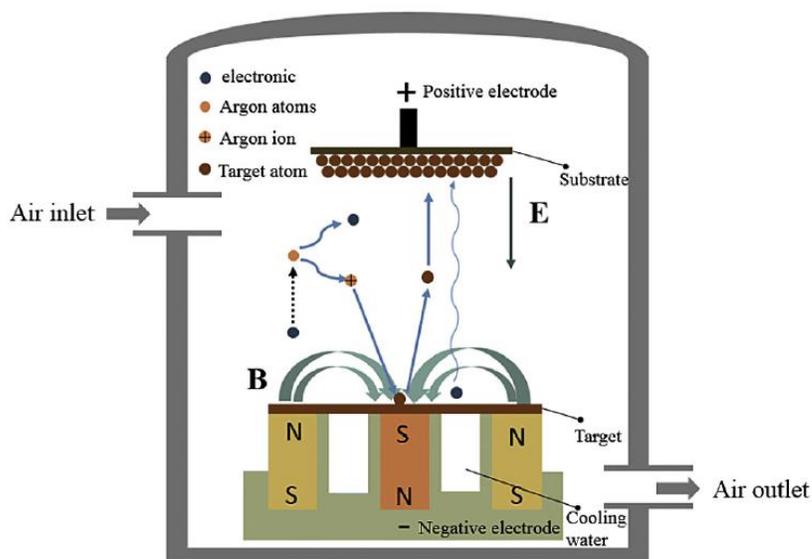


Рисунок 1.9 – Схематическое изображение процесса магнетронного напыления [52]

Также стоит упомянуть, что для получения ВЭС используют разные подходы к организации мишени в магнетронной установке. Мишень может быть цельной, то есть представлять собой готовый ВЭС-сплав (рис.1.10а). Альтернативный вариант – составная мишень, состоящая как из отдельных секторов разного состава, так называемая «мозаичная» конструкция (рис.1.10б), так и нескольких односоставных мишеней или мишеней на основе сплавов (рис.1.10в). В последнем случае достигается большая гибкость состава за счет независимого регулирования мощности напыления, но в то же время усложняется контроль получаемых параметров. Наиболее простым, с точки зрения количества операций изготовления и стоимости, является цельная ВЭС мишень на основе смеси порошков. В современных исследованиях, посвященных изучению тонких пленок на основе ВЭС, полученных методом магнетронного напыления, не обсуждается вопрос упрощения процесса, например, замена мишени из готового сплава, сделанного традиционными методами (как дуговая плавка, ИПС или горячее прессование), на мишень из порошка.

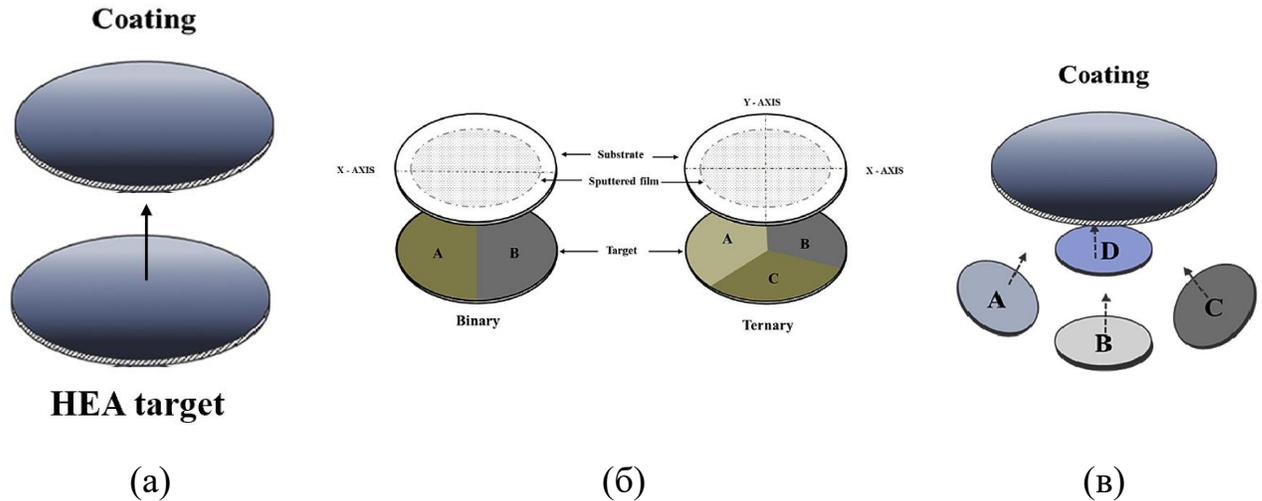


Рисунок 1.10 – Типы используемых ВЭС мишеней: цельная мишень из ВЭС (а); мозаичная мишень, каждый сектор имеет свой сплав (б); много мишеней (в) [52]

В обычных случаях материал мишени магнетронного напыления изготавливают стандартными металлургическими методами. Если температура плавления элементов сплава сильно различается, приоритетным выбором является метод порошковой металлургии.

Управление свойствами пленок, получаемых методом магнетронного напыления, осуществляется за счет варьирования параметров, представленных ниже.

а) **Время напыления и мощность напыления.** С увеличением мощности и времени напыления удельное сопротивление снижается, а ТКС увеличивается [64].

б) **Напряжение смещения (bias).** С одной стороны, увеличение напряжения смещения приводит к уменьшению размера кристаллитов и увеличению плотности пленки; с другой стороны, увеличивается дефектность и напряженность пленки [40].

в) **Температура подложки.** Увеличение температуры приводит к увеличению размера зерен [50].

д) **Скорость подачи газа носителя** (например,  $N_2$ ). В работе [56] показано, что низкая скорость газа  $N_2$  приводит к образованию аморфной структуры пленок, а повышение скорости потока газа  $N_2$  приводит к образованию кристаллической структуры с образованием нитридов. При этом увеличение потока газа  $N_2$  приводит к уменьшению толщины пленки, которое связывают с увеличением содержания азота и, следовательно, снижению скорости напыления.

### 1.5.1.2 Лазерное плакирование

Суть заключается в следующем: на поверхность наносится порошок, который расплавляется с помощью лазера. Данный метод имеет несколько разновидностей: 1) порошок наносится до воздействия лазера; 2) одновременная подача порошка и воздействие на него лазера. На рис. 1.11 представлено схематическое изображение данного метода.

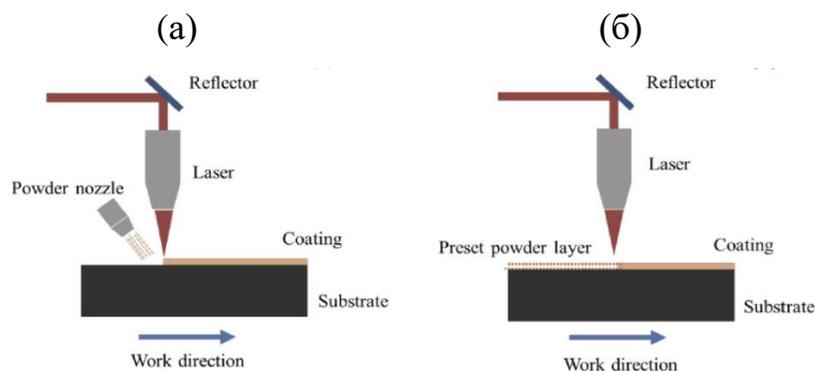


Рисунок 1.11 – Схематическое изображение процесса лазерного плакирования с одновременным нанесением порошка (а) и предварительным нанесением порошка (б) [52]

Данный метод повышает твердость, износостойкость и коррозионную стойкость поверхности подложки. По сравнению с толщиной пленок, полученных методом магнетронного напыления, которые достигают микронного размера, толщина высокоэнтропийных пленок, полученных этим методом, выше, достигая миллиметрового уровня, а процесс близок к состоянию затвердевания объемных сплавов. Таким образом, пленки, полученные лазерным

плакированием, обычно называют покрытием из высокоэнтропийного сплава. Первое упоминание о получении покрытий данным методом было зафиксировано в 2010 г. [63]. Чжан и др. [66] синтезировали покрытие из ВЭС  $\text{NiCoFeCrAl}_3$  на подложке из стали Q235 с использованием технологии плакирования. Покрытие характеризовалось преимущественно упорядоченной ОЦК-структурой простого твердого раствора с незначительным содержанием фаз с ГЦК-структурой. Микротвердость покрытия превышала 800 HV (по Викерсу).

### 1.5.1.3 Электролитическое осаждение

Суть метода заключается в процессе осаждения проводящих/полупроводниковых материалов на подложку-катод с использованием электрического поля и окислительно-восстановительной реакции. Схематическое изображение процесса электролитического осаждения представлено на рис.1.12.

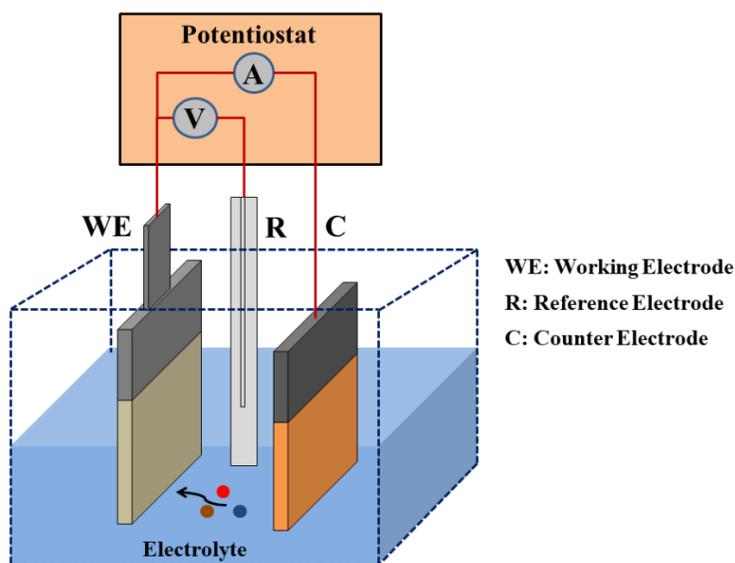


Рисунок 1.12 – Схематическое изображение процесса электролитического осаждения [67]

В этом методе используется три электрода: рабочий, эталонный и встречный. Ток восстанавливает катионы нужного материала из электролита,

которые оседают на поверхности катода (*working electrode*), обычно медной пластины. Анод (*counter electrode*) замыкает цепь, вводя электроны в электролит, и чаще всего сделан из платины. Структура и морфология пленок контролируются путем изменения потенциала электрода, времени осаждения, подбора соответствующего электролита. Данный метод позволяет получать пленки сложной геометрии, имеет низкую стоимость, но основным его недостатком является низкое качество получаемой пленки (высокая шероховатость, возникновение трещин и пор).

Преимущества и недостатки трех наиболее популярных методов получения пленок на основе ВЭС приведены в таблице 1.3. Среди вышеперечисленных методов магнетронное распыление обладает наиболее точной передачей состава из мишени в пленку, а также наилучшим качеством получаемой пленки (высокая однородность, высокая адгезия, легко контролируемая толщина).

Таблица 1.3 – Сравнение основных методов получения пленок на основе ВЭС

Способ получения	Магнетронное распыление	Лазерное плакирование	Электролитическое осаждение
Преимущества	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Высокая однородность;</li> <li>✓ Возможность получения многослойных наноструктур;</li> <li>✓ Хорошая совместимость с подложкой;</li> <li>✓ Легко контролируемая и изменяемая толщина.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Высокие скорости охлаждения и нагрева;</li> <li>✓ Зерна пленки малы и однородны;</li> <li>✓ Можно получать толщину вплоть до нескольких миллиметров;</li> <li>✓ Тепловой эффект на подложке низкий.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Дешевизна процесса и оборудования;</li> <li>✓ Возможность получения пленок сложной геометрии;</li> <li>✓ Можно проводить синтез при нормальных условиях;</li> <li>✓ Возможность получения пленок большой толщины.</li> </ul>
Недостатки	<ul style="list-style-type: none"> <li>✗ Низкая производительность;</li> <li>✗ Ограниченная толщина пленки.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✗ Легко образуются различные дефекты;</li> <li>✗ Поверхность не плоская;</li> <li>✗ Повышенное трещинообразование поверхностного слоя.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✗ Низкое качество получаемой пленки (высокая шероховатость, возникновение трещин и пор).</li> </ul>

### 1.5.2 Свойства тонких пленок на основе ВЭС

Исследования тонких пленок начинают занимать более важное место в общем исследовании ВЭС. Пленки на основе ВЭС демонстрируют превосходные характеристики по сравнению с традиционными материалами и привлекают к себе пристальное внимание. Тонкопленочные ВЭС могут использоваться в качестве тепло- и износостойких покрытий, диффузионных барьеров и твердых покрытий для режущих инструментов [68]. В ряде работ было продемонстрировано, что пленки на основе ВЭС могут быть перспективными для использования в резистивных материалах, элементах памяти, магнитных сенсорах, нано-трансформаторов и др. Пленки на основе ВЭС отличаются широким спектром технологий изготовления. При этом они характеризуются низкими затратами на сырье и подготовку производства. Это делает пленки на основе ВЭС более подходящими для использования в современных отраслях промышленности, где требуются материалы, способные работать в экстремальных условиях. Такие преимущества пленок на основе ВЭС открывают новые возможности для их широкого практического применения, что можно рассматривать как настоящий прорыв в области материаловедения. Продолжая углубляться в исследования, ученые обнаружили, что экспериментальные условия, состав и другие факторы влияют на структуру и характеристики пленок на основе ВЭС. Несмотря на это, количество научных публикаций, посвященных пленкам на основе ВЭС, остается сравнительно небольшим на фоне общего количества исследований объемных ВЭС. Уровень разработки методов по управлению свойств, в частности электрическими свойствами, находится в зачаточном состоянии.

Интерес для изучения представляют ВЭС системы  $\text{CoCrFeNiCu}$  и  $\text{CoCrFeNiTi}$ . Этим составам посвящено значительное количество научных работ, но исследования в основном касаются объемных материалов. В тоже время, практически отсутствует информация об электрических свойствах ВЭС в виде

пленок в отличие от объемных материалов. Данные по электрическим характеристикам пленок на основе таких ВЭС, а также о методах управления их характеристиками в настоящее время отсутствуют. Данный литературный обзор будет сфокусирован на существующих знаниях о пленках и покрытиях, полученных из указанных систем.

### 1.5.2.1 Система CoCrFeNiCu

Как было сказано выше, системе ВЭС CoCrFeNiCu посвящено большое количество работ объемным материалам, в отличие от пленочных, где демонстрируются превосходная механическая прочность и износостойкость [69], перспективные магнитомягкие свойства [70], высокая коррозионная стойкость [4], антибактериальные свойства [71] и др. В основном данную систему изучают с точки зрения превосходных прочностных свойств и высокой стойкости к коррозии, относительно немного работ направлено на функциональные свойства (электрические и магнитные).

В работе [72] получали тонкие пленки из ВЭС системы CrFeCoNiCu методом электронно-лучевым осаждением. Было рассмотрено влияние температуры осаждения на структуру получаемой пленки. Пленки, осажденные при температуре ниже 923 К, имеют однофазную структуру и низкую степень текстуры. Показано, что повышение температуры осаждения до 973 К приводит к переходу от микроструктуры пленки, содержащей почти беспорядочно ориентированные наноразмерные кристаллиты, разделенные пустотными границами, к микроструктуре в виде столбчатых зерен с двухкомпонентной аксиальной структурой [111] + [100]. Более того, повышение температуры осаждения до 1023 К приводит к переходу в двойное фазовое состояние ГЦК1 и ГЦК2. Проанализировано влияние изменения структуры на механические свойства осажденных пленок, микротвердость достигала 550 HV при температуре подложки равной 640 К.

В работе [73] ВЭС CrCoCuFeNi пленки были получены методом ВЧ магнетронного напыления из двухфазной мишени. Было показано, что методом ВЧ магнетронного напыления можно получить однофазную CrCoCuFeNi пленку. Пленка имела равномерное распределение элементов. Предполагается, что образование одной фазы ВЭС CrCoCuFeNi пленки связано с высокой скоростью охлаждения в процессе напыления.

В работе [74] получили тонкие пленки CrFeCoNiCu методом магнетронного напыления при постоянном токе. В исследованиях микроструктурной эволюции в режиме in-situ нагрева при помощи ПЭМ были зарегистрированы морфологические и фазовые изменения. Пленка представляла собой структурно и морфологически стабильную однофазную ГЦК до 400 °С. При температуре 450 °С наблюдается образование фазы ОЦК, однако морфология пленки остается неизменной. Этот тип превращения относят к бездиффузионным процессам (мартенситному или массивному). Начиная с 550 °С происходят быстрые морфологические и структурные изменения, контролируемые процессами объемной диффузии. Наблюдается быстрый рост новой интерметаллической фазы, содержащей в основном Cr и имеющей крупную элементарную ячейку вследствие химического упорядочения компонентов в направлении [100]. Поверхность пленок покрывается слоем типа CrO, что, возможно, обуславливает их коррозионную стойкость.

В работе [75] ВЭС тонкие пленки CrFeCoNiCu толщиной 100 нм были получены методом магнетронного напыления из сплавной мишени на NaCl подложку, имеющую ориентацию (001). В данном эксперименте материал нагревали (от 25 до 500 °С) и облучали электронами (с интенсивностью  $5,7 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ), была показана высокая стабильность структуры: основная фаза ГЦК оставалась неизменной под воздействием облучения. Это первое исследование в котором экспериментально подтверждается высокая стабильности фаз в пятикомпонентном ВЭС при облучении. Облучение привело к незначительным

структурным изменениям, которые схожи с термическим отжигом. Огрубление зерен при облучении не наблюдалось.

В работе [76] получили эквивалентные пленки на основе CrFeCoNiCu методом магнетронного напыления на подложках из NaCl (толщина пленки на основе ВЭС 70 нм) и Si (толщина пленки на основе ВЭС 1000 нм). На данных пленках было проведено исследование на термическую (300 и 500 °С) и радиационную стабильность (облучение 3 МеВ ионами Ni<sup>+</sup>, доза 600 смещений на 1 атом). ГЦК структура стабильна до 300 °С с небольшим ростом зерен, наблюдаемым с 15,8 до ~ 20 нм через 1800 с. При 500 °С образуется фаза ОЦК/В2.

В работе [69] ВЭС покрытия из CoCrFeNiCu<sub>x</sub> (x = 0; 0,5; 1,0; 1,5) были получены по технологии индукционной наплавки на стальной подложке Q235. До индукционной наплавки конечная структура порошков сплава после 30 часов МА представляла собой однофазную ГЦК структуру. После индукционной наплавки метастабильные порошки сплава, содержащие Cu, были преобразованы в стабильную двухфазную структуру: ГЦК1, обедненную Cu, и ГЦК2, обогащенную Cu. Стоит отметить, что CoCrFeNiCu<sub>x</sub> демонстрировал градиент твердости сверху вниз благодаря уникальному принципу индукционной наплавки. С увеличением содержания Cu размер зерна ВЭС снижался, общая твердость и износостойкость ВЭС снижались из-за сегрегации Cu. Уменьшение размеров зерен ВЭС также обеспечило больше каналов для проникновения кислорода, что привело к снижению стойкости к окислению. Сближение элементов Cu на границах зерен привело к локальной гальванической коррозии, что значительно снизило коррозионную стойкость. Таким образом, осаждение Cu и измельчение зерна оказали большое влияние на износостойкость, устойчивость к высокотемпературному окислению и коррозионной стойкости.

В работе [77] было изготовлено покрытие из CoCrFeNiCu<sub>0,25</sub>Mo<sub>0,75</sub> с помощью метода направленного энергетического осаждения на duplexную нержавеющую сталь с превосходными характеристиками коррозии и

эрозионного износа. Механизм коррозии ВЭС покрытия был исследован в 3,5 % растворах NaCl и 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Покрытие ВЭС представляет собой ячеистую структуру, состоящую в основном из ГЦК фазовой структуры, содержащую небольшое количество однородных сигма-нанокристаллических включений вторичной фазы. Си не окисляется в процессе коррозии и всегда существует в металлической форме, которая служит барьерным слоем для предотвращения переноса точечных дефектов. Мо с большим атомным размером может вызывать искажение решетки, повышать прочность и твердость покрытия и уменьшать плотность точечных дефектов.

В работе [78] впервые использовалась невакуумная электронно-лучевая наплавка для получения слоев CoCrFeNi<sub>x</sub> (где X =Al, Cu или Mn) на поверхности низкоуглеродистой стали. Полученные покрытия имели столбчатую зернистую структуру с [100]-волоконистой текстурой. Плакирующий слой CoCrFeNiCu состоял из двух ГЦК-фаз. Первая фаза – обогащенная Cu, наблюдалась в междендритных областях, а вторая фаза – обедненная Cu, в дендритах. Покрытие CoCrFeNiMn имело однофазную ГЦК-структуру. Сплав CoCrFeNiAl состоял из ОЦК и В2 фаз. Твердость Cu- и Mn-содержащих покрытий составляла 190 и 186 HV соответственно. Твердость покрытия CoCrFeNiAl составила 570 HV, что в 3,4 раза выше по сравнению с материалом подложки. Испытания на высокотемпературное окисление, проведенные при температуре 850 °С в течение 45 ч, показали, что оксидные слои, образовавшиеся на исследуемых образцах, имеют градиентную структуру, состоящую из нескольких различных подслоев. Общий прирост массы в результате высокотемпературного окисления составил 2,29 мг/см<sup>2</sup>, 2,04 мг/см<sup>2</sup> и 0,60 мг/см<sup>2</sup> для образцов CoCrFeNiCu, CoCrFeNiMn и CoCrFeNiAl, соответственно. Прирост массы основного материала за тот же период времени составил 41,01 мг/см<sup>2</sup>. Покрытие CoCrFeNiAl имело наилучшую стойкость к окислению благодаря образованию плотного слоя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 1.5.2.2 Система CoCrFeNiTi

Система CoCrFeNiTi привлекает особое внимание благодаря своим механическим [79–84] и магнитным [85–87] свойствам.

В работе [88] был изучен  $\text{CoCr}_{2,5}\text{FeNi}_2\text{Ti}_x$  ( $x=0; 0,5; 1; 1,5$ ), изготовленный методом лазерной наплавки. Изучены фазовая структура, микроструктура, твердость, износостойкость и коррозионная стойкость.  $\text{CoCr}_{2,5}\text{FeNi}_2\text{Ti}_x$  обладает отличной адгезией между плакирующим слоем и подложкой. Плакирующая зона состоит в основном из равноосных зерен и столбчатых кристаллов; фазовые структуры покрытий  $\text{CoCr}_{2,5}\text{FeNi}_2\text{Ti}_x$  состоят из ОЦК ( $\text{Ti}=0$ ) либо ОЦК + ГЦК при добавлении Ti. Элемент Ti способствует формированию ГЦК-структуры. Во время процесса затвердевания ВЭС произошла частичная сегрегация некоторых атомов Ti. На основе свободной энергии Гиббса был проведен анализ отталкивания атомов Ti в условиях равновесного состояния. С увеличением содержания Ti коррозионная стойкость ВЭС  $\text{CoCr}_{2,5}\text{FeNi}_2\text{Ti}_x$  покрытий повышается в насыщенном растворе соленой воды. Относительная износостойкость покрытий из ВЭС  $\text{CoCr}_{2,5}\text{FeNi}_2\text{Ti}_x$  была улучшена в ~ 2 раза по сравнению со сталью Q235. Наибольшее среднее значение микротвердости ( $\text{Ti}=1,5$ ) покрытий составляет 480  $\text{HV}_{0,2}$ , что более чем в 2,4 раза выше, чем у подложки. ВЭС  $\text{CoCr}_{2,5}\text{FeNi}_2\text{Ti}$  продемонстрировало самую высокую коррозионную стойкость ( $-0,22$  В) и ( $1,386 \times 10^{-5}$   $\text{мкА/см}^2$ ), что на порядок ниже, чем у Q235 (рис.1.16), а также превосходную износостойкость, о чем свидетельствуют более низкие показатели объемного износа и более гладкая изношенная поверхность среди четырех покрытий в одинаковых условиях. Данный сплав перспективен для использования в качестве покрытия буровых труб в морской нефтедобыче.

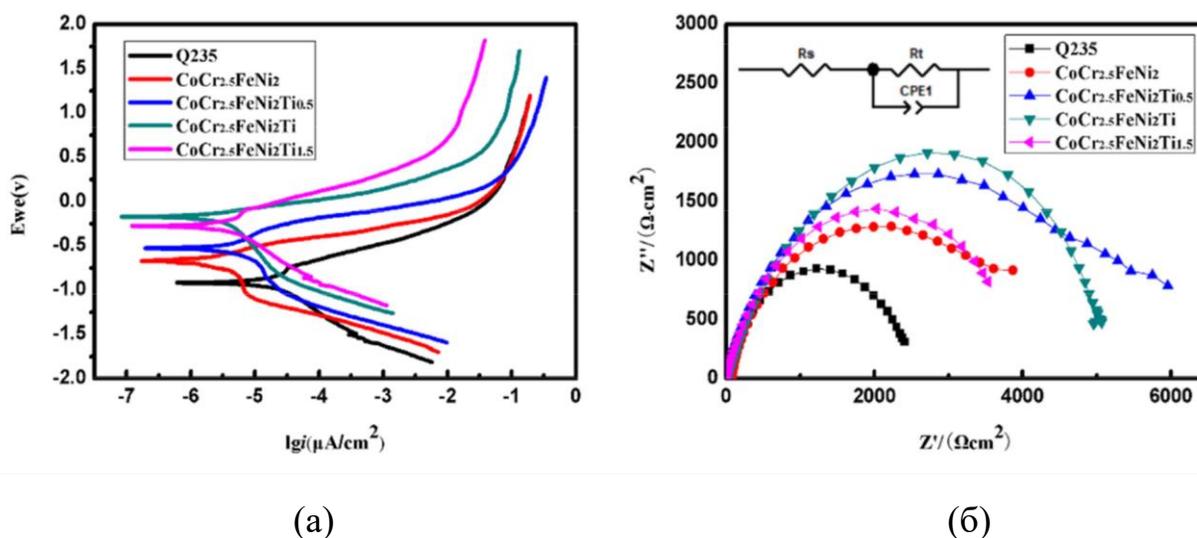


Рисунок 1.16 – Кривая электрохимической поляризации (а); Найквист графики, обуславливающие импедансные спектры покрытий из ВЭС  $CoCr_{2.5}FeNi_2Ti_x$  ( $x=0, 0.5, 1, 1.5$ ) [88]

В работе [89] были получены покрытия из ВЭС  $CoCrFeNiTi_x$  методом лазерной наплавки на поверхность стали Q235. Исследованы микроструктура, микротвердость и коррозионная стойкость покрытий. Результаты показали, что  $CoCrFeNiTi_{0.1}$  имеет ГЦК фазу,  $CoCrFeNiTi_{0.3}$  ГЦК + тетрагональную FeCr фазу, а  $CoCrFeNiTi_{0.5}$  имеет ГЦК фазу, тетрагональную FeCr фазу и ромбоэдрическую NiTi фазу. В  $CoCrFeNiTi_{0.7}$  наблюдаются фаза ГЦК, тетрагональная фаза FeCr, ромбоэдрическая фаза NiTi и гексагональная фаза CoTi. Сплавы имеют дендритную структуру, характерную для ВЭС. Ni и Ti обогащены в междендритных областях, в то время как Cr и Fe – в дендритах. С увеличением содержания Ti твердость плакированных слоев возрастает из-за совместного влияния искажения решетки и дисперсионного упрочнения. Максимальная твердость покрытий составила 830 HV. При воздействии 3,5 мас.% раствора NaCl основной формой коррозии на поверхности  $CoCrFeNiTi_x$  является точечная коррозия. Плотность тока коррозии для  $CoCrFeNiTi_x$  значительно ниже, чем у  $CoCrFeNiW$ ,  $CoCrFeNiCu$  и  $CoCrFeNiNb$  ВЭС. С увеличением содержания Ti коррозионная стойкость улучшается. Было установлено, что происхождение

более высокой коррозионной стойкости покрытий связано с наличием плотной пассивирующей пленки. Таким образом, коррозионная стойкость и механические свойства сплава  $\text{CoCrFeNiTi}_{0.5}$  значительно лучше, чем у трех других групп, что способствует разработке систем ВЭС для промышленного применения.

В работе [90] обсуждается влияние модификации порошкообразного водородного накопителя  $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$  толщиной  $\approx 0,5$  мкм путем нанесения ВЭС аморфной пленки  $\text{TiCrFeCoNi}$ , полученной методом магнетронного напыления на функциональные параметры гидрогенизации гидридного электрода. Многоцикловые гальваностатические испытания заряда/разряда, проведенные в деаэрированном 6 М растворе КОН, позволяют определить снижение удельной емкости, плотность обменного тока в системе  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  и способность к высокоскоростному разряду гидридных электродов (HRD). Концентрация отдельных составляющих ВЭС в покрытии частиц, определенная методом ЭДС-анализа, была практически такой же ( $\approx 20$  ат.%), как и в наносимом материале мишени  $\text{TiCrFeCoNi}$ . РФА указывает на аморфную структуру покрытия. Наличие ВЭС покрытия снижает емкость на 10–15 %, но увеличивает плотность тока обмена в системе  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ . Влияние ВЭС на снижение емкости неоднозначно: низкое в течение 10–25 циклов (скорее всего, из-за эффективного ингибирования коррозии) и выраженное при длительном циклировании (скорее всего, из-за гальванических эффектов, возникающих при механической деградации поверхности частиц). Наличие ВЭС-покрытия значительно улучшает HRD электродного материала: при скорости разряда 5С коэффициент HRD становится в 4,6 раза больше для ВЭС-модифицированных материалов.

## 1.6 Материалы для резистивных тонких пленок

Типичная толщина резисторов для микросхем составляет 50–200 нм, тонкопленочные резисторы представляют собой пленки толщиной до 1 микрона, причем пленки предпочтительно аморфные с однородным распределением

элементов в пленке, эти параметры наиболее легко достигаются при использовании магнетронного напыления в качестве метода производства [91].

В настоящее время наиболее широко используемыми тонкопленочными резистивными материалами являются нихром (NiCr) [92,93] и нитрид тантала (TaN) [94,95]. Однако каждый материал имеет свои преимущества и недостатки. Одним из основных недостатков NiCr является его подверженность коррозии во влажной среде. Когда влага вступает в контакт с пленкой NiCr под действием напряжения, это может привести к разрушению пленки в течение нескольких секунд. Это происходит из-за слабости самого материала NiCr, который не имеет стабильного защитного оксидного слоя [96]. Для снижения риска воздействия влаги некоторые производители наносят тонкую керамическую плёнку на слой NiCr, а затем покрывают её эпоксидным слоем. Однако этот метод имеет ограничения: керамическая плёнка может быть повреждена или поцарапана, что открывает путь для проникновения влаги. Кроме того, эпоксидное покрытие само по себе не обеспечивает достаточной влагозащиты. TaN известен своей более высокой устойчивостью к окислению по сравнению с NiCr. Он образует стабильный защитный слой пентоксида тантала, который делает материал практически невосприимчивым к химической коррозии. Это самопассивирующее свойство делает TaN предпочтительным выбором для высоконадежных применений, таких как военная, аэрокосмическая промышленность и критически важные медицинские приборы. Однако у TaN есть и свои сложности. Процесс напыления для TaN требует азотной атмосферы, что усложняет процесс производства по сравнению с NiCr. Кроме того, пленки TaN могут демонстрировать изменения ТКС в зависимости от их положения на подложке. Это затрудняет достижение одинаковых параметров по всей пластине. Для решения проблемы ТКС необходим тщательный контроль содержания азота во всей пленке TaN и последующий отжиг [97]. Это основная причина, по которой TaN не полностью заменил NiCr. ВЭС, обладающие относительно

высокой стойкостью к окислению, в сочетании с хорошими электрическими свойствами, считаются перспективными для замены коммерчески используемых тонкопленочных резистивных материалов, таких как описанные выше.

Тонкопленочные резисторы из NiCrMnZr были синтезированы методом магнетронного напыления в исследовании [98]. Сплав NiCrMnZr оставался аморфным до 300°C, после чего появлялась фаза Ni<sub>7</sub>Zr<sub>2</sub>. Увеличение содержания Zr в матрице приводило к снижению ТКС. Наименьшее значение ТКС = 53 ppm/°C при удельном сопротивлении ~510 мкОм·см для состава с 16,7 ат% Zr при 300°C.

В исследовании [13], посвященном тонкопленочным резисторам из сплава Ni-Cr-Si-Al-Ta, авторы обнаружили, что Si помогает снизить ТКС, но Ta и Si имеют низкие пороги окисления, что приводит к снижению максимальной рабочей температуры и ухудшению воспроизводимости свойств. Также Al имеет низкую температуру плавления, что не очень хорошо для стабильности. Согласно [14], было исследовано влияние содержания Al на электрические параметры тонких пленок высокоэнтропийного сплава Al<sub>0.7</sub>CoCrFeNi. Эта пленка одновременно демонстрирует высокое удельное сопротивление 535,9 мкОм·см и сверхнизкий ТКС -5 ppm/°C, что делает ее перспективным материалом для резистивных элементов в микроэлектронных устройствах (рис.1.17). Таким образом, вышеупомянутые ВЭС оказались перспективными для исследования с целью получения низкого ТКС, особенно учитывая возможность варьирования режимов напыления в рамках одного состава мишени.

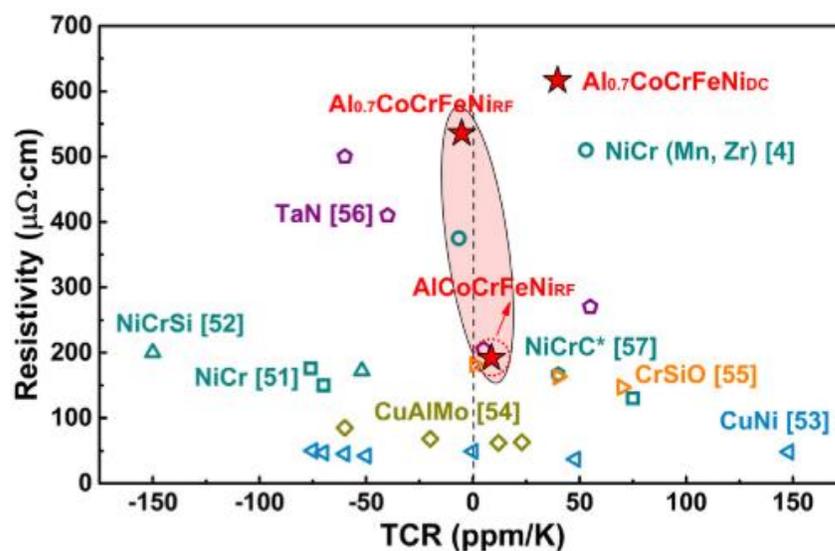


Рисунок 1.17 – ТКС и удельное сопротивление пленок  $Al_xCoCrFeNi$  в сравнении с другими популярными резистивными тонкими пленками, полученными методом магнетронного напыления [14]

Также была показана перспективность изучения термоэлектрических свойств и дальнейшего использования, т.к. в ряде работ было показано, что ВЭС обладают постоянным значением коэффициента мощности (PF) в широком диапазоне температур, что предполагает возможность использования таких материалов в качестве термоэлектриков [36,99].

### 1.7 Постановка задач исследования

На основе литературного обзора установлено, что пленки на основе ВЭС обладают перспективными электрическими, магнитными, прочностными свойствами, а также высокой радиационной стойкостью и стойкостью к окислению и коррозии. Пленки на основе ВЭС рассматриваются в основном как защитные покрытия. Из-за ограниченного количества литературы знания о физических свойствах пленок на основе ВЭС являются весьма предварительными. Механизмы, определяющие взаимосвязь между составом, структурой и физическими свойствами, до сих пор неясны. До настоящего момента не было проведено комплексных исследований особенностей тонкой

структуры (как в субмикро, так и в наномасштабе), фазового состава и фазовых превращений, физико-механических свойств пленок на основе ВЭС. Влияние параметров процесса на структуру и свойства пленок на основе ВЭС все еще нуждается в улучшении. По сравнению с обычными сплавами, ВЭС содержат большое количество компонентов, и взаимодействие между ними более сложное. Большинство исследований пленок на основе ВЭС были проведены при комнатных или высоких температурах, при этом практически отсутствуют сложные условия эксплуатации, такие как низкие температуры. Благодаря сочетанию низкого ТКС, высокой прочности, стойкости к окислению и коррозии, можно получить тонкие пленки на основе ВЭС, превосходящие по характеристикам традиционные материалы для резистивных элементов. В литературном обзоре было отмечено, что добавление Ti к основе из CoCrFeNi повышает механические свойства, а также коррозионную стойкость пленок на основе ВЭС, а Cu повышает термоэлектрические свойства. Также отмечается, что аморфная структура пленок повышает коррозионную стойкость.

Важнейшим вопросом для дальнейшего развития и применения ВЭС является вопрос их стабильности. На него пока еще не получено окончательного ответа: в одних работах ВЭС рассматриваются как стабильные, в других – как метастабильные фазы. К настоящему моменту было определено, что наиболее вероятной стабильной фазой в системе CoCrFeNiTi является  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.20}\text{Ti}_{0.06}$ , которая сохранялась после 204 суток отжига в температурном диапазоне 873–1273 К [51], для системы CoCrFeNiCu вопрос термической стабильности является открытым.

Поэтому целью настоящей работы является разработка и получение тонких пленок высокоэнтропийных сплавов систем Co-Cr-Fe-Ni-Ti и Co-Cr-Fe-Ni-Cu, исследование их структуры, свойств и возможностей применения для создания новых тонкопленочных резистивных элементов.

В соответствии с этим в работе были поставлены следующие **задачи**:

1. Разработать мишени методом горячего прессования для магнетронного напыления из систем Co-Cr-Fe-Ni-Ti и Co-Cr-Fe-Ni-Cu. Определить оптимальный и упрощенный способ изготовления мишеней для магнетронного напыления путем использования порошковых мишеней из элементарных металлов вместо предварительно сплавленных материалов.
2. Установить влияние режимов магнетронного напыления на морфологию, структуру, свойства и химический состав пленок.
3. Изучить термическую стабильность объемных ВЭС и пленок на основе ВЭС.
4. Исследовать электрофизические свойства пленок (удельное сопротивление, температурный коэффициент сопротивления (ТКС), коэффициент Зеебека, термоэлектрические свойства и др.) в диапазоне температур от  $-196$  до  $227$  °С.
5. Изготовить из полученных пленок образцы тонкопленочных резистивных элементов микроэлектроники различных конфигураций и изучить их электрофизические свойства.

## ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Приготовление и исследование материалов для магнетронных мишеней

Высокоэнтропийные пленки осаждались с помощью магнетронного напыления многокомпонентных мишеней, химический состав которых соответствовал составу пленки. Для синтеза материалов в системах Co-Cr-Fe-Ni-Cu и Co-Cr-Fe-Ni-Ti использовались порошки чистых металлов, характеристики которых представлены в табл. 2.1.

Таблица 2.1 – Параметры исходных порошков, использованных для механического сплавления

Порошок	Марка	Чистота, %	Размер частиц, мкм	Кристал- лическая структура	Атомный радиус, Å [15]	Концентра- ция валентных электронов (ВЭК) [15]
Co	ПК-1у	>99,35	<70	ГПУ	1,2510	9
Cr	ПХ-1М	>98,5	<125	ОЦК	1,2491	6
Fe	P10	>99,9	~3	ОЦК	1,2412	8
Ni	НПЭ-1	>99,5	~150	ГЦК	1,2459	10
Ti	ПТМ-1	>99	<40	ГПУ	1,4615	4
Cu	MP10	>99,5	45-60	ГЦК	1,278	11

Эти металлические порошки дозировались в пропорциях, соответствующих требуемому составу мишеней, с помощью лабораторных весов. Смесь порошков помещалась в барабан планетарной мельницы Активатор-2С (Россия) вместе со стальными размольными шарами диаметром 7 мм (рис.2.1). Массовое соотношение шаров к порошкам составляло 20:1 (200 г шаров на 10 г порошковой смеси). Контейнер предварительно откачивали и затем заполняли аргоном при давлении 4 бар. Скорость вращения водила планетарной мельницы составляла 694 об/мин, барабанов – 1388 об/мин (параметр мельницы K=2).

Продолжительность механического сплавления составляла 120 мин, после чего образовывался порошок однородного многокомпонентного сплава.



Рисунок 2.1 – Планетарная мельница Активатор 2С

## 2.2 Методика получения мишеней для магнетронного напыления

Мишени для магнетронного напыления изготавливались методом горячего прессования DSP-515 SA (Dr. Fritsch, Германия) в вакууме  $\sim 100$  Па в графитовых пресс-формах. Принцип горячего прессования следующий: порошок помещается в матрицу, затем с двух сторон зажимается под необходимым давлением верхним и нижним пуансоном, который прикреплен к графитовому электроду, на который в процессе спекания подается постоянный ток. Если спекаемый порошок обладает хорошей проводимостью электрического тока, то греется порошок, в противном случае нагревается графитовый электрод, который греет спекаемый порошок. Также для снижения теплотерь графитовая матрица оборачивается в «шубу», которая обладает плохой теплопроводностью. В пресс-формы помещали смеси металлических порошков, рассчитанных по весу, после того как их смешивали в барабанном смесителе в течение 8 часов при скорости 200 об/мин. Также использовали порошки сплавов, полученные МА в планетарной мельнице (описание режима дано в разделе 2.1). Пример полученной мишени, а также схема горячего прессования показана на рис. 2.2.

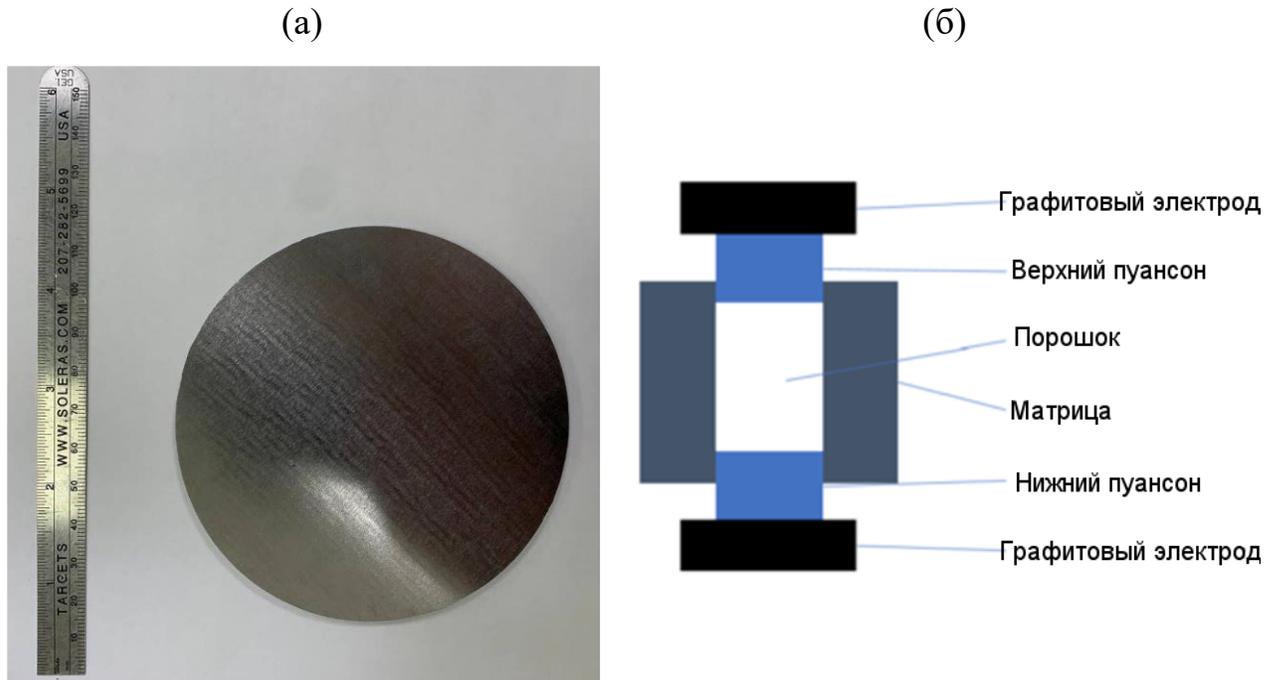


Рисунок 2.2 – Синтезированная  $\text{Co}_{0,22}\text{Cr}_{0,23}\text{Fe}_{0,29}\text{Ni}_{0,2}\text{Ti}_{0,06}$  мишень методом горячего прессования (а); схема горячего прессования (б) [100]

Мишени для напыления были получены из порошков (таблица 2.1). Расчет составов производился для стехиометрий, представленных в табл.2.2. Мишени №1 и №2 были получены после смешения порошков в барабанном смесителе и дальнейшего горячего прессования. Мишень №3 двухслойная (рис.2.3): первая сторона мишени изготовлена как для мишеней №1 и №2, вторая сторона изготовлена с использованием МА (режим описан в п.2.1). Такая двухслойная мишень была изготовлена для сравнения влияния МА на электрические свойства пленок.

Таблица 2.2 – Режимы получения мишеней для магнетрона в зависимости от стехиометрии методом горячего прессования

№	Стехиометрия	Материал исходной заготовки	Температура, °С	Длительность выдержки, мин	Давление, МПа	Скорость нагрева, °С/мин
1	$\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}$	Смесь элементарных порошков	800	10	50	100
2	$\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$	Смесь элементарных порошков	1000	60	30	30
3	$\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$	Двухслойная заготовка: слой сплава и слой смеси	850	20	35	13

Смесь $0.22\text{Co}+0.23\text{Cr}+0.29\text{Fe}+0.2\text{Ni}+0.06\text{Ti}$
Сплав $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$

Рисунок 2.3 – Схема  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$  мишени в разрезе для состава № 3 из табл.2.2

Относительное массовое содержание каждого элемента определялось по формуле:

$$w_i = \frac{a_i \cdot M_i}{\sum_i^n a_i \cdot M_i}, \quad (2.1)$$

где  $w_i$  – относительное массовое содержание каждого  $i$ -го элемента в мишени;  $a_i$  – атомное процентное содержание  $i$ -го элемента в мишени,  $M_i$  – молярная масса  $i$ -го элемента в мишени. Исходя из ограничений установки магнетронного напыления, мишень представляла собой диск диаметром 10,2 см

и толщиной 0,6 см, ее объем ( $V$ ) равен 49,003 см<sup>3</sup>. Плотность мишени рассчитывалась по формуле:

$$\rho = \frac{1}{\sum_i^n \frac{w_i}{\rho_i}} \quad (2.2)$$

где  $\rho_i$  – плотность  $i$ -го элемента в мишени.  $\rho$  составила: 7,819 и 6.084 гр/см<sup>3</sup> для  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$  и  $\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}$  соответственно. Расчет навески для каждого элемента сплава был рассчитан по формуле:

$$\text{навеска}_i = w_i \cdot \rho \cdot V. \quad (2.3)$$

Выкладка по расчетным данным представлена в таблицах 2.3 и 2.4.

Таблица 2.3 – Расчетные значения навески элементов для синтеза

$\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}$  мишени

Элементы	$\rho$ , гр/см <sup>3</sup>	ат. %	АЕМ	гр/моль	вес. %	Навеска, гр
Co	8,9	22	58,93	12,965	23,263	89,141
Cr	7,19	23	51,996	11,959	21,459	82,228
Fe	7,874	29	55,845	16,195	29,060	111,353
Ni	8,904	20	58,693	11,739	21,064	80,712
Ti	4,54	6	47,867	2,872	5,154	19,747

Таблица 2.4 – Расчетные значения навески элементов для синтеза

$\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$  мишени

Элементы	$\rho$ , гр/см <sup>3</sup>	ат. %	АЕМ	гр/моль	вес. %	Навеска, гр
Co	8,9	20	58,93	11,786	20,798	83,411
Cr	7,19	20	51,996	10,399	18,350	73,597
Fe	7,874	20	55,845	11,169	19,709	79,045
Ni	8,904	20	58,693	11,738	20,714	83,077
Cu	8,96	20	63,546	12,709	22,427	89,945

## 2.3 Магнетронное напыление

Магнетронное напыление проводилось на установке УВН-2М (СССР), включающей магнетроны, источник ионов для травления и вращающийся держатель подложки, оснащенный нагревателем и термопарой (рис.2.4). Были реализованы следующие параметры: рабочее давление 0.1 Па, на постоянном токе, в среде Ar (чистота 99.999%). Расстояние между мишенью и подложкой составляло 80 мм. Продолжительность напыления составила 75, 180, 360 и 720 с, а мощность – 100, 500 и 1000 Вт.

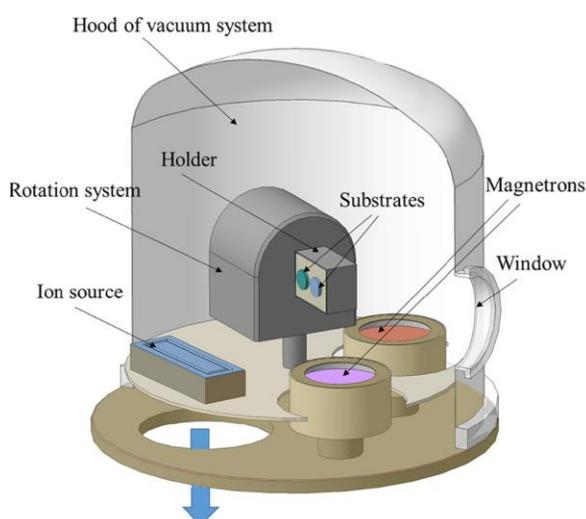


Рисунок 2.4 – Схема установки магнетрона [101]

## 2.4 Методы анализа

### 2.4.1 Рентгенофазовый анализ

РФА проводился на дифрактометрах Malvern Empyrean PANalytical (Malvern Panalytica, Великобритания) и ДРОН 3 (НПП Буревестник, Россия), оба с  $\text{CuK}\alpha$  излучением, а ДРОН 3М (НПП Буревестник, Россия) с  $\text{CoK}\alpha$  излучением (пункт 3.2 и 3.3). Для минимизации флуоресцентного излучения элементов группы железа на вторичном пучке был установлен графитовый монохроматор. Параметры для РФА анализа приведены в табл.2.5.

Таблица 2.5 – Параметры РФА

Глава	Название	Угол падения, °	Интервал регистрации, °	Шаг сканирования, °	Время в точке, сек
3	Все образцы	-	25-100	0.02	3
4	Все образцы	2,3,5	30-60	0.05	12
5	Specimen 1	3	10–90	0.07	1
5	Specimen 2	3 и 6	25-100	0.02	3

Анализ фазового состава ВЭС проводился на основе базы данных дифракции ICDD PDF2. Для прецизионного определения параметров элементарной ячейки фаз сплава в исследуемый порошок добавлялся эталон Si (NIST SRM 640D). Полнопрофильный анализ дифрактограмм проводили в пакете JANA2006 [102] последовательно методами Ле Бейля и Ритвельда. Уточнялись фон, сдвиг нуля, профильные параметры рефлексов, параметры элементарной ячейки, текстура и содержание фаз. Структурные параметры фаз не уточнялись. Элементный состав фаз для структурной модели задавался на основе результатов ЭДС-анализа.

РФА-измерения при повышенной температуре проводились на дифрактометре ARL`XTRA (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, США), оснащенный высокотемпературной камерой НТК2000 (Anton Paar, Graz, Австрия). Образец пленки вместе с подложкой Si помещали в вакуум  $10^{-3}$  Па на пластину из меди (для лучшего теплового контакта), которую нагревали до 400 °С с помощью вольфрамового резистивного нагревателя. Дифрактограммы были получены при комнатной и высокой температуре.

#### 2.4.2 Сканирующая электронная микроскопия

Изучение морфологии и состава проводили на шлифах на СЭМ LEO 1450 VP (Carl Zeiss, Германия) с приставкой энергодисперсионного анализа INCA 300 (Oxford Instruments, Великобритания). Для пробоподготовки ламелей для ПЭМ, а также элементного анализа мишеней был задействован СЭМ Helios G4 CX

(Thermo Fisher Scientific inc., США). Определение толщины пленок (скол), морфологии, а также химический анализ были проведены на СЭМ JSM-7600F (JEOL, Япония) с ЭДС X-MAX 80 (Oxford Instruments, Великобритания). Большинство изображений были получены в режиме иммерсии с помощью детектора вторичных электронов, встроенного в линзу, при ускоряющем напряжении 5 кВ, токе пучка 21 нА и рабочем расстоянии 4 мм. Подготовка шлифов для исследований на СЭМ включала начальную полировку с использованием алмазной пасты с размером зерна 68 мкм и финишную обработку пастой с размером зерна 1 мкм, что обеспечивало высокое качество поверхности для анализа морфологии и элементного состава.

### **2.4.3 Просвечивающая электронная микроскопия**

Исследование тонкой структуры проводилось на ПЭМ JEM-2100Plus (JEOL, Япония) при ускоряющем напряжении 200 кВ, оснащенным энергодисперсионным анализатором JEOL EX-24261M1G5T (JEOL, Япония). Длина камеры в режиме дифракции выбранной области составила 50 см. Пробоподготовка осуществлялась на сканирующем двухлучевом электронном микроскопе FEI Helios G4 CX (Thermo Fisher Scientific inc., США). Исследования методом ПЭМ были отработаны на тонких пленках, представленных в статьях [103,104]. Дополнительно, опыт, полученный в статье [103] при исследовании структурных и электронных свойств полупроводниковых плёнок, способствовал разработке методик анализа высокоэнтропийных сплавов, особенно в части оценки влияния структурных особенностей на их электрофизические свойства.

### **2.4.4 Оже-электронная спектроскопия**

Количественное профилирование элементов проводилось на электронном Оже-спектрометре JAMP-9510F (JEOL, Япония). Исследуемая пленка послойно протравливалась ионами Ar. Параметры электронного пучка: угол наклона образца относительно нормали к первичному электронному пучку составлял 30°.

Ускоряющее напряжение электронов первичного пучка составляло 10 кВ, ток пучка – 35 нА. Для уменьшения плотности первичного тока без потери вторичного сигнала (уменьшения влияния артефактов от удара электронного пучка по образцу) электронный пучок расфокусировался во время записи спектров; диаметр области анализа составлял ~150 мкм. Первичный ток и степень расфокусировки первичного пучка выбирались исходя из следующего соображения: спектр не меняется в течение времени воздействия электронного пучка на образец, которое в пять раз превышает время записи спектра. Параметры полусферического электронного анализатора: режим работы анализатора М4 с постоянным замедляющим потенциалом и относительным энергетическим разрешением 0,3%. Параметры источника ионов при анализе профиля: энергия ионов аргона 2000 эВ; угол травления 41° относительно плоскости образца. Профильный анализ был выполнен без вращения образца, поскольку его поверхность обладала достаточной гладкостью, что позволило сократить время проведения анализа. Толщина слоя определялась по средней скорости напыления после измерения глубины кратера, полученного в результате анализа профиля, на контактном профилометре Р-7 (KLA Tencor, США). Пересчет интенсивностей Оже-пиков в концентрации проводился в соответствии с моделью однородного распределения элементов в анализируемом слое с учетом относительных коэффициентов обратной элементной чувствительности [105]. Идентификация возможных химических состояний элемента по Оже-спектрам определялась методом факторного анализа [106].

#### **2.4.5 Электрические измерения**

Карты сопротивлений были получены на полуавтоматической четырехзондовой станции Model 280 TCI (Four Dimensions, Inc., США). Данная установка представлена на рис.2.5.

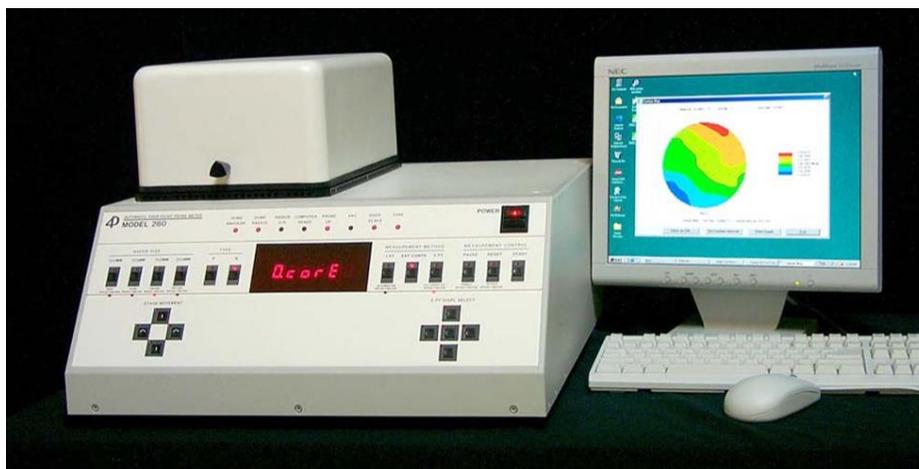


Рисунок 2.5 – Полуавтоматическая четырехзондовая станция Model 280 TCI

Электрические измерения проводились на 4-зондовой установке (ООО «Криотел», Россия). Измерения проводились в диапазоне температур от  $-196$  до  $200$  °С. В связи с габаритными требованиями данной установки необходимо было изготавливать образцы размерами  $15$  мм длиной и  $4$  мм шириной. Резка кремниевых пластин осуществлялась методом лазерного скрайбирования с тыльной стороны подложки. При расчете удельного сопротивления образца использовались напряжения, измеренные между платиновыми проводами термопары. Измерительный ток составлял  $30$  мкА. При расчете ТКС на основе тангенса угла линейного приближения, при котором была получена зависимость удельного сопротивления от температуры, погрешность измерительного оборудования составляла не более  $\pm 5\%$ .

Измерения удельного электрического сопротивления и вольт-амперной характеристики резистивных пленочных структур на основе ВЭС проводились в вакууме в диапазоне температур от  $-60$  °С до  $200$  °С с помощью полуавтоматической зондовой станции PAV200 (Cascade Microtech, США), оснащенной точным электроизмерительным источником B1500 (Keysight, США) и нано-вольтметром 2182A (Keithley Instruments, США). Данный измерительный комплекс представлен на рис.2.6. Сопротивление измеряли при очень малом

токе, менее 10 мкА, с изменением полярности и времени в среднем  $\sim 10$  с; колебания температуры составляли менее 0,1 °С.

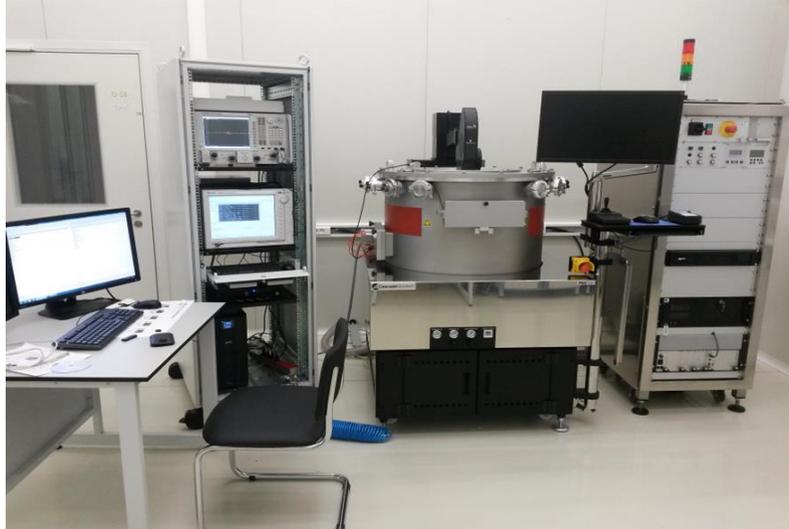


Рисунок 2.6 – Полуавтоматическая зондовая станция PAV200

Электрические измерения удельного сопротивления резистивных структур (Глава 5) при температурах от  $-196$  до  $227$  °С проводились в криостате CRYO600-190-MP4 Electrical Probe Temperature Stage (Sitrumm, Сингапур) с использованием контрольно-измерительного оборудования: программируемые источники-измерители SourceMeter 2636B и SourceMeter B2901 (Keithley Instruments, США), нановольтметры NanoVoltmeter 2182A, NanoVolt/Micro-Ohm Meter 34420A (Keithley Instruments, США), мультиметры DMM 7520 (Keithley Instruments, США) и Digital Multimeters 34470A (Keysight, США), импедансметр MFIA (Zurich Instrumensts, Швейцария). Криостоллик с системой управления представлен на рис.2.7. На рисунке 2.8 показан общий чертеж криостоллика с габаритными размерами и внутреннее расположение зондов.

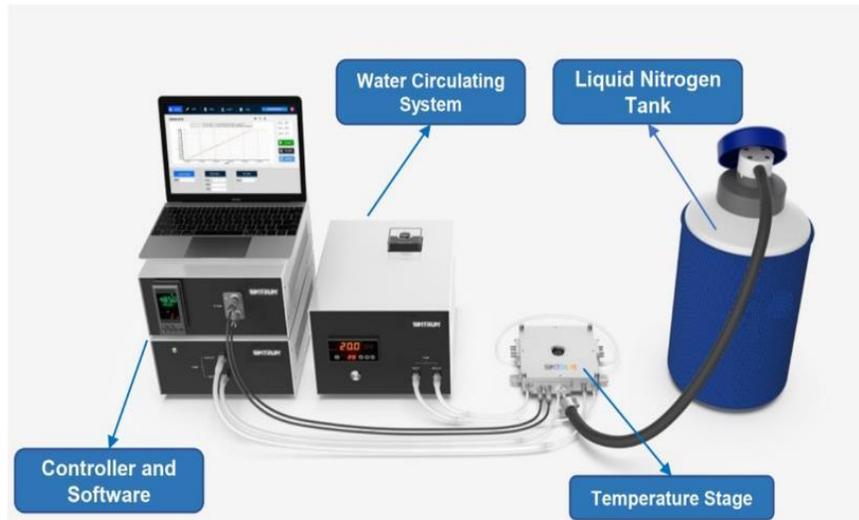


Рисунок 2.7 – Криостолк с системой управления

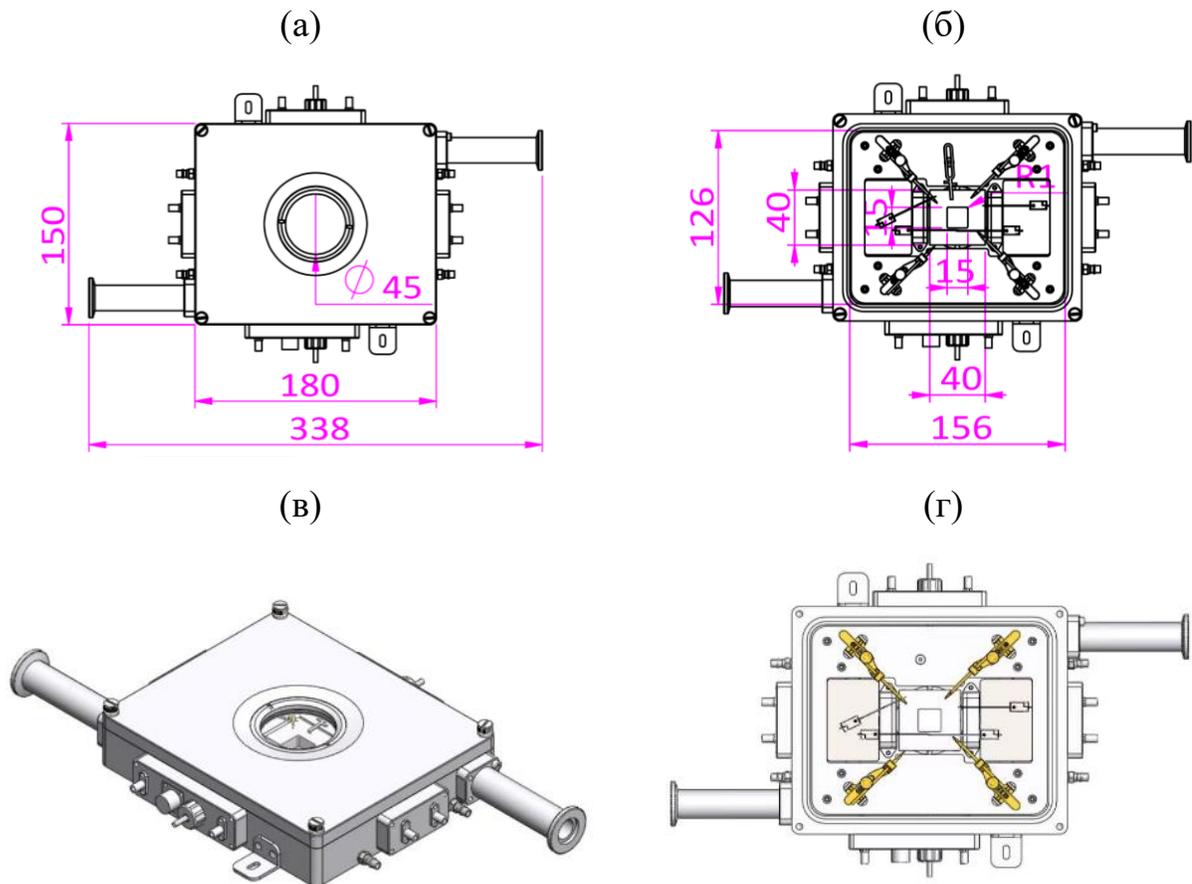


Рисунок 2.8 – Чертежи с габаритными размерами (а,б) и общий вид криостолка с внутренним расположением зондов (в,г)

Криостоллик имеет съемную крышку и разборную конструкцию, за счет которой имеется доступ по всей внутренней площади загрузки образцов. Камера для образца газонепроницаема и снабжена клапанами для откачки и парциальной подачи инертного газа внутрь объема. Держатель образца сделан по принципу холодного пальца, охлаждаемого пропусканием через себя холодного газа – криогенной жидкости (жидкого азота) и нагреваемого резистивной печкой. Конструктивно держатель сделан в виде плоского прямоугольника 40x40 мм и толщиной 8 мм со сквозным прямоугольным окном 15x15 мм, из спаянного бруска серебра со сквозными каналами. В эту конструкцию герметично впаяны трубки для продувания газообразного и жидкого азота, где внутри через множество продольных сквозных каналов, проходит поток холодного азота для однородного охлаждения, а нагревается он пропусканием тока через два встроенных симметрично от центра резистивных нагревателя. При работе с температурами ниже комнатной для охлаждения держателя образца использовался проточный жидкий азот, автоматически выкачиваемый через термоизолированный капилляр из отдельного сосуда Дьюара. При работе на низких температурах потребление жидкого азота не превышало 0,5-1 л/час. Откачка осуществлялась форвакуумным спиральным насосом GWSP150, не создающим паров масла. Рабочий уровень вакуума составил  $\sim 8 \cdot 10^{-2}$  мбар. Для работы с высокими температурами (выше 100 °С) использовалось принудительное водяное охлаждение корпуса криостоллика от отдельного чиллера (система циркуляции воды с температурой порядка 15 °С). Измерения и регулировка температуры обеспечивались входящим в систему программируемым контроллером температуры, поддерживающим стабилизацию температуры точностью до 0,1 °С по температурному датчику (платиновый резистивный датчик), встроенному в холодный держатель.

Для выполнения измерений сопротивления от температуры образец подготавливался по следующей схеме (рис.2.9а): чипы, полученные по

технологии, описанной в главе 5, приклеивались (вакуумный клей Arizon) к сапфировой подложке с заранее подготовленной металлизацией из Al (контактные площадки), далее производилась УЗ разварка от контактных площадок чипа на контактные площадки сапфировой подложки с Al металлизацией при помощи iBond 5000Dual (Micro Point Pro, Израиль). Далее подготовленный образец устанавливался на держатель криосталика, для его фиксации и хорошего термического контакта использовались теплопроводящие пасты и прижимные лапки (рис.2.9б). С помощью манипуляторов к контактным площадкам подводились игольчатые зонды, через которые образец подключался в измерительную схему (рис.2.9в). Общий вид криосталика с подключенными кабелями представлен на рис.2.9г. Для четырехпроводного измерения сопротивления на постоянном токе источником-измерителем задавался ток через образец, а вольтметром измерялось напряжение через вторую потенциальную пару контактов. Для снижения влияния температурного дрейфа от термоэдс, возникающего из-за разности температур в контактах и проводниках, измерения проводились с переплюсовкой тока, при которой устраняется путем вычитания большая часть паразитных термоэдс от контактов и проводов. Процесс измерения управлялся программой на LabView с графическим интерфейсом.

Расчет ТКС для структур на основе ВЭС тонких пленок рассчитывался по следующей формуле:

$$TCR = \frac{f'(x)}{f(x)} \times 10^6 [ppm/^\circ C], \quad (2.5)$$

где  $f(x)$  – аппроксимирующая функция (полином 9 степени), которая используется для сглаживания данных,  $f'(x)$  – производная от аппроксимирующей функции. Данные представляют из себя зависимость удельного сопротивления от температуры.

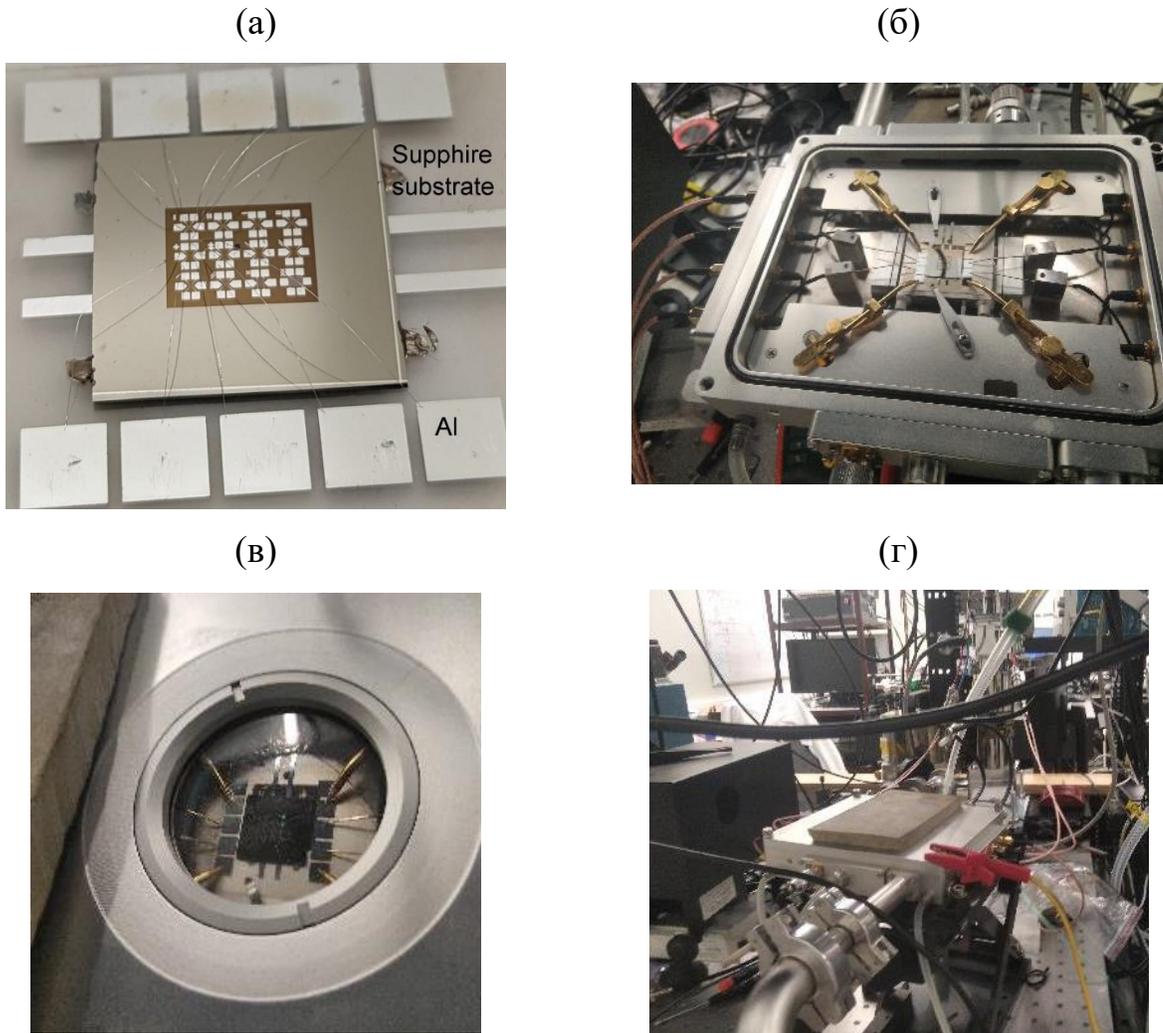


Рисунок 2.9 – Фотографии: подложка с образцом (а); подложка на держателе кристолика с подключенными зондами (б); вид образца через оптическое окно (в); кристолик с подключенными кабелями для измерений (г)

## 2.5 Исследование влияния времени напыления и мощности магнетрона на состав и свойства тонких пленок на основе ВЭС

В данной части работы приведено описание по подготовки образцов к исследованиям, описанным в Главе 4. В процессе работы над статьей [104] были отработаны методики нанесения многокомпонентных пленок с использованием магнетронного распыления, а также их структурного анализа с применением рентгеновской дифрактометрии и электронной микроскопии, что стало основой

для оптимизации параметров магнетронного распыления и изучения структуры высокоэнтропийных пленок в данной работе. Мишени для магнетрона имели составы  $\text{Co}_{0.20}\text{Cr}_{0.20}\text{Fe}_{0.20}\text{Ni}_{0.20}\text{Cu}_{0.20}$  и  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$ . Схема подготовки к исследованию представлена на рис.2.10.

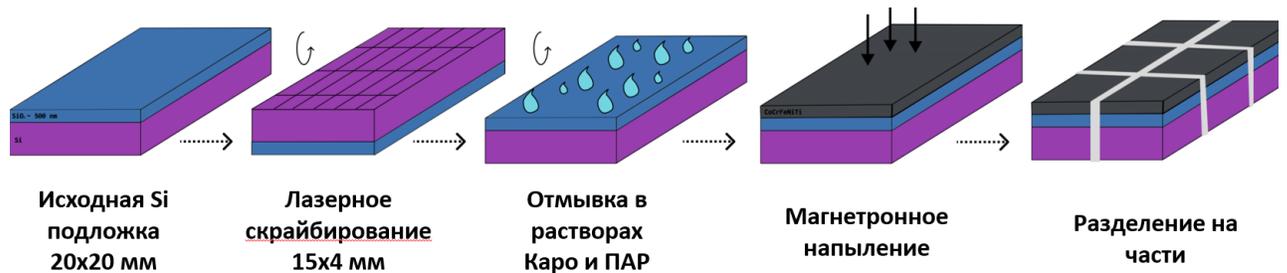


Рисунок 2.10 – Схема подготовки образцов для изучения

Тонкие пленки осаждались методом магнетронного напыления на поверхность термически окисленных монокристаллических кремниевых квадратных фрагментов пластины размером 2x2 см (далее – подложка). Толщина слоя  $\text{SiO}_2$  между кремниевой пластиной и пленкой составляла около 500 нм. На квадратные кремниевые фрагменты наносились насечки при помощи лазерного скрайбера шириной 4 мм и длиной 15 мм, после чего подложки помещали в раствор Каро и ПАР для очистки после лазерного скрайбирования. Раствор Каро представляет собой смесь перекиси водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) и серной кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) в соотношении 3:7, а раствор ПАР состоит из воды ( $\text{H}_2\text{O}$ ), перекиси водорода и аммиака ( $\text{NH}_3$ ) в соотношении 5:1:1. Очистка проводится в последовательности следующих ванн: сначала образец погружается в раствор Каро, затем в горячую ванну ( $50\text{ }^\circ\text{C}$ ) с деионизированной водой (ДВ), после чего следует ванна с ДВ и подачей азота. Далее образец помещается в раствор ПАР, после чего проводится ещё одна горячая ванна с ДВ, завершающаяся финальной обработкой в ванне с ДВ и подачей азота. Далее проводили магнетронное распыление и разделение на части путем ломания по насечкам. Тонкие пленки были осажены с помощью магнетронного напыления на постоянном токе при условиях, представленных в табл. 2.6. В качестве рабочего газа использовался Ar чистотой 99,9995%. Схема

магнетрона представлена в работе [101]. Мощность магнетрона регулировалась с помощью блока питания Pinnacle+ (Advanced Energy, США).

## **2.6 Исследования коррозионной стойкости ВЭС тонких пленок, полученных методом магнетронного напыления**

Коррозионную устойчивость пленок из высокоэнтропийных сплавов оценивали по данным циклической вольтамперометрии в 1,0 М растворе серной кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). В качестве образца сравнения выступала пленка из нихрома. Для съемки циклических вольтамперограмм (ЦВА) образец закрепляли в тефлоновую электрохимическую ячейку с донным прижимным рабочим электродом. Электродом сравнения служил насыщенный Ag/AgCl электрод, а вспомогательным – Pt проволока, свернутая в кольцо диаметром 3 см. Регистрацию ЦВА выполняли с помощью потенциостата Autolab PGSTAT302N в клетке Фарадея в диапазоне потенциалов +/- 200 мВ относительно потенциала разомкнутой цепи. Скорость развертки потенциала составляла 10 мВ/с. Для определения потенциала коррозии и плотности тока коррозии данные ЦВА перестраивали в тафельских координатах (логарифм плотности тока по оси Y и потенциала по оси X) и находили точку пересечения линейных участков полученной кривой.

## **2.7 Исследования термической стабильности исходных ВЭС и тонких пленок, полученных из них методом магнетронного напыления**

Для исследования стабильности сплавов, полученных в результате механического сплавления, из полученных порошков ВЭС прессовались образцы диаметром 5 мм, высотой 10 мм с пористостью 30–40% и массой 1 г. Образцы помещались в кварцевые ампулы, которые вакуумировались до остаточного давления 1,33 Па и запаивались (рис.2.11). В ампулы помещалась также спрессованная таблетка порошка Ti, служащая геттером остаточного кислорода. Отжиг порошков в ампулах проводился при температурах 873К, 1073К и 1273К

в электропечах марки КЭП10/1250ПВ (ООО «Термал», Россия). Постоянная температура печей поддерживалась контроллером ОВЕН ТРМ251(Россия) в течение 204 суток. Для каждой температуры отжига было подготовлено 7 ампул, содержащих по 1 г смеси. В течение изотермического отжига из печей через 1, 3, 10, 30, 185 и 204 суток извлекалось по 1 ампуле для анализа структуры и фазового состава сплава.

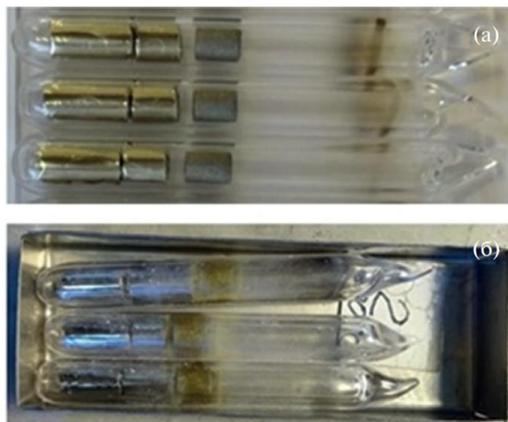


Рисунок 2.11 – Исследуемые образцы в запаянных ампулах до отжига – (а);  
после отжига – (б)

Для исследования стабильности тонких пленок при повышенной температуре образцы пленок на кремниевой подложке помещались в муфельную печь КЭП10/1250ПВ (ООО «Термал», Россия) и выдерживались при 155 °С в течение 1000 часов. Измерение удельного сопротивления проводили до и после отжига, при этом разница сопротивлений определялась при помощи четырехзондовой установки (ООО «Криотел», Россия), подробнее в п. 2.4.5.

## Выводы по главе 2

Представлены и описаны методики получения исследуемых материалов, к которым относится получение мишени методом горячего прессования из смеси элементарных порошков металлов и из ВЭС сплава, описание установки магнетронного напыления, а также методы анализа, к которым относятся: РФА – структурный анализ; СЭМ – морфология; определение толщины пленок,

элементный состав и элементное картирование; ПЭМ – изучение микроструктуры и качественный элементный анализ, Оже-спектроскопия – количественный элементный анализ, оценка содержания кислорода в пленках; электрические измерения – четырехзондовый метод; коррозионная стойкость – метод потенциодинамической поляризации.

## ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МИШЕНЕЙ ДЛЯ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ ПЛЕНОК

В данной главе изложены результаты исследования структуры и термической стабильности материалов многокомпонентных мишеней, полученных горячим прессованием из смесей элементарных порошков, а также из порошка высокоэнтропийного сплава [107–115].

### 3.1 Изучение магнетронных ВЭС мишеней

#### 3.1.1 Структура высокоэнтропийной мишени CoCrFeNiCu

На рис.3.1 представлены результаты РФА мишени (позиция 1 в Табл. 2.2) после горячего прессования. Материал мишени состоит из нескольких фаз, причем основными являются две фазы с гранцентрированной кубической структурой – ГЦК1 и ГЦК2.

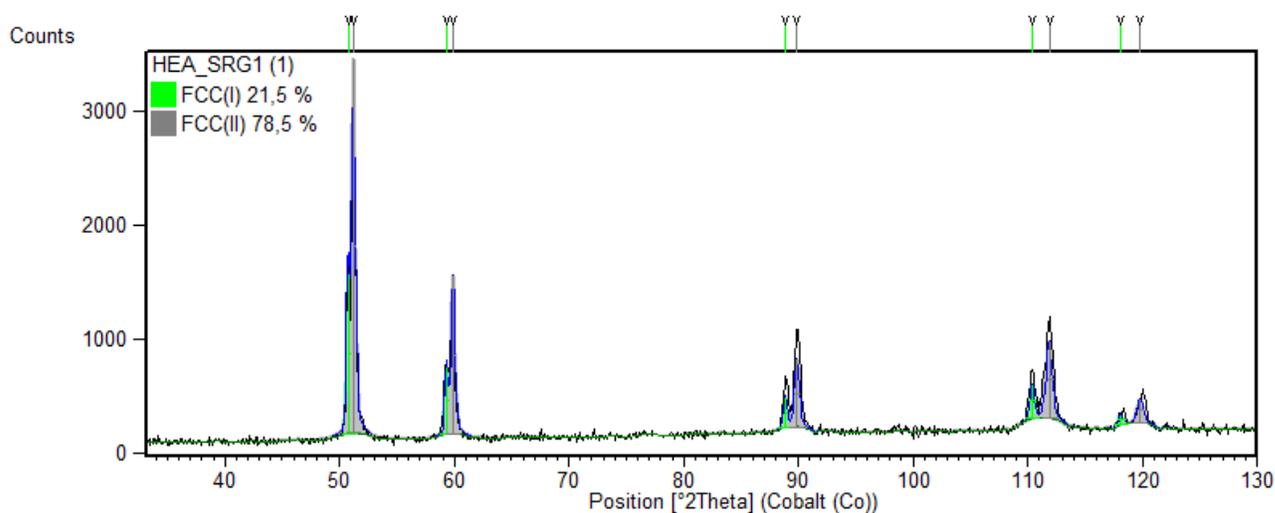


Рисунок 3.1 – Дифрактограмма синтезированной CoCrFeNiCu мишени

Сканирующая электронная микроскопия с локальным ЭДС анализом, результаты которой представлены на рис. 3.2 и рис. 3.3, позволила установить, что мишень содержит следующие фазы: Cr – темно-серая область; CrO – черная область; ГЦК1 – светло серая область; ГЦК2 – матрица серого цвета; (Co,Cr,Fe,Cu)Ni<sub>3</sub> – серая область внутри светло-серой области. Состав основных

фаз был определен как  $\text{Co}_{0.04}\text{Cr}_{0.04}\text{Fe}_{0.04}\text{Ni}_{0.04}\text{Cu}_{0.84}$  – обогащенная медью фаза и  $\text{Co}_{0.23}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.23}\text{Ni}_{0.23}\text{Cu}_{0.08}$  – обедненная медью ГЦК2.

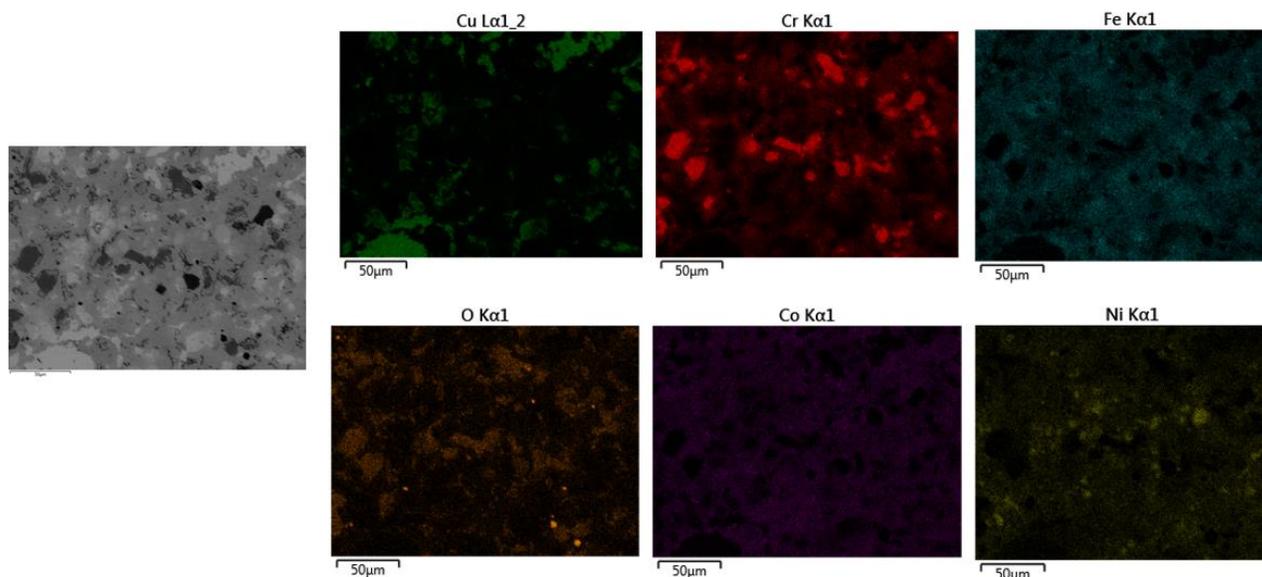


Рисунок 3.2 – СЭМ ЭДС картирование, синтезированной CoCrFeNiCu мишени

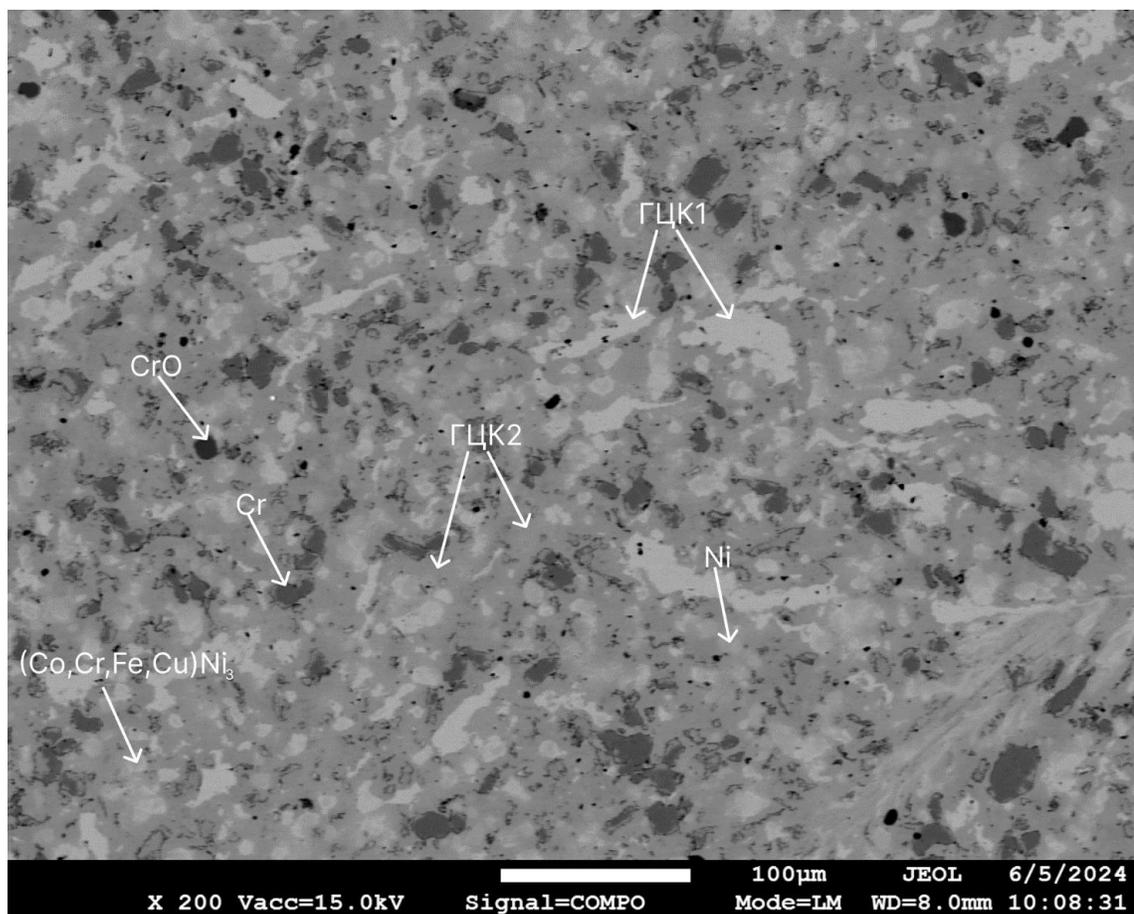


Рис. 3.3 – СЭМ изображение синтезированной CoCrFeNiCu мишени

Состав мишени незначительно отличается от исходно заложенного эквивалентного состава порошковой смеси (рис.3.4), вероятно, вследствие образования отдельных включений оксида во время спекания (см. Рис. 3.2, 3.3.), а также испарение Cu. Чтобы избежать или снизить содержание оксидных фаз, необходимо проводить спекание при более высоком вакууме и более низкой температуре.

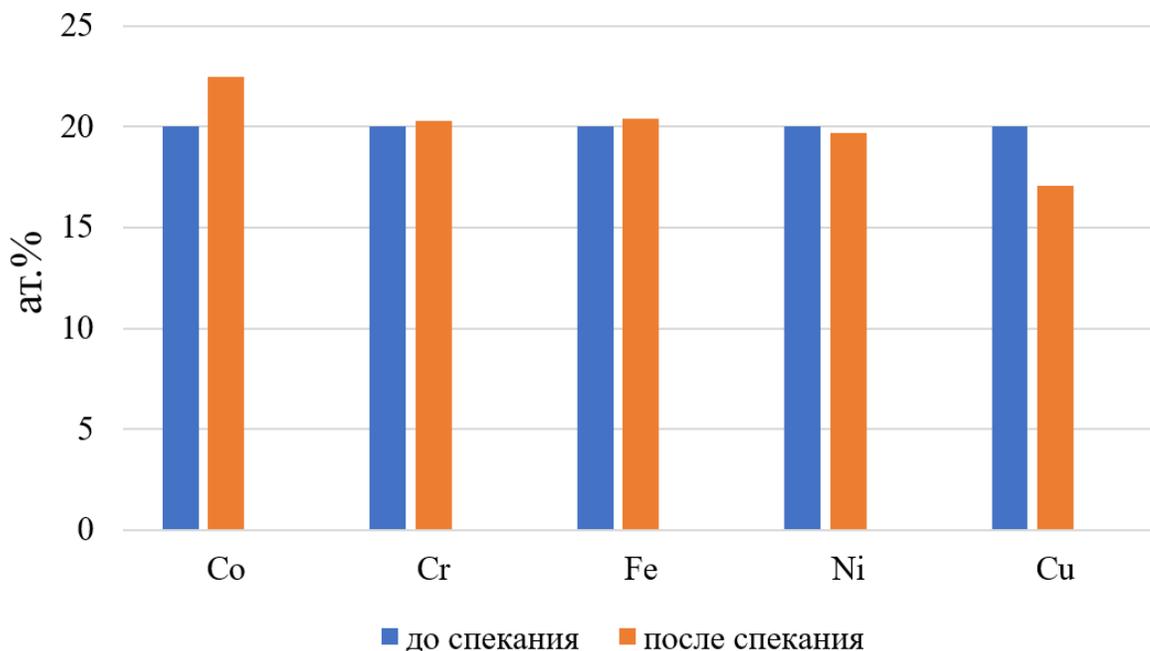


Рисунок 3.4 – Сравнение элементного состава заготовки мишени  $\text{CoCrFeNiCu}$  до спекания и готовой мишени после спекания.

### 3.1.2 Структура высокоэнтропийной мишени $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$ , полученной из смеси элементарных порошков

На рис.3.5 представлены дифрактограммы мишени  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$ , полученные с двух сторон мишени. Сторона, с которой распыление не проводилось (тыльная сторона), представляет исходный фазовый состав мишени после горячего прессования (рис. 3.5а). После того как мишень подверглась магнетронному распылению (рабочая сторона) в процессе изготовления пленок, дифрактограмма была получена с рабочей поверхности

мишени (рис. 3.5б). Мишень состоит из множества фаз, включая  $\sigma$ -FeCr, CoFe, FeNi<sub>3</sub>, Ni<sub>3</sub>Ti, Cr<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>. Основные фазы имеют структуру ГЦК и ОЦК и являются, по-видимому, многокомпонентными сплавами с переменным локальным составом.

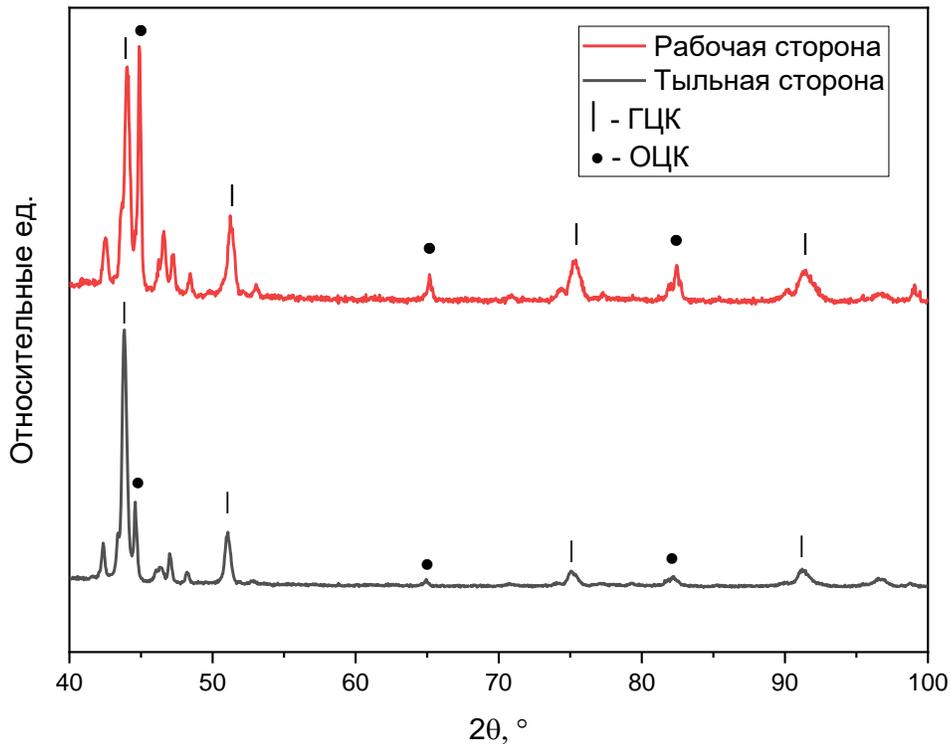


Рисунок 3.5 – Дифрактограммы для рабочей стороны (красная кривая), для нерабочей стороны (черная кривая), полученные в области 30–100° 2 $\theta$

После напыления на поверхности мишени снизилось содержание ГЦК фаз, увеличилось содержание сигма фазы и Ni<sub>3</sub>Ti, а также исчезли оксидные фазы.

На рис.3.6 приведены СЭМ снимки, демонстрирующие фазовый контраст (рис. 3.6а) и топологический контраст (рис.3.6б) рабочей стороны Co<sub>0.22</sub>Cr<sub>0.23</sub>Fe<sub>0.29</sub>Ni<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.06</sub> мишени после напыления. После напыления на рабочей поверхности мишени сильнее проявился рельеф, что связано, по-видимому, с неодинаковой скоростью напыления разных фаз. ЭДС картирование (рис.3.7) и локальный количественный анализ позволили идентифицировать фазы:  $\sigma$ -CoCr;

включения ОЦК Cr; оксиды железа ( $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ); ГЦК Fe, а также включения ГПУ  $\text{FeNi}_3$ ,  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ ,  $\text{Cr}_2\text{Ni}_3$ .

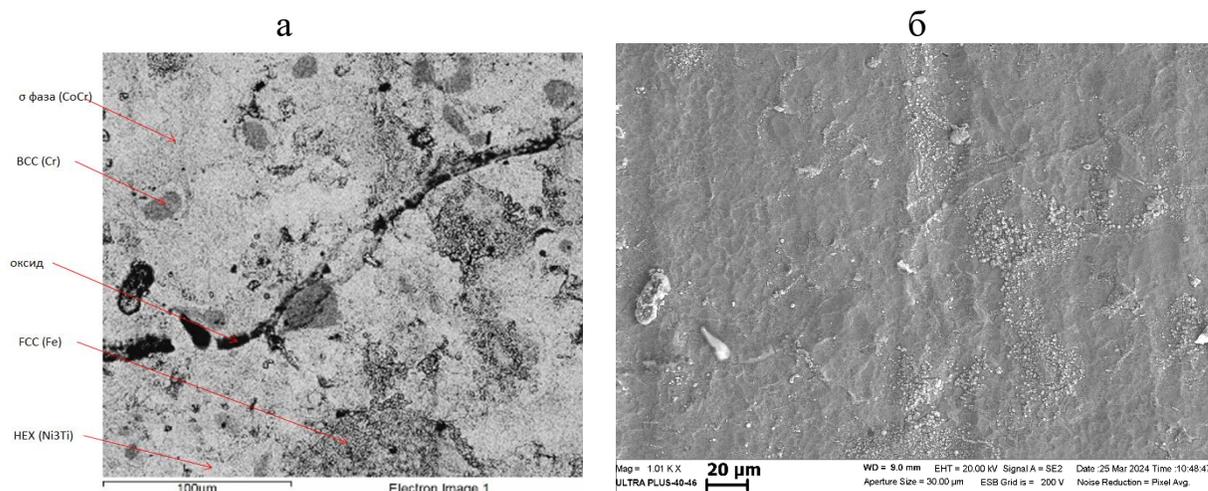


Рисунок 3.6 – СЭМ изображение, полученное с рабочей стороны мишени в обратно-рассеянных электронах (фазовый контраст) (а), топологический контраст во вторичных электронах (б)

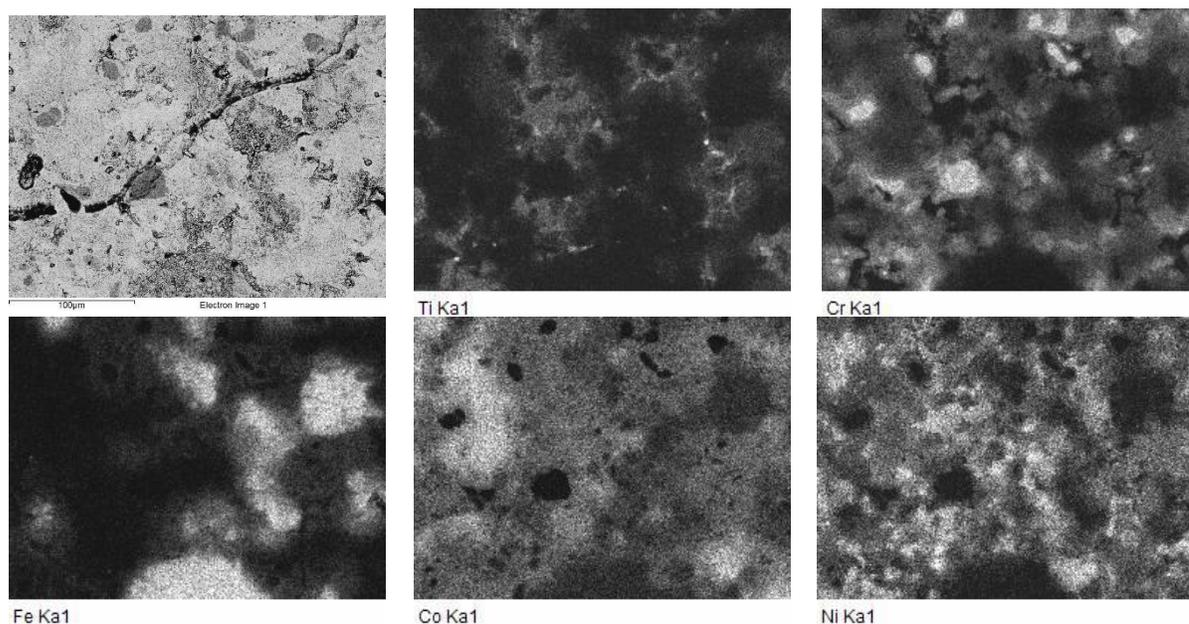


Рисунок 3.7. – СЭМ ЭДС картирование  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$  поверхности мишени после напыления

Исходно заложенный состав заготовки слегка изменился после горячего прессования, а также дальнейшие изменения были обнаружены для рабочей поверхности мишени (рис.3.8). Мишень после синтеза имеет оксидные фазы,

после напыления содержание кислорода становится больше. Это объясняется тем, что вакуум в магнетронной системе составляет 0,1 Па (низкий вакуум), тем самым мишень окисляется во время процесса магнетронного напыления. Т. о., для снижения содержания оксидных фаз необходимо проводить магнетронное напыление при более высоком вакууме. Стоит обратить внимание, что содержание Ti передается точно, более того содержание Ti в мишени не изменяется даже после магнетронного напыления. Содержание Co, Cr, Ni ниже, чем в мишени до спекания. После напыления активно начинает окисляться Fe, снижается его общее значения в ат.%, при этом увеличивается содержание O. Что касается других элементов, то их содержание остается примерно таким же, как до напыления. На основе полученных данных можно предположить, что скорость напыления атомов железа незначительно выше скорости напыления остальных металлов, для которых отклонения в составе поверхности мишени до и после магнетронного напыления остаются в пределах погрешности измерения (~1-2 %).

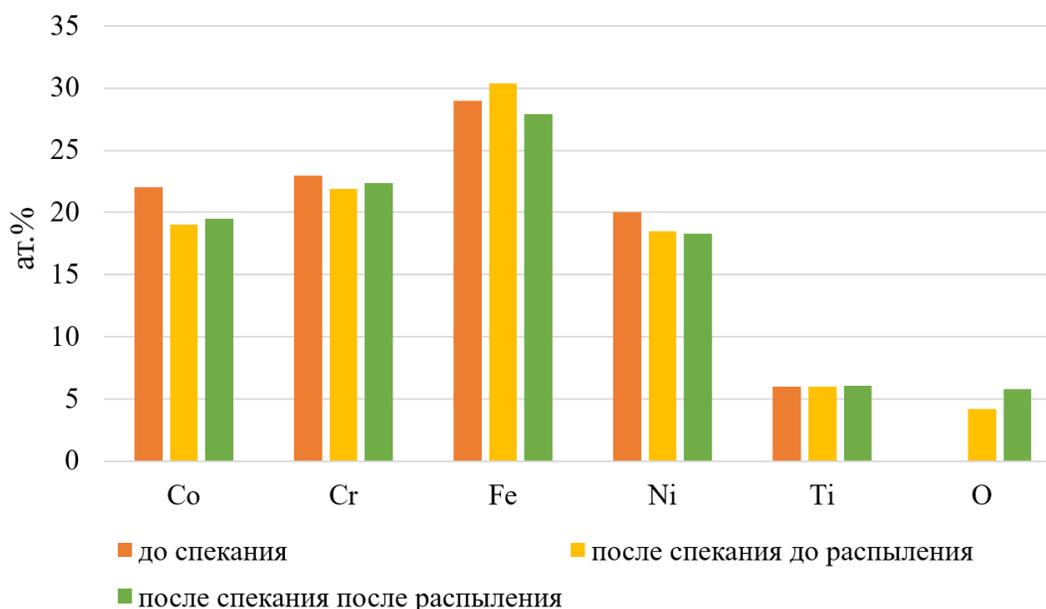


Рисунок 3.8. – Сравнение состава  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$  мишени до спекания, после спекания и до напыления, после спекания и после напыления

### 3.1.3. Структура двухслойной мишени $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$

На рис.3.9 приведены дифрактограммы двухслойной мишени (п. 3 в табл. 2.2), один слой которой был получен из смеси порошков, а другой – из порошка высокоэнтропийного сплава (рис. 2.3). Слой А, полученный из смеси элементарных порошков, содержит не менее 4-х фаз: ГЦК, ОЦК,  $\sigma$ -фаза, фаза Лавеса (рис. 3.9а). Слой Б, полученный из порошка сплава, практически однофазный, состоит из многокомпонентной ГЦК-фазы с небольшой примесью интерметаллида NiTi.

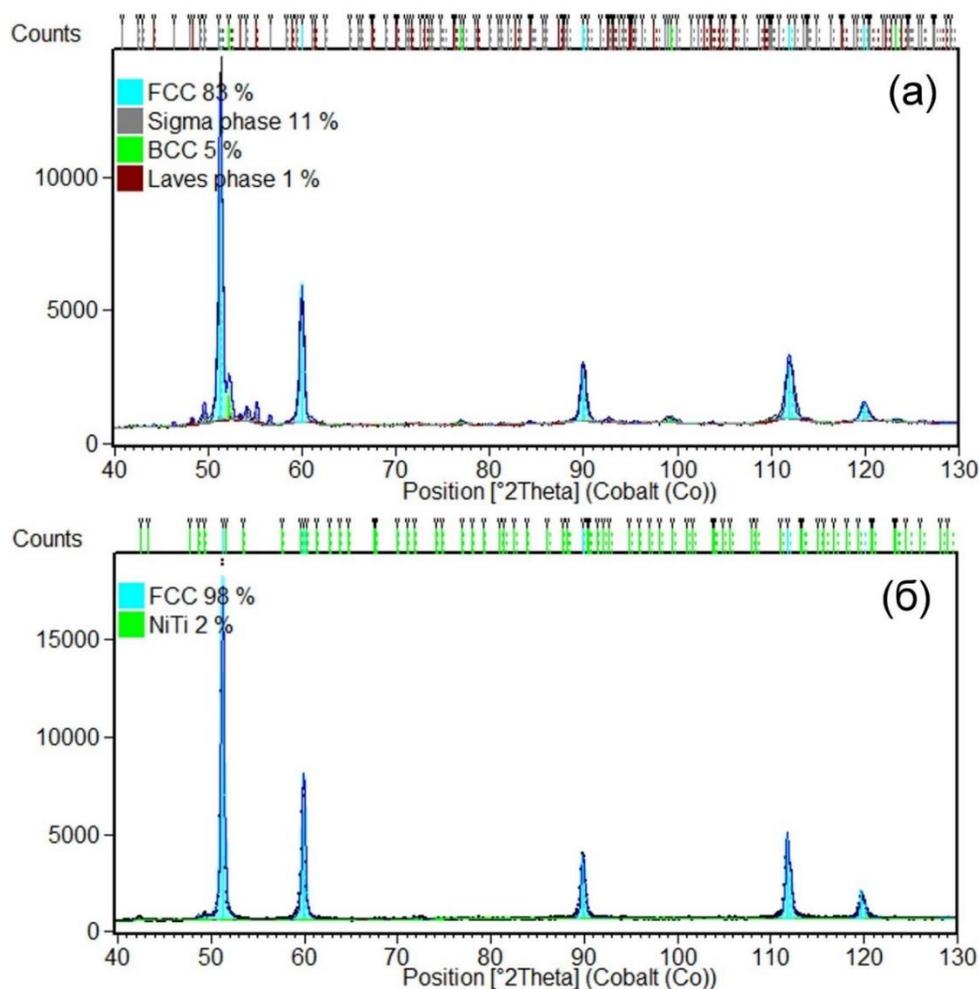


Рисунок 3.9 – Дифрактограмма мишени  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$ : (а) слой, синтезированный из смеси порошков, приготовленный в барабанном смесителе; (б) слой, приготовленный из порошка ВЭС, полученного механическим сплавлением в планетарной мельнице.

На рис.3.10 приведены СЭМ снимки микроструктуры слоя А (а) и слоя Б (б). Видно, что слой Б состоит из крупных гранул, образовавшихся в процессе механического сплавления, что приводит к пористости этого слоя. Слой А более плотный, но локальный химический и фазовый состав этого слоя неоднородный. Как видно из карт распределения элементов в слое А (рис. 3.11а), металлы распределены неоднородно, в целом картина соответствует полученной для однослойной мишени того же состава (п.2 табл. 2.2). В слое Б, несмотря на его пористость, внутри каждой гранулы распределение элементов однородное (рис. 3.11б).

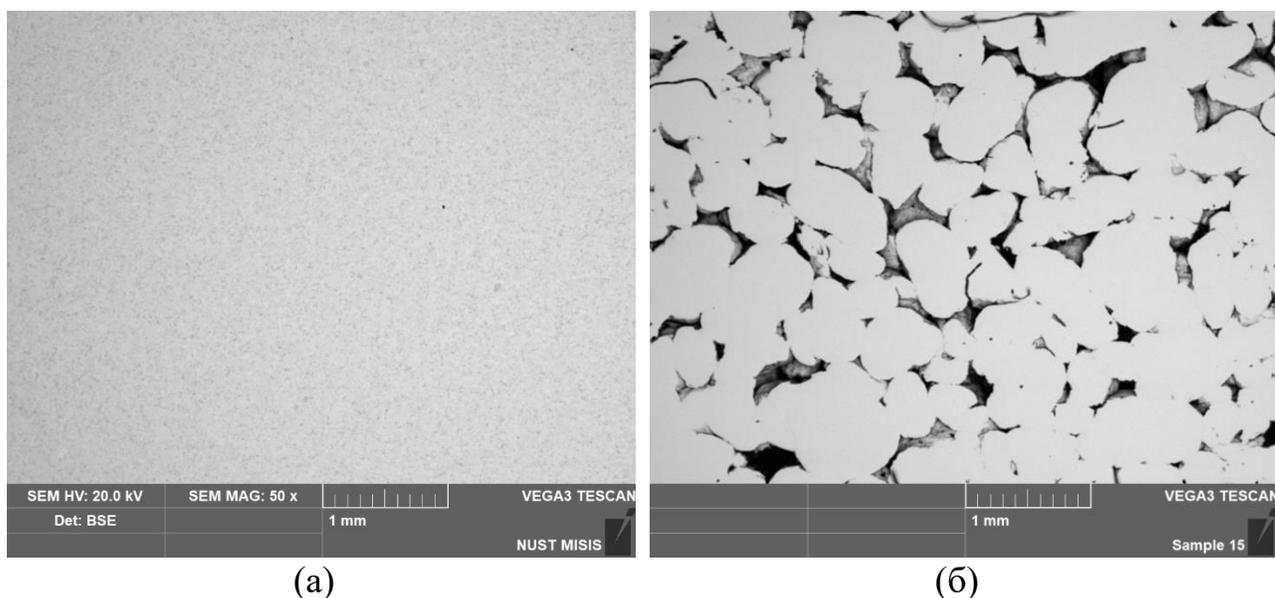


Рисунок 3.10 – СЭМ мишени  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$  (а) слой, синтезированный из смеси порошков, приготовленный в барабанном смесителе; (б) слой, приготовленный из порошка ВЭС, полученного механическим сплавлением в планетарной мельнице

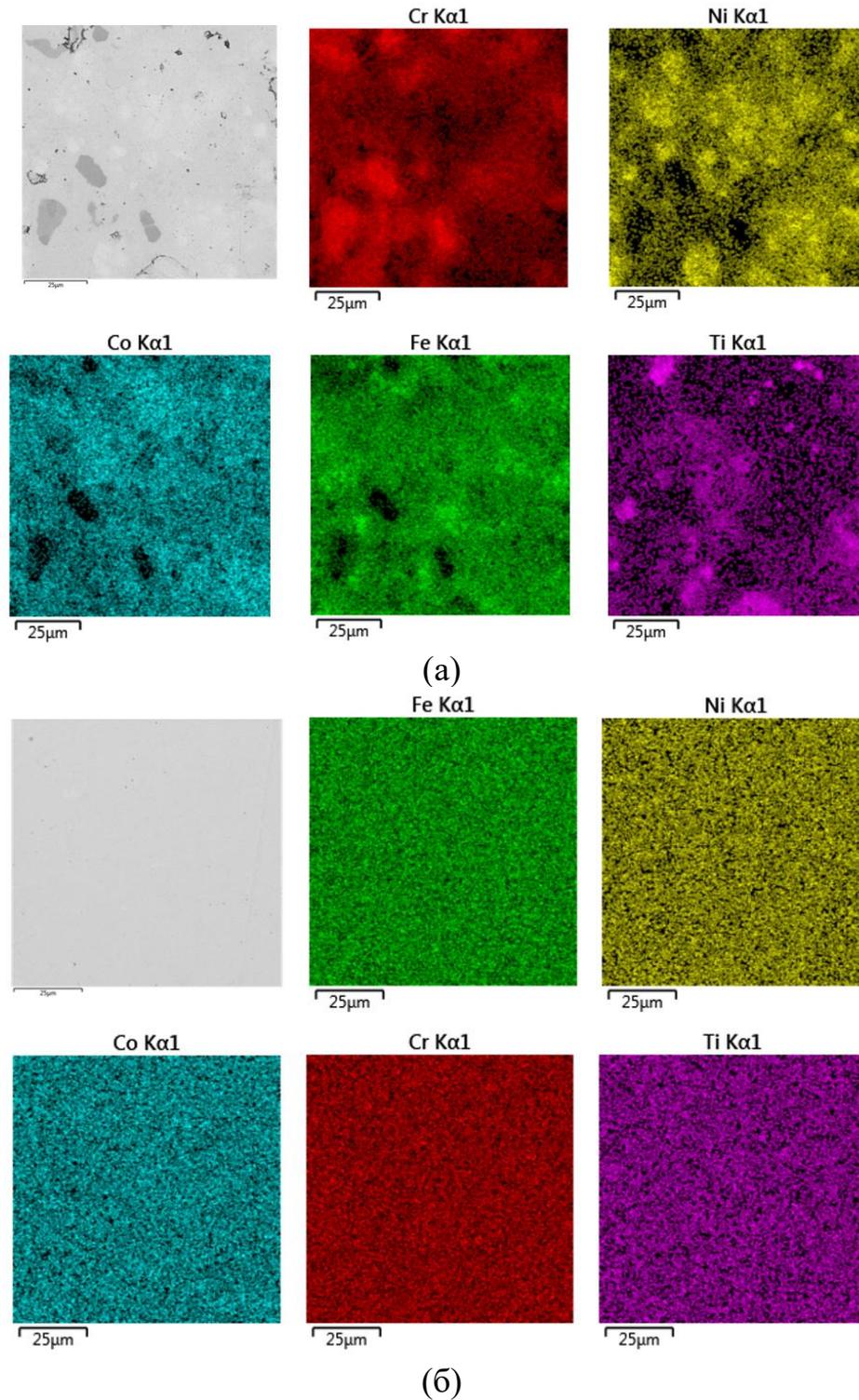


Рисунок 3.11 – ЭДС картирование мишени  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$  (а) слой, синтезированный из смеси порошков, приготовленный в барабанном смесителе; (б) слой, приготовленный из порошка ВЭС, полученного механическим сплавлением в планетарной мельнице

### 3.2 Исследование термической стабильности ВЭС CoCrFeNiCu

В ходе проведенного исследования установлено, что в результате механоактивации порошковой композиции Co+Cr+Fe+Ni+Cu в течение 120 минут в планетарной мельнице происходит механохимическое сплавление указанных металлов. Рентгенофазовый анализ полученного порошкового материала демонстрирует наличие рефлексов, характерных для ГЦК- и ОЦК-фаз (рис.3.12).

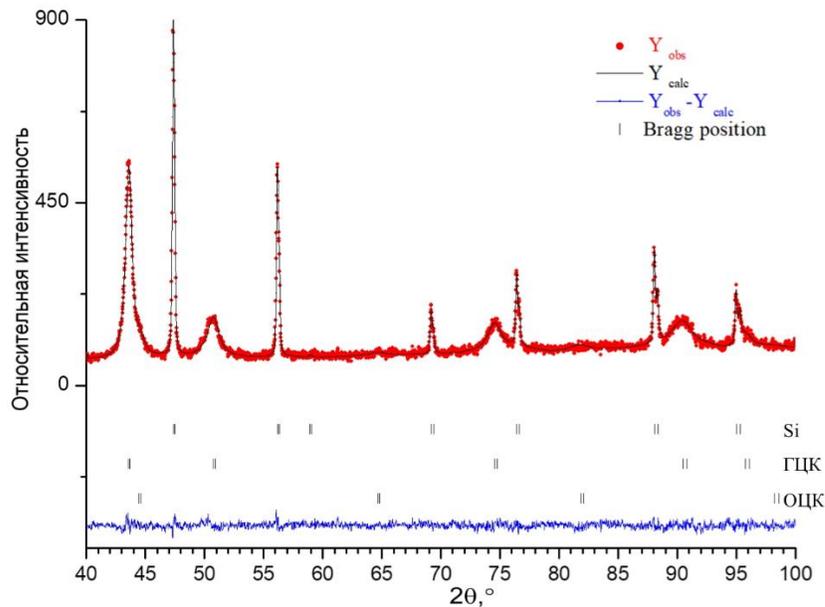


Рисунок 3.12 – Дифрактограммы (экспериментальная, расчетная и разностная) смеси порошков Co-Cr-Fe-Ni-Cu после МА в течение 120 минут.  $Y_{obs}$  – экспериментальная дифрактограмма,  $Y_{calc}$  – расчетная дифрактограмма

В результате проведенного полнопрофильного анализа дифрактограммы установлено, что уширение рефлексов гранцентрированной кубической фазы обусловлено микроискажениями кристаллической решетки, а не уменьшением размеров областей когерентного рассеяния. Отмечено, что после механоактивации происходит укрупнение частиц порошка, достигающих размера 250-700 мкм. Параметр элементарной ячейки ГЦК-раствора составил

3,5988(2)Å, что существенно выше значения для никеля (3,5238Å), но ниже, чем для меди (3,6150Å) – элементов, обладающих ГЦК-структурой.

Количественный РФА анализ показал, что содержание ОЦК-фазы Cr, не перешедшей в сплав, равняется 8.6 мас.%. Фазовый состав полученного ВЭС, преимущественно содержащего ГЦК-фазу, соответствует данным [40,43], где также методом МА были синтезированы практически однофазные ВЭС CoCrFeNiCu на основе ГЦК твердого раствора замещения. Таким образом, в результате МА порошков металлов образуется двухфазный ВЭС, основная фаза которого является твердым пятикомпонентным ГЦК-раствором замещения с пониженным относительно эквимольного состава содержанием хрома – CoCr<sub>1-x</sub>FeNiCu и фаза на основе ОЦК Cr. Наличие в сплаве второй фазы, вероятно, связано с присутствием в исходном порошке хрома крупных частиц, которые за время механохимического синтеза не полностью переходят в ВЭС.

Согласно представленным на рис. 3.13 данным, в ходе термической обработки высокоэнтропийного сплава при температурах 873К, 1073К и 1273К в течение периода от 1 до 204 суток наблюдаются изменения в его фазовом составе. Уже после отжига при 873К в течение 3-х суток (рис. 3.13а) происходит распад исходной фазы на две гранецентрированные кубические фазы – ГЦК1 и ГЦК2. При этом параметры элементарной ячейки одной из них – ГЦК1 – увеличиваются до значений, близких к параметру решетки меди, в то время как параметры другой фазы – ГЦК2 – уменьшаются (табл. 3.1). Наряду с изменением фазового состава отмечается снижение дефектности кристаллической структуры механоактивированного сплава, о чем свидетельствует сужение дифракционных рефлексов ГЦК-фаз.

Результаты рентгенофазового анализа указывают на то, что отжиг при 1073К и 1273К приводит к распаду ГЦК-фазы ВЭС, образовавшейся в ходе механоактивации, на две ГЦК-фазы, начиная уже с первых часов термообработки.

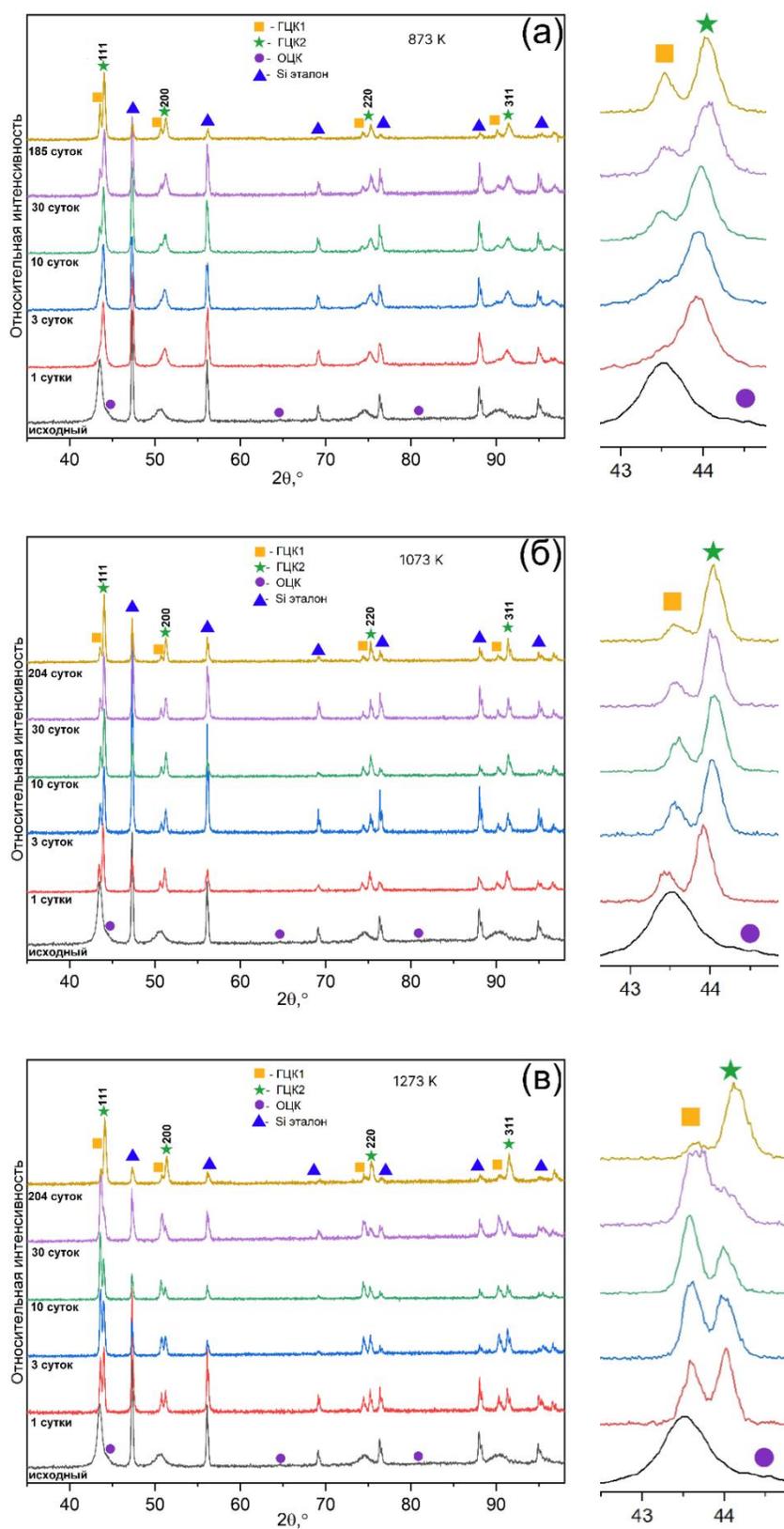


Рисунок 3.13 – Дифрактограммы (с фрагментом справа в области  $2\theta=42\text{--}46^\circ$ ) ВЭС CoCrFeNiCu после отжига при 873K (а), 1073K (б) и 1273K (в)

Таблица 3.1 – Параметры элементарных ячеек ГЦК-фаз

Фаза (ICDD PDF2 Card №)	Параметр элементарной ячейки, Å		
Cu (№ 004-0836)	3,6150		
Ni (№ 004-0850)	3,5238		
CoCrFeNiMn (№ 065-0528)	3,589		
CoCrFeNiCu	исходный	ГЦК	3,5988(2)
	873К	ГЦК1	3,608(2)
	185 суток	ГЦК2	3,569(2)
	1073К	ГЦК1	3,602(2)
	204 дня	ГЦК2	3,566(2)
	1273К	ГЦК1	3,603(3)
	204 дня	ГЦК2	3,570(1)

Параметры элементарной ячейки ГЦК-фаз изменяются в течение первых трех суток отжига (рис. 3.14), а затем остаются практически постоянными.

На рис. 3.15, представлены данные микроструктуры образцов ВЭС после максимальной длительности термообработки при температурах 873К, 1073К и 1273К и исходного образца. По результатам ЭДС основные темно-серые области соответствуют фазе ГЦК2, обедненной медью, более светлые области относятся к фазе ГЦК1, обогащенной медью, темные округлые включения представляют собой частицы хрома (размером 2–6 мкм), присутствующие в исходном ВЭС, черные дисперсные включения являются частицами алмаза, использованного в полировальной пасте.

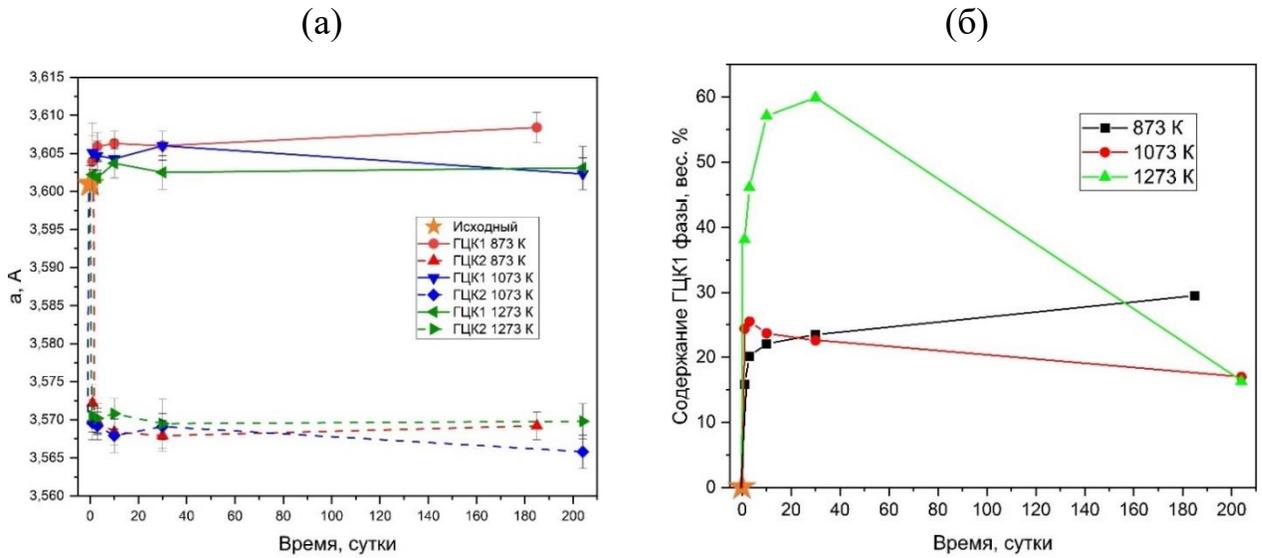


Рисунок 3.14 – Зависимость параметров элементарной ячейки (а) и содержания ГЦК1 фазы от длительности отжига (б)

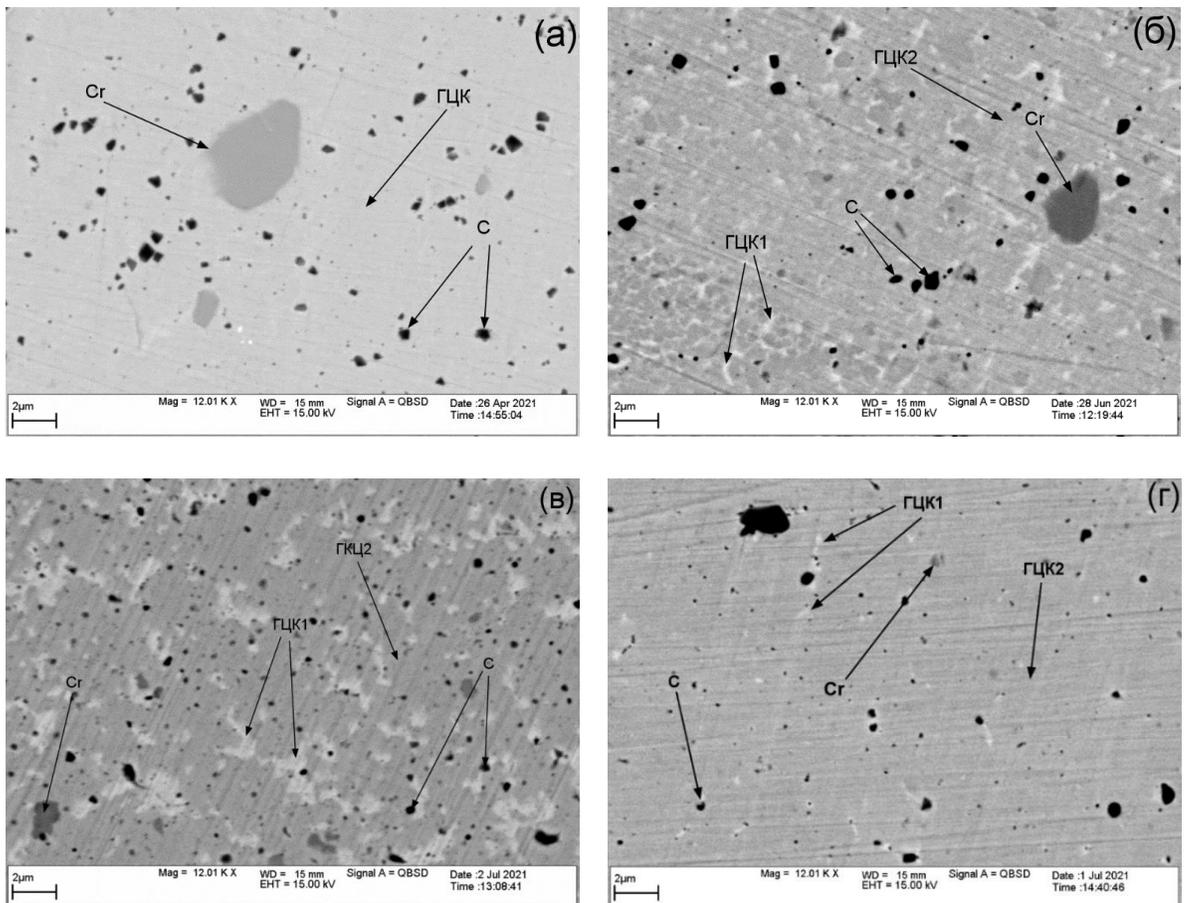


Рисунок 3.15 – Микроструктура CoCrFeNiCu (СЭМ) исходного (а) и после отжига в течение 185 суток при 873К (б), 204 суток при 1073К (в), 1273К (г)

С увеличением температуры отжига наблюдается рост размера основных микроструктурных элементов – областей фаз ГЦК1 и ГЦК2. Наличие в исходном состоянии смеси наноразмерных зерен разного химического состава, вероятно, оказывает существенное влияние на кинетику роста зерен и огрубление микроструктуры при термической обработке.

ЭДС анализ ГЦК-фаз показал, что одна из них, ГЦК1, обогащена медью, и ее состав близок к  $\text{Co}_{0.04}\text{Cr}_{0.04}\text{Fe}_{0.04}\text{Ni}_{0.04}\text{Cu}_{0.84}$ , а ГЦК2 обеднена медью, и состав близок к  $\text{Co}_{0.23}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.23}\text{Ni}_{0.23}\text{Cu}_{0.08}$ . Данное соотношение элементов в фазах было использовано для задания структурной модели при проведении количественного РФА.

Важным является вопрос об установлении первичной и вторичной фаз в отожженном ВЭС. С одной стороны, параметр решетки ГЦК1 наиболее близок к параметру исходной ГЦК-фазы до отжига. Но фаза ГЦК1 состоит преимущественно из меди, а электронная микроскопия выявила выпадение фазы ГЦК1 только после отжига; в исходном ВЭС эта фаза отсутствовала. Для фазы ГЦК2 наблюдается резкое падение параметра решетки по сравнению с исходным ВЭС после первых суток отжига, но, согласно данным электронной микроскопии, эта фаза представляет собой матрицу сплава. Таким образом, можно предположить, что фаза ГЦК2 является прямой «наследницей» исходной метастабильной ГЦК-фазы и образует матрицу отожженного сплава, а фаза ГЦК1 выпадает как вторичная.

Как видно из рис. 3.14б, содержание обогащенной медью фазы ГЦК1 в ВЭС изменяется в зависимости от длительности термической обработки. Анализ дифрактограмм, представленных на рис. 3.13, показывает, что в течение первых суток отжига при температурах 1073 К и 1273 К исходный широкий дифракционный пик сплава, максимум которого близок к пику 111 фазы ГЦК1, расщепляется на два пика, из которых наиболее интенсивным является пик 111 фазы ГЦК2. В дальнейшем происходит перераспределение интенсивности между

этими двумя пиками, скорость и характер которого зависят от температуры отжига.

При 873 К вначале, после первых суток, появляется пик 111 фазы ГЦК2, имеющий асимметричную форму, что указывает на присутствие слабого пика фазы ГЦК1. При последующем отжиге пик 111 фазы ГЦК1 медленно нарастает «на склоне» пика 111 фазы ГЦК2, но не достигает его интенсивности даже после 185 суток, соответствуя примерно 30 мас.% фазы ГЦК1.

При 1073 К пики фаз ГЦК1 и ГЦК2 появляются одновременно после первых суток отжига, а затем относительная интенсивность пика ГЦК1 монотонно уменьшается, соответствуя около 17 мас.% фазы ГЦК1 после 204 суток.

При 1273 К содержание обогащенной медью фазы ГЦК1 сначала быстро растет, достигая 60 мас.% на 30-е сутки отжига, но затем резко падает до 16 мас.% после 204 суток. Предполагается, что наблюдаемое после длительного отжига при 1273 К снижение содержания фазы ГЦК1 связано с диффузией меди из образца сплава в никелевую фольгу, в которую были обернуты образцы перед термообработкой. Это подтверждается данными рентгенофазового анализа, показывающими увеличение параметра элементарной ячейки никеля, что указывает на образование твердого раствора NiCu. Со стороны ВЭС параметр элементарной ячейки максимален и близок к параметру меди. Таким образом, уход меди может происходить как вследствие диффузии в никелевую фольгу, так и за счет испарения в вакууме (на последнее указывает небольшой розовый налет на внутренней поверхности ампулы, появляющийся после длительного отжига при 1273К).

Данные просвечивающей электронной микроскопии и электронной дифракции (рис. 3.16) показывают, что с увеличением длительности отжига кольца Дебая-Шеррера распадаются на отдельные пятна, что свидетельствует об увеличении размера кристаллитов в процессе термической обработки.

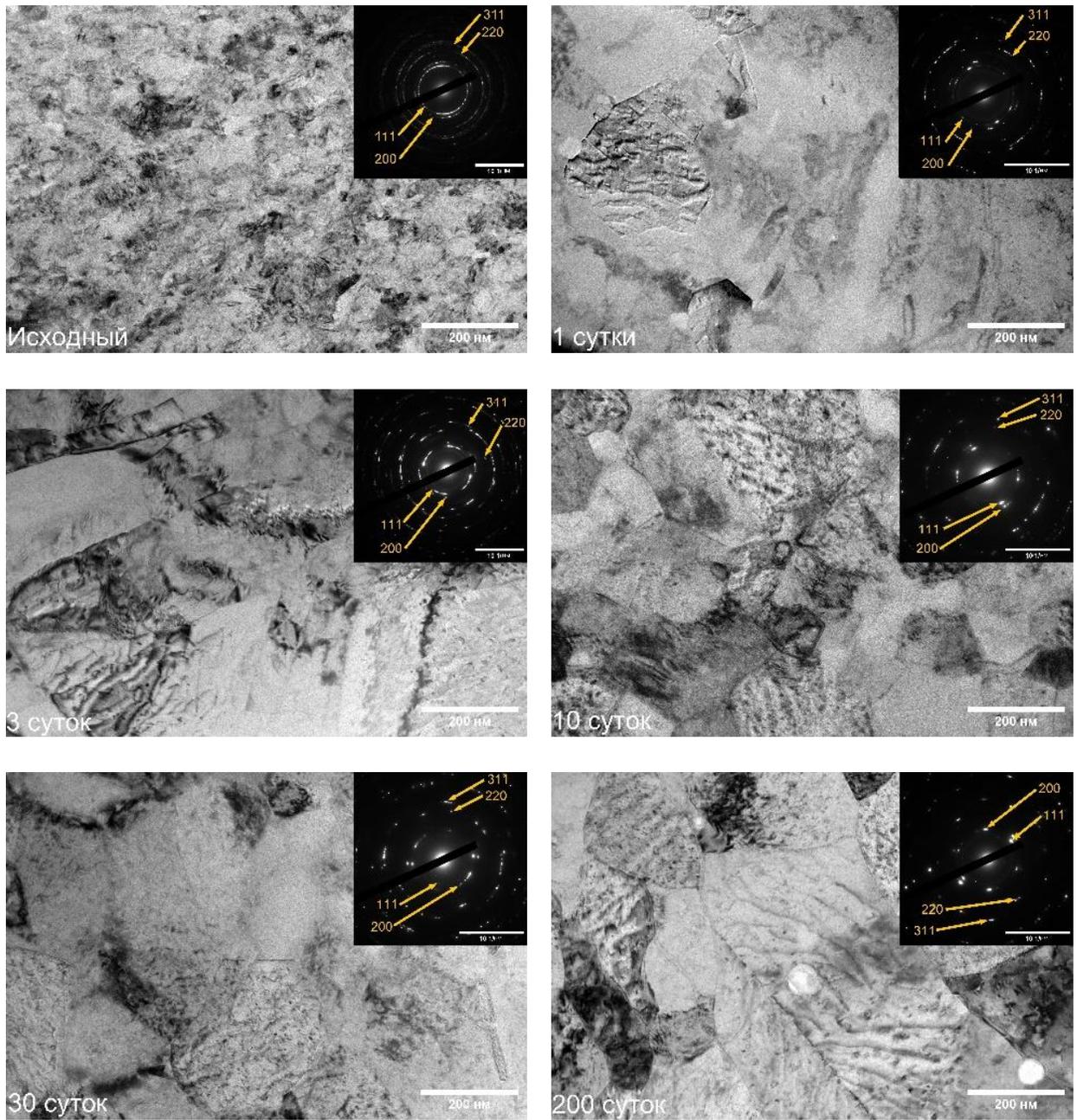


Рисунок 3.16 – Эволюция микроструктуры (светлопольная ПЭМ и ЭД)  
 $\text{CoCrFeNiCu}$  ВЭС после отжига при 1073К

Зависимость среднего размера зерна от длительности отжига представлена на рис.3.17.

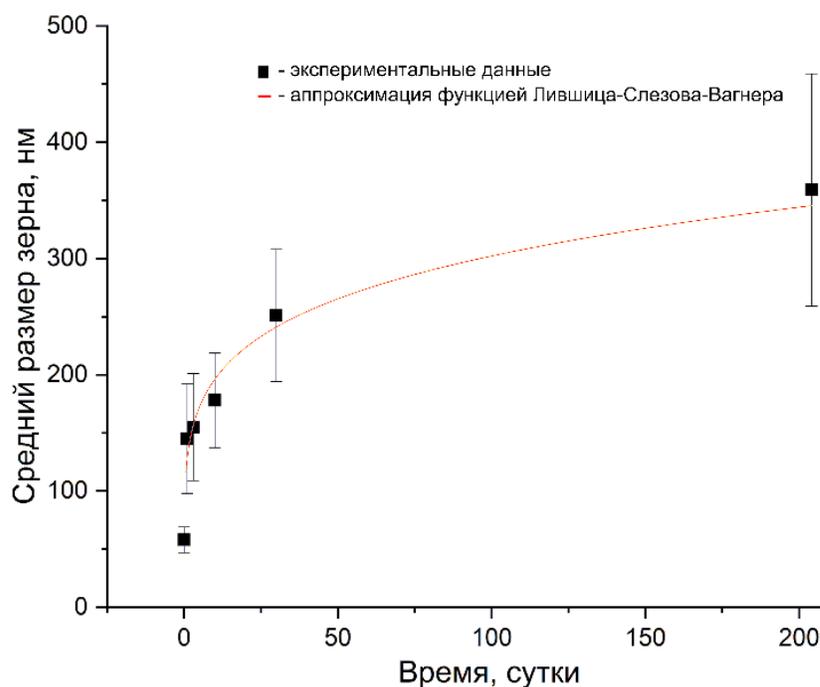


Рисунок 3.17 – Зависимость среднего размера зерен по данным СПЭМ от времени выдержки при 1073К

Согласно механизму собирательной рекристаллизации, или Оствальдовского созревания, описываемого теорией Лившица-Слезова-Вагнера, средний размер зерен ( $D$ ) зависит от времени ( $t$ ) как степенная функция:

$$D^n - D_0^n = k \cdot t, \quad (3.1)$$

где  $D_0$  – исходный средний размер зерен [116]. Диффузионному режиму роста зерен соответствует значение  $n=3$ , кинетическому –  $n=2$ .

Аппроксимация экспериментальных данных, приведенных на рис. 3.17, с помощью степенной функции (красная штриховая кривая на рисунке) дала наилучшее согласие для значений показателя степени  $n = 5$  и  $k = (2.9 \pm 0.05) \cdot 10^{10}$  нм<sup>5</sup>/сутки. Это говорит о сильном торможении роста нанозерен при длительном отжиге. Обработка тех же данных для временного интервала от 1 до 30 суток отжига показала удовлетворительное соответствие степенной функции третьего порядка ( $n=3$ ), при этом  $k = (2.15 \pm 0.55) \cdot 10^6$  нм<sup>3</sup>/сутки. Но в течение первых суток скорость роста заметно выше, а после 30 суток – ниже, и данные за

все время отжига можно аппроксимировать только функцией пятого порядка. Можно предположить, что процесс роста нанокристаллических зерен при длительном отжиге материала характеризуется сложной кинетикой, включающей несколько стадий с различными лимитирующими факторами. Это связано с перестройкой структуры на ранних этапах, диффузионным механизмом роста зерен в промежуточном интервале времени и дополнительным торможением роста вследствие выделения новых фазовых компонентов на больших временных отрезках.

На рис. 3.18 представлены элементные карты, полученные методом энергодисперсионной спектроскопии в режиме СПЭМ.

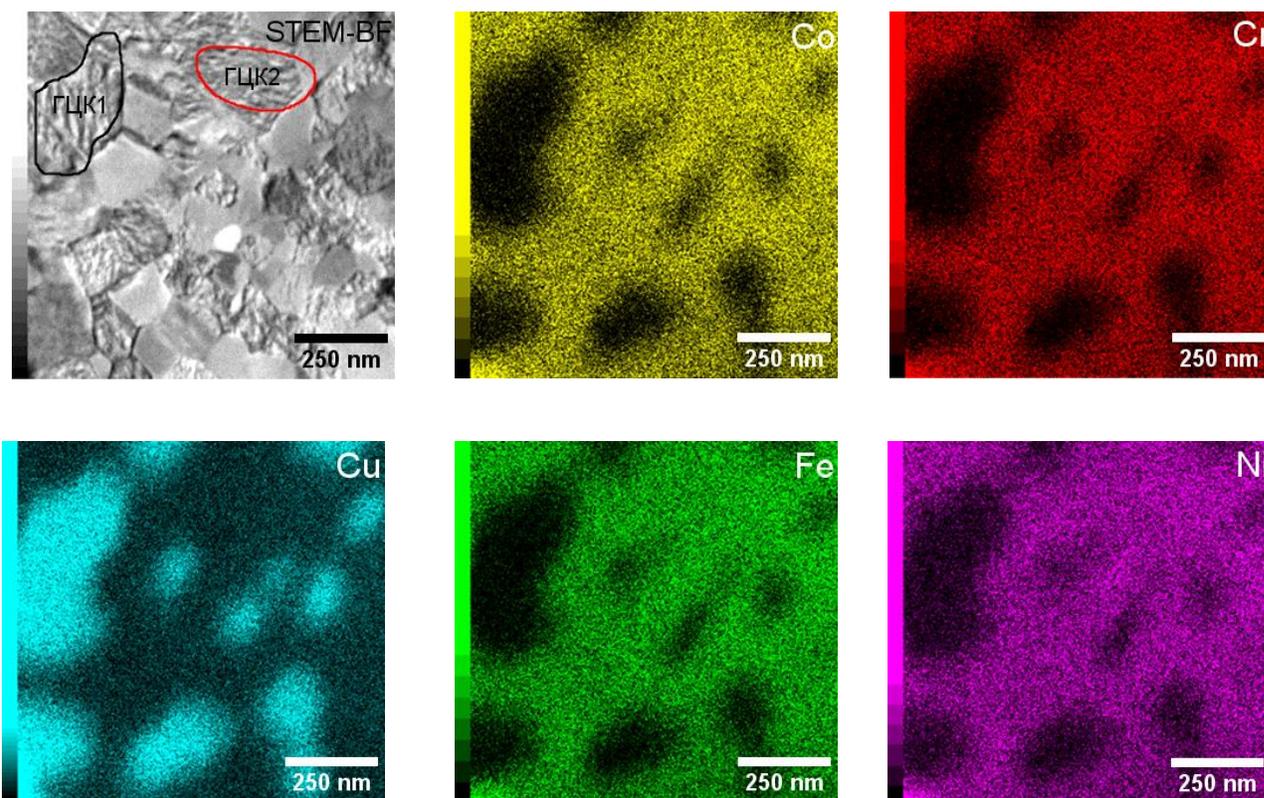


Рисунок 3.18 – Элементное картирование ВЭС CoCrFeNiCu. Длительность отжига – 3-е суток, температура 1073К

На этих картах выделены области, соответствующие зернам двух различных фаз – ГЦК1 и ГЦК2. Несмотря на то, что размеры нанозерен этих двух фаз сопоставимы и не могут быть напрямую различимы в режиме СПЭМ,

определить тип зерна (ГЦК1 или ГЦК2) можно только путем анализа высокоразрешающих карт распределения элементов (например, ПЭМ с полевой эмиссией и монохроматором).

Резюмируя полученные результаты и сравнивая их с результатами других исследований аналогичного высокоэнтропийного сплава, необходимо подчеркнуть следующее.

Во-первых, возможность механического синтеза однофазного эквиатомного сплава  $\text{CoCrFeNiCu}$  с ГЦК-структурой определяется режимами механического сплавления.

В работе [42] синтез проводился при скорости вращения планетарной мельницы 200 об./мин с добавлением толуола; в результате после 65 часов механической обработки была получена лишь ОЦ-фаза с небольшим количеством фазы ГЦК, которая была охарактеризована как остаточная, то есть не растворившаяся в основной матрице медь.

В работе [41] в качестве смазки в порошковую смесь добавлялся 1 вес.% стеариновой кислоты; в результате для формирования однофазного ГЦК-сплава при скорости вращения 200 об/мин потребовалось 50 часов, а при скорости 350 об/мин однофазный нанокристаллический ГЦК ВЭС образовался уже через 5 часов.

В работе [43] скорость была 694 об/мин, а смазка не использовалась, что позволило получить ГЦК ВЭС за время менее 2-х часов. Этот же режим механосплавления применялся и в настоящей работе.

Использование добавок углеводов в качестве смазки способствует уменьшению трения и налипания пластичных металлов на поверхность размольных шаров и барабанов. Однако взаимное растворение металлов, необходимое для формирования многокомпонентного твердого раствора, происходит именно на контактных поверхностях во время трения. Наличие смазочной прослойки между трущимися поверхностями может замедлять этот

процесс взаимного растворения. Кроме того, при использовании углеводородных добавок часто наблюдается образование карбидных фаз.

Таким образом, наиболее эффективное получение однофазного сплава CoCrFeNiCu с ГЦК-структурой достигается в режиме сухого механического сплавления при максимальной скорости вращения планетарной мельницы без применения дополнительных смазывающих добавок.

Во-вторых, полученная таким образом эквиатомная ГЦК-фаза является метастабильной. При повышенной температуре из нее образуются две фазы, обе имеющие структуру ГЦК и близкие параметры элементарной кристаллической ячейки (различие составляет менее 1%). Наиболее вероятный механизм такого превращения состоит в том, что из кристаллической решетки исходной эквиатомной ГЦК-структуры «выталкиваются» атомы меди. Образуется новая фаза ГЦК1, параметр ячейки которой составляет  $0,3602 \div 0,3608$  нм, примерно на 0,2% больше параметра исходной фазы (0,3599 нм), но химический состав сильно отличается от эквиатомного, так как она содержит более 80 ат.% меди. При этом кристаллическая структура многокомпонентной матрицы сжимается, переходя в фазу ГЦК2 с параметром ячейки  $0,3566 \div 0,3570$  нм, что на 0,8% меньше исходного, а концентрация меди в ней уменьшается до 8 ат.%. Это картина в целом согласуется с литературными данными. Так, в работе [41] полученная механическим сплавлением фаза ГЦК с параметром 0,3602 нм распадается после отжига на две ГЦК-фазы с параметрами 0,3619 нм и 0,3595 нм. Распад на обогащенную и обедненную медью ГЦК-фазы с параметрами 0,3608 нм и 0,3572 нм соответственно наблюдался также после отжига при 1073 К в течение 2 часов [43]. Хотя в работе [42] утверждается, что после отжига при 1073 К образуется одна стабильная ГЦК фаза с параметром  $0,362 \pm 0,002$  нм, на представленных в этой работе дифрактограммах четко видно расщепление дифракционных пиков отожженного сплава. Таким образом, выделение

обогащенной медью вторичной фазы наблюдается во всех работах. Объяснение этого явления сталкивается с определенными трудностями.

Дополнительно, значительно более низкая температура плавления Cu (1085 °С) по сравнению с другими компонентами мишени (Fe, Cr, Ni и Co плавятся выше 1400 °С) также может влиять на состав твердого раствора. Более низкая температура плавления способствует избыточному испарению Cu при термообработке, приводя к его дефициту в твердом растворе, особенно на более поздних этапах отжига.

Атомный радиус Cu (0,1278 нм) очень близок к размерам других атомов этой системы: Co (0,1251 нм), Cr (0,1249 нм), Fe (0,1241 нм) и Ni (0,1246 нм) [15]. Размерный фактор для эквиатомного сплава  $\delta$ , который вычисляется по формуле

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\sum_{i=1}^n c_i r_i}\right)^2}, \quad (3.2)$$

где  $c_i$  и  $r_i$  – концентрация и атомный радиус  $i$ -го компонента в  $n$ -компонентном твердом растворе [117] составляет  $\delta=1,03\%$ . Это намного меньше критического значения 4% [18] и говорит в пользу стабильности твердого раствора. Расчет средней концентрации валентных электронов (ВЭК) для этой системы дал ВЭК=8,8 [42], что предполагает стабильность ГЦК-фазы (фаза ГЦК стабильна при ВЭК > 8, а фаза ОЦК при ВЭК < 6,87). Тем не менее, исходный твердый раствор выталкивает атомы меди. Сравнение электроотрицательностей элементов дает противоречивые результаты. При оценке по классическому методу Малликена (Mulliken) [118] электроотрицательность Cu близка к Ni и Co, но намного больше, чем у Fe и Cr (см. [18], рис. 2а); при оценке по методу Филиппова-Горбунова [119] значения для меди сильно отличаются от всех других компонентов системы ([18], рис. 2б) Анализ диаграмм состояний двойных систем показывает, что медь образует непрерывный ряд твердых растворов только с никелем. С кобальтом и железом она смешивается в расплаве, но

практически не образует твердого раствора, а с хромом атомы меди не смешиваются ни в твердом, ни в жидком состоянии. Можно предположить, что атомы меди в многокомпонентном разупорядоченном твердом растворе удерживаются рядом с атомами никеля, но отталкиваются от атомов хрома, железа и кобальта. Природа такого взаимодействия требует более тщательного изучения.

Наблюдаемый распад метастабильной пятикомпонентной ГЦК-фазы сплава  $\text{CoCrFeNiCu}$  вызывает вопрос о полноте этого процесса. Происходит ли полное разделение на четырехкомпонентный твердый раствор  $\text{CoCrFeNi}$  и отдельную медьсодержащую фазу, или же матричная фаза, пусть и обедненная медью, все еще сохраняет пятикомпонентный состав после термической обработки?

Интересно отметить, что аналогичный четырехкомпонентный сплав  $\text{CoCrFeNi}$ , полученный методом дугового плавления, также характеризуется как метастабильный [120]. При длительном отжиге при 1023K в течение 800 часов в его матрице наблюдалось волнообразное варьирование параметра кристаллической решетки в диапазоне до 3%, без формирования четко выраженных вторичных фаз и границ зерен.

В исследуемом в данной работе сплаве  $\text{CoCrFeNiCu}$  матричная ГЦК2 фаза, обедненная медью (~8 ат.%), демонстрирует более стабильное поведение. Даже после длительного непрерывного отжига в течение 204 суток (около 5000 часов) при различных температурах параметр ее кристаллической решетки остается практически постоянным с погрешностью менее 0,1%. Это позволяет предположить, что атомы меди стабилизируют ГЦК-структуру матрицы, обеспечивая сохранение пятикомпонентного твердого раствора.

Следует отметить, что термическая стабильность состава  $\text{CoCrFeNiTi}$  исследовалась ранее в работе [51].

### Выводы по главе 3

1. Мишень  $\text{CoCrFeNiCu}$ , синтезированная из смеси порошков, после спекания состоит из нескольких фаз: ГЦК1, обогащённой медью (состав  $\text{Co}_{0.04}\text{Cr}_{0.04}\text{Fe}_{0.04}\text{Ni}_{0.04}\text{Cu}_{0.84}$ ), и ГЦК2 (состав  $\text{Co}_{0.23}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.23}\text{Ni}_{0.23}\text{Cu}_{0.08}$ ).
2. Мишень  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$ , синтезированная из смеси порошков, после спекания (слой А) состоит из ГЦК, ОЦК,  $\sigma$ -фазы, фазы Лавеса. Мишень  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$ , синтезированная с МА (слой Б), практически однофазна, состоит из многокомпонентной ГЦК-фазы с небольшой примесью интерметаллида  $\text{NiTi}$ . МА приводит к сплавообразованию и практически однофазной структуре ГЦК.
3. Методом механического сплавления эквимольной смеси порошков  $\text{Cr-Co-Fe-Ni-Cu}$  в планетарной мельнице в течение 120 минут в среде  $\text{Ar}$  получен порошок сплава, основная фаза которого является пятикомпонентным ГЦК. В ГЦК матрице присутствуют частицы хрома размером 2–6 мкм, который за время МА не полностью переходит в ВЭС.
4. Исходная фаза после механического сплавления метастабильна и при отжиге распадается на две фазы с близкими ГЦК-структурами, но сильно различающимися по содержанию меди: ГЦК1 фаза содержит ~ 84 ат.%, а ГЦК2 содержит ~ 8 ат.% меди, при этом ГЦК1 выделяется в виде включений и прослоек в матрице ГЦК2. Распад исходной ГЦК-фазы ВЭС происходит в течение 1-3 суток, и его полнота увеличивается с повышением температуры отжига. Фазоразделение вызвано, по-видимому, плохой совместимостью атомов  $\text{Cu}$  с атомами  $\text{Cr}$ ,  $\text{Fe}$  и  $\text{Co}$  в кристаллической структуре твердого раствора. На протяжении всего времени отжига происходит перераспределение интенсивностей дифракционных линий фаз ГЦК1 и ГЦК2. Динамика и характер этого процесса зависят как от температуры, так и от длительности отжига. Вначале содержание ГЦК1 увеличивается, но затем уменьшается, вероятно,

вследствие испарения меди в вакууме (уменьшение существенно при максимальной температуре и длительности отжига).

5. После первых трех суток и до конца термообработки ВЭС сохраняет ГЦК-структуру твердого раствора замещения. Параметры элементарной ячейки ГЦК-фаз, образовавшихся при распаде ВЭС, практически не изменяются вплоть до 204 суток отжига. Пятикомпонентная фаза, образовавшаяся после отжига, имеет химический состав  $\text{Co}_{0.23}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.23}\text{Ni}_{0.23}\text{Cu}_{0.08}$  и является стабильной высокоэнтропийной фазой.

## **ГЛАВА 4. ПОЛУЧЕНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ**

В данной части работы представлены результаты по влиянию времени и мощности напыления мишеней на основе ВЭС на свойства пленок, такие как: структура и морфология, электрические и термоэлектрические свойства, термическая стабильность, коррозионная стойкость. Также изучено влияние однородности магнетронного напыления и влияние отжига на удельное электрическое сопротивление пленок [121–125].

### **4.1 Получение и исследование тонкой пленки ВЭС CoCrFeNiCu**

#### **4.1.1 Морфология, структура и компонентный состав**

На рис. 4.1 представлены рентгенограммы ВЭС тонких пленок CoCrFeNiCu, осажденных при различном времени и мощности напыления. Вследствие малой толщины пленки на дифракционной картине наблюдался только 100%-ный пик, причем для регистрации дифракции использовали асимметричную схему с углом наклона образца к первичному пучку  $3^\circ$ . Наиболее интенсивный пик на рентгенограмме соответствует фазе ГЦК (111) с параметром ячейки 0,357(1) нм. Увеличение длительности напыления и повышение мощности приводят к увеличению интенсивности дифракционного пика и уменьшению его полуширины, что, вероятно, связано с ростом степени кристалличности пленки и увеличением размеров областей когерентного рассеяния.

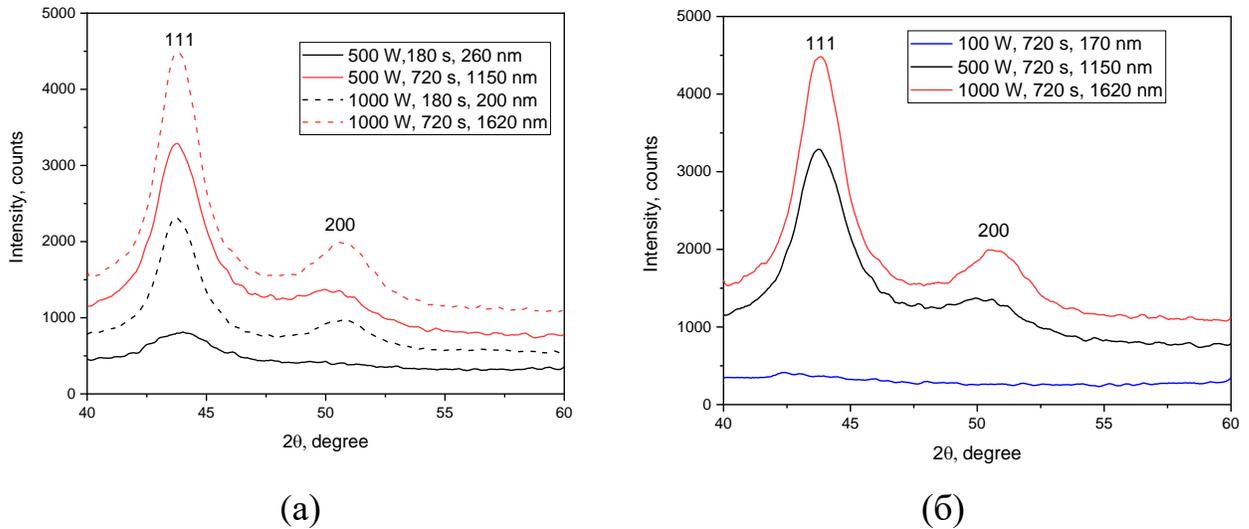


Рисунок 4.1– Дифрактограммы ВЭС тонких пленок CoCrFeNiCu, осажденных при различном времени и мощности напыления. Влияние времени напыления на структуру – (а); влияние мощности на структуру – (б)

Влияние времени напыления (а,b,c) и мощности (d,c,e) на морфологию тонких пленок CoCrFeNiCu продемонстрировано на рис.4.2. Все пленки имеют гладкую структуру с однородным распределением элементов в пленке (рис.4.3). Скорость напыления при постоянной мощности напыления 500 Вт практически не меняется со временем и составляет около 1,4 нм/с. Увеличение мощности напыления от 100 до 1000 Вт при постоянном времени напыления, равном 720 с, приводит к увеличению скорости напыления с 0,24 нм/с до 2,25 нм/с (рис. 4.4). Таким образом, длительность напыления не приводит к изменению скорости напыления, в то время как увеличение мощности напыления в 10 раз приводит к увеличению скорости напыления в 10 раз.

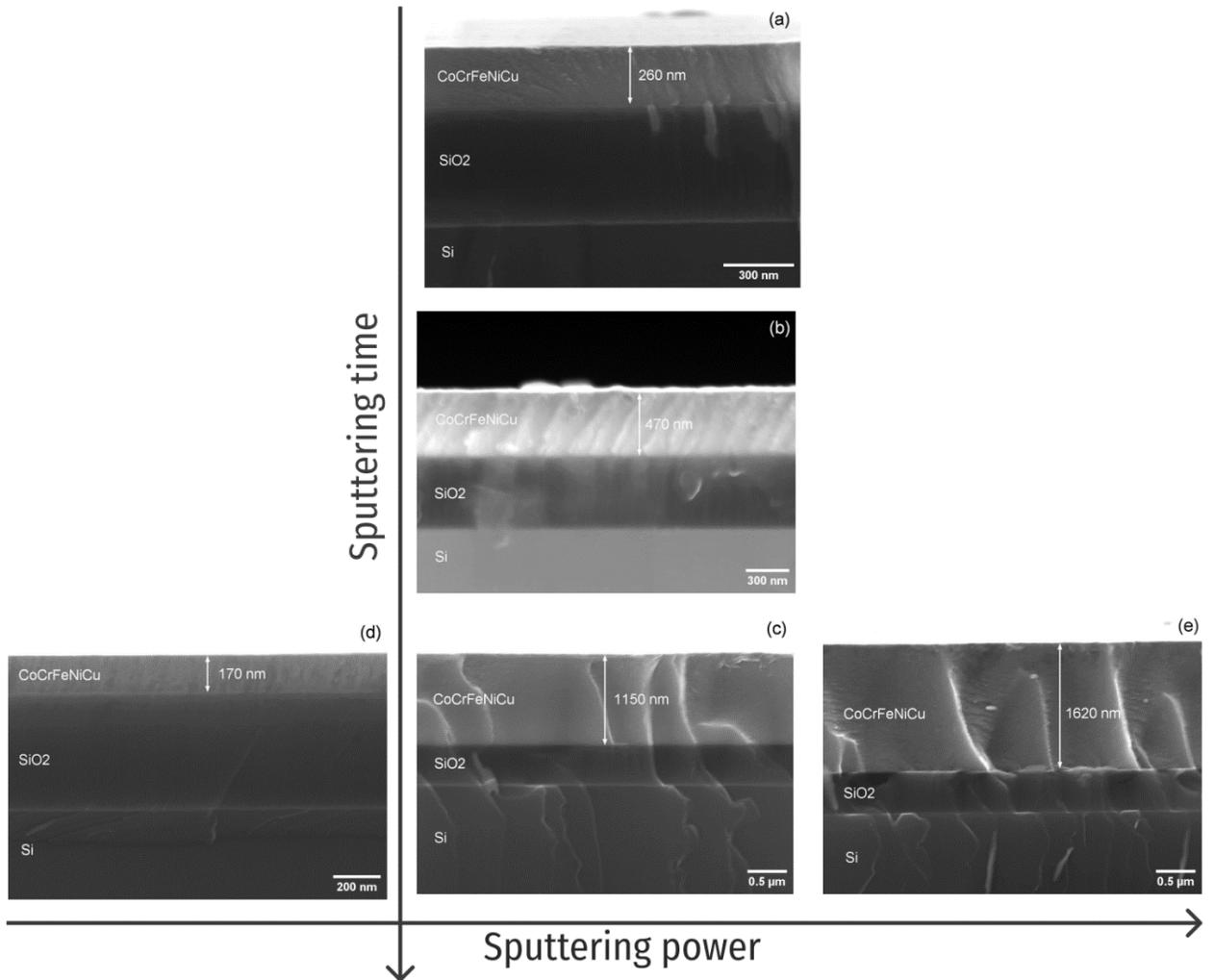


Рисунок 4.2 – Влияние времени напыления (а,b,c) и мощности (d,c,e) на морфологию тонких пленок CoCrFeNiCu. (а,b,c) – мощность 500 Вт, время 180, 360, 720 сек, толщины 260, 470 и 1150 нм. (d,c,e) – время 720 сек, мощность 100, 500 и 1000 Вт, толщины 170, 1150, 1620 нм

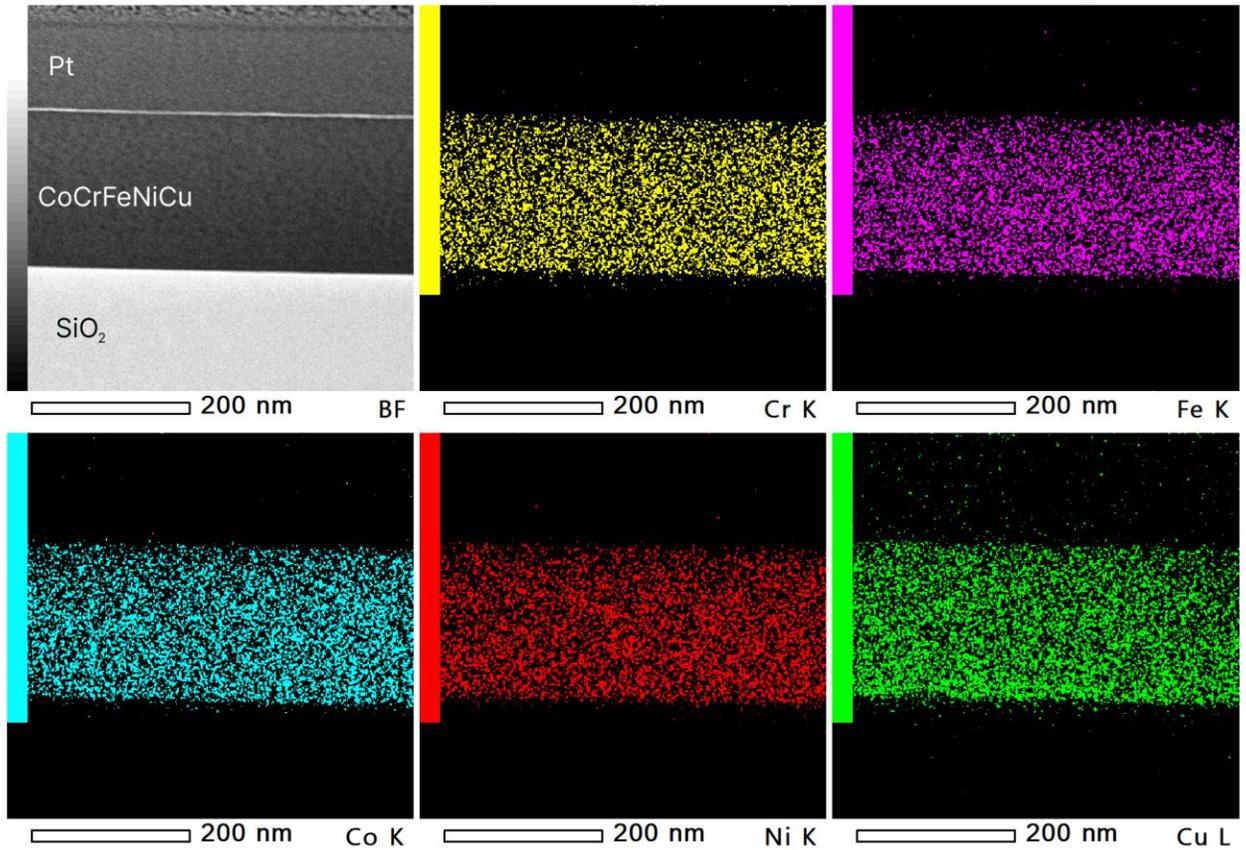


Рисунок 4.3 – ПЭМ ЭДС картирование поперечного сечения тонкой пленки CoCrFeNiCu ВЭС, полученной при 500 Вт и 180 сек, толщина 260 нм

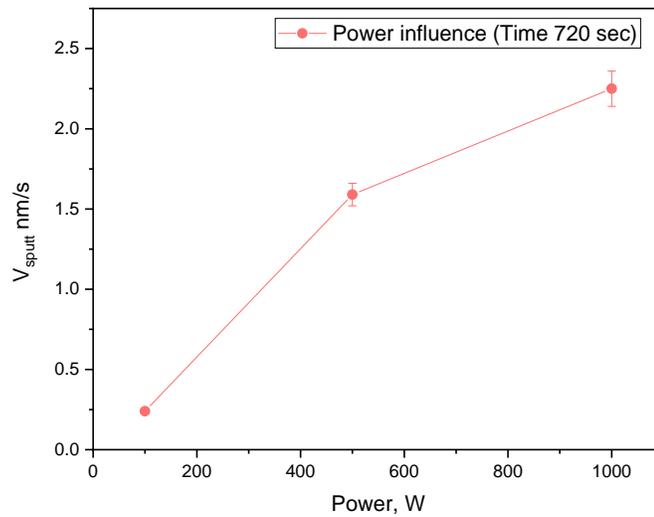


Рисунок 4.4 – Зависимость мощности напыления от скорости напыления для тонких пленок из CoCrFeNiCu

Содержание кислорода в пленках оценивалось методом Оже-спектроскопии и составляет не более 4 ат. % для всех образцов, за исключением образца, полученного при 100 Вт и 720 с, в этом случае содержание кислорода составляет около 34 ат.%. Высокое содержание кислорода объясняется низкой скоростью осаждения, поскольку в этом случае до осаждения следующего слоя целевого материала кислород успевает адсорбироваться на поверхности растущей пленки [126]. Снижение концентрации кислорода может быть связано с увеличением скорости роста покрытий при повышении мощности напыления. Увеличение мощности напыления приводит к увеличению соотношения распыленных атомов мишени и атомов кислорода [104].

На рис.4.5. показано влияние времени напыления (а) и мощности (б) на элементный состав тонких пленок CoCrFeNiCu.

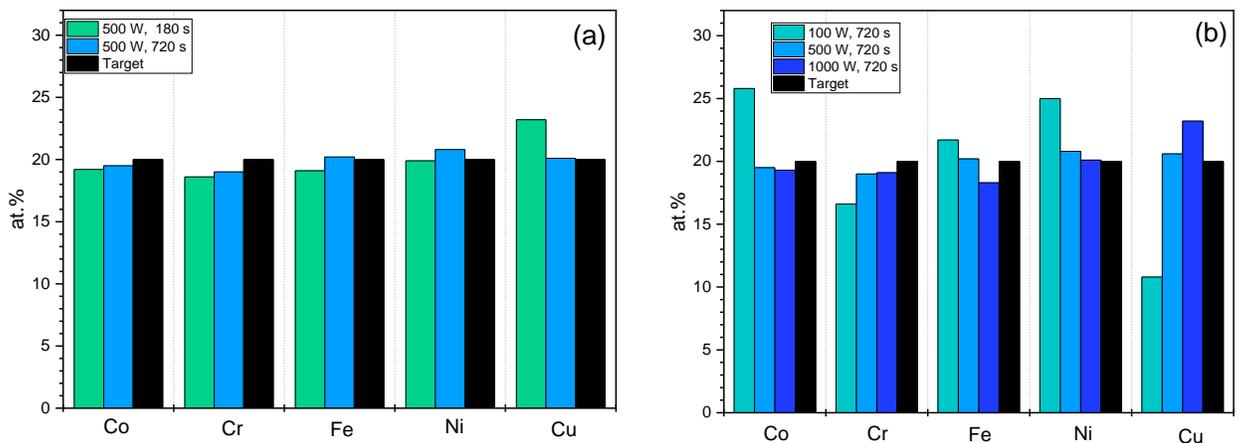


Рисунок 4.5 – Состав тонких пленок CoCrFeNiCu, осажденных при различном времени напыления (а) и мощности (б). Данные получены методом СЭМ ЭДС

На рис.4.5а видно, что состав пленки незначительно отличается от состава мишени магнетрона. Осажденная пленка содержит больше Cu при времени напыления 180 с, в то время как длительность напыления вырастает до 720 с. Состав, заложенный в мишень, передается с отклонением не более 1 ат%, тем самым повышение длительности напыления приводит к более точной передаче состава при мощности 500 Вт. Увеличение мощности со 100 до 1000 Вт при

времени напыления 720 с (рис. 4.5б) приводит к значительному перераспределению элементов в пленке. При мощности 100 Вт содержание Cu порядка 10 ат.% вместо 20 ат.%. Данное обстоятельство связано с тем, что, несмотря на наибольший коэффициент напыления Cu относительно других элементов, Cu наиболее подвержена окислению и, вследствие этого, образующийся оксид сильно снижает коэффициент напыления [126]. Также причины столь сильного снижения содержания Cu в пленке могут быть связаны как с различием коэффициентов напыления отдельных металлов, так и с различным рассеянием на атомах рабочего газа (разный атомный радиус и атомный вес металлов), а также с влиянием сродства к кислороду. С другой стороны, при мощности 1000 Вт Cu начинает преобладать в пленке. Таким образом, оптимальным режимом для получения желаемого состава данной системы является использование режима мощностью 500 Вт и временем 720 с.

#### 4.1.2 Электрические свойства пленки CoCrFeNiCu

На рис. 4.6 показано влияние времени напыления (а) и мощности (б) на удельное сопротивление тонкой пленки CoCrFeNiCu в диапазоне температур от 37 до 177 °С.

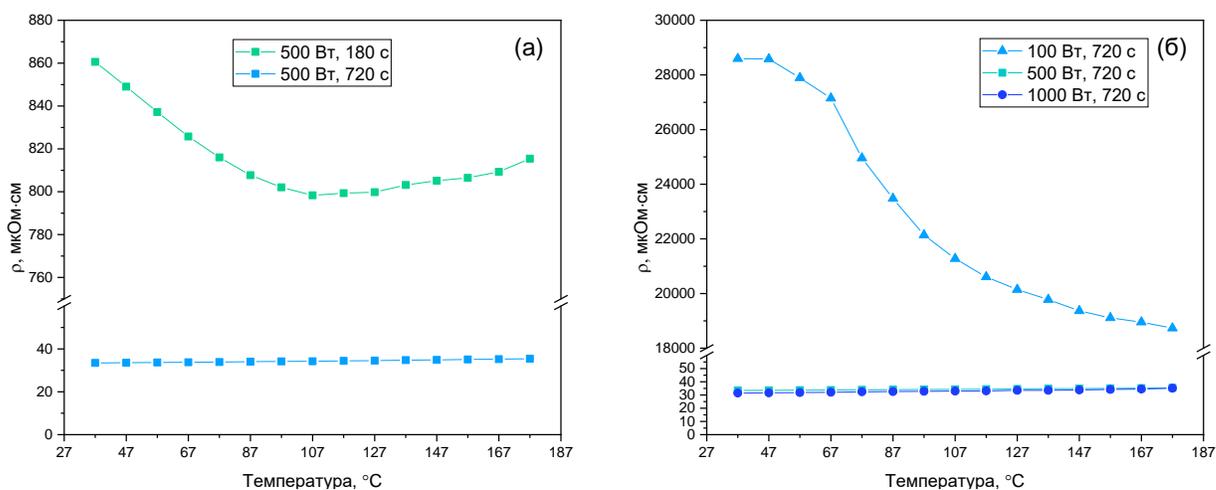


Рисунок 4.6 – Температурные зависимости удельного электрического сопротивления пленок CoCrFeNiCu, полученных при различном времени напыления (а) и мощности напыления (б) от 37 до 177 °С

При увеличении времени напыления от 180 сек до 720 сек при мощности напыления 500 Вт (рис. 4.6а) значения удельного сопротивления изменяются от 820 до 34 мкОм·см, а температурный коэффициент сопротивления (ТКС) изменяется от  $-3000$  до  $140 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ . С изменением структуры и уменьшением ширины пика на полувысоте проводимость увеличивается. При увеличении мощности напыления от 100 до 1000 Вт при времени напыления, равном 720 сек (рис.4.6б), значение удельного сопротивления изменяется от 23000 до 34 мкОм·см, и ТКС изменяется от  $-800000$  до  $240 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ . Столь большая разница в ТКС между пленками, полученными при 100 и 1000 Вт, объясняется тем, что в случае 100 Вт и синтеза при давлении 0,1 Па, пленка захватывает большое количество кислорода, тем самым увеличивая удельное сопротивление. Это согласуется с работой [42], где исследовалось влияние кислорода на свойства тонких пленок  $(\text{AlCrTaTiZr})\text{O}_x$  ВЭС, полученных методом магнетронного напыления на постоянном токе. Содержание кислорода изменялось от 0 до 50 ат.%, а удельное сопротивление изменялось от около  $10^2$  до  $10^{12}$  мкОм·см соответственно. Тем не менее, наблюдаемые значения удельного сопротивления на уровне тысяч и десятков тысяч мкОм·см (например, 23 000 мкОм·см при мощности распыления 100 Вт) требуют особого обсуждения. Согласно пределу Иоффе-Регеля [127], удельное сопротивление для металлических проводников не может превышать порядка 1000 мкОм·см, даже при значительном структурном беспорядке, поскольку металлы сохраняют низкотемпературную проводимость ниже этой границы. Такие высокие значения удельного сопротивления в пленках могут быть обусловлены образованием оксидных оболочек или фаз, возникающих при окислении поверхности зерен и внутри структуры пленки. При низкой мощности распыления (например, 100 Вт) повышается вероятность включения кислорода из остаточной атмосферы вакуумной камеры, что приводит к формированию оксидов металлов. Оксидные фазы обладают значительно более высоким удельным сопротивлением и могут создавать потенциальные барьеры

для носителей заряда, приводя к переходу от металлического типа проводимости к полупроводниковому или активационному механизму проводимости. Таким образом, высокая степень неупорядоченности структуры вследствие аморфности не является основной причиной столь больших значений удельного сопротивления. Ключевую роль играет наличие оксидных фаз, которые существенно повышают сопротивление материала и изменяют его проводящие свойства. В металлических сплавах ТКС положителен [128]; аналогичного поведения можно добиться в тонкопленочных системах, подбирая параметры синтеза, такие как время и мощность напыления, температура отжига и продолжительность отжига. Таким образом, лучшим режимом с точки зрения получения минимального ТКС для системы CoCrFeNiCu является 500 Вт и 720 с, который позволяет получать пленки с удельным сопротивлением 34 мкОм·см и  $\text{TKC} = 140 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ .

На рис. 4.7 показано влияние времени и мощности напыления на коэффициент Зеебека. Все образцы имеют отрицательные значения коэффициента Зеебека, это указывает на то, что основными носителями заряда являются электроны, однако ранее в работе [36] были получены положительные значения для сплава CoFeNiCr. При увеличении времени напыления с 180 до 720 с при мощности напыления 500 Вт (рис. 4.7а) абсолютное значение коэффициента Зеебека для пленки CoCrFeNiCu уменьшилось с 100 до 20 мкВ/°С при комнатной температуре. Тонкая пленка, полученная при 100 Вт и 720 с при температуре 127 °С, имеет максимальное абсолютное значение коэффициента Зеебека, равное 115 мкВ/°С.

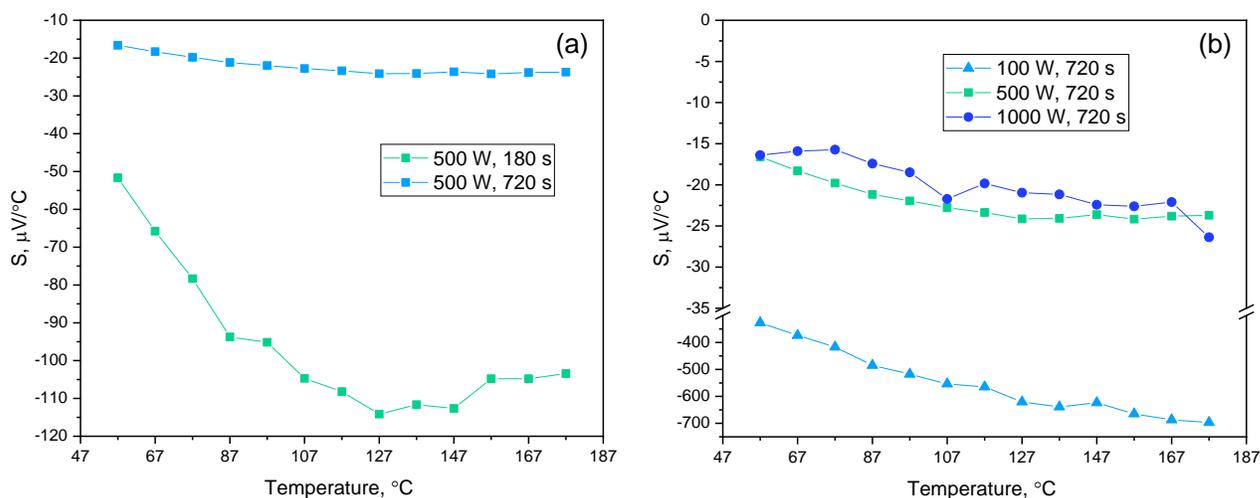


Рисунок 4.7 – Температурные зависимости коэффициента Зеебека пленок  $\text{CoCrFeNiCu}$ , полученных при различном времени напыления (а) и мощности напыления (б) от 57 до 177  $^\circ\text{C}$

При увеличении времени напыления со 100 до 1000 Вт при времени напыления, равном 720 с (рис. 4.7б), абсолютное значение коэффициента Зеебека снизилось с 696 до 25  $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$  при 177  $^\circ\text{C}$ . Данное поведение объясняется тем, что пленка кристаллизуется. В случае аморфного состояния пленки  $\text{CoCrFeNiCu}$  (режим 100 Вт, 720 с) и малой толщины пленки наблюдается увеличение абсолютных значений коэффициента Зеебека. Данная закономерность была показана в работах [129,130]. Это связано с тем, что коэффициент Зеебека возрастает в тонких пленках по сравнению с более толстыми пленками и объемными образцами. Повышение термоэлектрических свойств материала связано с тем, что потенциальные барьеры на границах зерен, обусловленные возможными оксидными слоями, препятствуют прохождению низкоэнергетических носителей заряда. Это способствует увеличению среднего уровня энергии оставшихся носителей и, как следствие, улучшению термоэлектрических характеристик материала. Барьеры на границах зерен вносят существенный вклад в этот процесс.

### 4.1.3 Термическая стабильность пленки CoCrFeNiCu

Стоит отметить, что исследование термической стабильности проведено впервые для пленок составов CoCrFeNiCu и  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$ . На рис. 4.8 представлены рентгенограммы пленки на основе CoCrFeNiCu для различных времен выдержки при 150 °С вплоть до 520 ч. Изменений в структуре пленки основе CoCrFeNiCu не наблюдается даже после выдержки в течение 520 часов.

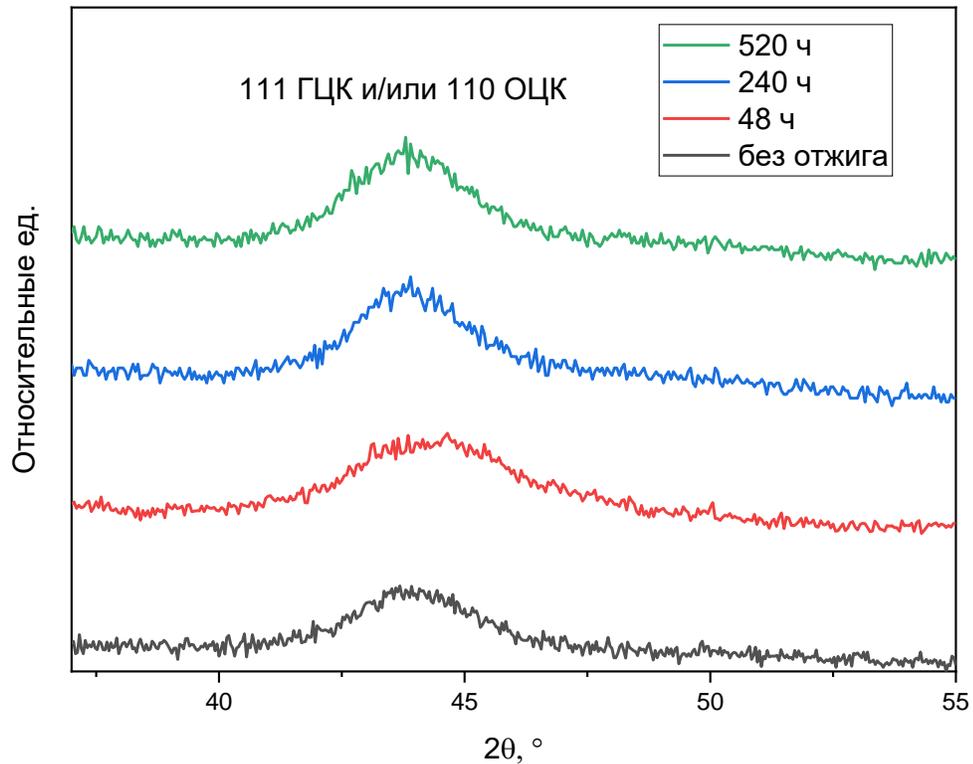


Рисунок 4.8 – Рентгенограммы пленки на основе CoCrFeNiCu для различных времен выдержки при 150 °С

На рис. 4.9. представлены результаты высокотемпературного РФА. Время накопления каждого спектра равнялось 1 часу. Отжиг был проведен при температурах 600 °С (рис.4.9а), 700 °С (рис.4.9б) и 800 °С (рис.4.9в). Активная кристаллизация по данным РФА наблюдается при температуре отжига 800 °С, где происходит распад исходной ГЦК-фазы на 2 ГЦК-фазы, что согласуется с результатами исследований термической стабильности, представленными в п.3.2.

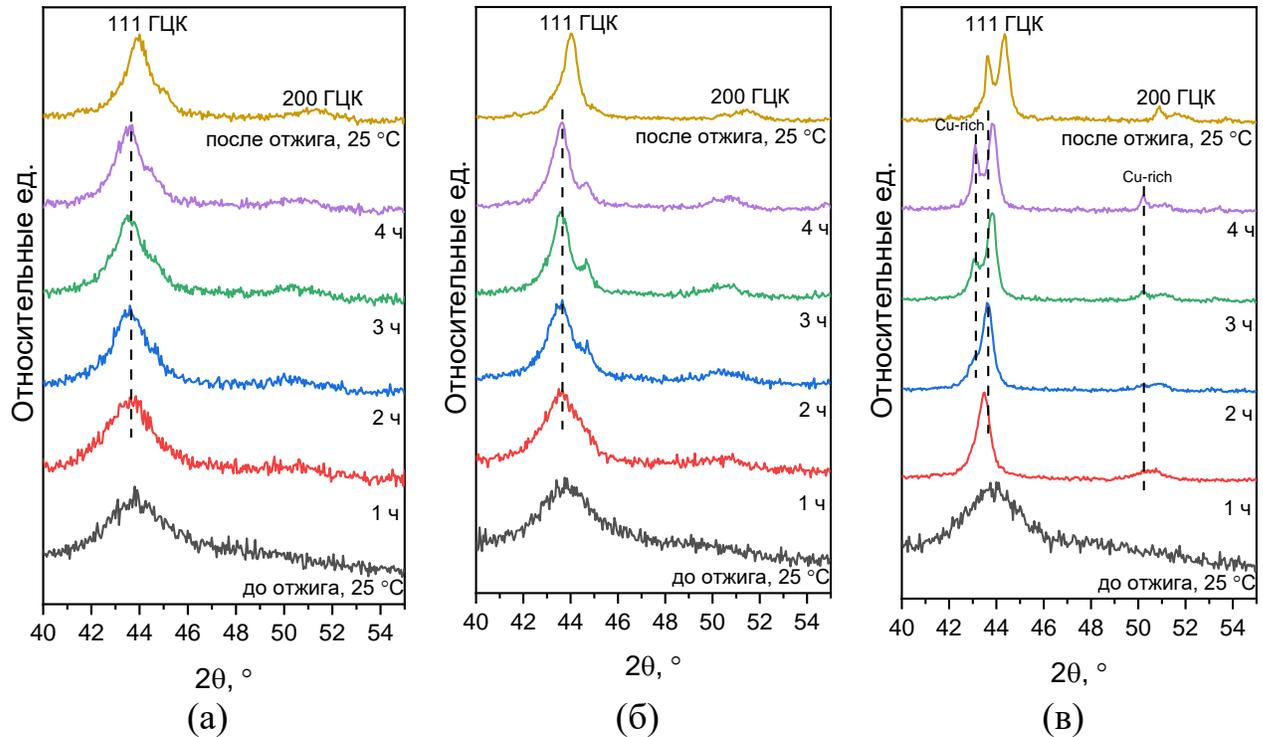


Рисунок 4.9 – Дифрактограммы пленки на основе CoCrFeNiCu, полученной при 500 Вт и 180 с, с толщиной 300 нм в зависимости от температуры отжига:

600 °C – (а); 700 °C – (б); 800 °C – (в)

Для того, чтобы определить реальную температуру поверхности пленки, был проведен расчет на основе смещения пика Cu после охлаждения. Формула для расчета температуры ( $T$ ) поверхности пластины по известному коэффициенту термического расширения меди ( $KTR_{Cu}$ ):

$$a(T) = a_0 + a_0 \cdot KTR_{Cu}(T) \cdot (T - T_0), \quad (4.1)$$

где  $T_0$  – комнатная температура = 25 °C,  $a_0$  – исходный параметр элементарной ячейки при 25 °C,  $a$  – параметр элементарной ячейки при искомой температуре,  $KTR_{Cu}(T)$  – коэффициент температурного расширения при искомой температуре. Значения параметра элементарной ячейки до нагрева и после были вычислены на основе дифрактограмм (рис.4.9) и равняются  $a_0 = 3,5988(8) \text{ \AA}$  (при 25 °C),  $a = 3,6364(3) \text{ \AA}$  (при 800 °C).

Чтобы определить  $KTR_{Cu}$ , необходимо провести линейную аппроксимацию ( $y = a + b \cdot x$ ) по известным значениям [131] для искомого диапазона температур. Расчет коэффициентов линейной аппроксимации представлен на рис.4.10.

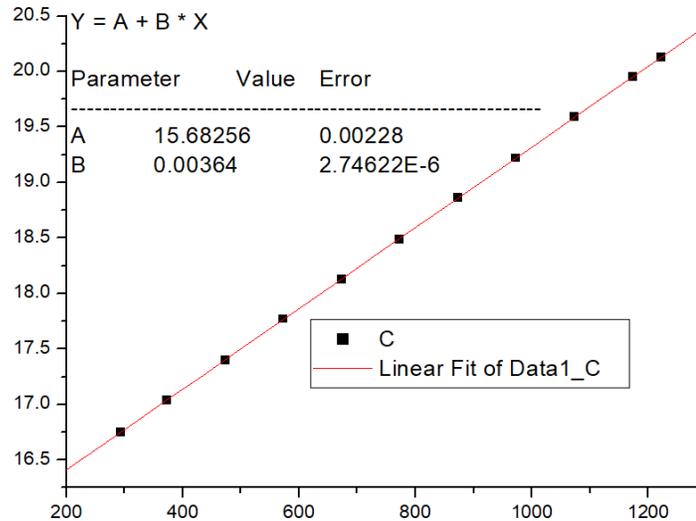


Рисунок 4.10 – Результаты линейной аппроксимации  $KTR_{Cu}$ ; ось абсцисс – температуры в К, ось ординат – значения  $KTR$  от температуры

Подставив в уравнение значение линейной аппроксимации для  $KTR_{Cu}$ , получаем следующее выражение:

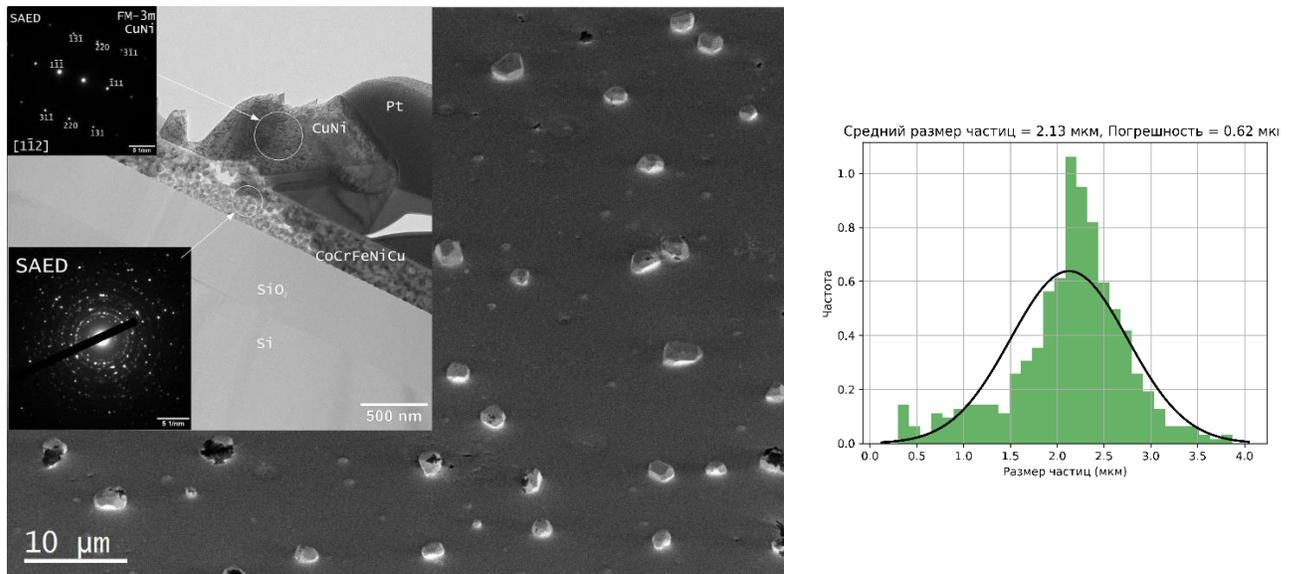
$$a = a_0 + a_0 \cdot 15,68256 + 0,00364 \cdot T \cdot (T - T_0) \quad (4.2)$$

Вычислив корень квадратного уравнения (4.2), определяем, что температуры на поверхности пленки равняются 530, 580 и 637 °С при отжигах 600, 700 и 800 °С, соответственно.

На рис 4.11. представлена микроструктура и элементные карты пленки после отжига при 800 °С. Наблюдается образование выделения частиц (рис. 4.10а), состоящих из CuNi (по данным ЭДС) размерами  $2,13 \pm 0,62$  мкм. Оценка размера частиц на поверхности была произведена при использовании программы Fiji ImageJ [132], а расчет полученных данных и оценка погрешности были проведены в Google Colab [133] с использованием языка

(a)

(б)



(B)

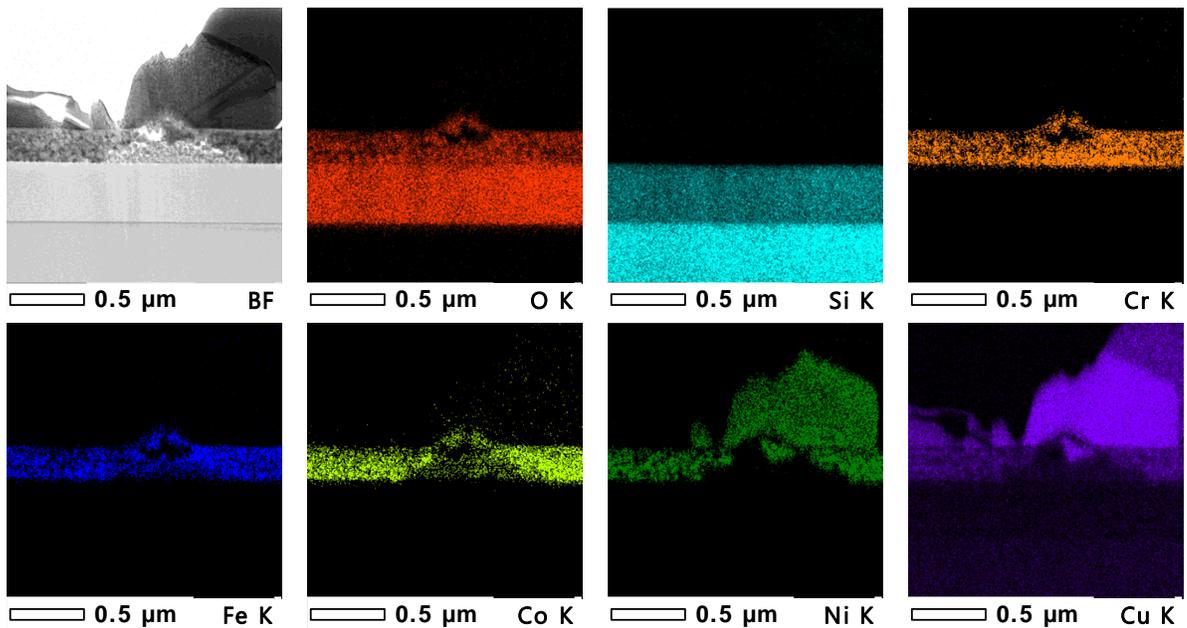


Рисунок 4.11 – Микроструктура и элементная карта CoCrFeNiCu пленки, полученной при 500 Вт и 180 с, толщина 300 нм. На (а) представлено СЭМ изображение поверхности пленки на основе CoCrFeNiCu со вставкой в левом верхнем углу – ПЭМ изображением кроссекции данной пленки. ПЭМ изображение имеет 2 вставки: вставка верхний левый угол – ЭД, полученная с частицы CuNi; вставка левый нижний угол – ЭД, полученная с пленки на основе CoCrFeNiCu. На (б) представлено гистограмма распределения частиц на поверхности. На (в) представлена элементная карта

программирования Python. Всего было проанализировано 523 частицы при помощи ПЭМ (рис.4.11а – вставка в левом углу). Было установлено, что пленка

имеет 2 ГЦК-фазы (обогащенную медью и обедненную медью) с близкими параметрами решетки аналогично объемному  $\text{CoCrFeNiCu}$ . По мере формирования частиц на границе с пленкой образуется твердый раствор, состоящий преимущественно из Fe, Co и Cr, при этом пленка в месте роста  $\text{CuNi}$  становится рыхлой (4.11в). До проведения отжига удельное сопротивление составило  $820 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$ , в то время как после отжига при температуре  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  оно уменьшилось до  $23 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$ , что примерно в 35 раз ниже исходного значения.

## **4.2. Получение и исследование тонкой пленки ВЭС $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$**

### **4.2.1 Морфология, структура и компонентный состав**

На рис. 4.12 представлены дифрактограммы ВЭС тонких пленок  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$ , осажденных при различном времени и мощности напыления. Увеличение длительности напыления приводит к увеличению интенсивности дифракционного пика и уменьшению его полуширины, что, вероятно, связано с ростом степени кристалличности пленки и увеличением размеров областей когерентного рассеяния. Наиболее интенсивному пику на рентгенограмме соответствует ГЦК (111) с параметром ячейки  $0,357(1) \text{ нм}$ . Мощность напыления при времени напыления 180 с не влияет на структуру. Как пленка была аморфной, так и остается.

Пленки имеют гладкую поверхность с однородным распределением элементов (рис. 4.13). Содержание кислорода в пленках оценивалось методом Оже-спектроскопии и составляет не более 4 ат. % для всех образцов, за исключением образца, полученного при 100 Вт и 180 с. В этом случае содержание кислорода составляет около 34 ат.%. Высокое содержание кислорода объясняется низкой скоростью осаждения, поскольку в этом случае до осаждения следующего слоя целевого материала кислород успевает адсорбироваться на поверхности растущей пленки (п. 4.1.1).

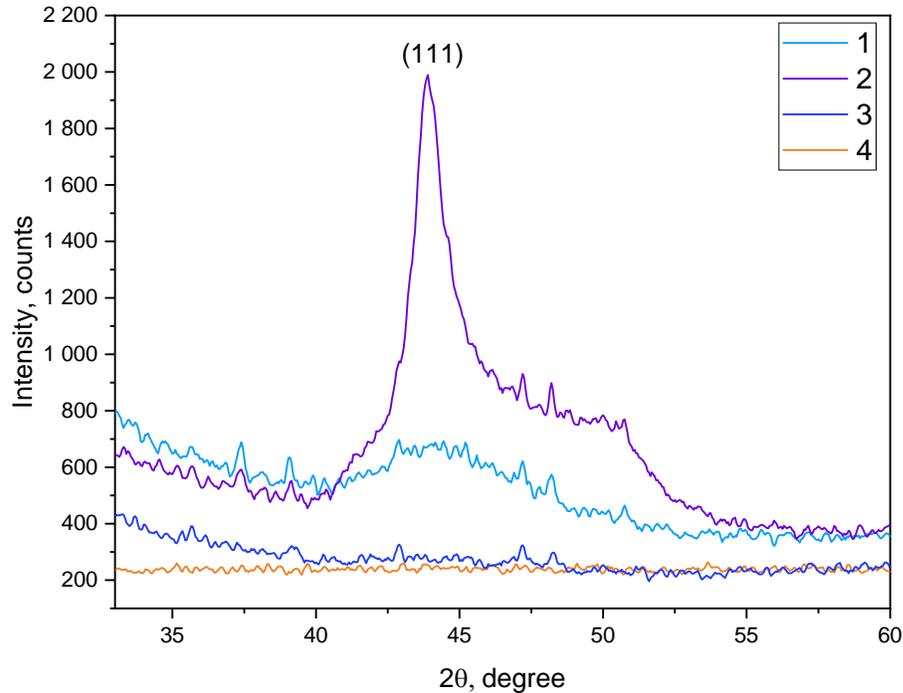


Рисунок 4.12 – Дифрактограммы ВЭС тонких пленок

$\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$ , осажденных при различном времени и мощности напыления. Кривая 1 – мощность 500 Вт, время 360 сек, толщина 462 нм; кривая 2 – мощность 500 Вт, время 720 сек, толщина 873 нм; кривая 3 – мощность 100 Вт, время 180 сек, толщина 110 нм; кривая 4 – мощность 1000 Вт, время 180 сек, толщина 543 нм

Влияние мощности напыления (a,b,c) и времени (b,e,f) на морфологию тонких пленок  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$  показано на рис.4.14. Скорость напыления при постоянной мощности напыления 500 Вт практически не меняется со временем и составляет около 1,3 нм/с. Увеличение мощности напыления от 100 до 1000 Вт при постоянном времени напыления, равном 180 с, приводит к увеличению скорости напыления с 0,6 нм/с до 3 нм/с (рис. 4.15). Таким образом, длительность напыления не приводит к изменению скорости напыления, в то время как увеличение мощности напыления в 10 раз приводит к увеличению скорости напыления в 5 раз.

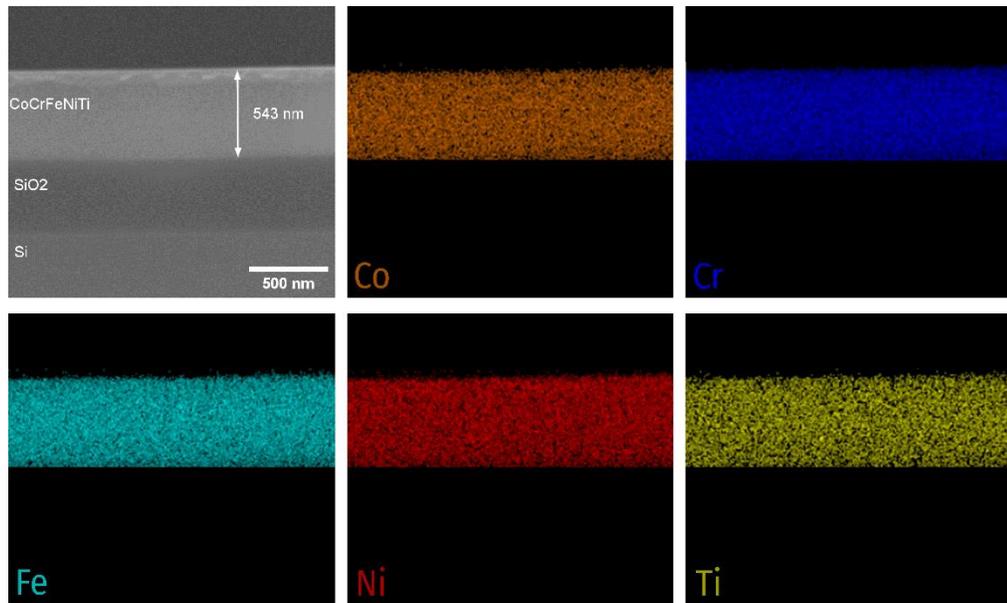


Рисунок 4.13 – СЭМ ЭДС картирование поперечного сечения тонких пленок  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$  ВЭС, полученных при 1000 Вт и 180 сек

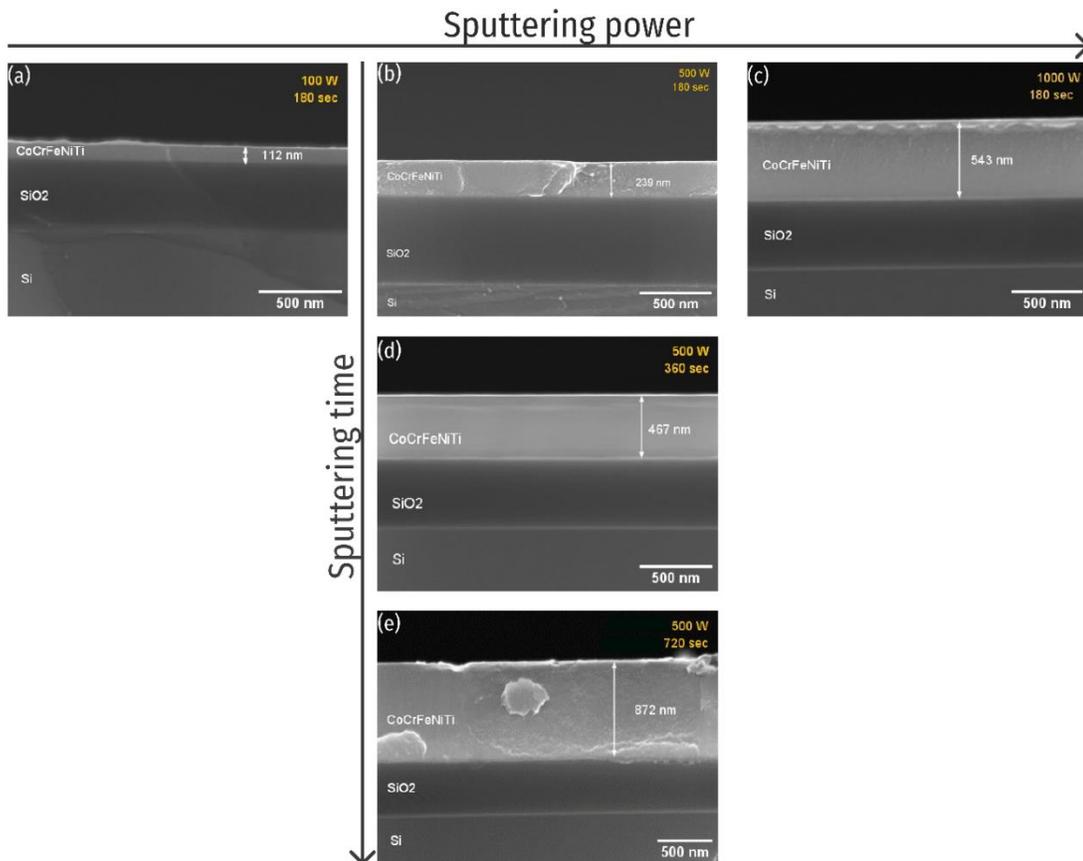


Рисунок 4.14 – Влияние мощности напыления (a,b,c) и времени (b,e,f) на морфологию тонких пленок  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$

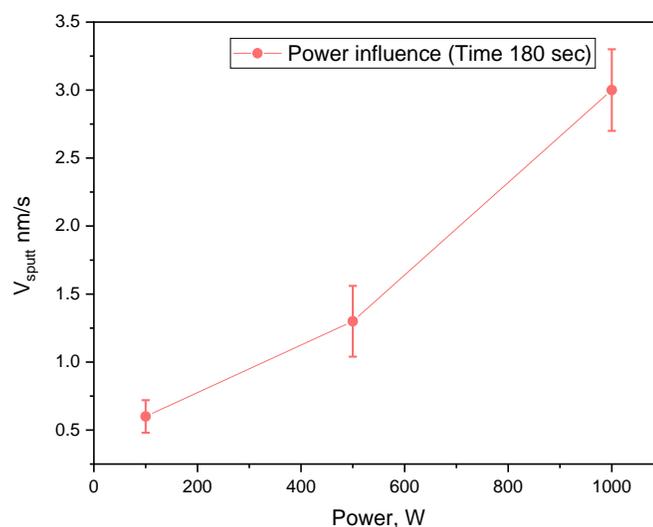


Рисунок 4.15 – Зависимость скорости напыления от мощности магнетрона для тонких пленок  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$

На рис.4.16 показано влияние времени напыления (а) и мощности (б) на элементный состав тонких пленок  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$ .

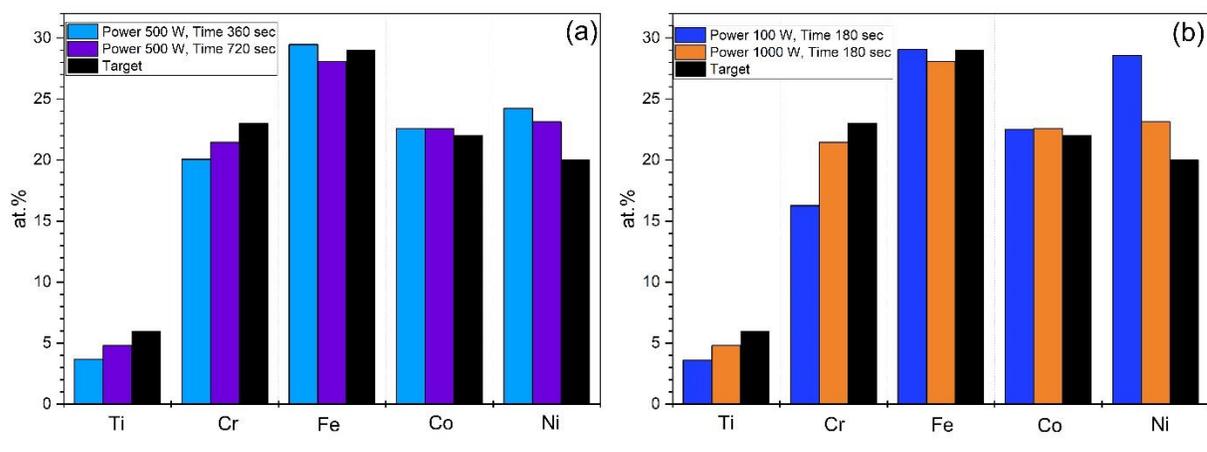


Рисунок 4.16 – Состав тонких пленок  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$ , осажденных при различном времени напыления (а) и мощности (б). Данные получены методом СЭМ ЭДС

На рис. 4.16а видно, что состав пленки незначительно отличается от состава мишени магнетрона. Осажденная пленка содержит больше Ni и меньше Ti по сравнению с мишенью. Это может быть связано с разницей в коэффициентах напыления отдельных металлов, а также с различным рассеянием

на атомах рабочего газа (разный атомный радиус и атомный вес металлов) и, возможно, с разным сродством металлов к кислороду. Увеличение мощности со 100 до 1000 Вт при времени напыления 180 с (рис. 4.16б) приводит к более значительному перераспределению элементов в пленке. В результате содержание Cr и Ti увеличилось примерно на 6 и 2 ат.% соответственно, в то время как концентрация Ni уменьшилась на столько же, сколько и Cr. В свою очередь, содержание Co и Fe заметно не изменилось. Однако содержание Ni в пленке превышает содержание целевого состава, в то время как содержание Ti и Cr заметно ниже целевого состава. Столь значительное увеличение концентрации Ni, вероятно, объясняется тем, что коэффициент напыления Ni выше, чем у Ti и Cr [126]. Мощность и время магнетронного напыления, использованные в данной работе, не позволяют получить пленку того же состава, что и мишень ( $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$ ). Оптимизация состава мишени может привести к получению пленки со свойствами, близкими к желаемому составу. Предполагается, что для приближения состава пленки к целевому для данной системы следует увеличить Ti на 2 ат.% и Cr на 6 ат.%, а Ni уменьшить на 6 ат.% при тех же параметрах напыления, давления и рабочем расстоянии. Однако процесс оптимизации может потребовать дополнительных исследований и экспериментов для получения точных результатов. В целом, чем выше мощность напыления, тем ближе состав пленки к составу мишени; однако для временного напыления такой закономерности не наблюдалось. Таким образом, для получения тонких пленок с составом, близким к составу мишени, предпочтительны высокая мощность напыления и короткая продолжительность.

#### **4.2.2 Электрические свойства пленки $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$**

При увеличении времени напыления от 180 до 720 с при постоянной мощности напыления 500 Вт (рис. 4.17а) удельное сопротивление уменьшается с

316 до 122 мкОм·см, а ТКС увеличивается с  $2,7 \pm 0,8$  до  $120 \pm 11$  ppm/°C, что указывает на то, что более длительное время напыления приводит к получению пленок с более низким удельным сопротивлением, но более высокими значениями ТКС.

При увеличении мощности напыления со 100 до 1000 Вт при постоянном времени напыления 180 с (рис.4.17б) значение удельного сопротивления уменьшается с 7950 до 263 мкОм·см, а ТКС снижается с  $-1114 \pm 30$  до  $-39 \pm 5$  ppm/°C, что говорит о том, что увеличение мощности напыления приводит как к уменьшению удельного сопротивления, так и к значительному снижению значения ТКС. Таким образом, увеличение времени напыления при фиксированной мощности приводит к уменьшению удельного сопротивления и увеличению ТКС, в то время как увеличение мощности напыления при фиксированном времени уменьшает как удельное сопротивление, так и ТКС.

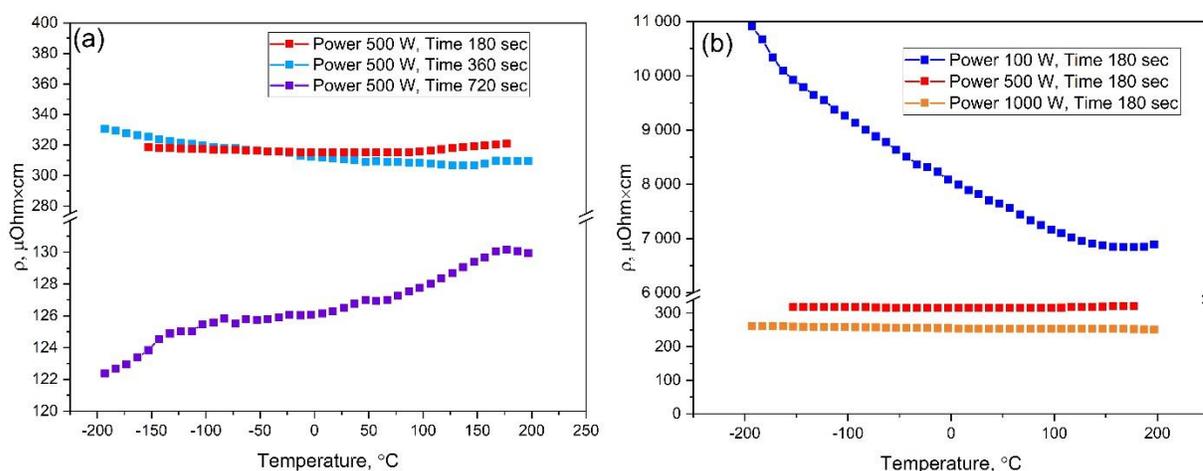


Рисунок 4.17 – Температурные зависимости удельного электрического сопротивления пленок  $\text{Co}_{0,22}\text{Cr}_{0,23}\text{Fe}_{0,29}\text{Ni}_{0,2}\text{Ti}_{0,06}$ , полученных при различном времени напыления (а) и мощности напыления (б) от  $-196$  до  $200$  °C

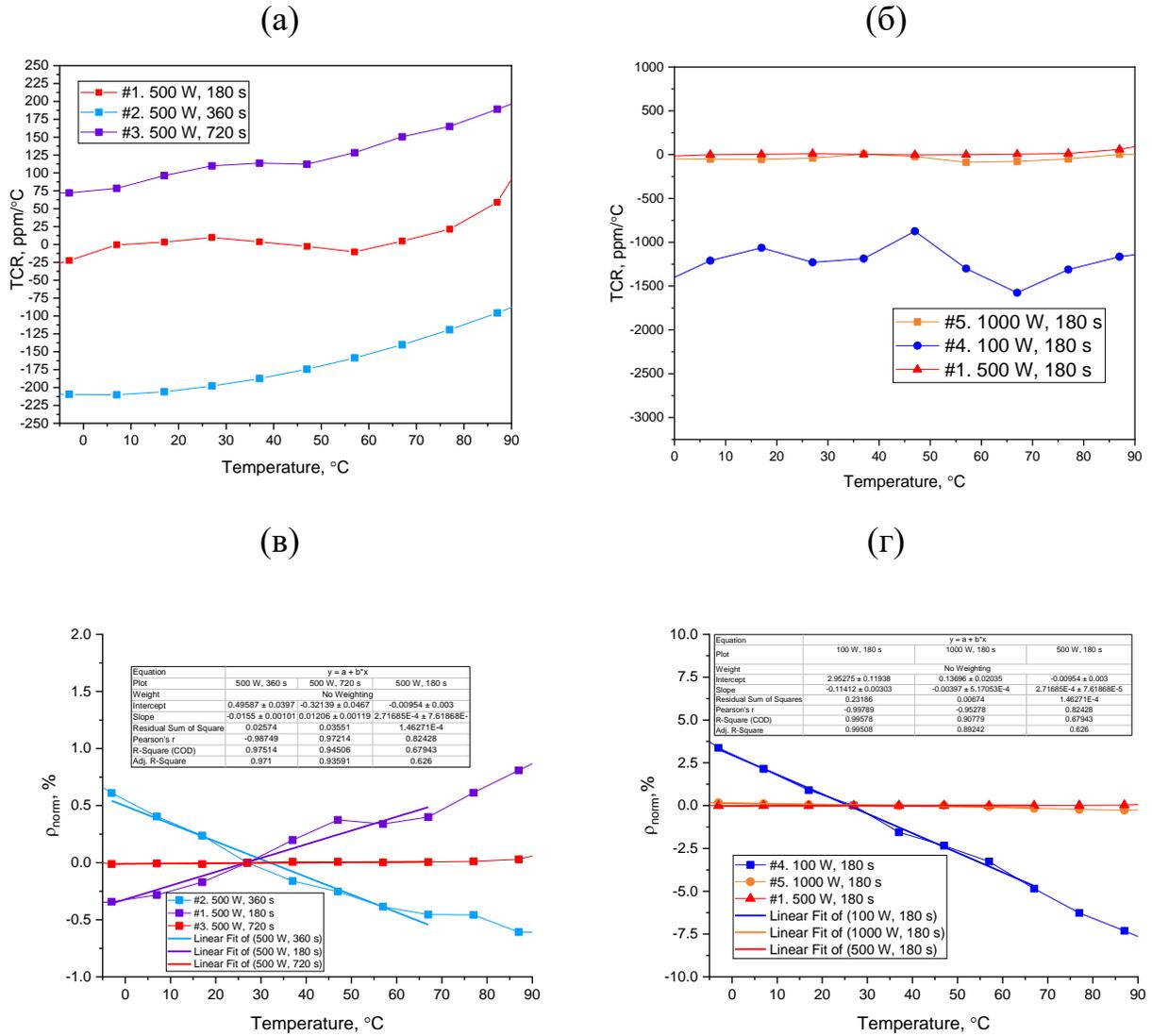


Рисунок 4.18 – Температурная зависимость ТКС (а,б) и температурная зависимость  $\rho_{norm}$  (в,г). Номера образцов соответствуют таблице 4.1

Таблица 4.1 – Параметры магнетронного напыления на постоянном токе

№	Мощность, Время,		Толщина, нм	Структура	$\Omega$ , мкОм·см	*ТКС, ppm/°C
	Вт	сек				
1	500	180	230	ОЦК+ Аморф	316	2.7±0.8
2	500	360	462	ОЦК+ Аморф	330	-155±10
3	500	720	873	ОЦК+ Аморф	122	120±11
4	100	180	110	Аморф	7950	-1114±30
5	1000	180	543	Аморф	263	-39±5

\* Диапазон температур от -3 до 67 °C

Важно отметить, что на рис.4.17 представлена зависимость удельного сопротивления от температуры в диапазоне от  $-196$  до  $200$  °С, а ТКС рассматривается только в диапазоне от  $-3$  до  $67$  °С. Это утверждение основано на том, что в указанном диапазоне температур наблюдается хорошо приближенная линейная зависимость с минимальным отклонением (рис.4.18). Зависимость ТКС от температуры определялась в соответствии с формулой (2.5) пункта 2.4.5. Для наглядного сравнения влияния режимов напыления на ТКС были построены графики нормализованного удельного сопротивления. Формула нормализованного удельного сопротивления:

$$\rho_{norm} = \frac{(\rho - \rho_{27^{\circ}C})}{\rho_{27^{\circ}C}} \cdot 100\%, \quad (4.3)$$

где  $\rho$  – удельное сопротивление,  $\rho_{27^{\circ}C}$  – удельное сопротивление при  $27$  °С. Линейная аппроксимация проводилась в Origin [134].

Причиной столь большой разницы в ТКС между пленками, полученными при  $100$  и  $1000$  Вт, является содержание кислорода, которое на порядок больше в первом случае (данный эффект подробно описан в разделе 4.1.2).

На рис. 4.19 показано влияние времени и мощности напыления на коэффициент Зеебека. Все образцы имеют отрицательные значения коэффициента Зеебека, что указывает на то, что основными носителями заряда являются электроны. Как отмечалось выше, лишь для сплава CoFeNiCr были ранее получены положительные значения [36].

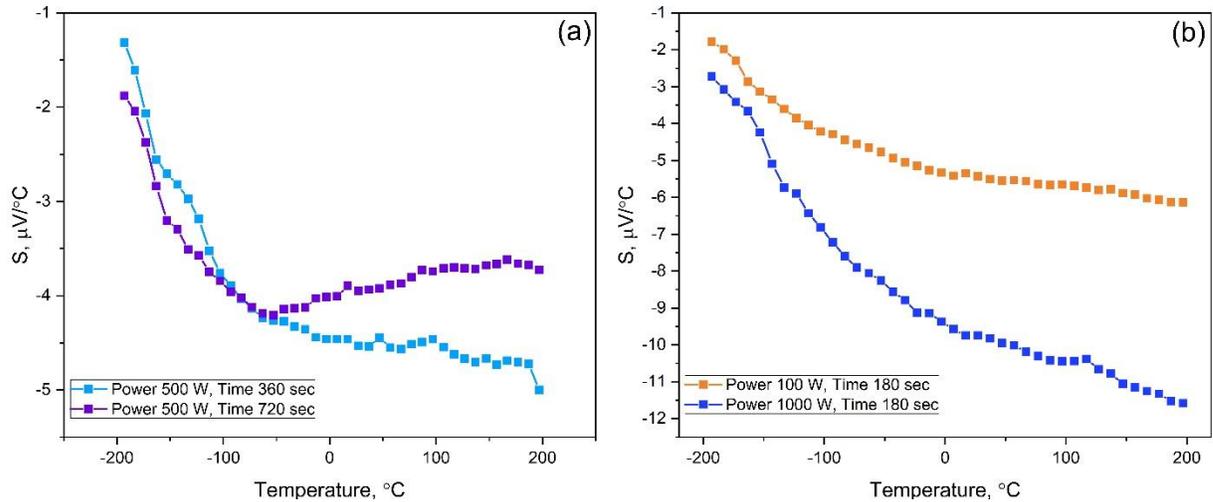


Рисунок 4.19 – Температурные зависимости коэффициента Зеебека пленок  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$ , полученных при различном времени напыления (а) и мощности напыления (б) от  $-196$  до  $200$  °С

При увеличении времени напыления с 360 до 720 с при мощности напыления 500 Вт (рис. 4.19а) абсолютное значение коэффициента Зеебека уменьшилось с 4 до 3,5 мкВ/°С при комнатной температуре. Изменение коэффициента Зеебека с положительного на отрицательный можно объяснить изменением формы зонной структуры вблизи уровня Ферми вследствие введения в систему Ti [135]. Тонкая пленка, полученная при 500 Вт и 720 с при температуре около  $-53$  °С, имеет максимальное абсолютное значение коэффициента Зеебека, после чего наблюдается снижение коэффициента Зеебека. Стоит отметить, что в образце наблюдается повышенное содержание Ti, наибольшая толщина и наименьшая ширина пика на полувывсоте.

Известно, что с увеличением концентрации носителей заряда коэффициент Зеебека уменьшается в соответствии с формулой:

$$S = \frac{8\pi^2 k^2}{3eh^2} m^* \cdot T \left( \frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} \quad (4.4),$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $e$  – элементарный заряд,  $h$  – постоянная Планка,  $m^*$  – эффективная масса носителя заряда,  $n$  – концентрация носителей заряда,  $T$  – абсолютная температура.

В результате поведение транспорта носителей для пленки, полученной при 500 Вт и 720 с, определяется электронно-фононным рассеянием и/или уменьшением подвижности носителей заряда, что объясняет, почему удельное сопротивление и коэффициент Зеебека увеличиваются с ростом температуры. Увеличение содержания Ti вносит некоторый беспорядок в структуру, и этот эффект можно рассматривать на уровне объема, т.е. толщина пленки достигает почти микрона. При увеличении времени напыления со 100 до 1000 Вт при времени напыления, равном 180 с (рис. 4.19б), абсолютное значение коэффициента Зеебека увеличилось с 5,5 до 10 мкВ/°С при комнатной температуре, что объясняется уменьшением концентрации валентных электронов при увеличении содержания Ti [136].

На рис.4.20 приведены температурные зависимости удельного электрического сопротивления пленок  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$  от 37 до 177 °С в зависимости от метода синтеза магнетронной мишени, полученные при различных режимах.

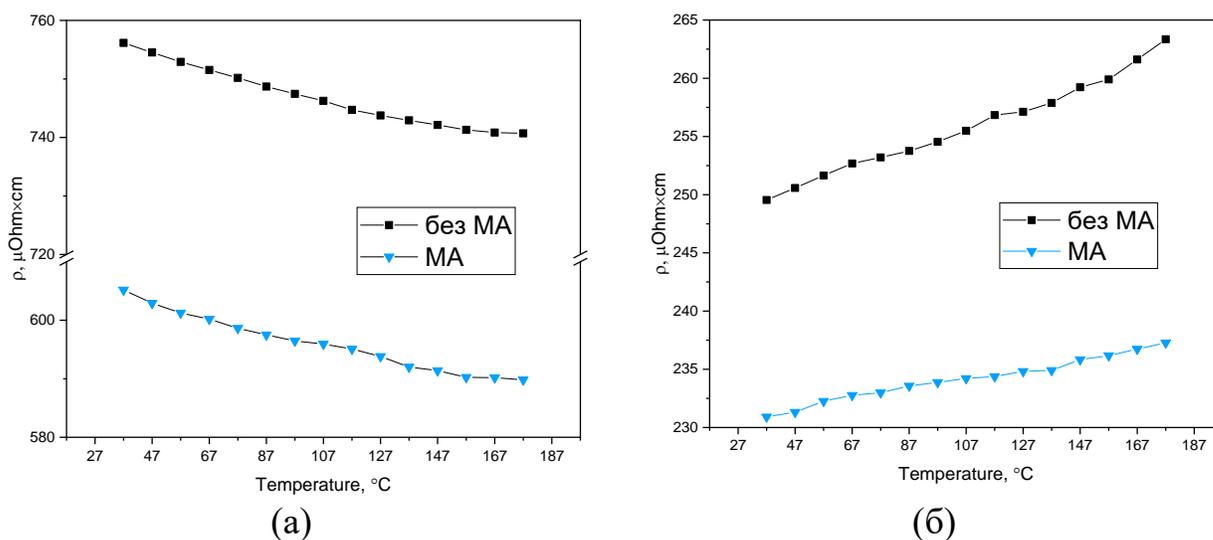


Рисунок 4.20 – Влияние метода синтеза мишени на температурные зависимости удельного электрического сопротивления пленок  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$  от 37 до 177 °С, полученных при 500 Вт, 180 с, толщины 240 и 301 (МА) нм – (а); 1000 Вт, 720 с, толщины 2275 и 2324 (МА) нм – (б)

Численные значения, демонстрирующие влияние метода синтеза мишени на свойства пленок на ВЭС, представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Влияния метода синтеза мишени на свойства пленок на основе ВЭС  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$

Режим напыления	Наличие МА	Толщина, нм	$\rho_{\text{среднее}}$ , мкОм·см	ТКС, ppm/°C
500 Вт, 180 с		240	750	-1230
	+	301	598	-1080
1000 Вт, 720 с		2275	255	890
	+	2324	234	420

Наблюдается следующая закономерность: пленки, полученные из мишени на основе предварительно механически синтезированного сплава (слой Б), обладают более низким ТКС, но для пленок толщиной менее 300 нм различия в ТКС не превышают 13%. Это означает, что можно упростить процесс изготовления тонких пленок (менее 300 нм), не снижая качества (резистивные свойства).

#### 4.2.3 Изучение термической стабильности пленки $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$

На рис. 4.21 представлены рентгенограммы пленки на основе  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$  для различных времен выдержки при 150 °C вплоть до 520 ч. Изменений в структуре пленки основе  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$  не наблюдается даже после выдержки в течение 520 часов.

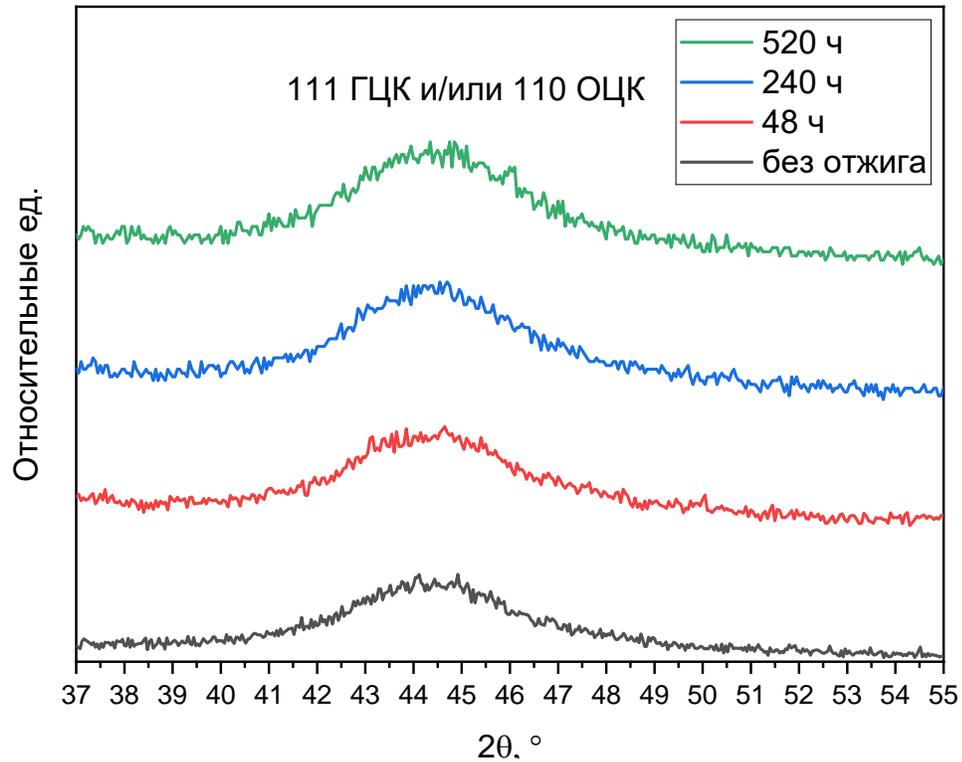


Рисунок 4.21 – Рентгенограммы пленки на основе  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$  для различных времен выдержки при  $150\text{ }^\circ\text{C}$

На рис. 4.22 представлены результаты высокотемпературного РФА. Каждый спектр на дифрактограммах накапливался в течение часа. Отжиг был проведен при температурах  $600$  (рис.4.22а),  $700$  (рис.4.22б) и  $800\text{ }^\circ\text{C}$  (рис.4.22в), при этом реальная температура на поверхности составляет значения, близкие к  $530$ ,  $580$  и  $637\text{ }^\circ\text{C}$  соответственно, как для пленок на основе  $\text{CoCrFeNiCu}$ . Кристаллизация пленок начала наблюдаться уже при температуре отжига  $600\text{ }^\circ\text{C}$  с образованием ОЦК-фазы. При температуре  $800\text{ }^\circ\text{C}$  наблюдается распад на 2 фазы: ОЦК и ГЦК. Стоит отметить, что в работе [51], в которой была изучена термическая стабильность  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$  в виде порошка, сначала образовывается ОЦК-фаза. Вероятно, данное обстоятельство связано с тем, что в

[51] было использовано механическое сплавление для подготовки порошка данного состава, а в данной работе пленка была получена из обычной прессованной мишени без предварительного механического сплавления.

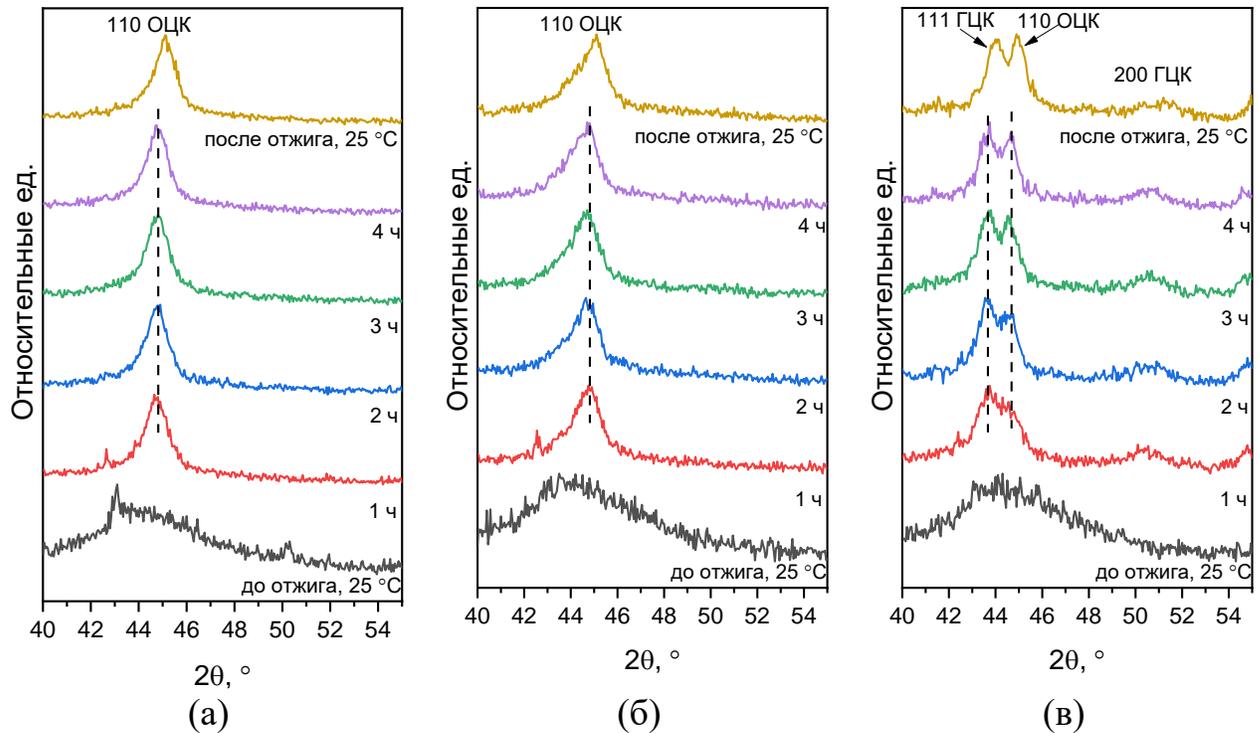


Рисунок 4.22 – Дифрактограммы пленки  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$ , полученной при 1000 Вт и 720 с, толщина 1620 нм в зависимости от температуры отжига:

600 °C – (а); 700 °C – (б); 800 °C – (в)

На рис. 4.23 и 4.24 представлена микроструктура и элементные карты пленки после отжигов при 600 и 800 °C соответственно. После отжига при 600 °C наблюдается образование ОЦК-структуры (рис. 4.22), хорошо различимы рефлексы для плоскостей 110, 200, 211, 310. Толщина пленки составляет 275 нм. Отжиг пленки на основе  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$  приводит к образованию оксида хрома (вероятнее всего,  $\text{CrO}_2$ ), на поверхности пленки толщиной ~ 10 нм (рис. 4.23а,в).

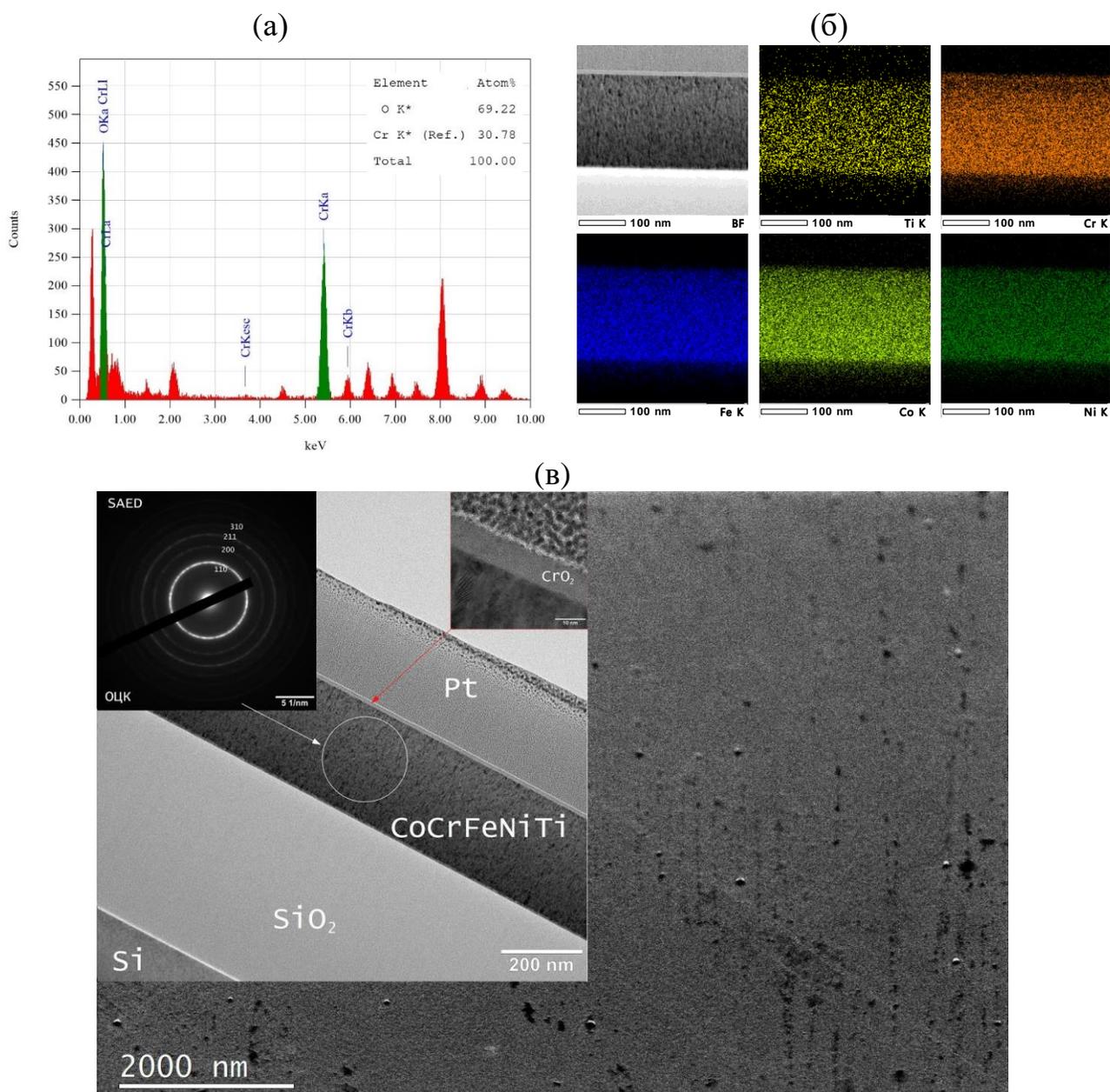


Рисунок 4.23 – Микроструктура и элементная карта  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$  пленки, полученной при 500 Вт и 180 с, с толщиной 275 нм после отжига при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 4 ч. На (в) представлено СЭМ изображение поверхности пленки на основе  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$  со вставкой в левом верхнем углу – ПЭМ изображение кроссекции данной пленки. ПЭМ изображение имеет вставку в верхнем левом углу – ЭД, полученная с пленки на основе  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$ . На (б) представлена элементная карта. На (а) представлен ЭДС из области слоя оксида хрома (приповерхностный слой на пленке  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$ )

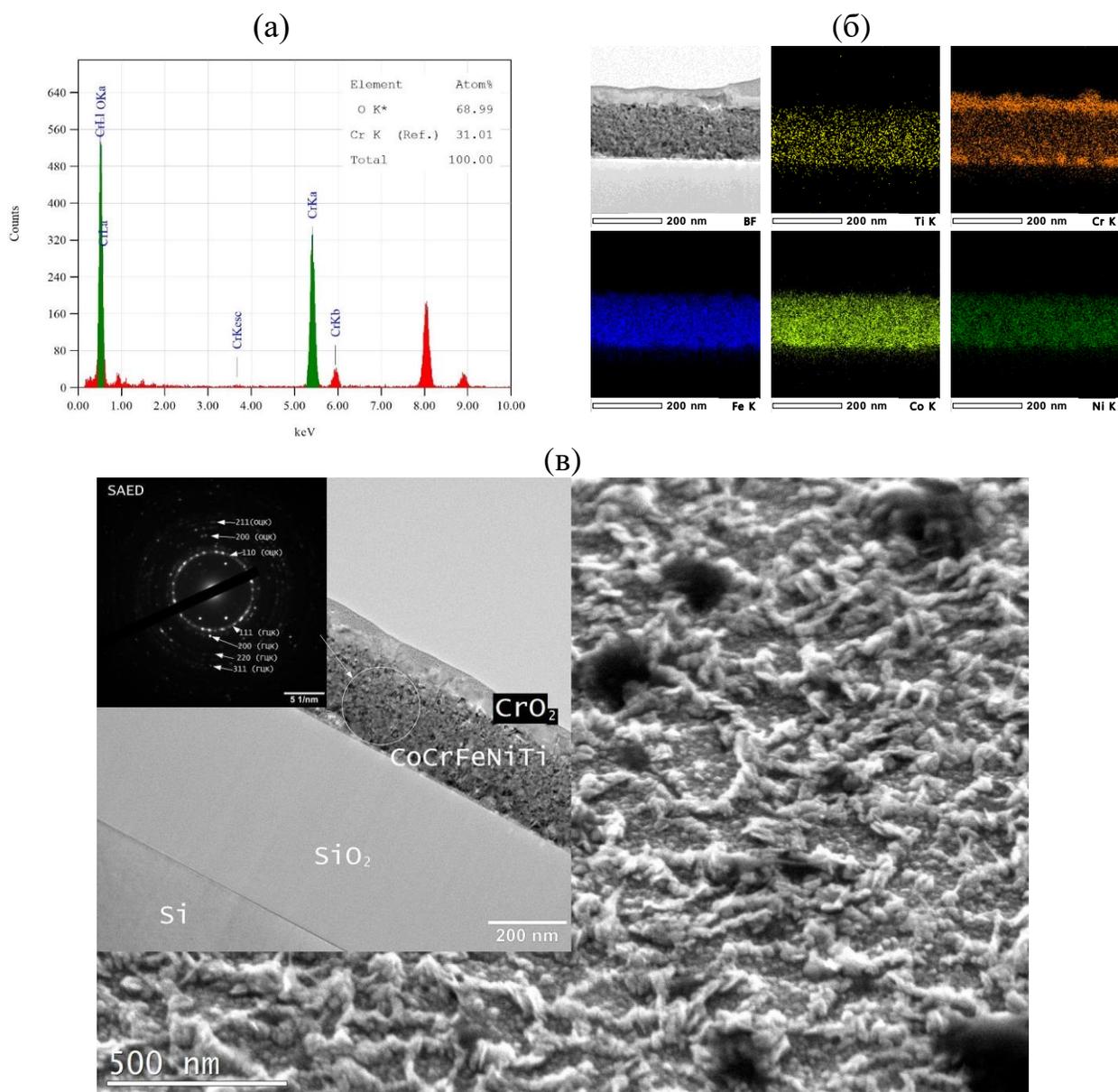


Рисунок 4.24 – Микроструктура и элементная карта  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$  пленки, полученной при 500 Вт и 180 с, с толщиной 248 нм после отжига при  $800\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 4 ч. На (в) представлено СЭМ изображение поверхности пленки на основе  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$  со вставкой в левом верхнем углу – ПЭМ изображение кроссекции данной пленки. ПЭМ изображение имеет вставку в верхнем левом углу – ЭД, полученная с пленки на основе  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$ . На (б) представлена элементная карта. На (а) представлен ЭДС из области слоя оксида хрома (приповерхностный слой на пленке  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$ )

Отжиг при  $800\text{ }^\circ\text{C}$  (рис.4.24) приводит к образованию ОЦК- и ГЦК-фаз. Методом ПЭМ на ЭД с области пленки были проиндексированы рефлексы для

каждой из фаз. Для ОЦК наиболее характерными рефлексами являются (110), (200) и (211), для ГЦК – (111), (200), (220) и (311). Наблюдается рост оксида хрома (рис.4.24а,в) по отношению к образцу отожженному при 600 °С, размер данного слоя увеличился с 10 нм до ~ 45 нм в верхней части пленки, а также образовался слой из оксида хрома еще и в нижней части пленки на границе с SiO<sub>2</sub> ~ 10 нм.

Пленка на основе Co<sub>0,22</sub>Cr<sub>0,23</sub>Fe<sub>0,29</sub>Ni<sub>0,2</sub>Ti<sub>0,06</sub> после отжига при 600 °С имеет гладкую поверхность, в то время как отжиг при 800 °С приводит к образованию развитой поверхности. Удельное сопротивление до отжига – 230 мкОм·см, после 600 °С – 91 мкОм·см, после 700 °С – 67 мкОм·см, после 800 °С – 9 мкОм·см. Таким образом, удельное сопротивление после 800 °С снизилось ~ в 25 раз.

### **4.3 Исследование однородности магнетронного напыления и влияние отжига на удельное сопротивление тонких пленок на основе ВЭС**

Для изучения однородности напыления пленок в магнетроне пленка на основе ВЭС CoCrFeNiCu была получена при 500 Вт в течение 180 сек, пленка на основе ВЭС Co<sub>0,22</sub>Cr<sub>0,23</sub>Fe<sub>0,29</sub>Ni<sub>0,2</sub>Ti<sub>0,06</sub> была получена при 500 Вт в течение 140 сек на Si подложке диаметром 100 мм с термически выращенным окислом толщиной 500 нм. Отжиг происходил в среде азота при атмосферном давлении.

#### **4.3.1 Пленка ВЭС CoCrFeNiCu**

Результаты по однородности напыления приведены на рис.4.25. Исходно полученные данные представляют поверхностное сопротивление напыленной пленки (Ом/см). Влияние отжига на удельное сопротивление пленки представлено в табл.4.3. На основе данных из рис.4.25 в данной таблице приведены минимальное, максимальное и среднее значения, а также разброс удельных сопротивлений по всей пластине.

Таблица 4.3 – Изменение удельного сопротивления пленки на основе ВЭС  
CoCrFeNiCu на кремниевой пластине  $\varnothing$  100 мм с термическим окислом  
толщиной 500 нм

Условия	$\Omega_{\min}$ , мкОм·см	$\Omega_{\max}$ , мкОм·см	$\Omega_{\text{среднее}}$ , мкОм·см	$\Delta$ , %
После напыления	158	168	162	4
Отжиг 200°C 2 часа	155	163	155	5
Отжиг 400°C 2 часа	97	101	98	3

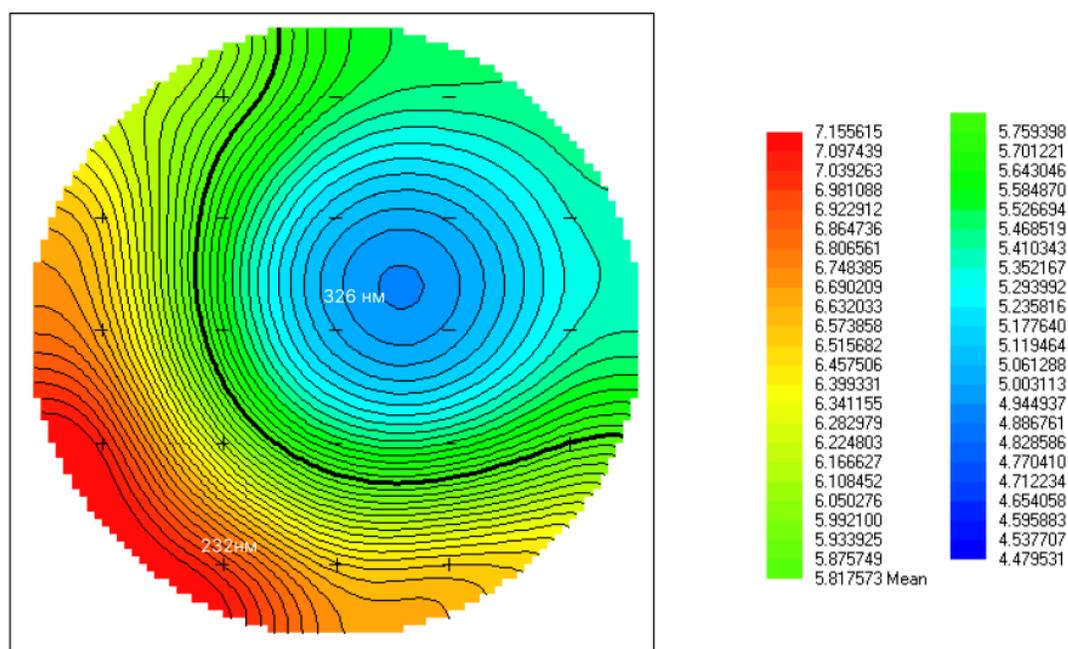


Рисунок 4.25 – Контурная карта поверхностного сопротивления, полученная  
четырёхзондовым методом, после напыления пленки на основе ВЭС  
CoCrFeNiCu

Удельное сопротивление уменьшается на 40 % после отжига при 400 °С в течение 2 часов. Первый этап отжига при 200 °С в течение 2 часов приводит лишь к незначительным изменениям сопротивления, при этом наблюдается уменьшение нижней границы значений и увеличение разброса. Стоит отметить, что данный разброс удельного сопротивления ожидаем вследствие неоднородности

напыления, связанной с отсутствием вращения подложки в установке магнетронного напыления, что приводит к неравномерности нанесения пленки. Скорость напыления варьируется в диапазоне от 1,28 нм/мин до 1,8 нм/мин.

#### 4.3.2 Пленка ВЭС $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$

Результаты по однородности напыления приведены на рис.4.26. Эти данные представляют поверхностное сопротивление пленки (Ом/см). Влияние отжига на удельное сопротивление пленки представлено в табл.4.4 на основе данных из рис.4.26. В данной таблице приведены минимальное, максимальное, среднее значения, а также разброс удельных сопротивлений по всей пластине.

Таблица 4.4 – Изменение удельного сопротивления пленки на основе ВЭС  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$  на кремниевой пластине  $\varnothing$  100 мм с термическим окислом толщиной 500 нм

Условия	$\Omega_{\min}$ , мкОм·см	$\Omega_{\max}$ , мкОм·см	$\Omega_{\text{среднее}}$ , мкОм·см	$\Delta$ , %
После напыления	610	740	627	18
Отжиг 200°C 2 часа	608	900	620	45
Отжиг 400°C 2 часа	158	211	160	32

Удельное сопротивление снижается на 75 % относительно исходного состояния) после отжига при 400 °С в течение 2 часов. Первоначальный отжиг при 200 °С в течение 2 часов приводит лишь к незначительным изменениям, характеризующимся увеличением разброса значений удельного сопротивления и снижением его нижней границы.

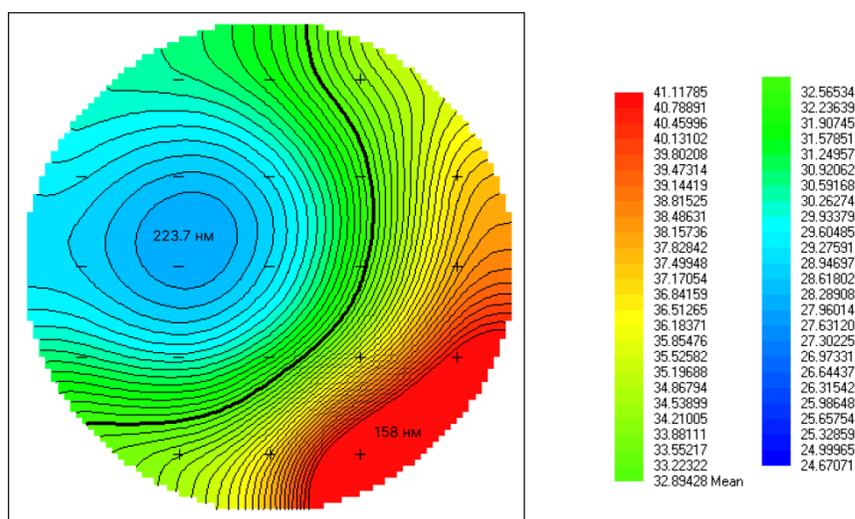


Рисунок 4.26 – Контурная карта поверхностного сопротивления, полученная четырехзондовым методом, после напыления пленки на основе ВЭС



Скорость напыления варьируется в диапазоне от 1,13 до 1,69 нм/мин. Отжиг при 400 °С стабилизирует удельное сопротивление и одновременно снижает его. В дальнейшем для изучения влияния режимов магнетронного напыления на свойства пленок будет проводиться отжиг при 400 °С в среде азота после каждого этапа магнетронного напыления.

#### 4.4 Испытания пленок на основе ВЭС на коррозионную стойкость

Было проведено сравнение коррозионной стойкости сплава NiCr с пленками на основе ВЭС. Результаты измерений коррозионной стойкости в 1 моле  $\text{H}_2\text{SO}_4$  приведены на рис.4.27.

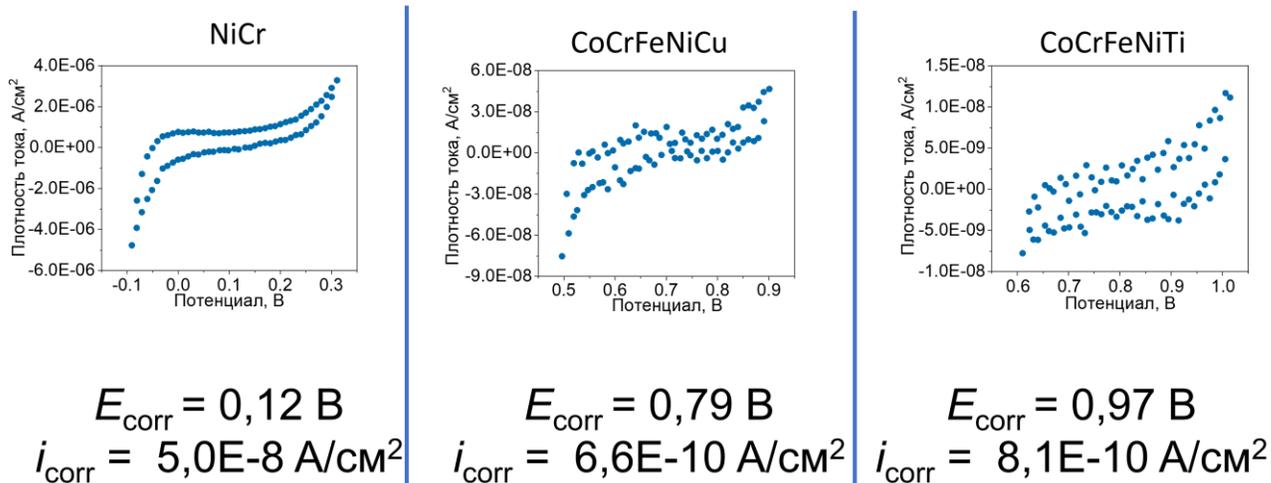


Рисунок 4.27 – Кривая потенциодинамической поляризации

Наибольшую стойкость к коррозии в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  имеет пленка системы  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$ . Значения потенциала коррозии больше ~ на порядок, чем у NiCr.

#### 4.5 Обобщение закономерностей

Исследовано влияние времени и мощности магнетронного напыления на свойства пленок  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$  и CoCrFeNiCu. В таблице 4.5 приведены сравнения ТКС и удельного сопротивления основных материалов, используемых для изготовления тонкопленочных резисторов и исследованных в данной работе. Результаты исследования показывают, что пленка на основе  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$  превосходит традиционные материалы для чип-резисторов, т.к. ТКС составляет всего  $2,7 \pm 0,8$  ppm/°C (от  $-3$  до  $67^\circ\text{C}$ ), что на несколько порядков ниже, чем у широко используемых NiCr ( $\sim 1500$  ppm/°C при  $10^\circ\text{C}$  [92]) и TaN ( $\sim 500$  ppm/°C при  $-20^\circ\text{C}$  [94]).  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$  также демонстрирует высокую стойкость к коррозии (рис.4.27) в кислотной среде, что делает его более долговечным по сравнению с NiCr. Более того, ТКС этого материала можно еще больше приблизить к 0 ppm/°C за счет изменения элементного состава мишени, метода подготовки мишени и режимов магнетронного напыления.

Таблица 4.5 – Сводные данные по  $\Omega$ , ТКС и структуре основных материалов тонкопленочных резисторов

Состав	$\Omega$ , мкОм·см	ТКС, ppm/°C	Структура	Темп. диапазон, °C	Ссылка
NiCr	240	-9	Аморф.	25 до 120	[137]
NiCr	285	1500	Ni (001)+ Cr (110)	10	[92]
TaN	200	-47	Ta <sub>2</sub> N	25 до 120	[93]
TaN	1386000	500	TaN+ Аморф.	-20	[94]
TaHf	570	-330	Hf <sub>6</sub> O <sub>17</sub> Ta <sub>2</sub>	25 до 125	[97]
Al <sub>0.7</sub> CoCrFeNi	536	-10	ГЦК и ОЦК	27 до 292	[14]
NiCrMnZr	510	53	Аморф	25 до 125	[98]
NiCrSiAlTa	2200	-10	Аморф	25 до 125	[13]
CoCrFeNiCu	34	140	ГЦК+ Аморф	37 до 177	Данная работа
Co <sub>0.22</sub> Cr <sub>0.23</sub> Fe <sub>0.29</sub> Ni <sub>0.2</sub> Ti <sub>0.06</sub>	316	2,7±0,8	ГЦК+ Аморф	-3 до 67	Данная работа

Таким образом, Co<sub>0.22</sub>Cr<sub>0.23</sub>Fe<sub>0.29</sub>Ni<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.06</sub> является идеальным кандидатом для создания высокостабильных чип-резисторов, которые отвечают современным требованиям к надежности и долговечности.

Параметр PF (фактор мощности) используется для оценки электрических свойств термоэлектрических (ТЭ) материалов и является определяющим при выборе материала для конкретного температурного диапазона. Чем выше PF, тем эффективнее материал преобразует тепло в электричество. Известно, что ТЭ материалы проявляют свою высокую эффективность в определенном небольшом диапазоне температур, поэтому существует разделение на низкотемпературные, среднетемпературные и высокотемпературные термоэлектрические материалы [138].

Для достижения максимального эффекта последние исследования были направлены на разработку и производство термопар из сегментированных материалов в зависимости от рабочей температуры для поддержания требуемой

температуры источника тепла при сохранении максимальной эффективности материала [36]. Однако различие механических свойств, особенно коэффициентов теплового расширения, механических напряжений, термической и химической стабильности материалов, может повлиять на совместимость сегментированных материалов и снизить эффективность термоэлектрических устройств. В работах [36,99,138] отмечается, что интересной особенностью изученных ВЭС является широкий диапазон, в котором для большинства образцов сохраняется высокий PF. Такое поведение во многом объясняется постоянством удельного сопротивления для образцов с высоким содержанием алюминия. Таким образом, перспективным становится изучение ТЭ свойств материалов с постоянными PF характеристиками в широком диапазоне температур, что позволит заменить сегнетоэлектрические секции во избежание проблем несовместимости различных материалов.

На рис. 4.28 показан фактор мощности (PF), который выражается формулой:

$$PF = \frac{S^2}{\rho}, \quad (4.5)$$

Где  $S$  – коэффициент Зеебека,  $\rho$  – удельное сопротивление.

Для образцов из системы CoCrFeNiCu наблюдается слабая зависимость режимов магнетронного напыления на PF, при этом все образцы демонстрируют линейный рост PF от температуры. Наибольший  $PF = 2,5 \text{ мВт}/(\text{м} \cdot \text{°C}^2)$  при температуре  $177 \text{ °C}$  демонстрирует образец, полученный при  $100 \text{ Вт}$  и  $180 \text{ с}$ , имеющий наименьшую толщину. Данная закономерность согласуется с результатами, представленными в п.4.1.2. Причиной является фильтрация носителей заряда низкой энергии на границах зерен, вследствие чего повышается средняя энергия носителей и улучшаются термопроводящие свойства.

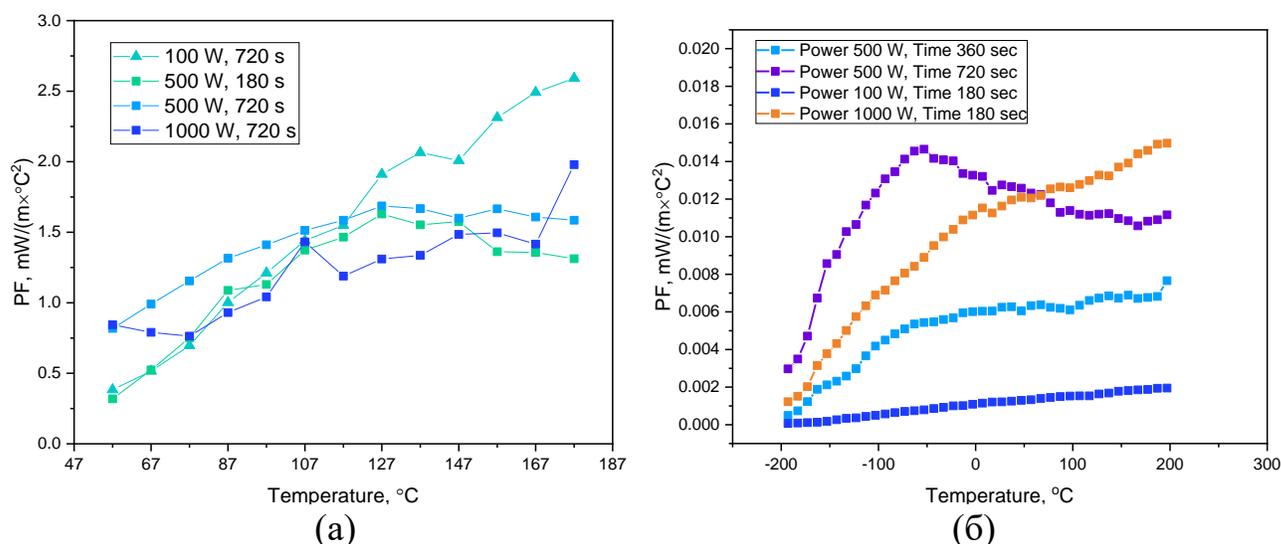


Рисунок 4.28 – Кривая PF-фактора тонких пленок  $\text{CoCrFeNiCu}$  в диапазоне температур от 47 до 177  $^{\circ}\text{C}$  – (а); Кривая PF-фактора тонких пленок  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$  в диапазоне температур от -196 до 200  $^{\circ}\text{C}$  – (б)

Образцы из системы  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$ , полученные при мощности 500 Вт и времени 360 с и мощности 100 Вт, времени 180 с – демонстрируют наиболее слабую зависимость PF от температуры. Образец, полученный при мощности 500 Вт, времени 720 сек, достигает своего максимального значения при температуре около -50  $^{\circ}\text{C}$ , затем наблюдается плавное снижение, что в основном связано с уменьшением абсолютных значений коэффициента Зеебека с температурой, а также с металлоподобным поведением электрического сопротивления (увеличивается с ростом температуры). Наибольшее значение PF  $\sim 0,015 \text{ мВт}/(\text{м}^2 \cdot \text{C}^2)$  было обнаружено у образца  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$ , полученного при мощности 1000 Вт и времени 180 сек при температуре, равной 200  $^{\circ}\text{C}$ . Данный образец характеризуется высоким содержанием титана; аналогичная зависимость была обнаружена для образцов с высоким содержанием алюминия [139]. В целом, было замечено, что образцы с аморфной структурой  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$  имеют наиболее постоянные характеристики.

На рис. 4.29 представлено сравнение PF для различных тонких пленок на основе ВЭС как изученных в данной работе, так и результаты, полученные в работах [36,139].

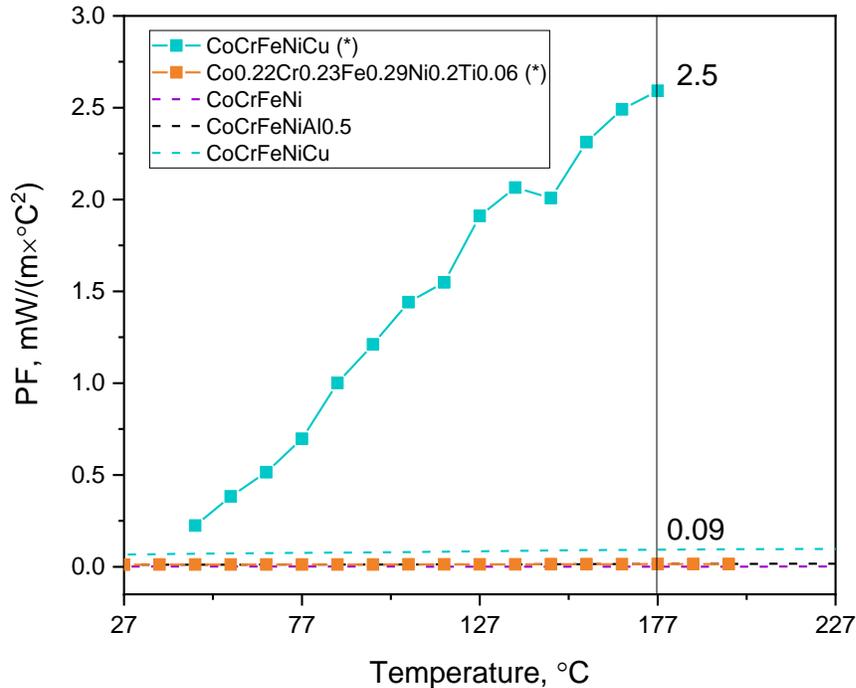


Рисунок 4.29 – Кривая PF-фактора тонких пленок CoCrFeNiCu и Co<sub>0.22</sub>Cr<sub>0.23</sub>Fe<sub>0.29</sub>Ni<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.06</sub>, исследованных в данной работе (отмечены звездой); CoCrFeNi, CoCrFeNiAl<sub>0.5</sub> [36], а также CoCrFeNiCu [139] в диапазоне температур от 27 до 227 °C

Значение  $PF = 2,5 \text{ мВт}/(\text{м} \cdot \text{°C}^2)$  для пленки на основе CoCrFeNiCu, полученное в данной работе, примерно в 30 раз превышает результаты, представленные в работе [139] для аналогичной системы, и примерно в 166 раз больше, чем для состава Co<sub>0.22</sub>Cr<sub>0.23</sub>Fe<sub>0.29</sub>Ni<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.06</sub>. Дополнительные исследования при более высоких температурах необходимы, поскольку текущий температурный диапазон не позволил выявить максимальное значение PF для пленки на основе CoCrFeNiCu.

ТЭ свойства могут быть оптимизированы путем изменения ВЭК (концентрации валентных электронов) системы с соответствующими заменяющими элементами. ВЭК определяется путем расчета средневзвешенного значения ВЭК элементов сплава [140]:

$$VEC = \sum_{i=1}^n c_i (VEC)_i, \quad (4.6)$$

Где  $c_i$  – концентрация для  $i$ -го элемента,  $VEC_i$  – ВЭК  $i$ -го элемента. Чем выше ВЭК, тем выше как электрические, так и тепловые транспортные свойства системы [140]. Расчет ВЭК (таблица 4.6) для CoCrFeNiCu и Co<sub>0,22</sub>Cr<sub>0,23</sub>Fe<sub>0,29</sub>Ni<sub>0,2</sub>Ti<sub>0,06</sub> показывает, что ВЭК для пленки на основе CoCrFeNiCu выше, что объясняет ее более высокие электрофизические свойства, включая электропроводность и РР.

Таблица 4.6 – Расчетное значение ВЭК CoCrFeNiCu и Co<sub>0,22</sub>Cr<sub>0,23</sub>Fe<sub>0,29</sub>Ni<sub>0,2</sub>Ti<sub>0,06</sub>

Состав	Режим	ВЭК
CoCrFeNiCu	Расчетный состав	8,8
CoCrFeNiCu	Реальный состав по ЭДС	8,74
Co <sub>0,22</sub> Cr <sub>0,23</sub> Fe <sub>0,29</sub> Ni <sub>0,2</sub> Ti <sub>0,06</sub>	Расчетный состав	7,92
Co <sub>0,22</sub> Cr <sub>0,23</sub> Fe <sub>0,29</sub> Ni <sub>0,2</sub> Ti <sub>0,06</sub>	Реальный состав по ЭДС	8,07

В заключении, таблице 4.7 приведено обобщение по влиянию увеличения мощности и времени напыления на ТКС, ширину пика на полувысоте (FWHM) и скорость напыления пленок на основе CoCrFeNiCu и Co<sub>0,22</sub>Cr<sub>0,23</sub>Fe<sub>0,29</sub>Ni<sub>0,2</sub>Ti<sub>0,06</sub>.

Увеличение времени и мощности напыления приводит к уменьшению удельного сопротивления ( $\rho$ ) и увеличению ТКС. Ширина пика на полувысоте уменьшается как при увеличении времени, так и при увеличении мощности напыления. Скорость напыления ( $V_{\text{sputter}}$ ) не меняется при изменении времени напыления, но увеличивается с ростом мощности.

Таблица 4.7 – Суммарное среднее влияние возрастающих факторов на удельное сопротивление, ТКС, FWHM,  $V_{\text{sputter}}$

Фактор	Среднее влияние увеличивающего фактора на:			
	$\rho$	ТКС	FWHM	$V_{\text{sputter}}$
Время	↓	↑	↓	Не изменяется
Мощность	↓	↑	↓	↑

Полученная закономерность (табл.4.6) хорошо согласуется с работой [64], в которой Мартин Биркетт обеспечил оптимизацию рабочих характеристик тонкопленочных резисторов Cu-Al-Mo, полученных магнетронным распылением, для получения ТКС, близкого к нулю.

Резюмируя вышесказанное, можно заключить, что пленка на основе  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$  отлично подходит для резистивных материалов благодаря низкому ТКС ( $2,7 \pm 0,8$  ppm/°C от  $-3$  до  $67$  °C) и высокому удельному сопротивлению ( $316$  мкОм·см). Пленка на основе  $\text{CoCrFeNiCu}$  имеет более высокий ТКС ( $140$  ppm/°C) и меньшее удельное сопротивление ( $34$  мкОм·см). В тоже время,  $\text{CoCrFeNiCu}$  значительно эффективнее в качестве термоэлектрика с  $\text{PF} \sim 2,5$  мВт/(м·°C<sup>2</sup>), что в 166 раз выше, чем у  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$ .

#### Выводы по главе 4

1. Установлено, что пленка на основе  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$  обладает удельным сопротивлением  $316$  мкОм·см и низким ТКС =  $2,7 \pm 0,8$  ppm/°C в диапазоне температур от  $-3$  до  $67$ °C, а также на порядок выше потенциалом коррозии ( $0,97$  В) в растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  по сравнению с  $\text{NiCr}$  ( $0,12$  В), что делает его перспективным материалом для тонкопленочных резисторов. Сплав  $\text{CoCrFeNiCu}$  обладает очень высоким  $\text{PF} = 2,5$  мВт/(м·°C<sup>2</sup>) при температуре  $177$  °C, что в 30 раз превосходит ранее полученные значения для данного сплава и в 166 раз – для  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$ . Эти результаты подчеркивают его значительный потенциал в качестве термоэлектрического материала и необходимость

дальнейшего исследования термоэлектрических свойств при более высокой температуре.

2. Исследовано и обобщено влияние времени и мощности напыления на удельное сопротивление, ТКС, FWHM и скорость напыления. Установлено, что повышение времени и мощности напыления приводит к снижению удельного сопротивления ( $\rho$ ) и ширины пика на полувысоте (FWHM), а также – повышению ТКС. Скорость напыления ( $V_{\text{sputter}}$ ) не меняется при изменении времени напыления, но увеличивается с ростом мощности.

3. Свойства пленок можно менять в широких диапазонах, варьируя время и мощность напыления. Все пленки получались гладкими с однородным распределением элементов. В целом пленки, имеющие аморфную структуру, демонстрируют лучшие электрические свойства, чем кристаллические пленки (имеют более низкий ТКС или более высокий PF). Толщины пленок варьировались от 100 нм до 2 мкм, удельное сопротивление – от 34 до 7950 мкОм·см.

4. Было показано, что для получения тонких пленок (менее 300 нм) можно использовать мишени, приготовленные из простой смеси порошков, так как это позволяет упростить процедуру изготовления пленок без заметного снижения их свойств.

5. Впервые проведено исследование термической стабильности пленок составов  $\text{CoCrFeNiCu}$  и  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$ . Установлено, что при температуре 150 °C на протяжении 520 часов в структуре обеих пленок изменений не наблюдается. При отжиге пленки  $\text{CoCrFeNiCu}$  при 800 °C происходит активная кристаллизация и распад исходной ГЦК-фазы на две фазы, что сопровождается значительным снижением удельного сопротивления (~ в 35 раз). Пленка  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$  демонстрирует кристаллизацию уже при 600 °C с образованием ОЦК-фазы, а при 800 °C – распад на ОЦК- и ГЦК-фазы с

увеличением толщины оксида хрома на поверхности. Удельное сопротивление пленки  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$  после отжига при  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  снизилось ~ в 25 раз.

6. Отжиг при  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 2-х часов приводит к снижению  $\rho$  на 75% и 40% для  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$  и  $\text{CoCrFeNiCu}$  соответственно. Распыление мишени составов  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$  и  $\text{CoCrFeNiCu}$  происходит неоднородно, разброс по толщине составляет 45 % и 5 % соответственно.

## ГЛАВА 5. ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ РЕЗИСТИВНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$

В данной главе будут освещены операции по изготовлению резистивных структур (интегральный чип-резистор) на основе  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$ , а также представлены результаты исследований морфологии, состава и электрических свойств данных структур в диапазоне температур от  $-196$  до  $227$  °C [141,142].

### 5.1 Расчет и проектирование экспериментальной резистивной структуры

Расчет удельного сопротивления ( $\Omega$ ) проводился на основании толщины ( $d$ ) пленки, равной 100 нм, измеренной оптическим профилометром KLA Tencor P-17. На четырехзондовой станции 4D model 280 TCI было определено поверхностное сопротивление  $R_s = 10$  Ом/□, после чего производился расчет удельного сопротивления по формуле [143]:

$$\Omega = R_s \cdot d = 1 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{м}, \quad (5.1)$$

где,  $d$  – толщина пленки. Расчет сопротивления резистора производился по формуле:

$$R = R_s \frac{L}{b}, \quad (5.2)$$

где,  $L$  – длина резистора (резистивной пленки),  $b$  – ширина резистора (резистивной пленки). Расчет длины резистивной пленки производился по формуле:

$$L = R \frac{b}{R_s}, \quad (5.3)$$

где,  $b$  – ширина, которая задавалась, исходя из ограничений технологии литографии (минимум 2 мкм).

В случае меандра вычислялись параметры  $B$  – ширина меандра и  $L$  – длина меандра (рис.5.1). Расчетная длина  $L$  из формулы (5.3) является  $L_{cp}$ ;  $a$  – расстояние между звеньями меандра.

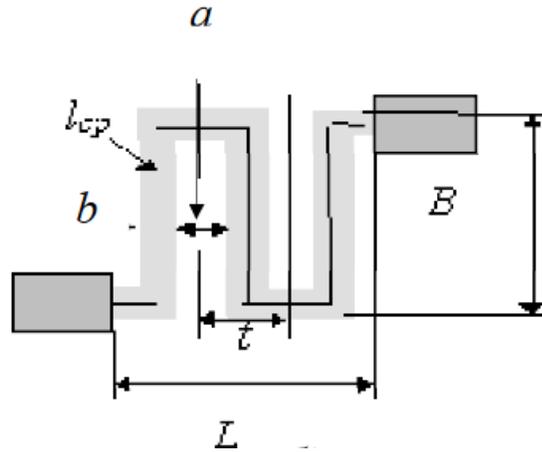


Рисунок 5.1 – Схематичное обозначение параметров для расчета резистора в форме меандра [143]

Где  $L$  – длина меандра,  $B$  – ширина меандра,  $n$  – количество перегибов,  $b$  – ширина резистивного слоя,  $L_{cp}$  – длина резистивного слоя.

Далее проводился расчет оптимального числа звеньев меандра из расчета, что меандр будет вписываться в квадрат ( $L=B$ ) по следующей формуле:

$$n = \sqrt{\frac{L_{cp}}{2b}}, \quad (5.4)$$

где  $L_{cp}$  вычисляется из формулы (5.3).

Длина меандра  $L$  и его ширина  $B$  вычисляется по следующей формуле:

$$L = n(a + b), \quad (5.5)$$

$$B = (L_{cp} - an)/n. \quad (5.6)$$

Таким образом, были рассчитаны параметры экспериментальных структур, исходя из следующих значений сопротивлений: 100, 1000, 10000, 100000 Ом, результаты выкладок приведены в табл.5.1

Таблица 5.1 – Расчетные параметры экспериментальных резисторов

№	$R_{cal}$ , Ом	$L$ , мкм	$B$ , мкм	$b$ , мкм	$n$
1	$10^2$	22	-	2	-
2	$10^2$	20	-	4	-
3*	$10^2$	22	-	2	-
4*	$10^2$	22	-	4	-
5	$10^3$	202	-	2	-
6	$10^3$	200	-	4	-
7*	$10^3$	202	-	2	-
8*	$10^3$	198	-	4	-
9	$10^4$	84 $L_{cp}=2000$	89	2	21
10	$10^4$	168 $L_{cp}=4000$	178	4	21
11	$10^5$	284 $L_{cp}=20000$	280	2	71
12	$10^5$	559 $L_{cp}=40000$	568	4	71

\*Образцы, на которых были проведены измерения – пленка-контакт

Структуры 1–8 (табл. 5.1.) имели прямоугольную топологию резистивной пленки, структуры 9–12 (табл.5.1) имели топологию меандра. Разработка топологии для серии экспериментальных образцов была проведена в программе KLayout [144]. Полученные литографические шаблоны на основе расчетов из главы 4 приведены на рис.5.2.

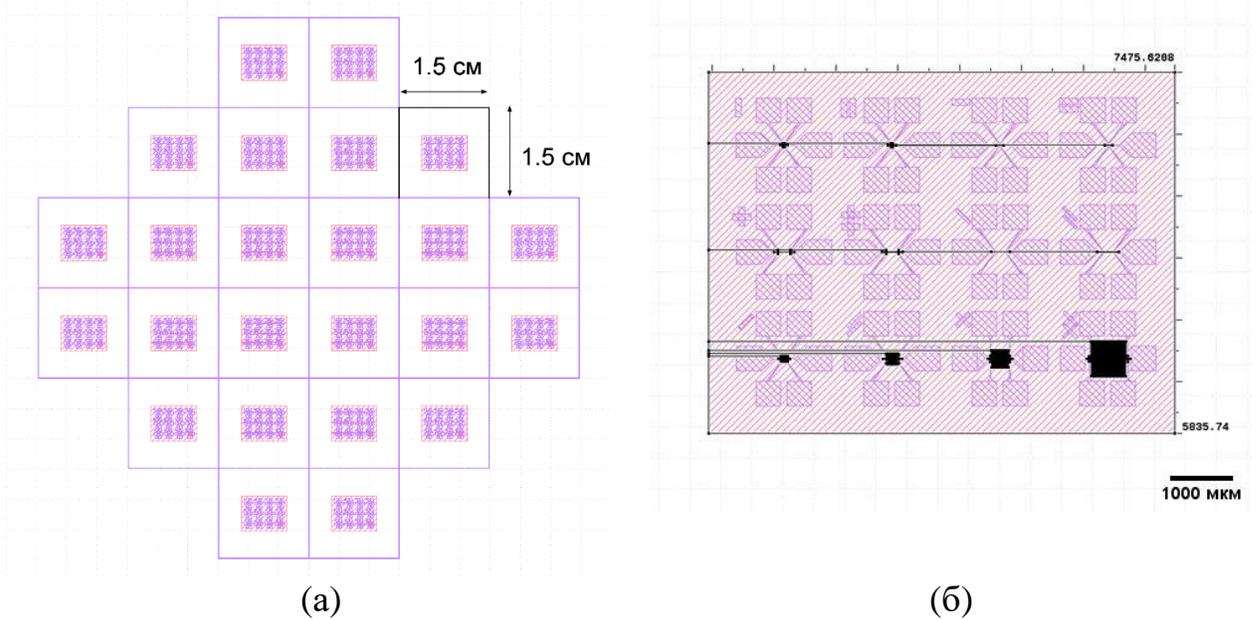


Рисунок 5.2 – Топологический рисунок экспериментальных резистивных структур на всей пластине диаметром 100 мм – (а); топология резистивных структур на отдельном чипе (15x15 мм) – (б)

Исходя из возможностей оборудования, был составлен технологический маршрут для создания резистивных структур (табл.5.3). В качестве материала для контактов был выбран Al, т. к. он имеет низкое переходное сопротивление и малые шумы, а также он дешевле драг. металлов. Технологический маршрут по созданию резистивных структур состоит из 12 основных операций. Основными являются 2 процесса литографии по созданию топологии резистивных структур и созданию Al-контактов.

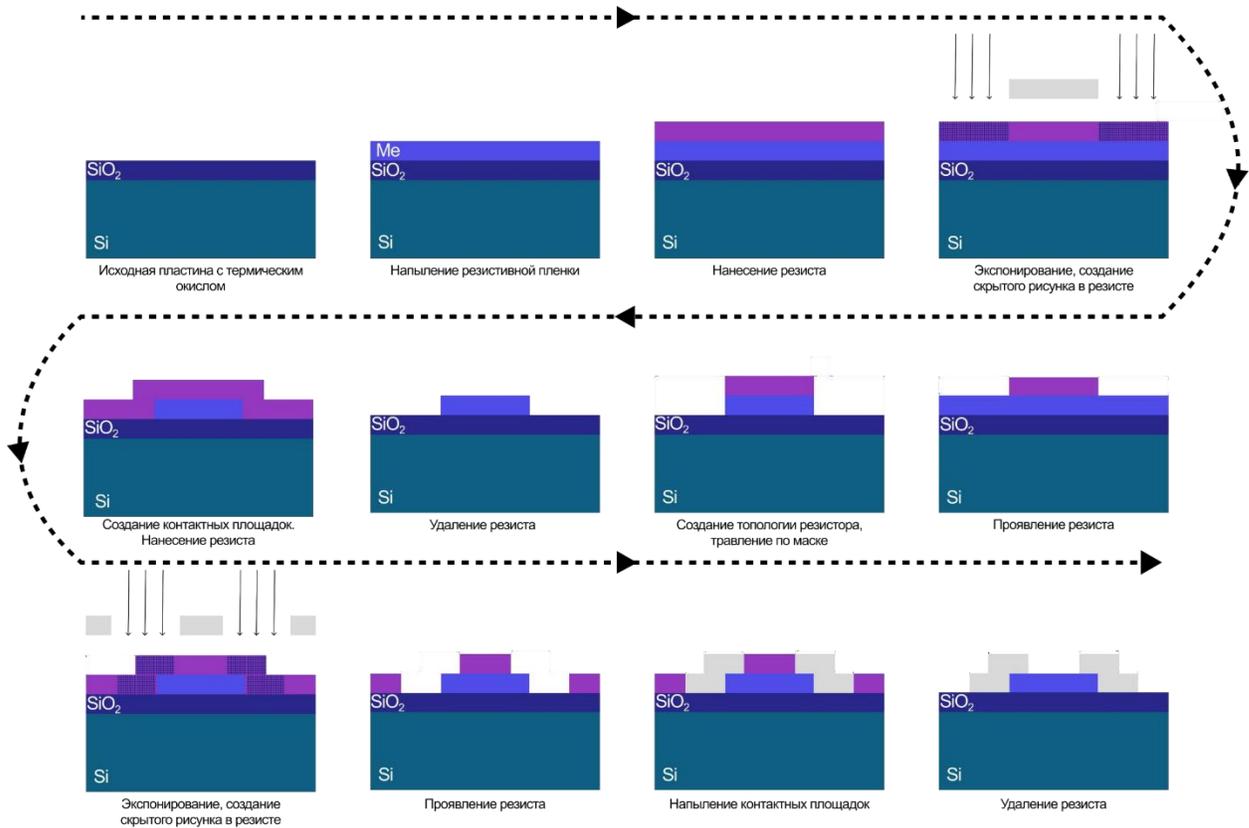


Рисунок 5.3 – Технологический маршрут по созданию резистивных структур (интегральный чип-резистор)

## 5.2 Получение и исследование $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$ резистивных структур

Было изготовлено 24 экспериментальных образца (рис.5.4), с 12-ю различными топологиями на одном чипе (табл. 5.2), с целью анализа влияния формы на удельное сопротивление, а также получения большего количества статистических данных для усреднения результатов. На рис.5.5 представлена схема измерения четырехзондовым методом, а также пример одной из топологий и обозначения контактных площадок. Все виды полученных топологий экспериментальных структур, а также соответствующие измерения сопротивления представлены в таблице 5.2.

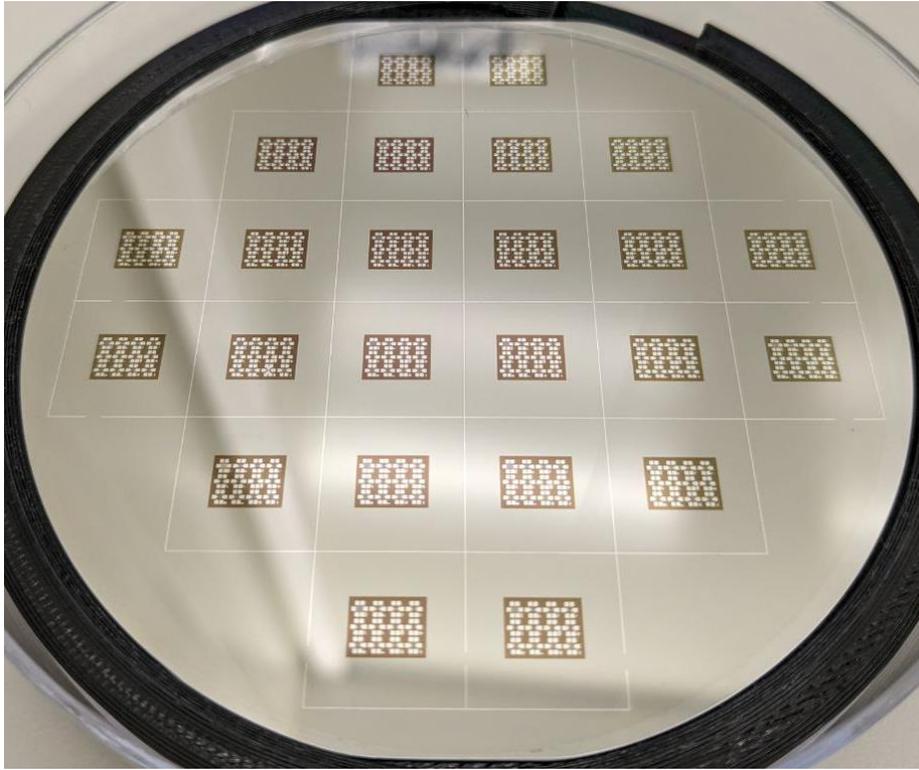
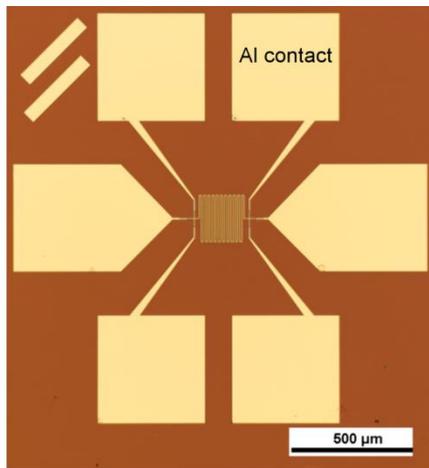
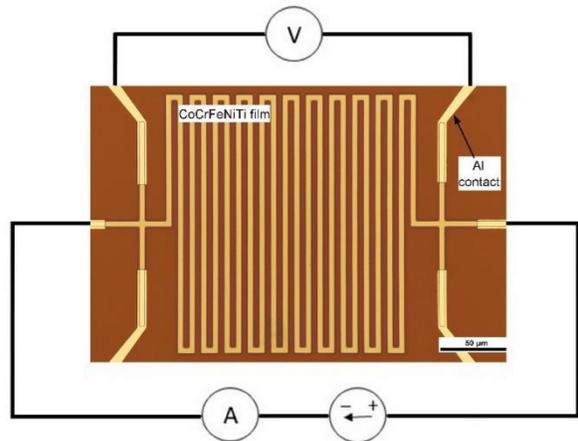


Рисунок 5.4 – Серия резистивных структур, сформированных на  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  подложке по планарной технологии, путем лазерной литографии



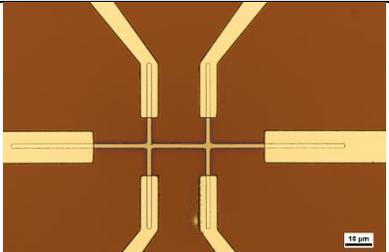
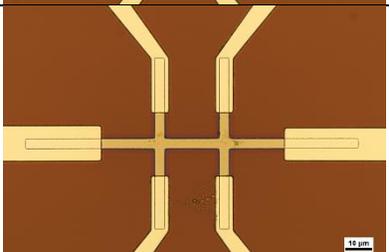
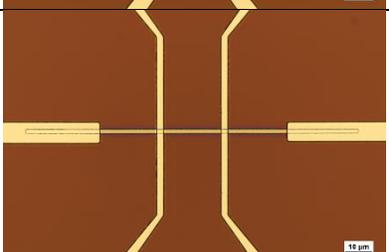
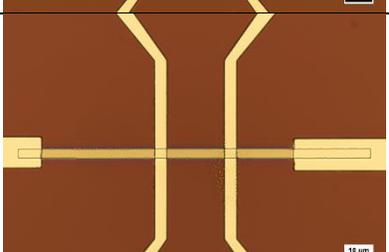
(a)

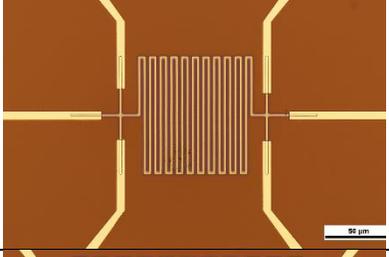
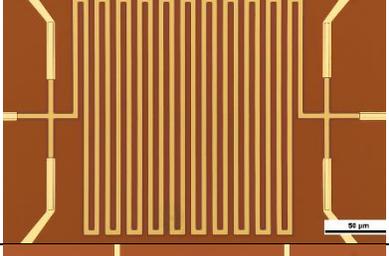
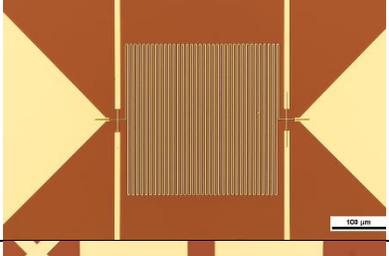
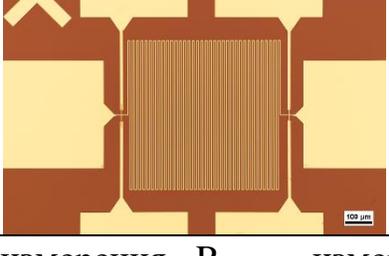


(б)

Рисунок 5.5 – Пример топологии резистивной структуры – (a), схема измерения резистивных структур – (б)

Таблица 5.2 – Расчетные и полученные параметры резистивных структур и соответствующая топология

№	$R_{exp}$ , Ом	$\frac{R_{exp}}{R_{cal}}$	$\Omega$ , мкОм·см	Топология
1	194	1,94	233	
2	88	0,88	234	
3*	220	2,20	293	
4*	94	0,94	25	
5	785	0,79	104	
6	1983	1,98	502	

7*	785	0,78	197	
8*	1877	1,88	185	
9	14899	1,49	216	
10	13990	1,40	194	
11	163170	1,63	234	
12	147117	1,47	234	

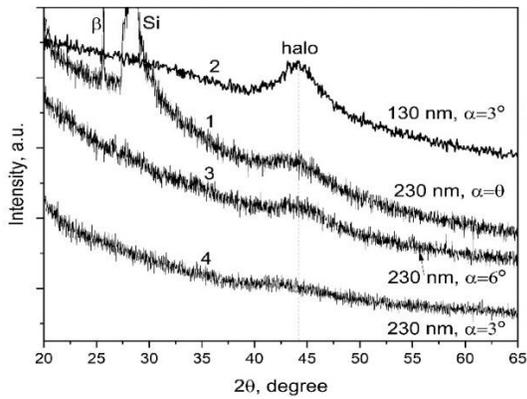
\*Образцы, на которых проведены контактные измерения,  $R_{\text{exp}}$  – измеренное сопротивление.

Полученные различия в ожидаемых и расчетных сопротивлениях связаны в первую очередь с разбросом локальных поверхностных сопротивлений пленки по площади подложки (рис.4.22). Для устранения этого эффекта необходимо применять магнетроны с более однородным распределением напыляемых пленок (например, с вращением подложки). На основе расчета 24-х структур с 12-ю различными топологиями среднее значение удельного сопротивления составило  $\sim 234$  мкОм·см, среднее отклонение от расчетного номинала составило  $\sim 144$  %.

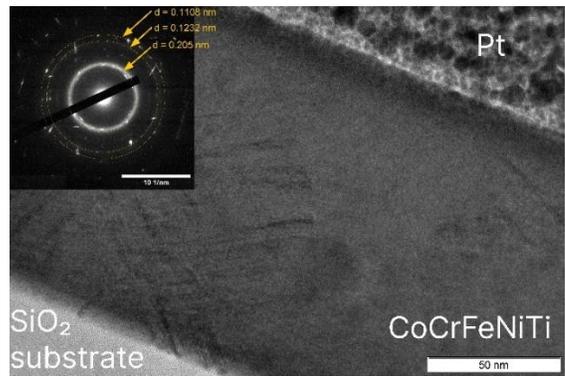
### **5.2.1 Изучение морфологии, структуры и компонентного состава резистивных элементов**

На рис.5.6 приведены результаты исследований методами РФА и ПЭМ. Пленка получилась гладкой, имеющей преимущественно аморфную структуру. На рис.5.6б (вставка ЭД) наблюдается диффузное гало, характерное для аморфной фазы и несколько точечных рефлексов от нанокристаллитов. Межплоскостное расстояние наиболее интенсивного кольца Дебая–Шеррера равняется 0,205 нм, что также согласуется с результатами РФА (рис.5.6а). На рис.5.7 представлены результаты элементного анализа, проведенные методами ЭРМ (рис.5.7а) и ОЭС (рис.5.7б).

Удалось достоверно идентифицировать две формы пика О: в металлах и в SiO<sub>2</sub>. Пики кислорода для разных металлов не были разделены. В пленке присутствует кислород, который связан с Ti и Cr. «Окисленное» железо присутствует только на поверхности, пики Ni и Co — только от металлической фазы. Металлического Ti в пленке обнаружено не было. Количественные результаты по составу приведены в таблице 5.3.

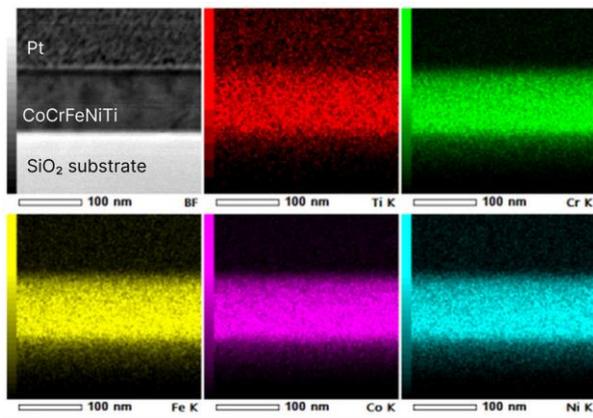


(a)

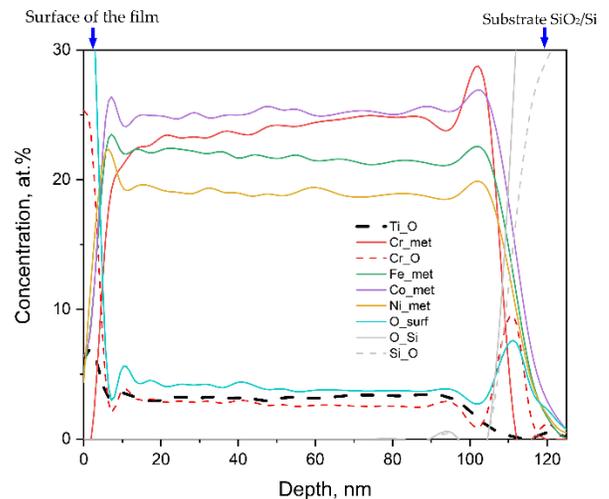


(б)

Рисунок 5.6 – Дифрактограмма – (a); ПЭМ изображение с электронной дифракцией (ЭД) выбранной области (вставка в левом верхнем углу) – (б)



(a)



(б)

Рисунок 5.7 – ПРЭМ изображение с элементными картами, полученные методом ЭРМ – (a); Оже-профиль, демонстрирующий концентрацию элементов сквозь пленку. Слева – поверхность, справа – граница пленки с подложкой SiO<sub>2</sub>. Обозначение подписей: первым идет элемент, вторым – его химическая связь или состояние. Например, Cr\_met – металлический хром, Cr\_O – состав хрома, химически связанного с кислородом. O\_surf – кислород, связанный с металлом и т.д.

– (б)

Таблица 5.3 – Результаты ОЭС

Атомное содержание элементов, at.%					
Co	Cr	Fe	Ni	Ti	O
25,17	26,73	21,8	18,95	3,42	3,93

### 5.2.2 Изучение термической стабильности резистивных структур

Термическая стабильность пленки была проверена методом высокотемпературной рентгеновской дифракции. Фрагменты подложки Si с осажденной пленкой ВЭС помещались на медную пластину и нагревались до 400 °С с непрерывной регистрацией рентгенограмм. Как показано на рисунке 5.8, при всех температурах наряду с пиком Cu наблюдается широкий ореол. Это гало имеет то же положение и ширину, что и исходные осажденные пленки (см. рис. 5.6а), и они остаются стабильными при повышенных температурах. Таким образом, можно предположить, что аморфная/нанокристаллическая структура пленки в резистивных структурах сохраняется по крайней мере до 400 °С.

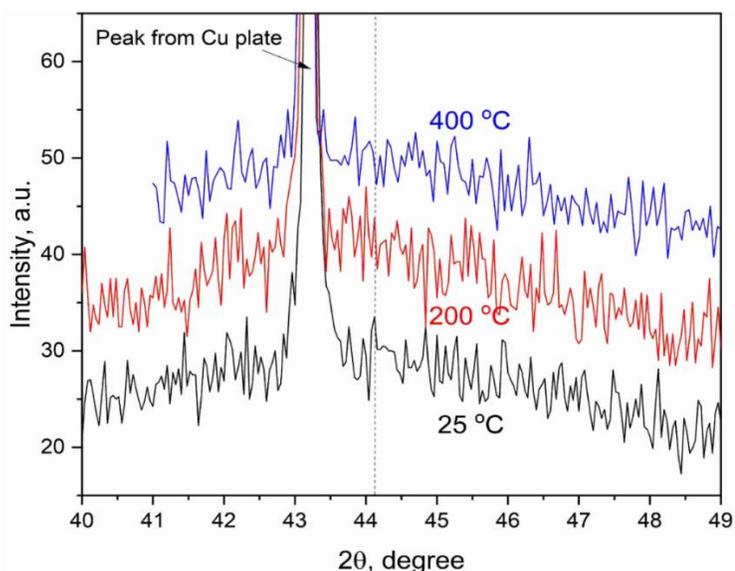


Рисунок 5.8 – Высокотемпературная рентгенограмма пленки образца 2. Пунктирная линия показывает ожидаемое положение наиболее интенсивного пика рентгенограммы (111) для кристаллического сплава  $\text{CoCrFeNiTi}_x$  [51]

### 5.2.3 Изучение электрических свойств

Электрическое сопротивление изготовленных резисторов во время первого теста на нагрев уменьшается в диапазоне температур от  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , затем снижается в диапазоне  $80\text{--}180\text{ }^{\circ}\text{C}$  и снова начинает снижаться выше  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  (синяя кривая на рис. 5.9). Вероятно, такое поведение связано с некоторыми релаксационными процессами, происходящими в исходной аморфной пленке, или с диффузией некоторых атомов кислорода из подложки. После отжига зависимость (рис.5.9) становится более линейной и имеет тренд на снижение удельного сопротивления при повышении температуры.

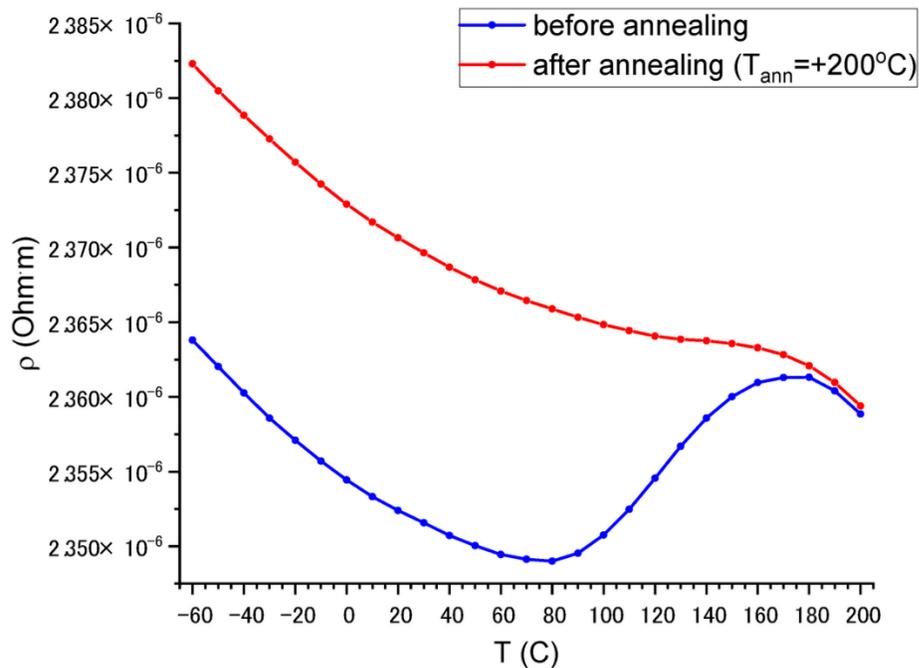


Рисунок 5.9 – Температурная зависимость удельного сопротивления резистивных структур (усредненные значения по всем структурам)

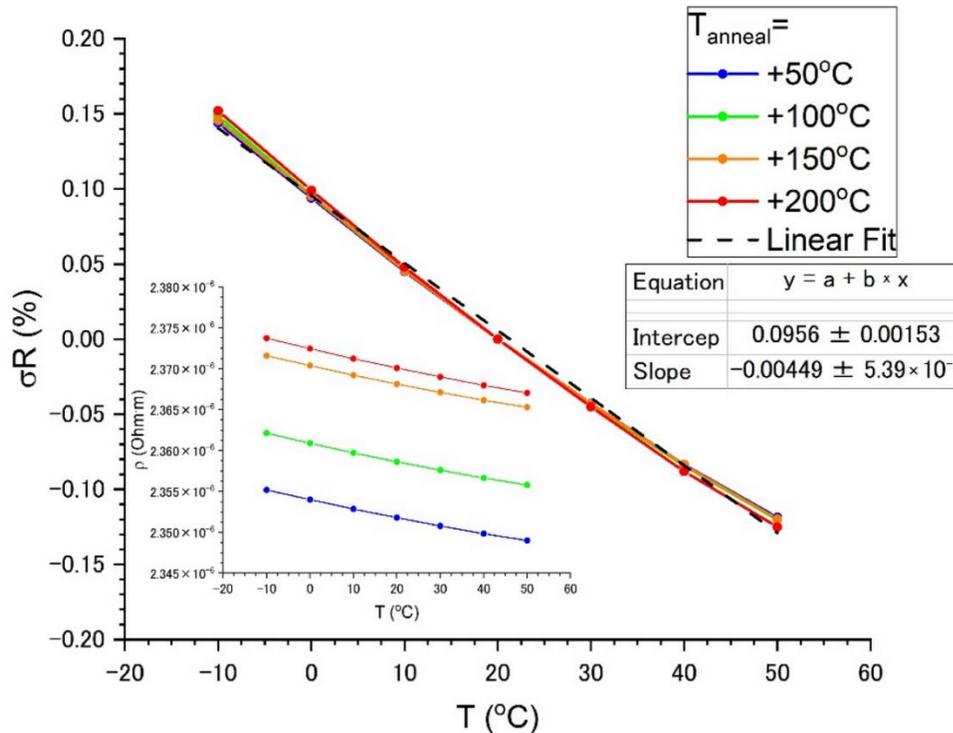


Рисунок 5.10 – Температурная зависимость относительного изменения сопротивления от эффекта отжига на ТКС

На рис.5.10 показано влияние температуры отжига ( $T_{\text{anneal}} = 50, 100, 150,$  и  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 3-х часов) на удельное сопротивление в диапазоне температур от  $-10$  до  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Увеличение температуры отжига приводит к незначительному увеличению ( $\sim 2\%$ ) удельного сопротивления. Относительное изменение удельного сопротивления  $\sigma R$ , т.е. изменение удельного сопротивления, нормированное на удельное сопротивление при комнатной температуре, не зависит от температуры отжига. В рассматриваемом диапазоне температур все образцы имеют практически линейную температурную зависимость удельного сопротивления с ТКС =  $-45 \pm 1 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  в практически важной области от  $-10$  до  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Удельное сопротивление при комнатной температуре составляет  $237 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$ .

Вольт-амперные характеристики, измеренные при различных температурах, совершенно линейны и не зависят от температуры, как показано на рис. 5.11.

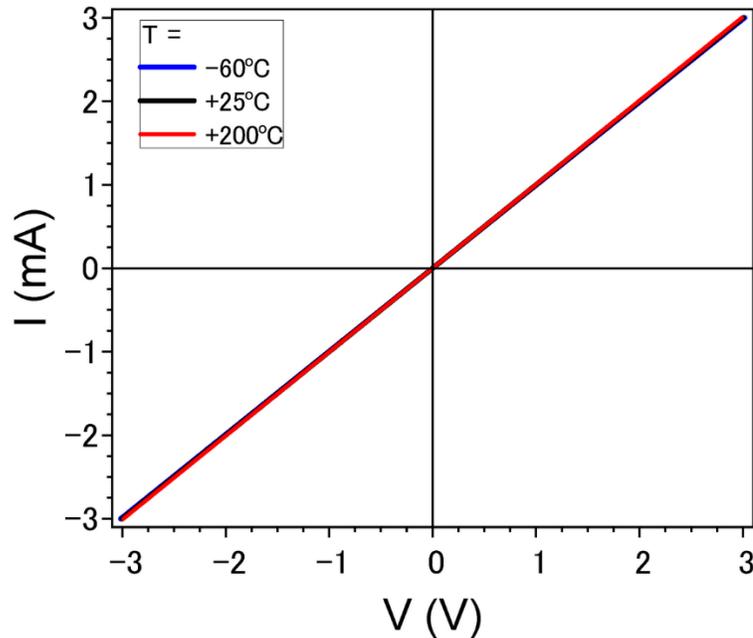


Рисунок 5.11 – ВАХ, полученные при различных температурах

Удельное электрическое сопротивление полученной пленки при комнатной температуре составляет 237 мкОм·см, что значительно выше, чем удельное сопротивление всех отдельных компонентов: Со (6,3 мкОм·см), Сг (13,2 мкОм·см), Fe (6,5 мкОм·см), Ni (6,8 мкОм·см) и Ti (54 мкОм·см). Этот эффект связан с аморфной атомной структурой пленки, которая приводит к сильному рассеянию электронов. Аморфная структура подтверждается данными рентгеноструктурного, рентгенофазового и ЭД-анализов. Вблизи угла  $2\theta$  около  $44^\circ$  (Cu-K $\alpha$  излучение), где наиболее сильное (111) отражение твердого раствора ГЦК ВЭС ожидается для кристаллического объемного материала [51], на рентгенограмме наблюдается широкий ореол (рис. 5.6а). Максимальная интенсивность этого ореола соответствует межплоскостному расстоянию  $d = 0,204$  нм. Атомное межплоскостное расстояние, рассчитанное из ЭД (рис. 5.6б), составляет  $d = 0,205$  нм. Если предположить, что этот широкий максимум соответствует (111) отражениям неупорядоченной и сильно аморфизованной ГЦК-структуры, то параметр элементарной ячейки может быть оценен как  $a = 0,3584$  нм.

Полученное значение удельного сопротивления коррелирует с удельным сопротивлением пленок  $\text{CoCrFeNiAl}_x$ , которое может изменяться в диапазоне 191,8–535,9 мкОм·см путем изменения концентрации Al [14], и близко к удельному сопротивлению пленок  $\text{NiCr}_x$  ~240 мкОм·см [93]. Особенностью пленок  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$  является то, что они обладают отрицательным, относительно небольшим ТКС в широком диапазоне температур. На рис. 5.12 представлено сравнение зависимости ТКС от температуры для различных тонких пленок как использующихся в производстве, так и потенциально перспективных для тонкопленочных резисторов.

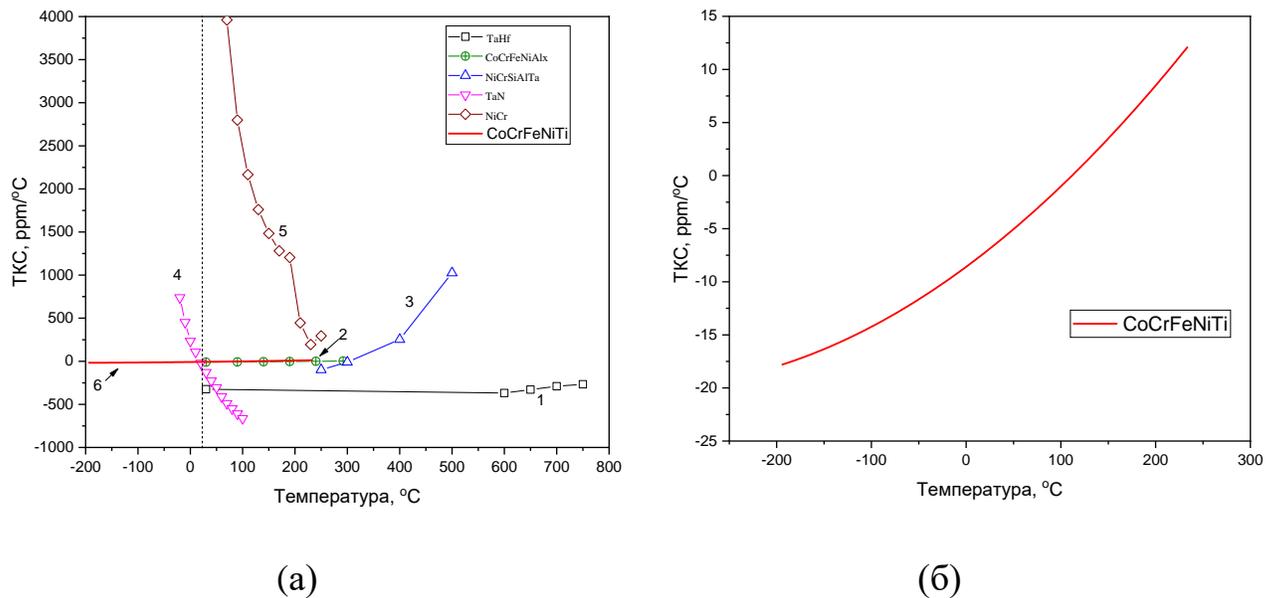


Рисунок 5.12 – Температурная зависимость ТКС от температуры для различных тонких пленок: 1–TaHf [97], 2–CoCrFeNiAl<sub>x</sub> [14], 3–NiCrSiAlTa [13], 4–TaN [94], 5–NiCr [93] 6–  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$  (a); увеличенная область зависимости ТКС от температуры для  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$

В диапазоне температур от  $-60$  °C до  $130$  °C изменение ТКС с температурой для полученной пленки может быть описано простой линейной зависимостью:

$$\text{TKS} = a + bT, \quad (5.7)$$

где  $a = -7,15 \pm 0,04 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  и  $b = 0,069 \pm 0,0003 \text{ ppm}/(^\circ\text{C})^2$ . ТКС достигает минимального значения  $\text{ТКС} = 0 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  при температуре  $T \sim 112 \text{ }^\circ\text{C}$ . На основе линейной аппроксимация всего диапазона от  $-196$  до  $227 \text{ }^\circ\text{C}$  среднее значение  $\text{ТКС} = -4,34 \pm 0,5 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ . Таким образом, полученные пленки обладают ТКС, который превосходит наиболее известные пленочные резистивные материалы в широком диапазоне температур, затрагивая криогенную область.

#### 5.2.4 Изучение переходного сопротивления «резистивная пленка-контакт»

Рис. 5.13 показана зависимость сопротивления от температуры на контакте (квадрат  $2 \times 2 \text{ мкм}$ ), оценено переходное сопротивление. Отжиг приводит к уменьшению омического контакта. Синяя кривая на рис.5.13 – это кривая, полученная до отжига, красная кривая – после отжига. Отжиг сильно уменьшает контактное сопротивление с проводником, более чем в 25 раз до  $0,4 \text{ Ом} \cdot \text{мкм}^2$ , но при этом увеличивается ТКС контакта с  $0,15\%$  до  $0,6\%$ .

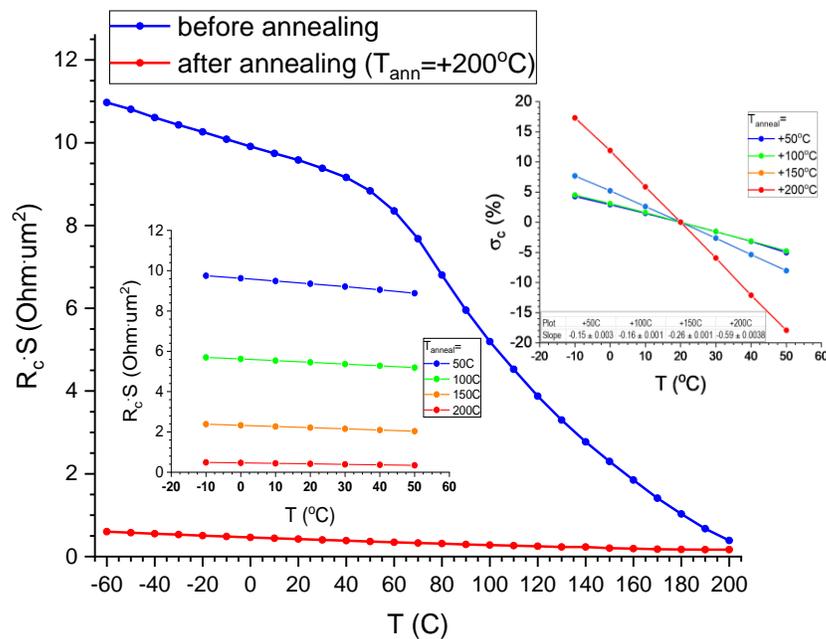


Рисунок 5.13 – Зависимость переходного сопротивления «пленка-контакт» от температуры

Термический отжиг не только стабилизирует удельное сопротивление пленки резистора, но и улучшает электрические свойства контактов, позволяя получить очень низкоомный и стабильный электрический контакт между Al - электродами и  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$  пленкой.

### 5.2.5 Изучение влияния отжига на удельное сопротивление пленки на основе ВЭС, и переходное сопротивление «пленка-контакт»

Данное исследование было проведено с целью изучения зависимостей удельного сопротивления резистивных структур от температуры с точки зрения возможных условий его эксплуатации. На рис.5.14 продемонстрировано влияния отжига на удельное сопротивление как пленки (рис.5.14а), так и переходного сопротивления «пленка-контакт» (5.14б).

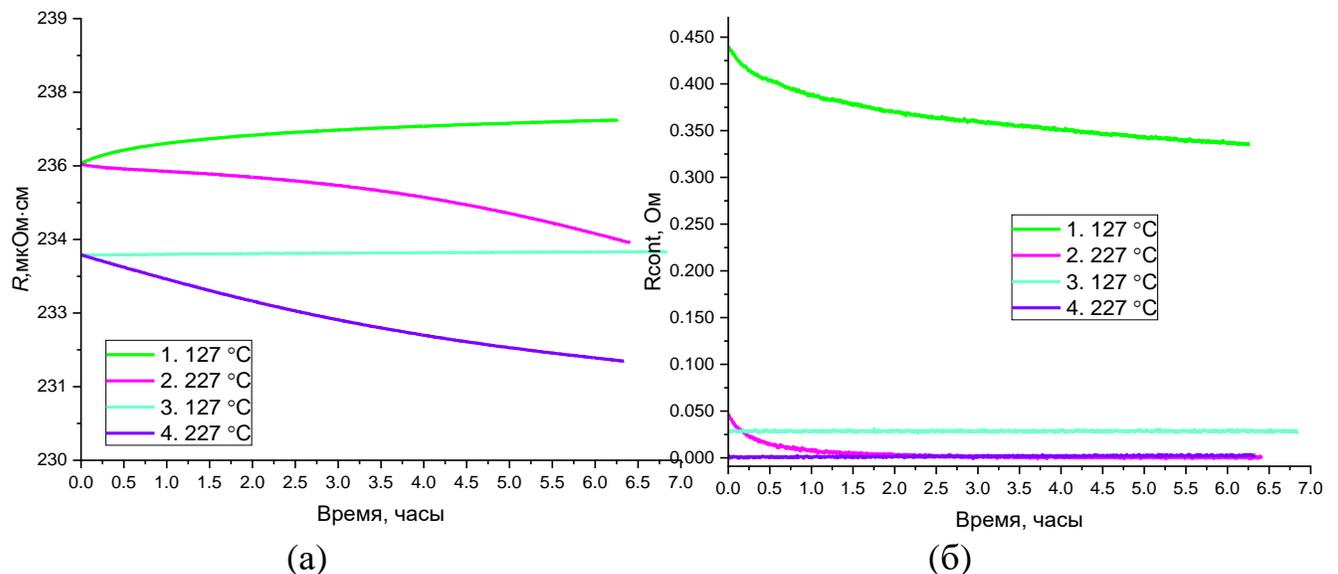


Рисунок 5.14 – Влияние отжига на удельное сопротивление пленки  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$  – (а); влияние отжига на переходное сопротивление «пленка-контакт» ( $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}\text{-Al}$ ) – (б)

Наблюдается следующая закономерность, если отжигать пленки  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$  при температурах до 127 °C, то сопротивление растет, если выше 227 °C – падает. Таким образом, наблюдается металлический тип

проводимости при отжиге 127 °С, при температуре отжига 227 °С – полупроводниковый тип. После четырех циклов (5.14б) переходное сопротивление «контакт-пленка» становится практически нулевым.

## Выводы по главе 5

1. Была разработана и создана серия из 24 экспериментальных образцов с 12 различными топологиями, сформированными, на кремниевой пластине с термическим отжигом (500 нм) по планарной технологии, путем лазерной литографии. Среднее значение удельного сопротивления составило ~ 234 мкОм·см, среднее отклонение от расчетного номинала ~ 144 %.
2. Резистивные пленки имеют аморфную структуру с нанокристаллическими включениями, содержанием кислорода не более 4 ат.% и однородным распределением элементов в пленке. Структура не изменяется вплоть до 400 °С.
3. ТКС резистивных структур зависит от температуры по простому линейному закону в диапазоне от –196 до 227 °С, изменяя свое значение от –20 ppm/°С при низких температурах до 12 ppm/°С при 227 °С. Среднее значение ТКС во всем диапазоне температур составляет – 4,34±0,5 ppm/°С.
4. Переходное сопротивление снизилось более чем в 25 раз до 0,4 Ом/мкм<sup>2</sup> после отжига. ТКС контакта повысилось с 0,15% до 0,6%.
5. В зависимости от температуры отжига меняется тип проводимости в  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$  пленках. При температуре отжига = 127 °С наблюдается металлический тип проводимости, при 227 °С – полупроводниковый.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Методом горячего прессования получены мишени для магнетронного напыления составов  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$  и  $\text{CoCrFeNiCu}$ , как из смеси порошков, так и из порошка высокоэнтропийного сплава. Исследованы их структура, фазовый и химический состав. Показано, что данный метод может быть использован для получения высокоэнтропийных пленок заданного состава.
2. Исследовано влияние режимов магнетронного напыления на состав, структуру и свойства пленок  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$  и  $\text{CoCrFeNiCu}$ . Установлено, что увеличение времени и мощности напыления снижает удельное сопротивление и повышает температурный коэффициент сопротивления (ТКС). Пленки характеризуются гладкой поверхностью и однородным распределением элементов по толщине. Пленки имеют аморфно-кристаллическую структуру, причем с увеличением толщины пленки доля кристаллической фазы увеличивается. Пленки с большей долей аморфной фазы демонстрируют более низкий ТКС. Толщины пленок варьировались от 100 нм до 2 мкм, удельное сопротивление от 34 до 28000 мОм·см. Оптимальный режим магнетронного напыления (500 Вт, 75–180 с) позволяет получать пленки  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$  с низким ТКС ( $2,7 \pm 0,8$  ppm/°C от –3 до 67 °C).
3. Впервые изучена долговременная (204 суток) термическая стабильность сплава  $\text{CoCrFeNiCu}$  в диапазоне температур от 600 до 1000 °C. Установлено, что исходная ГЦК-фаза метастабильна и при отжиге распадается на две ГЦК-фазы с различным содержанием меди (ГЦК1 ~84 ат.% Cu, ГЦК2 ~8 ат.% Cu). Образующаяся фаза ГЦК2, являющаяся матрицей сплава, сохраняет структуру, оставаясь стабильной высокоэнтропийной фазой с составом  $\text{Co}_{0.23}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.23}\text{Ni}_{0.23}\text{Cu}_{0.08}$ .

4. Изучена термическая стабильность пленок на основе  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$  и  $\text{CoCrFeNiCu}$ . Установлено, что переход аморфной фазы в кристаллическую начинается при температуре  $530\text{ }^\circ\text{C}$ . Отжиг приводит к росту частиц  $\text{NiCu}$  и формированию твердого раствора на основе  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$  и  $\text{Ni}$  на границе с пленкой  $\text{CoCrFeNiCu}$ , средний размер частиц составляет  $2,13\text{ }\mu\text{m}$ . Для пленок на основе  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$  отжиг вызывает образование  $\text{CrO}_2$  на поверхности. До указанных температур пленки стабильны.
5. Исследование электрофизических свойств показало, что пленка состава  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$  характеризуется удельным сопротивлением  $316\text{ }\mu\text{m}\cdot\text{cm}$  и температурным коэффициентом сопротивления (ТКС)  $2,7 \pm 0,8\text{ ppm}/^\circ\text{C}$  в диапазоне температур от  $-3$  до  $67\text{ }^\circ\text{C}$ . Потенциал коррозии плёнки в растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  составляет  $0,97\text{ В}$ , что выше, чем у  $\text{NiCr}$  ( $0,12\text{ В}$ ), указывая на повышенную коррозионную стойкость пленки на основе ВЭС. Пленка  $\text{CoCrFeNiCu}$  продемонстрировала очень высокий коэффициент мощности (PF), равный  $2,5\text{ мВт}/(\text{м}\cdot^\circ\text{C}^2)$  при  $177\text{ }^\circ\text{C}$ , что превышает ранее зафиксированное значение для данного сплава в 30 раз и в 166 раз превосходит значение для  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$ .
6. Разработана серия из 24 резистивных структур с 12 различными топологиями, сформированными на термически окисленной кремниевой пластине методом лазерной литографии на основе  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$ . Среднее удельное сопротивление составило  $\sim 234\text{ }\mu\text{m}\cdot\text{cm}$ . Резистивные пленки имели аморфную структуру с нанокристаллическими включениями и содержанием кислорода до 4 ат.%, сохраняли свою структуру до  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . ТКС менялся линейно в диапазоне от  $-196$  до  $227\text{ }^\circ\text{C}$ . Среднее значение ТКС в диапазоне от  $-196$  до  $227\text{ }^\circ\text{C}$  составляло  $-4,34 \pm 0,5\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ . Тип проводимости в пленках  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$  зависит от температуры отжига: при  $127\text{ }^\circ\text{C}$  наблюдается металлический тип, а при  $227\text{ }^\circ\text{C}$  – полупроводниковый. Наиболее стабильный ТКС достигается при температуре отжига  $127\text{ }^\circ\text{C}$ .

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Cantor, B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys / B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight, A.J.B. Vincent // *Materials Science and Engineering: A*. – 2004. – Vol. 375–377. – No. 1–2. – P. 213–218.
2. Yeh, J.W. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes / J.W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin, J.Y. Gan, T.S. Chin, T.T. Shun, C.H. Tsau, S.Y. Chang // *Adv Eng Mater*. – 2004. – Vol. 6. – No. 5. – P. 299–303.
3. El Garah, M. Recent Progress on High-Entropy Films Deposited by Magnetron Sputtering / M. El Garah, P. Briois, F. Sanchette // *Crystals*. – 2022. – Vol. 12. – No. 3. – P. 335.
4. Dewangan, S.K. A review on High-Temperature Applicability: A milestone for high entropy alloys / S.K. Dewangan, A. Mangish, S. Kumar, A. Sharma, B. Ahn, V. Kumar // *Engineering Science and Technology, an International Journal*. – 2022. – Vol. 35. – P. 101211.
5. Dafang, W. Thermal Protection Performance of Metallic Honeycomb Core Panel Structures in Non-Steady Thermal Environments / W. Dafang, Z. Liming, P. Bing, W. Yuewu, S. Bing // *Experimental Heat Transfer*. – 2016. – Vol. 29. – No. 1. – P. 53–77.
6. Chen, T.K. Nanostructured nitride films of multi-element high-entropy alloys by reactive DC sputtering / T.K. Chen, T.T. Shun, J.W. Yeh, M.S. Wong // *Surf Coat Technol*. – 2004. – Vol. 188–189. – P. 193–200.
7. Lin, C. Corrosion-Resistant Coating Based on High-Entropy Alloys / C. Lin, Y. Yao // *Metals*. – 2023. – Vol. 13. – No. 2. – P. 205.
8. Marshal, A. Combinatorial evaluation of phase formation and magnetic properties of FeMnCoCrAl high entropy alloy thin film library / A. Marshal, K.G. Pradeep, D. Music, L. Wang, O. Petravic, J.M. Schneider // *Sci Rep*. – 2019. – Vol. 9. – No. 1. – P. 7864.

9. Sun, X. Mechanical, corrosion and magnetic behavior of a CoFeMn<sub>1.2</sub>NiGa<sub>0.8</sub> high entropy alloy / X. Sun, L. Du, H. Lan, J. Cui, L. Wang, R. Li, Z. Liu, J. Liu, W. Zhang // *J Mater Sci Technol.* – 2021. – Vol. 73. – P. 139–144.
10. Kushnerov, O.I. Metastable states and physical properties of Co-Cr-Fe-Mn-Ni high-entropy alloy thin films / O.I. Kushnerov, S.I. Ryabtsev, V.F. Bashev // *Molecular Crystals and Liquid Crystals.* – 2023. – Vol. 750. – No. 1. – P. 135–143.
11. Yan, X. Functional properties and promising applications of high entropy alloys / X. Yan, Y. Zhang // *Scr Mater.* – 2020. – Vol. 187. – P. 188–193.
12. Pavithra, C.L.P. An advancement in the synthesis of unique soft magnetic CoCuFeNiZn high entropy alloy thin films / C.L.P. Pavithra, R.K.S.K. Janardhana, K.M. Reddy, C. Murapaka, J. Joardar, B.V. Sarada, R.R. Tamboli, Y. Hu, Y. Zhang, X. Wang, S.R. Dey // *Sci Rep.* – 2021. – Vol. 11. – No. 1. – P. 8836.
13. Lin, R.-C. A Study of Thin Film Resistors Prepared Using Ni-Cr-Si-Al-Ta High Entropy Alloy / R.-C. Lin, T.-K. Lee, D.-H. Wu, Y.-C. Lee // *Advances in Materials Science and Engineering.* – 2015. – Vol. 2015. – P. 1–7.
14. Wang, C. The resistivity–temperature behavior of Al CoCrFeNi high-entropy alloy films / C. Wang, X. Li, Z. Li, Q. Wang, Y. Zheng, Y. Ma, L. Bi, Y. Zhang, X. Yuan, X. Zhang, C. Dong, P.K. Liaw // *Thin Solid Films.* – 2020. – Vol. 700. – P. 137895.
15. Miracle, D.B. A critical review of high entropy alloys and related concepts / D.B. Miracle, O.N. Senkov // *Acta Mater.* – 2017. – Vol. 122. – P. 448–511.
16. Chang, X. Phase Engineering of High-Entropy Alloys / X. Chang, M. Zeng, K. Liu, L. Fu // *Advanced Materials.* – 2020. – Vol. 32. – No. 14. – P. 1–22.
17. Murty, B.S. High-entropy alloys / B.S. Murty, S. Ranganathan, J.W. Yeh, P.P. Bhattacharjee. – 2019. – 1–363 p.
18. Рогачев, А.С. Структура, стабильность и свойства высокоэнтروпийных сплавов / А.С. Рогачев // *Физика Металлов и Металловедение.* – 2020. – Т. 121. – № 8. – С. 807–841.

19. Yeh, J.W. Physical Metallurgy of High-Entropy Alloys / J.W. Yeh // JOM. – 2015. – Vol. 67. – No. 10. – P. 2254–2261.
20. Yeh, J.W. Recent progress in high-entropy alloys / J.W. Yeh // Annales de Chimie: Science des Materiaux. – 2006. – Vol. 31. – No. 6. – P. 633–648.
21. Tsai, K.-Y. Sluggish diffusion in Co–Cr–Fe–Mn–Ni high-entropy alloys / K.-Y. Tsai, M.-H. Tsai, J.-W. Yeh // Acta Mater. – 2013. – Vol. 61. – No. 13. – P. 4887–4897.
22. Yeh, J.W. Formation of simple crystal structures in Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V alloys with multiprincipal metallic elements / J.W. Yeh, S.K. Chen, J.Y. Gan, S.J. Lin, T.S. Chin, T.T. Shun, C.H. Tsau, S.Y. Chang // Metall Mater Trans A. – 2004. – Vol. 35A. – No. 8. – P. 2533–2536.
23. Tong, C.J. Microstructure characterization of Al<sub>x</sub>CoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements / C.J. Tong, Y.L. Chen, S.K. Chen, J.W. Yeh, T.T. Shun, C.H. Tsau, S.J. Lin, S.Y. Chang // Metall Mater Trans A. – 2005. – Vol. 36. – No. 4. – P. 881–893.
24. Chou, H.P. Microstructure, thermophysical and electrical properties in Al<sub>x</sub>CoCrFeNi ( $0 \leq x \leq 2$ ) high-entropy alloys / H.P. Chou, Y.S. Chang, S.K. Chen, J.W. Yeh // Materials Science and Engineering: B. – 2009. – Vol. 163. – No. 3. – P. 184–189.
25. Yeh, J.W. High-Entropy Alloys – A New Era of Exploitation / J.W. Yeh, Y.L. Chen, S.J. Lin, S.K. Chen // Materials Science Forum. – 2007. – Vol. 560. – P. 1–9.
26. Крапивка, Н.А. Особенности фазообразования и формирования структуры в высокоэнтروпийных сплавах системы AlCrFeCoNiCu<sub>x</sub> ( $x = 0; 0.5; 1.0; 2.0; 3.0$ ) / Н.А. Крапивка, С.А. Фирстов, М.В. Карпец, А.Н. Мысливченко, В.Ф. Горбань // Физика Металлов и Metallovedenie. – 2015. – Т. 116. – № 5. – С. 496–504.
27. Башев, В.Ф. Структура и свойства литых и жидкозакаленных высокоэнтропийных сплавов системы Al–Cu–Fe–Ni–Si / В.Ф. Башев, А.И. Кушнерев // Физика Металлов и Metallovedenie. – 2017. – № 1. – С. 42–50.

28. Munir, Z.A. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method / Z.A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi // *J Mater Sci.* – 2006. – Vol. 41. – No. 3. – P. 763–777.
29. Sanin, V.N. Synthesis of Cast High Entropy Alloys with a Low Specific Gravity by Centrifugal Metallothermic SHS-Methods / V.N. Sanin, D.M. Ikornikov, D.E. Andreev, N.V. Sachkova, V.I. Yukhvid // *Advanced Materials & Technologies.* – 2017. – No. 3. – P. 024–033.
30. Ashby, M.F. *Materials Selection in Mechanical Design, Fourth Edition* / M.F. Ashby. – 4th ed. – Elsevier, 2011. – Vol. 86. – No. 10. – 646 p.
31. Dada, M. Recent advances of high entropy alloys for aerospace applications: a review / M. Dada, P. Popoola, N. Mathe // *World Journal of Engineering.* – 2023. – Vol. 20. – No. 1. – P. 43–74.
32. Li, T. Corrosion Behavior of High Entropy Alloys and Their Application in the Nuclear Industry—An Overview / T. Li, D. Wang, S. Zhang, J. Wang // *Metals.* – 2023. – Vol. 13. – No. 2. – P. 363.
33. Gao, X. High-entropy alloys: a review of mechanical properties and deformation mechanisms at cryogenic temperatures / X. Gao, R. Chen, T. Liu, H. Fang, G. Qin, Y. Su, J. Guo // *J Mater Sci.* – 2022. – Vol. 57. – No. 12. – P. 6573–6606.
34. Ibrahim, P.A. An overview of high-entropy alloys / P.A. Ibrahim, İ. Özkul, C.A. Canbay // *Emergent Mater.* – 2022. – Vol. 5. – No. 6. – P. 1779–1796.
35. Sun, L. High-entropy alloy superconductors: Status, opportunities, and challenges / L. Sun, R.J. Cava // *Phys Rev Mater.* – 2019. – Vol. 3. – No. 9. – P. 090301.
36. Shafeie, S. High-entropy alloys as high-temperature thermoelectric materials / S. Shafeie, S. Guo, Q. Hu, H. Fahlquist, P. Erhart, A. Palmqvist // *J Appl Phys.* – 2015. – Vol. 118. – No. 18. – P. 184905.

37. Park, N. Recrystallization Behavior of CoCrCuFeNi High-Entropy Alloy / N. Park, I. Watanabe, D. Terada, Y. Yokoyama, P.K. Liaw, N. Tsuji // *Metallurgical and Materials Transactions A.* – 2015. – Vol. 46. – No. 4. – P. 1481–1487.
38. Lin, C.-M. Effect of aging treatment on microstructure and properties of high-entropy Cu<sub>0.5</sub>CoCrFeNi alloy / C.-M. Lin, H.-L. Tsai, H.-Y. Bor // *Intermetallics.* – 2010. – Vol. 18. – No. 6. – P. 1244–1250.
39. Zheng, H. Microstructure evolution, Cu segregation and tensile properties of CoCrFeNiCu high entropy alloy during directional solidification / H. Zheng, R. Chen, G. Qin, X. Li, Y. Su, H. Ding, J. Guo, H. Fu // *J Mater Sci Technol.* – 2020. – Vol. 38. – P. 19–27.
40. Praveen, S. Alloying behavior in multi-component AlCoCrCuFe and NiCoCrCuFe high entropy alloys / S. Praveen, B.S. Murty, R.S. Kottada // *Materials Science and Engineering: A.* – 2012. – Vol. 534. – P. 83–89.
41. Thangaraju, S. Phase Stability of a Mechanically Alloyed CoCrCuFeNi High Entropy Alloy / S. Thangaraju, E. Bouzy, A. Hazotte // *Adv Eng Mater.* – 2017. – Vol. 19. – No. 8. – P. 1700095.
42. Pandey, V.K. Phase evolution and thermal stability of mechanically alloyed CoCrCuFeNi high entropy alloy / V.K. Pandey, V. Shivam, B.N. Sarma, N.K. Mukhopadhyay // *Mater Res Express.* – 2020. – Vol. 6. – No. 12. – P. 1265b9.
43. Shkodich, N.F. Fast mechanical synthesis, structure evolution, and thermal stability of nanostructured CoCrFeNiCu high entropy alloy / N.F. Shkodich, I.D. Kovalev, K.V. Kuskov, D.Yu. Kovalev, Yu.S. Vergunova, Yu.B. Scheck, S.G. Vadchenko, O. Politano, F. Baras, A.S. Rogachev // *J Alloys Compd.* – 2022. – Vol. 893. – P. 161839.
44. Zhang, K.B. Microstructure and mechanical properties of CoCrFeNiTiAl high-entropy alloys / K.B. Zhang, Z.Y. Fu, J.Y. Zhang, W.M. Wang, H. Wang, Y.C. Wang, Q.J. Zhang, J. Shi // *Materials Science and Engineering: A.* – 2009. – Vol. 508. – No. 1–2. – P. 214–219.

45. Zhang, K. Effects of annealing treatment on properties of CoCrFeNiTiAl<sub>x</sub> multi-component alloys / K. Zhang, Z. Fu // *Intermetallics*. – 2012. – Vol. 28. – P. 34–39.
46. Shun, T.-T. Microstructures and mechanical properties of multiprincipal component CoCrFeNiTi<sub>x</sub> alloys / T.-T. Shun, L.-Y. Chang, M.-H. Shiu // *Materials Science and Engineering: A*. – 2012. – Vol. 556. – P. 170–174.
47. Jiang, L. Annealing effects on the microstructure and properties of bulk high-entropy CoCrFeNiTi<sub>0.5</sub> alloy casting ingot / L. Jiang, Y. Lu, Y. Dong, T. Wang, Z. Cao, T. Li // *Intermetallics*. – 2014. – Vol. 44. – P. 37–43.
48. Shun, T.-T. The effects of substitution of Co with Ni on microstructure, mechanical properties, and age hardening of Co<sub>1-x</sub>CrFeNi<sub>1+x</sub>Ti<sub>0.3</sub> high-entropy alloys / T.-T. Shun, C.-H. Chang // *Materials Science and Engineering: A*. – 2019. – Vol. 763. – P. 138181.
49. Fu, Z. Fabrication and properties of nanocrystalline Co<sub>0.5</sub>FeNiCrTi<sub>0.5</sub> high entropy alloy by MA–SPS technique / Z. Fu, W. Chen, H. Xiao, L. Zhou, D. Zhu, S. Yang // *Mater Des*. – 2013. – Vol. 44. – P. 535–539.
50. Mishra, R.K. Phase evolution and magnetic characteristics of TiFeNiCr and TiFeNiCrM (M = Mn, Co) high entropy alloys / R.K. Mishra, R.R. Shahi // *J Magn Magn Mater*. – 2017. – Vol. 442. – P. 218–223.
51. Rogachev, A.S. Long term stability of a high-entropy CoCrFeNiTi alloy fabricated by mechanical alloying / A.S. Rogachev, S.G. Vadchenko, D.Yu. Kovalev, N.A. Kochetov, M. Zhukovskiy, T. Orlova, A.S. Mukasyan // *J Alloys Compd*. – 2023. – Vol. 931. – P. 167470.
52. Yan, X.H. A brief review of high-entropy films / X.H. Yan, J.S. Li, W.R. Zhang, Y. Zhang // *Mater Chem Phys*. – 2018. – Vol. 210. – P. 12–19.
53. Yu, R.S. Structure and optoelectronic properties of multi-element oxide thin film / R.S. Yu, C.J. Huang, R.H. Huang, C.H. Sun, F.S. Shieu // *Appl Surf Sci*. – 2011. – Vol. 257. – No. 14. – P. 6073–6078.

54. Shen, W.J. Effects of substrate bias on the structure and mechanical properties of  $(Al_{1.5}CrNb_{0.5}Si_{0.5}Ti)N_x$  coatings / W.J. Shen, M.H. Tsai, Y.S. Chang, J.W. Yeh // *Thin Solid Films*. – 2012. – Vol. 520. – No. 19. – P. 6183–6188.
55. Huang, P.-K. Effects of substrate bias on structure and mechanical properties of  $(AlCrNbSiTiV)N$  coatings / P.-K. Huang, J.-W. Yeh // *J Phys D Appl Phys*. – 2009. – Vol. 42. – No. 11. – P. 115401.
56. Chang, Z.C. Characteristics of TiVCrAlZr multi-element nitride films prepared by reactive sputtering / Z.C. Chang, S.C. Liang, S. Han, Y.K. Chen, F.S. Shieu // *Nucl Instrum Methods Phys Res B*. – 2010. – Vol. 268. – No. 16. – P. 2504–2509.
57. Zhang, H. Synthesis and characterization of NiCoFeCrAl<sub>3</sub> high entropy alloy coating by laser cladding / H. Zhang, Y.Z. He, Y. Pan, Y.S. He, K. Shin // *Adv Mat Res*. – 2010. – Vol. 97–101. – P. 1408–1411.
58. Huang, C. Thermal stability and oxidation resistance of laser clad TiVCrAlSi high entropy alloy coatings on Ti-6Al-4V alloy / C. Huang, Y. Zhang, J. Shen, R. Vilar // *Surf Coat Technol*. – 2011. – Vol. 206. – No. 6. – P. 1389–1395.
59. Yao, C. Facile preparation and magnetic study of amorphous Tm-Fe-Co-Ni-Mn multicomponent alloy nanofilm / C. Yao, B. Wei, P. Zhang, X. Lu, P. Liu, Y. Tong // *Journal of Rare Earths*. – 2011. – Vol. 29. – No. 2. – P. 133–137.
60. Li, Q.H. Electro-spark deposition of multi-element high entropy alloy coating / Q.H. Li, T.M. Yue, Z.N. Guo // *Materials Science and Technology Conference and Exhibition 2010, MS and T'10*. – 2010. – Vol. 3. – P. 1538–1547.
61. Yue, T.M. Microstructure of laser re-melted AlCoCrCuFeNi high entropy alloy coatings produced by plasma spraying / T.M. Yue, H. Xie, X. Lin, H. Yang, G. Meng // *Entropy*. – 2013. – Vol. 15. – No. 7. – P. 2833–2845.
62. Tsai, M.H. Diffusion barrier properties of AlMoNbSiTaTiVZr high-entropy alloy layer between copper and silicon / M.H. Tsai, J.W. Yeh, J.Y. Gan // *Thin Solid Films*. – 2008. – Vol. 516. – No. 16. – P. 5527–5530.

63. Cui, K. High-Entropy Alloy Films / K. Cui, Y. Zhang // *Coatings*. – 2023. – Vol. 13. – No. 3. – P. 635.
64. Birkett, M. Optimisation of the performance characteristics of Cu-Al-Mo thin film resistors / M. Birkett. – Doctoral thesis. – Northumbria University, 2009. – 1–216 p.
65. Huang, P.K. Effects of substrate temperature and post-annealing on microstructure and properties of (AlCrNbSiTiV)N coatings / P.K. Huang, J.W. Yeh // *Thin Solid Films*. – 2009. – Vol. 518. – No. 1. – P. 180–184.
66. Zhang, H. Synthesis and Characterization of NiCoFeCrAl<sub>3</sub> High Entropy Alloy Coating by Laser Cladding / H. Zhang, Y.Z. He, Y. Pan, Y.S. He, K.S. Shin // *Adv Mat Res*. – 2010. – Vol. 97–101. – P. 1408–1411.
67. Vanalakar, S.A. A review of nanostructured thin films for gas sensing and corrosion protection / S.A. Vanalakar, A. Galal, V.N. Singh, H. Min // *Mediterranean Journal of Chemistry*. – 2018. – Vol. 7. – P. 433–451.
68. Chang, S.-Y. Structural and Thermodynamic Factors of Suppressed Interdiffusion Kinetics in Multi-component High-entropy Materials / S.-Y. Chang, C.-E. Li, Y.-C. Huang, H.-F. Hsu, J.-W. Yeh, S.-J. Lin // *Sci Rep*. – 2014. – Vol. 4. – No. 1. – P. 4162.
69. Meng, C. Effect of Cu content on microstructure and properties of CoCrFeNiCu<sub>x</sub> high-entropy alloy coatings prepared by induction cladding / C. Meng, Z. Wei, X. Qiu, G. Wang, C. Wu, X. Ren, W. Zhuang, X. Wang // *J Alloys Compd*. – 2023. – Vol. 934. – P. 167896.
70. Shang, C. High-entropy alloy coatings with excellent mechanical, corrosion resistance and magnetic properties prepared by mechanical alloying and hot pressing sintering / C. Shang, E. Axinte, W. Ge, Z. Zhang, Y. Wang // *Surfaces and Interfaces*. – 2017. – Vol. 9. – P. 36–43.

71. Burla, A. Antibacterial properties of Cu containing complex concentrated alloys / A. Burla, M. Khandelwal, M. Vaidya // *Mater Today Commun.* – 2022. – Vol. 33. – P. 104915.
72. Ustinov, A.I. Formation of thin foils of high-entropy CrFeCoNiCu alloys by EB-PVD process / A.I. Ustinov, S.S. Polishchuk, S.A. Demchenkov, T.V. Melnychenko, V.S. Skorodzievskii // *Surf Coat Technol.* – 2020. – Vol. 403. – P. 126440.
73. An, Z. Solid-Solution CrCoCuFeNi High-Entropy Alloy Thin Films Synthesized by Sputter Deposition / Z. An, H. Jia, Y. Wu, P.D. Rack, A.D. Patchen, Y. Liu, Y. Ren, N. Li, P.K. Liaw // *Mater Res Lett.* – 2015. – Vol. 3. – No. 4. – P. 203–209.
74. Arfaoui, M. Transformations in CrFeCoNiCu High Entropy Alloy Thin Films during In-Situ Annealing in TEM / M. Arfaoui, G. Radnóczy, V. Kovács Kis // *Coatings.* – 2020. – Vol. 10. – No. 1. – P. 60.
75. Nagase, T. In-situ TEM observation of structural changes in nano-crystalline CoCrCuFeNi multicomponent high-entropy alloy (HEA) under fast electron irradiation by high voltage electron microscopy (HVEM) / T. Nagase, P.D. Rack, J.H. Noh, T. Egami // *Intermetallics.* – 2015. – Vol. 59. – P. 32–42.
76. Zhang, Y. Thermal stability and irradiation response of nanocrystalline CoCrCuFeNi high-entropy alloy / Y. Zhang, M.A. Tunes, M.L. Crespillo, F. Zhang, W.L. Boldman, P.D. Rack, L. Jiang, C. Xu, G. Greaves, S.E. Donnelly, L. Wang, W.J. Weber // *Nanotechnology.* – 2019. – Vol. 30. – No. 29. – P. 294004.
77. Wang, J. Corrosion-erosion behavior and mechanism of Cu Mo co-doped CoCrFeNi high-entropy alloy coating prepared by directed energy deposition / J. Wang, Y. Liu, X. Zhang, Y. Zhang, Y. Chen, L. Zhu, M. Zhou // *Surf Coat Technol.* – 2022. – Vol. 451. – P. 129055.
78. Ruktuev, A.A. Structure and oxidation behavior of CoCrFeNiX (where X is Al, Cu, or Mn) coatings obtained by electron beam cladding in air atmosphere / A.A. Ruktuev, D. V. Lazurenko, T.S. Ogneva, R.I. Kuzmin, M.G. Golkovski, I.A. Bataev // *Surf Coat Technol.* – 2022. – Vol. 448. – P. 128921.

79. He, F. Kinetic ways of tailoring phases in high entropy alloys / F. He, Z. Wang, Y. Li, Q. Wu, J. Li, J. Wang, C.T. Liu // *Sci Rep.* – 2016. – Vol. 6. – No. 1. – P. 34628.
80. Moravcik, I. Microstructure and mechanical properties of Ni<sub>1.5</sub>Co<sub>1.5</sub>CrFeTi<sub>0.5</sub> high entropy alloy fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering / I. Moravcik, J. Cizek, J. Zapletal, Z. Kovacova, J. Vesely, P. Minarik, M. Kitzmantel, E. Neubauer, I. Dlouhy // *Mater Des.* – 2017. – Vol. 119. – P. 141–150.
81. Fujieda, T. CoCrFeNiTi-based high-entropy alloy with superior tensile strength and corrosion resistance achieved by a combination of additive manufacturing using selective electron beam melting and solution treatment / T. Fujieda, H. Shiratori, K. Kuwabara, M. Hirota, T. Kato, K. Yamanaka, Y. Koizumi, A. Chiba, S. Watanabe // *Mater Lett.* – 2017. – Vol. 189. – P. 148–151.
82. Shun, T.-T. Microstructures and mechanical properties of multiprincipal component CoCrFeNiTi<sub>x</sub> alloys / T.-T. Shun, L.-Y. Chang, M.-H. Shiu // *Materials Science and Engineering: A.* – 2012. – Vol. 556. – P. 170–174.
83. Jiang, L. Annealing effects on the microstructure and properties of bulk high-entropy CoCrFeNiTi<sub>0.5</sub> alloy casting ingot / L. Jiang, Y. Lu, Y. Dong, T. Wang, Z. Cao, T. Li // *Intermetallics.* – 2014. – Vol. 44. – P. 37–43.
84. Fu, Z. Fabrication and properties of nanocrystalline Co<sub>0.5</sub>FeNiCrTi<sub>0.5</sub> high entropy alloy by MA-SPS technique / Z. Fu, W. Chen, H. Xiao, L. Zhou, D. Zhu, S. Yang // *Mater Des.* – 2013. – Vol. 44. – P. 535–539.
85. Mishra, R.K. Effect of annealing on phase formation and their correlation with magnetic characteristics of TiFeNiCrCo HEA / R.K. Mishra, R. Shahi // *Mater Today Proc.* – 2019. – Vol. 18. – P. 1422–1429.
86. Zhang, K. Effects of annealing treatment on properties of CoCrFeNiTiAl<sub>x</sub> multi-component alloys / K. Zhang, Z. Fu // *Intermetallics.* – 2012. – Vol. 28. – P. 34–39.
87. Mishra, R.K. A systematic approach for enhancing magnetic properties of CoCrFeNiTi-based high entropy alloys via stoichiometric variation and annealing / R.K. Mishra, R.R. Shahi // *J Alloys Compd.* – 2020. – Vol. 821. – P. 153534.

88. Gu, Z. Microstructure and properties of laser cladding and CoCr<sub>2.5</sub>FeNi<sub>2</sub>Ti<sub>x</sub> high-entropy alloy composite coatings / Z. Gu, S. Xi, C. Sun // *J Alloys Compd.* – 2020. – Vol. 819. – P. 152986.
89. Wang, X. Effect of Ti Content on the Microstructure and Corrosion Resistance of CoCrFeNiTi<sub>x</sub> High Entropy Alloys Prepared by Laser Cladding / X. Wang, Q. Liu, Y. Huang, L. Xie, Q. Xu, T. Zhao // *Materials.* – 2020. – Vol. 13. – No. 10. – P. 2209.
90. Giemza, A. Modification of Hydrogenation and Corrosion Properties of Hydrogen Storage Material by Amorphous TiCrFeCoNi HEA Layer / A. Giemza, M. Sozańska, H. Bala // *Materials.* – 2022. – Vol. 15. – No. 7. – P. 2593.
91. Горбачев, В. Резисторы – основные типы и характеристики. Часть 4 / В. Горбачев, В. Кочемасов // *Электроника: наука, технология, бизнес.* – 2021. – Т. 209. – № 8. – С. 102–113.
92. Lai, L. Comparison of microstructure and electrical properties of NiCr alloy thin film deposited on different substrates / L. Lai, X. Fu, R. Sun, R. Du // *Surf Coat Technol.* – 2013. – Vol. 235. – P. 552–560.
93. Phuong, N.M. Effect of Chromium Concentration on the Electrical Properties of NiCr Thin Films Resistor Deposited at Room Temperature by Magnetron Cosputtering Technique / N.M. Phuong, D.-J. Kim, B.-D. Kang, C.S. Kim, S.-G. Yoon // *J Electrochem Soc.* – 2006. – Vol. 153. – No. 1. – P. G27.
94. Lee, D.-W. Reliability and characteristics of magnetron sputter deposited tantalum nitride for thin film resistors / D.-W. Lee, Y.-N. Kim, M.-Y. Cho, P.-J. Ko, D. Lee, S.-M. Koo, K.-S. Moon, J.-M. Oh // *Thin Solid Films.* – 2018. – Vol. 660. – P. 688–694.
95. Radhakrishnan, K. Reactive sputter deposition and characterization of tantalum nitride thin films / K. Radhakrishnan, N. Geok Ing, R. Gopalakrishnan // *Materials Science and Engineering: B.* – 1999. – Vol. 57. – No. 3. – P. 224–227.

96. Romedenne, M. Cyclic oxidation behavior of selected commercial NiCr-alloys for engine exhaust valves in wet air environment between 800 and 950 °C / M. Romedenne, A. Haynes, R. Pillai // *Corros Sci.* – 2023. – Vol. 211. – P. 110817.
97. Wang, K.Y. Investigations on TaHf alloys for thin film resistor applications / K.Y. Wang, T.C. Chang, W.C. Chen, Y.C. Zhang, Y.T. Tseng, C.C. Yang, C.C. Lin, P.Y. Wu, Y.F. Tan, T.M. Tsai // *Mater Chem Phys.* – 2022. – Vol. 285. – P. 126027.
98. Lin, C.H. A study on the NiCrMnZr thin film resistors prepared using the magnetron sputtering technique / C.H. Lin, H.Y. Lee, Y.T. Tseng, Y.C. Lee // *Thin Solid Films.* – 2018. – Vol. 660. – P. 695–704.
99. Fan, Z. Thermoelectric high-entropy alloys with low lattice thermal conductivity / Z. Fan, H. Wang, Y. Wu, X.J. Liu, Z.P. Lu // *RSC Adv.* – 2016. – Vol. 6. – No. 57. – P. 52164–52170.
100. Mayr-Schmölzer, B. A method for measuring the high temperature emittance of refractory metal surfaces / B. Mayr-Schmölzer, I. Wesemann, R. Tröber, M. O’Sullivan, H. Kestler, L.S. Sigl // *Int J Refract Metals Hard Mater.* – 2018. – Vol. 73. – P. 7–12.
101. Kiryukhantsev-Korneev, Ph.V. Effects of doping with Zr and Hf on the structure and properties of Mo-Si-B coatings obtained by magnetron sputtering of composite targets / Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, A.D. Sytchenko, T.A. Sviridova, D.A. Sidorenko, N.V. Andreev, V.V. Klechkovskaya, J. Polčák, E.A. Levashov // *Surf Coat Technol.* – 2022. – Vol. 442. – P. 128141.
102. Petříček, V. Crystallographic Computing System JANA2006: General features / V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus // *Z Kristallogr Cryst Mater.* – 2014. – Vol. 229. – No. 5. – P. 345–352.
103. Klochkov, A.N. Growth by molecular beam epitaxy and characterization of n-InAs films on sapphire substrates / A.N. Klochkov, A.N. Vinichenko, A.A. Samolyga, S.M. Ryndya, M.V. Poliakov, N.I. Kargin, I.S. Vasil’evskii // *Appl Surf Sci.* – 2023. – Vol. 619. – P. 156722.

104. Kiryukhantsev-Korneev, Ph. Hard Wear-Resistant Ti-Si-C Coatings for Cu-Cr Electrical Contacts / Ph. Kiryukhantsev-Korneev., A. Sytchenko, D. Moskovskikh, K. Kuskov, L. Volkova, M. Poliakov, Y. Pogozhev, S. Yudin, E. Yakushko, A. Nepapushev // *Materials*. – 2023. – Vol. 16. – No. 3. – P. 936.
105. Briggs, D. Practical Surface Analysis By Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy / D. Briggs, M.P. Seah. – Wiley, 1983. – 533 p.
106. Монахова, Ю.Б. Математическая обработка спектров при анализе смесей методом независимых компонент: идентификация и количественный анализ / Ю.Б. Монахова, С.П. Муштакова // *Журнал аналитической химии*. – 2012. – Т. 67. – № 12. – С. 1044–1051.
107. Поляков, М.В. Исследование термической стабильности наноструктурированного CoCrFeNiCu высокоэнтропийного сплава / М.В. Поляков, А.В. Горячев, Т.С. Гришин, И.А. Михайлов, Л.С. Волкова // XV Российская конференция по физике полупроводников. – Нижний Новгород, 2022. – С. 81.
108. Poliakov, M.V. Evolution of structure of CoCrFeNiCu high-entropy alloy during prolong annealing / M.V. Poliakov, A.S. Rogachev // IV International Conference and School «Advanced High Entropy Materials». – Chernogolovka, 2022. – P. 109.
109. Поляков, М.В. Исследование термической стабильности CoCrFeNiCu наноструктурированного высокоэнтропийного сплава / М.В. Поляков, А.С. Рогачев // XVI Всероссийский симпозиум по горению и взрыву. – Суздаль, 2022. – С. 161–162.
110. Poliakov, M.V. Investigation of thermal stability of Nanostructured CoCrFeNiCu high-entropy alloy / M.V. Poliakov, I.A. Mikhaylov, T.S. Grishin, L.S. Volkova, A.S. Rogachev // XXIX Российская конференция по электронной зондовой микроскопии и комплементарных методов исследования наноструктур и наноматериалов. – Москва, 2022. – С. 148–149.

111. Poliakov, M.V. Evolution of structure of CoCrFeNiCu high-entropy alloy during prolong annealing / M.V. Poliakov, I.A. Mikhaylov, T.S. Grishin, L.S. Volkova, A.S. Rogachev // III International conference Physics of condensed states. – Chernogolovka, 2023. – P. 276.
112. Poliakov, M.V. Evolution of structure of CoCrFeNiCu high-entropy alloy during prolong annealing / M.V. Poliakov, I.A. Mikhaylov, T.S. Grishin, L.S. Volkova, A.S. Rogachev, A.A. Dudin // X Международная научная конференция «Актуальные проблемы физики твердого тела». – Минск, 2023. – С. 405.
113. Поляков, М.В. Эволюция структуры и фазового состава высокоэнтропийного сплава CoCrFeNiCu при длительном отжиге / М.В. Поляков, Д.Ю. Ковалев, Л.С. Волкова, С.Г. Вадченко, А.С. Рогачев // Физика металлов и металловедение. – 2023. – Т. 124. – № 10. – С. 949–960.
114. Poliakov, M.V. Evolution of the Structure and Phase Composition of High-Entropy CoCrFeNiCu Alloy during Prolonged Annealing / M.V. Poliakov, D.Yu. Kovalev, L.S. Volkova, S.G. Vadchenko, A.S. Rogachev // Physics of Metals and Metallography. – 2023. – Vol. 124. – No. 10. – P. 1005–1016.
115. Поляков, М.В. Исследование термической стабильности наноструктурированного CoCrFeNiCu высокоэнтропийного сплава / М.В. Поляков, А.В. Горячев, Т.С. Гришин, И.А. Михайлов, Л.С. Волкова // XV Российская конференция по физике полупроводников. – Нижний Новгород, 2022. – С. 81.
116. Чернявский, К.С. Стереология в металловедении / К.С. Чернявский. – Москва: Металлургия, 1977. – 1–280 с.
117. Zhang, Y. Microstructures and properties of high-entropy alloys / Y. Zhang, T.T. Zuo, Z. Tang, M.C. Gao, K.A. Dahmen, P.K. Liaw, Z.P. Lu // Prog Mater Sci. – 2014. – Vol. 61. – P. 1–93.

118. Mulliken, R.S. A New Electroaffinity Scale; Together with Data on Valence States and on Valence Ionization Potentials and Electron Affinities / R.S. Mulliken // *J Chem Phys.* – 1934. – Vol. 2. – No. 11. – P. 782–793.
119. Филиппов, Г.Г. Новый подход к выбору практической шкалы электроотрицательностей атомов / Г.Г. Филиппов, А.И. Горбунов // *Российский химический журнал.* – 1995. – Т. 39. – № 2. – С. 39–42.
120. He, F. Phase separation of metastable CoCrFeNi high entropy alloy at intermediate temperatures / F. He, Z. Wang, Q. Wu, J. Li, J. Wang, C.T. Liu // *Scr Mater.* – 2017. – Vol. 126. – P. 15–19.
121. Поляков, М.В. Влияние технологических параметров магнетронного распыления на структуру и свойства пленок высокоэнтропийного сплава системы CoCrFeNiTi / М.В. Поляков, Л.С. Волкова, Д.Ю. Ковалев, А.С. Рогачев // XV Конференция по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе. – Иркутск, 2024. – С. 88.
122. Poliakov, M.V. Influence of magnetron sputtering regimes on the structure and properties of thin high entropy films CoCrFeNiCu / M.V. Poliakov, A.S. Rogachev // VI School of Young Scientists «Advanced High Entropy Materials». – Belgorod, 2024. – P. 28–29.
123. Poliakov, M.V. The influence of technological parameters of magnetron sputtering on the structure and properties of films of a high-entropy alloy of the CoCrFeNiTi / M.V. Poliakov, D.Yu. Kovalev, S.G. Vadchenko, L.S. Volkova, A.S. Rogachev // XVI International Symposium on Self-propagating High-temperature Synthesis. – Yerevan, 2024. – P. 87.
124. Poliakov, M.V. High entropy thin film alloy CoCrFeNiTix for electroresistive elements in microelectronics / M.V. Poliakov, A.S. Rogachev, D.Yu. Kovalev, S.G. Vadchenko, D.O. Moskovskikh, Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, L.S. Volkova, I.A.

Mikhaylov, A.P. Orlov // V International Conference and School Advanced High Entropy Materials. – St. Petersburg, 2023. – P. 111–112.

125. Poliakov, M.V. High entropy thin film alloy CoCrFeNiTix for electroresistive elements in microelectronics / M.V. Poliakov, A.S. Rogachev, D.Yu. Kovalev, S.G. Vadchenko, D.O. Moskovskikh, Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, L.S. Volkova, I.A. Mikhaylov, A.P. Orlov // 1st International School-Conference of Young Scientists 2023. – Moscow, 2023. – P. 52–53.

126. Korkishko, J.N. Introduction in processes of integrated micro- and nanotechnologies. Volume 2. Technological aspects / J.N. Korkishko. – Moscow: BINOM. Knowledge Lab, 2011. – Vol. 2. – 252 p.

127. Гантмахер, В.Ф. Электроны в неупорядоченных средах / В.Ф. Гантмахер. – 3-е изд. – Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2013. – 288 с.

128. Zhigal'skii, G.P. The Physical Properties of Thin Metal Films / G.P. Zhigal'skii, B.K. Jones. – Taylor and Francis, 2003. – Vol. 13. – 232 p.

129. Narducci, D. Silicon de novo: energy filtering and enhanced thermoelectric performances of nanocrystalline silicon and silicon alloys / D. Narducci, S. Frabboni, X. Zianni // J Mater Chem C Mater. – 2015. – Vol. 3. – No. 47. – P. 12176–12185.

130. Theja, V.C.S. Amorphous carbon nano-inclusions for strategical enhancement of thermoelectric performance in Earth-abundant Cu<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub> / V.C.S. Theja, V. Karthikeyan, C.C. Yeung, S. Venkatesh, S. Nayak, V.A.L. Roy // J Alloys Compd. – 2022. – Vol. 900. – P. 163433.

131. Laplanche, G. Elastic moduli and thermal expansion coefficients of medium-entropy subsystems of the CrMnFeCoNi high-entropy alloy / G. Laplanche, P. Gadaud, C. Bärsch, K. Demtröder, C. Reinhart, J. Schreuer, E.P. George // J Alloys Compd. – 2018. – Vol. 746. – P. 244–255.

132. Schindelin, J. Fiji: an open-source platform for biological-image analysis / J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise, V. Kaynig, M. Longair, T. Pietzsch, S. Preibisch, C. Rueden, S. Saalfeld, B. Schmid, J.-Y. Tinevez, D.J. White, V. Hartenstein,

- K. Eliceiri, P. Tomancak, A. Cardona // *Nat Methods*. – 2012. – Vol. 9. – No. 7. – P. 676–682.
133. Google. Google Colaboratory [Электронный ресурс]. – 2021. – URL: <https://colab.research.google.com> (дата обращения: 21.10.2024).
134. Origin [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.originlab.com> (дата обращения: 22.10.2024).
135. Ma, Z. Review of experimental approaches for improving zT of thermoelectric materials / Z. Ma, J. Wei, P. Song, M. Zhang, L. Yang, J. Ma, W. Liu, F. Yang, X. Wang // *Mater Sci Semicond Process*. – 2021. – Vol. 121. – P. 105303.
136. Zhao, Y. Compositionally graded CoCrFeNiTi high-entropy alloys manufactured by laser powder bed fusion: A combinatorial assessment / Y. Zhao, K.B. Lau, W.H. Teh, J.J. Lee, F. Wei, M. Lin, P. Wang, C.C. Tan, U. Ramamurty // *J Alloys Compd*. – 2021. – Vol. 883. – P. 160825.
137. Cuong, N.D. Characterization of Tantalum Nitride Thin Films Deposited on SiO<sub>2</sub>/Si Substrates Using dc Magnetron Sputtering for Thin Film Resistors / N.D. Cuong, D.-J. Kim, B.-D. Kang, C.S. Kim, K.-M. Yu, S.-G. Yoon // *J Electrochem Soc*. – 2006. – Vol. 153. – No. 2. – P. G164.
138. Jaziri, N. A comprehensive review of Thermoelectric Generators: Technologies and common applications / N. Jaziri, A. Boughamoura, J. Müller, B. Mezghani, F. Tounsi, M. Ismail // *Energy Reports*. – 2020. – Vol. 6. – P. 264–287.
139. Dong, W. Effects of Y, GdCu, and Al Addition on the Thermoelectric Behavior of CoCrFeNi High Entropy Alloys / W. Dong, Z. Zhou, L. Zhang, M. Zhang, P.K. Liaw, G. Li, R. Liu // *Metals*. – 2018. – Vol. 8. – No. 10. – P. 781.
140. Oueldna, N. High-entropy materials for thermoelectric applications: towards performance and reliability / N. Oueldna, N. Sabi, H. Aziam, V. Trabadelo, H. Ben Youcef // *Mater Horiz*. – 2024. – Vol. 11. – No. 10. – P. 2323–2354.
141. Поляков, М.В. Тонкие пленки высокоэнтропийного сплава CoCrFeNiTi<sub>x</sub> для резистивных элементов микроэлектроники / М.В. Поляков, А.С. Рогачев,

Д.Ю. Ковалев, Д.О. Московских, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, Л.С. Волкова, А.П. Орлов // Современные методы и технологии создания и обработки материалов. – Минск: ФТИ НАН Беларуси, 2023. – С. 250–255.

142. Poliakov, M. Amorphous/Nanocrystalline High-Entropy CoCrFeNiTi<sub>x</sub> Thin Films with Low Thermal Coefficient of Resistivity Obtained via Magnetron Deposition / M. Poliakov, D. Kovalev, S. Vadchenko, D. Moskovskikh, P. Kiryukhantsev-Korneev, L. Volkova, A. Dudin, A. Orlov, A. Goryachev, A. Rogachev // Nanomaterials. – 2023. – Vol. 13. – No. 13. – P. 1–15.

143. Кандырин, Ю.В. Многовариантное многокритериальное проектирование резистивной сборки: методическое пособие / Ю.В. Кандырин. – Москва: Издательство МЭИ, 2005. – 1–16 с.

144. KLayout [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.klayout.de> (дата обращения: 22.10.2024).

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**НА ИЗОБРЕТЕНИЕ  
№ 2828417**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОЙ  
ТОНКОЙ ПЛЕНКИ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ  
ПОДЛОЖКЕ**Патентообладатель: *Общество с ограниченной  
ответственностью "РЕЗИСТ-Т" (RU)*Автор(ы): *Поляков Максим Викторович (RU)*

Заявка № 2024107344

Приоритет изобретения **21 марта 2024 г.**

Дата государственной регистрации

в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации **11 октября 2024 г.**

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает **21 марта 2044 г.***Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности**Ю.С. Зубов*