

Поляков Максим Викторович

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

Специальность 2.6.17 – Материаловедение

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки  
Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова  
Российской академии наук (ИСМАН)

**Научный руководитель**

**Рогачев Александр Сергеевич**

доктор физико-математических наук, профессор,  
главный научный сотрудник ИСМАН

**Официальные оппоненты**

**Абросимова Галина Евгеньевна**

доктор физико-математических наук, доцент, главный научный  
сотрудник лаборатории структурных исследований,  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна  
Российской академии наук, г. Черноголовка

**Жарков Сергей Михайлович**

доктор физико-математических наук, доцент, ведущий научный  
сотрудник лаборатории когерентной оптики Института физики  
им. Л.В. Киренского, Федеральное государственное бюджетное  
научное учреждение Федеральный исследовательский центр  
Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской  
академии наук, г. Красноярск

**Ведущая организация**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
**Институт проблем технологии микроэлектроники и  
особочистых материалов Российской академии наук,**  
г. Черноголовка

Защита диссертации состоится « 12 » марта 2025 года в 10.00 на заседании диссертационного  
совета 24.1.124.01 созданного на базе Федерального государственного бюджетного учреждения  
науки Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова  
Российской академии наук (ИСМАН), по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка,  
ул. Академика Осипьяна, д.8.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИСМАН и на сайте:  
[https://www.ism.ac.ru/n\\_struct/dsc/annonces/polyakov/polyakov.pdf](https://www.ism.ac.ru/n_struct/dsc/annonces/polyakov/polyakov.pdf)

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенных печатью организации)  
просьба направлять по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна  
д. 8, ИСМАН, Диссертационный совет 24.1.124.01. и по электронной почте [petrov@ism.ac.ru](mailto:petrov@ism.ac.ru)

Автореферат разослан « \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
к.т.н.



Петров Е.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Высокоэнтروпийные 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 CoCrFeNiTi и 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 высокоэнтропийных 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-Cu 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/°С) в диапазоне температур от  $-196$  до  $200$  °С. 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  $-196$  °С до  $530$  °С. Переход аморфной фазы в кристаллическую начинается при температуре  $530$  °С.

4. Впервые изучены термоэлектрические свойства тонких пленок на основе ВЭС. Пленка CoCrFeNiCu продемонстрировала высокий коэффициент мощности (PF)  $2,5$  мВт/(м·°С<sup>2</sup>) при  $177$  °С, что в 30 раз превышает ранее зафиксированное значение для данного сплава и в 166 раз превосходит значение для  $Co_{0,22}Cr_{0,23}Fe_{0,29}Ni_{0,2}Ti_{0,06}$ . 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/°С при температурном диапазоне от  $-196$  до  $200$  °С, что обеспечивает их превосходство над традиционными сплавами, такими как NiCr и TaN.

3. Пленки  $Co_{0,22}Cr_{0,23}Fe_{0,29}Ni_{0,2}Ti_{0,06}$  и CoCrFeNiCu обладают потенциалом коррозии 0,97 В и 0,79 В в растворе  $H_2SO_4$ , что  $\sim$  в 8 раз превышает значение для NiCr (0,12 В), и сохраняют

структурную стабильность до 530 °С, что свидетельствует о повышенной коррозионной и термической стойкости пленок, расширяя их применение в агрессивных средах и условиях высоких температур.

4. Пленки на основе CoCrFeNiCu, продемонстрировавшие высокий коэффициент мощности (PF) равный 2,5 мВт/(м·°С<sup>2</sup>) при 177 °С 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 CoCrFeNiCu с высокой термической стабильностью в диапазоне температур от 600 до 1000 °С в течение 204 суток. Получение пленок составов 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> с высокой термической стабильностью структурного и фазового состава в широком температурном диапазоне от –196 °С до 530 °С.

4. Получение пленок CoCrFeNiCu с высоким коэффициентом мощности в диапазоне температур от –196 до 200 °С. Получение пленок 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> 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 CoCrFeNiTi, 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 высокоэнтروпийные 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.

### **ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ**

МА – механосплавление; 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; РФА – рентгенофазовый анализ; ТКС – температурный коэффициент сопротивления.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** описана актуальность темы диссертации, поставлены цель и задачи исследования, отражены научная новизна и практическая значимость работы.

**В первой главе** представлен аналитический обзор. Показана перспективность пленок на основе ВЭС в качестве резистивных и термоэлектрических материалов. Отмечено, что в настоящее время 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. Представлены методы получения пленок на основе ВЭС. Рассмотрен вопрос термической стабильности ВЭС. На основе анализа литературных данных сформулированы цель и основные задачи исследования.

**Во второй главе** представлены и описаны методики получения исследуемых материалов, к которым относится синтез мишени методом горячего прессования из смеси 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.

Для синтеза материалов в системах Co-Cr-Fe-Ni-Cu и Co-Cr-Fe-Ni-Ti использовали порошки чистых металлов. Металлические порошки дозировались в пропорциях, соответствующих составу мишеней, с использованием лабораторных весов. Смесь порошков помещали в барабан планетарной мельницы «Активатор-2С» (Россия) со стальными размольными шарами диаметром 7 мм. Массовое соотношение шары/порошок составляло 20:1 (200 г шаров на 10 г порошковой смеси). Контейнер предварительно вакуумировали и заполняли аргоном до давления 4 бар. Скорость вращения водила планетарной мельницы составляла 694 об/мин, барабанов – 1388 об/мин (параметр мельницы K=2). Механическое сплавление проводилось в течение 120 минут, после чего образовывался порошок однородного многокомпонентного сплава.

Мишени для магнетронного напыления изготавливались методом горячего прессования на установке DSP-515 SA (Dr. Fritsch, Германия) в вакууме ~100 Па в графитовых пресс-формах. Порошки, предназначенные для прессования, предварительно смешивались в устройстве типа «барабанный смеситель» в течение 8 часов при скорости вращения барабана 200 об/мин. Для изготовления мишеней использовали как исходные смеси металлических порошков, так и порошки сплавов, полученные в результате механосплавления. Принцип горячего прессования заключался в помещении порошка в матрицу, зажатую между верхним и нижним графитовыми пуансонами, к которым подавался постоянный ток для нагрева. Для мишеней №1 и №2 использовались смеси

металлических порошков, которые после смешения подвергались горячему прессованию. Мишень №3 была двухслойной: первая сторона изготавливалась как мишени №1 и №2, вторая сторона – из порошков после механоактивации. Такая конструкция позволяла изучить влияние обработки в планетарной мельнице на электрические свойства пленок.

Схема подготовки к исследованию представлена на рисунке 3. Напыление проводилось на установке УВН-2М при 0,1 Па в атмосфере Ag (чистота 99.999%) с расстоянием 80 мм между мишенью и подложкой. Пленки напылялись на термически окисленные кремниевые пластины с толщиной SiO<sub>2</sub> ~500 нм. Параметры напыления: длительность 75–720 с, мощность 100–1000 Вт.

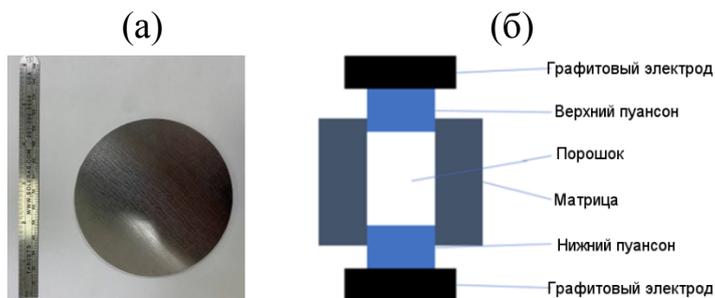


Рисунок 1 – Синтезированная Co<sub>0.22</sub>Cr<sub>0.23</sub>Fe<sub>0.29</sub>Ni<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.06</sub> мишень методом горячего прессования (а); схема горячего прессования (б)

Смесь 0.22Co+0.23Cr+0.29Fe+0.2Ni+0.06Ti
Сплав 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>

Рисунок 2 – Схема 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 в разрезе для состава № 3 из таблицы 1

Таблица 1 – 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	Co <sub>0.2</sub> Cr <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.2</sub> Ni <sub>0.2</sub> Cu <sub>0.2</sub>	Смесь элементарных порошков	800	10	50	100
2	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>	Смесь элементарных порошков	1000	60	30	30
3	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>	Двухслойная заготовка: слой сплава и слой смеси	850	20	35	13

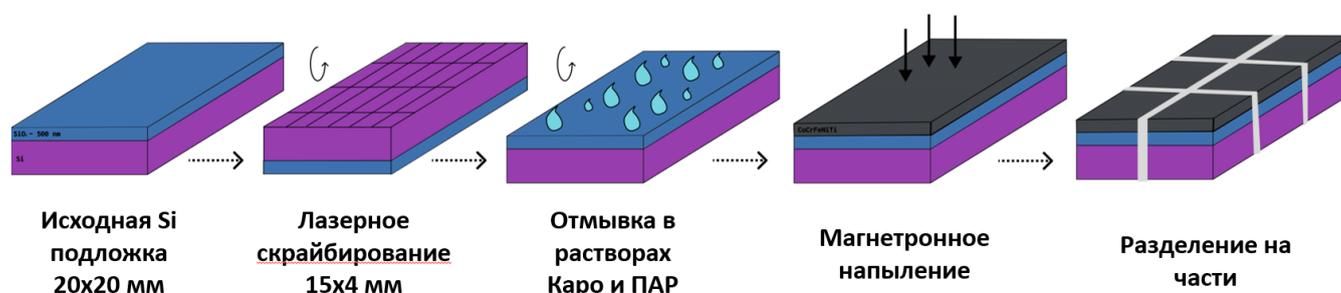


Рисунок 3 – Схема подготовки образцов для изучения

РФА выполнялся на дифрактометрах Malvern Empyrean PANalytical (Malvern Panalytica, Великобритания) и ДРОН 3 (НПП Буревестник, Россия) с CuKα излучением, а также на ДРОН 3М (НПП Буревестник, Россия) с CoKα. Анализ фазового состава проводился с использованием базы ICDD PDF2. Параметры элементарной ячейки уточнялись с помощью эталона Si (NIST SRM 640D), а

полнопрофильный анализ выполнялся в JANA2006 методами Ле Бейля и Ритвельда. При повышенной температуре анализ выполнялся на ARLXTRA (Thermo Fisher Scientific, США) с высокотемпературной камерой НТК2000. Образцы нагревались до 400 °С в вакууме ( $10^{-3}$  Па) и исследовались при комнатной и высокой температурах.

Морфология и состав исследовались на шлифах с помощью СЭМ LEO 1450 VP (Carl Zeiss, Германия) с приставкой ЭДС INCA 300 (Oxford Instruments, Великобритания). Для подготовки ламелей для ПЭМ и анализа мишеней использовался СЭМ Helios G4 CX (Thermo Fisher Scientific, США). Морфология, химический состав и измерения толщины проводились на СЭМ JSM-7600F (JEOL, Япония) с ЭДС X-MAX 80 (Oxford Instruments, Великобритания) при ускоряющем напряжении 5 кВ, токе пучка 21 нА и рабочем расстоянии 4 мм.

Исследования тонкой структуры выполнены на ПЭМ JEM-2100Plus (JEOL, Япония) при ускоряющем напряжении 200 кВ с использованием энергодисперсионного анализатора JEOL EX-24261M1G5T. Длина камеры в режиме дифракции составила 50 см. Пробоподготовка для ПЭМ осуществлялась на двухлучевом СЭМ FEI Helios G4 CX (Thermo Fisher Scientific, США).

Количественный элементный профиль пленки изучался методом электронной Оже-спектроскопии (ОЭС) на приборе JAMP-9510F (JEOL, Япония). Исследование проводилось с использованием послонного травления ионами аргона. Ускоряющее напряжение электронного пучка составляло 10 кВ, ток пучка – 35 нА, угол наклона образца – 30° относительно нормали к пучку. Травление осуществлялось ионами Ag с энергией 2000 эВ под углом падения 41° к поверхности образца, при этом образец не вращался. Для идентификации химических состояний элементов применялся метод факторного анализа Оже-спектров, что позволило уточнить распределение химических фаз в изучаемых пленках.

Карты сопротивлений получены на полуавтоматической четырехзондовой станции Model 280 TCI (Four Dimensions, Inc., США). Электрические измерения проводились на четырехзондовой установке (ООО «Криотел», Россия) в диапазоне температур от –196 до 200 °С. Для расчета удельного сопротивления использовались напряжения, измеренные между платиновыми проводами термодпары. Измерительный ток составлял 30 мкА, а погрешность оборудования не превышала ±5%. Расчет ТКС для тонких пленок на основе ВЭС проводился по следующей формуле:

$$TCR = \frac{f'(x)}{f(x)} \times 10^6 [ppm/^\circ C], \quad (1)$$

где,  $f(x)$  – удельное сопротивление в зависимости от температуры,  $f'(x)$  – производная удельного сопротивления в зависимости от температуры. Расчет среднего ТКС проводился по тангенсу угла линейной аппроксимации графика нормированного удельного сопротивления ( $\rho$ ) от температуры. Формула нормированного удельного сопротивления:

$$\rho_{norm} = \frac{(\rho - \rho_{27^\circ C})}{\rho_{27^\circ C}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где  $\rho$  – удельное сопротивление,  $\rho_{27^\circ C}$  – удельное сопротивление при 27 °С.

Измерения удельного электрического сопротивления и вольт-амперной характеристики резистивных пленочных структур на основе ВЭС проводились в вакууме с помощью полуавтоматической зондовой станции PAV200 (Cascade Microtech, США) в диапазоне температур от – 60 °С до 200 °С, оснащенной точным электроизмерительным источником B1500 (Keysight, США) и нановольтметром 2182A (Keithley Instruments, США). Сопротивление измерялось при токе менее 10 мкА с изменением полярности и времени в среднем ~10 с; колебания температуры составляли менее 0,1 °С.

Электрические измерения удельного сопротивления резистивных структур от – 196 до 227 °С были проведены 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).

Для исследования стабильности сплавов, полученных методом механического сплавления, из порошков ВЭС прессовались образцы диаметром 5 мм и высотой 10 мм с пористостью 30–40 % и массой 1 г. Образцы размещались в кварцевые ампулы, которые вакуумировались до остаточного давления 1,33 Па, запаивались и снабжались таблеткой Ti в качестве геттера кислорода. Отжиг проводился при 873, 1073 и 1273 К в печах КЭП10/1250ПВ (ООО «Термал», Россия) с контролем температуры с помощью ОВЕН ТРМ251 (Россия) в течение 204 суток. Для каждой температуры было подготовлено 7 ампул; анализ проводился после выдержки в течение 1, 3, 10, 30, 185 и 204 суток. Стабильность тонких пленок оценивалась при температуре 155 °С, выдерживая образцы на кремниевой подложке в муфельной печи в течение 1000 часов. В рамках исследования также проводилось определение температуры начала кристаллизации пленок при 600, 700 и 800 °С. Измерения удельного сопротивления до и после отжига проводились с помощью четырехзондовой установки (ООО «Криотел», Россия).

Коррозионная стойкость пленок на основе ВЭС исследовалась методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в 1,0 М растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Для сравнения использовались пленки из NiCr, напыленные на кремниевую подложку с термическим окислом методом магнетронного напыления. Образцы помещались в тefлоновую электрохимическую ячейку с рабочим электродом, электродом сравнения Ag/AgCl и вспомогательным электродом из Pt проволоки. ЦВА снимались на потенциостате Autolab PGSTAT302N в клетке Фарадея при скорости развертки потенциала 10 мВ/с в диапазоне ±200 мВ относительно потенциала разомкнутой цепи. Потенциалы и плотности токов коррозии определялись из тафелевских кривых (логарифм плотности тока по оси Y и потенциала по оси X), построенных по данным ЦВА.

**Третья глава** посвящена исследованиям структуры и термической стабильности материалов многокомпонентных мишеней, полученных горячим прессованием из смесей элементарных порошков, а также из порошка высокоэнтропийного сплава.

На рисунке 4а представлены результаты РФА мишени (позиция 1 в таблице 1), где установлено, что мишень состоит из нескольких фаз, причем основными являются две фазы с гранецентрированной кубической структурой (ГЦК), ГЦК1 и ГЦК2. По результатам ЭДС было установлено (рисунок 4б), 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 Co<sub>0.04</sub>Cr<sub>0.04</sub>Fe<sub>0.04</sub>Ni<sub>0.04</sub>Cu<sub>0.84</sub> – обогащенная медью фаза и Co<sub>0.23</sub>Cr<sub>0.23</sub>Fe<sub>0.23</sub>Ni<sub>0.23</sub>Cu<sub>0.08</sub> – обедненная медью ГЦК2. Состав мишени незначительно отличается от исходно заложенного эквивалентного состава порошковой смеси (рисунок 4в), вероятно вследствие образования отдельных включений оксида во время спекания.

На рисунке 5 приведены дифрактограммы двухслойной мишени (п. 3 в таблице 1), один слой которой был получен из смеси порошков, а другой – из порошка высокоэнтропийного сплава (рисунок 2). Слой А, полученный из смеси элементарных порошков, содержит не менее 4 фаз: ГЦК, ОЦК, σ-фаза, фаза Лавеса (рисунок 5а). Слой Б, полученный из порошка сплава, практически однофазный, состоит из многокомпонентной ГЦК-фазы с небольшой примесью интерметаллида NiTi (рисунок 5в). На рисунке 5 приведены СЭМ снимки микроструктуры слоя А (б) и слоя Б (г). Установлено, 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 (рисунок 5а), металлы распределены неоднородно; в целом картина соответствует полученной для однослойной мишени того же состава (п.2, таблица 1). В слое Б, несмотря на его пористость, внутри каждой гранулы распределение элементов однородное (рисунок 5в). Результаты термической стабильности CoCrFeNiCu будут рассмотрены далее.

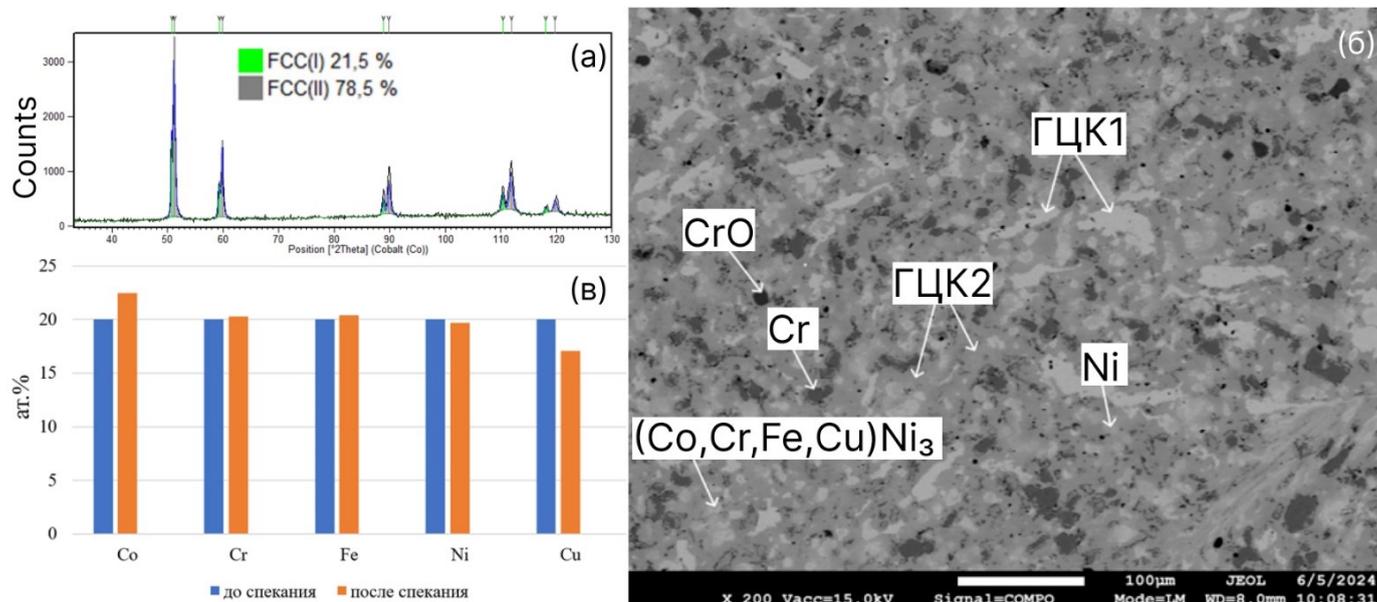


Рисунок 4 – Дифрактограмма (а), СЭМ-изображение (б) синтезированной  $\text{CoCrFeNiCu}$  мишени. Сравнение элементного состава заготовки мишени  $\text{CoCrFeNiCu}$  до спекания и готовой мишени после спекания

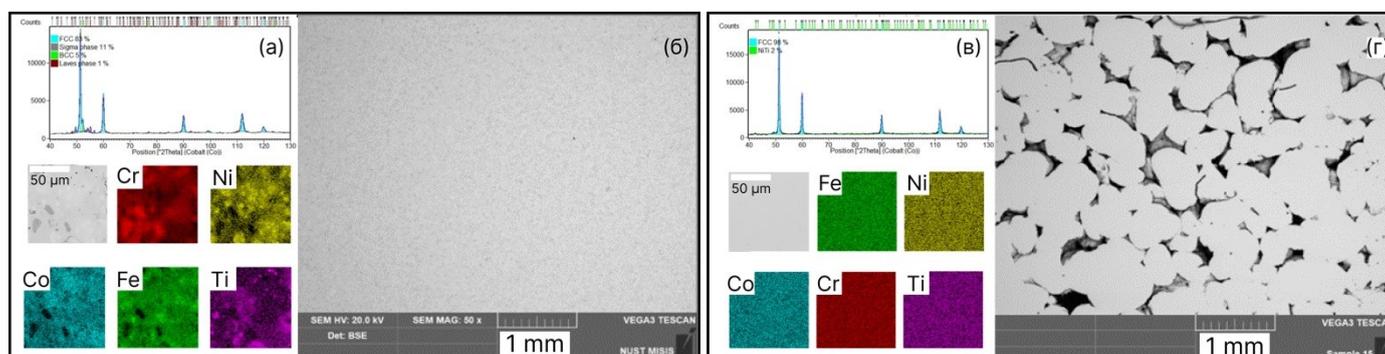


Рисунок 5 – Результаты представлены для двухслойной мишени  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$ . Слой, синтезированный из смеси порошков, приготовленный в барабанном смесителе (а,б); слой, приготовленный из порошка ВЭС, полученного механическим сплавлением в планетарной мельнице (в,г). Дифрактограмма и элементное картирование (а,в), СЭМ-снимок (б,г)

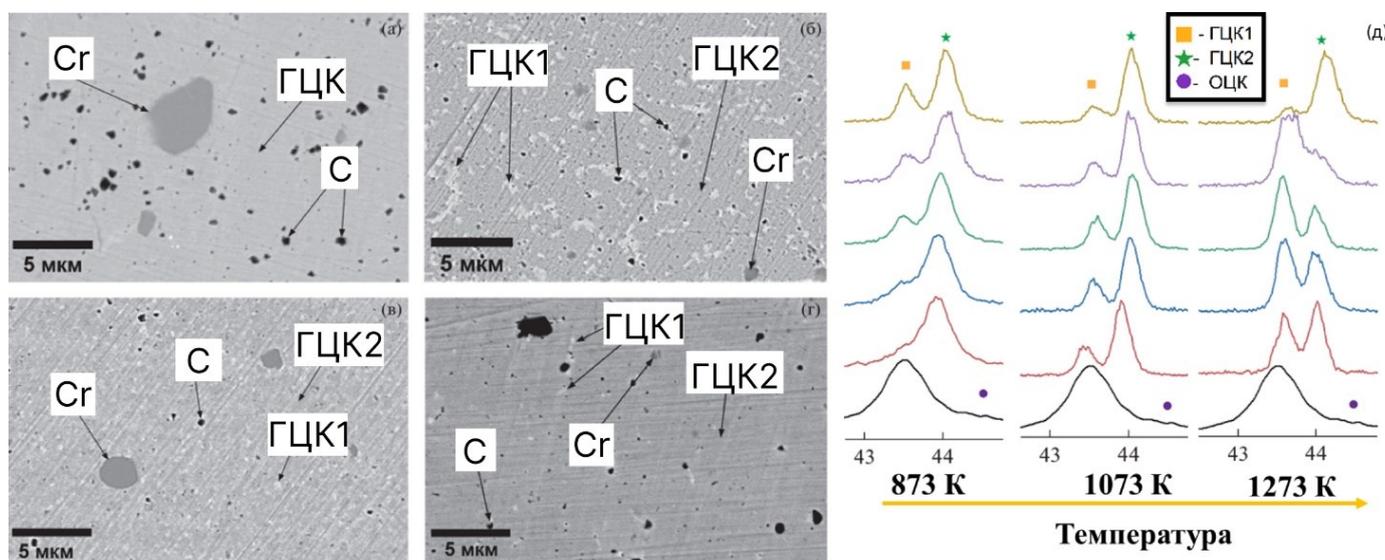


Рисунок 6 – Микроструктура ВЭС  $\text{CoCrFeNiCu}$  (СЭМ) исходного (а), после отжига в течение 185 суток при 873К (б), 204 суток при 1073К (в), 1273К (г). Дифрактограммы (область  $2\theta=42-46^\circ$ ) ВЭС  $\text{CoCrFeNiCu}$  после отжига при 873К, 1073К и 1273К

На рис. 6 представлены данные микроструктуры образцов CoCrFeNiCu 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. С увеличением температуры отжига наблюдается рост размера основных микроструктурных элементов – областей фаз ГЦК1 и ГЦК2. Наличие наноразмерных зерен различного химического состава в исходном состоянии, 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  $Co_{0.04}Cr_{0.04}Fe_{0.04}Ni_{0.04}Cu_{0.84}$ , а ГЦК2 обеднена медью и состав близок к  $Co_{0.23}Cr_{0.23}Fe_{0.23}Ni_{0.23}Cu_{0.08}$ . Данное соотношение элементов в фазах было использовано для задания структурной модели при проведении количественного РФА.

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. Параметры элементарной ячейки ГЦК фаз изменяются в течение первых трех суток отжига (рисунок 7а), а затем остаются практически постоянными.

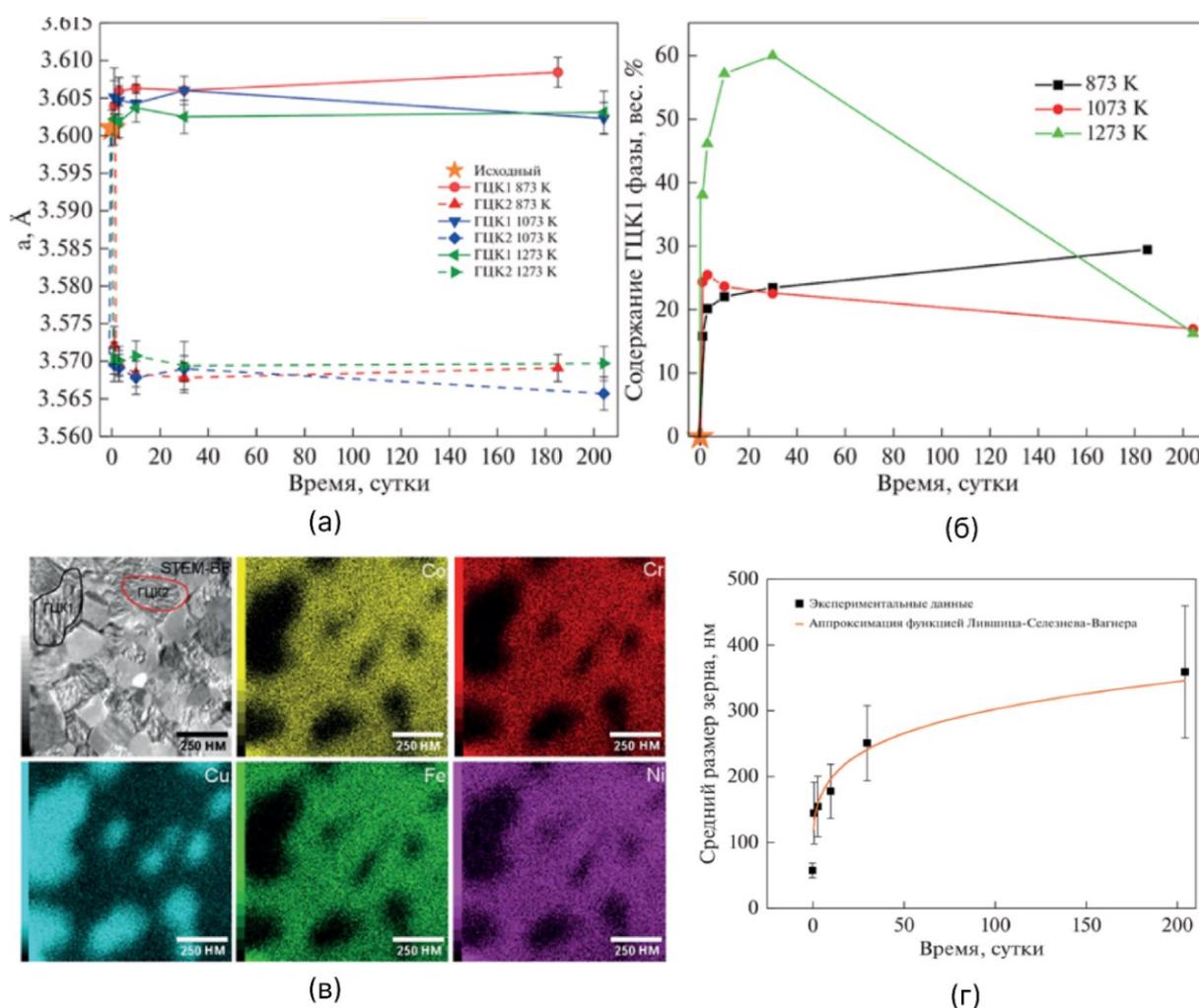


Рисунок 7 – Зависимость параметров элементарной ячейки (а) и содержания ГЦК1-фазы от длительности отжига (б). Элементное картирование (в) ВЭС CoCrFeNiCu (длительность отжига 3 суток, температура 1073К). Зависимость среднего размера зерен по данным СПЭМ от времени выдержки при 1073К (г)

Как видно из рисунка 7б, содержание обогащенной медью фазы ГЦК1 изменяется в зависимости от длительности термической обработки. Анализ дифрактограмм, представленных на рисунке 6д, показывает, что в течение первых суток отжига при температурах 1073К и 1273К 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 873К в течение первых суток появляется пик (111) фазы ГЦК2 с асимметричной формой, свидетельствующей о слабом присутствии фазы ГЦК1. В дальнейшем интенсивность пика ГЦК1 медленно увеличивается, достигая 30 мас.% к 185-м суткам. При 1073К пики ГЦК1 и ГЦК2 появляются одновременно после первых суток, но содержание ГЦК1 уменьшается, составляя 17 мас.% к 204-м суткам. При 1273К содержание фазы ГЦК1 быстро растет, достигая 60 мас.% на 30-е сутки, но затем снижается до 16 мас.% после 204 суток. Это связано с диффузией меди из сплава в никелевую фольгу, что подтверждается увеличением параметра ячейки никеля (образование твердого раствора NiCu) и параметром ячейки ВЭС, близким к меди. Уход меди может происходить за счет испарения, на что указывает розовый налет на внутренней поверхности ампулы после отжига при 1273К.

Зависимость среднего размера зерна от длительности отжига представлена на рисунке 7г. Согласно механизму собирательной рекристаллизации, или Оствальдовского созревания, описываемого теорией Лившица-Слезова-Вагнера, средний размер зерен ( $D$ ) зависит от времени ( $t$ ) как степенная функция:

$$D^n - D_0^n = k \cdot t, \quad (3)$$

где  $D_0$  – исходный средний размер зерен. Диффузионному режиму роста зерен соответствует значение  $n=3$ , кинетическому –  $n=2$ . Аппроксимация экспериментальных данных (рис. 7г) степенной функцией пятого порядка ( $n = 5$  и  $k = (2.9 \pm 0.05) \cdot 10^{10}$  нм<sup>5</sup>/сутки) показала сильное торможение роста нанозерен при длительном отжиге. Для интервала 1–30 суток данные лучше описываются функцией третьего порядка ( $n=3$  и  $k = (2.15 \pm 0.55) \cdot 10^6$  нм<sup>3</sup>/сутки). Однако скорость роста заметно выше в первые сутки и ниже после 30 суток, что указывает на сложную кинетику процесса с несколькими стадиями. На рисунке 7в представлены элементные карты ЭДС ПЭМ, демонстрирующие области фаз – ГЦК1 и ГЦК2.

**Четвертая глава** посвящена исследованию влияния времени и мощности напыления мишеней на основе ВЭС на свойства пленок, такие как: структура и морфология, электрические и термоэлектрические свойства, термическая стабильность, коррозионная стойкость.

На рисунке 8 представлены рентгенограммы ВЭС пленок CoCrFeNiCu при различных параметрах напыления. Основной пик соответствует ГЦК (111) с параметром ячейки 0,357(3) нм. Увеличение мощности напыления приводит к уменьшению ширины пика на полувысоте, что свидетельствует об улучшении кристаллической структуры. Все пленки имеют гладкую структуру с однородным распределением элементов и содержанием кислорода до 4 ат.% (кроме образца при 100 Вт и 720 с, где оно составляет 34 ат.%). С увеличением времени напыления содержание Cu сначала выше (при 180 с), но при 720 с отклонение от состава мишени снижается до 1 ат.%. Мощность 1000 Вт приводит к преобладанию Cu. Оптимальными параметрами для точного состава являются 500 Вт и 720 с. На рисунке 8г показано влияние времени и мощности напыления на удельное сопротивление пленки CoCrFeNiCu в диапазоне 37–177 °С. Увеличение времени с 180 до 720 с (500 Вт) приводит к снижению сопротивления с 820 до 34 мкОм·см и ТКС с –3000 до 140 ppm/°С, что связано с уменьшением ширины пика на полувысоте, указывающим на повышение кристалличности. Мощность 100–1000 Вт (при 720 с) приводит к изменению удельного сопротивления от 23000 до 34 мкОм·см и ТКС от –800000 до 240 ppm/°С. Оптимальными параметрами являются 500 Вт и 720 с, при которых удельное сопротивление составляет 34 мкОм·см, а ТКС 140 ppm/°С.

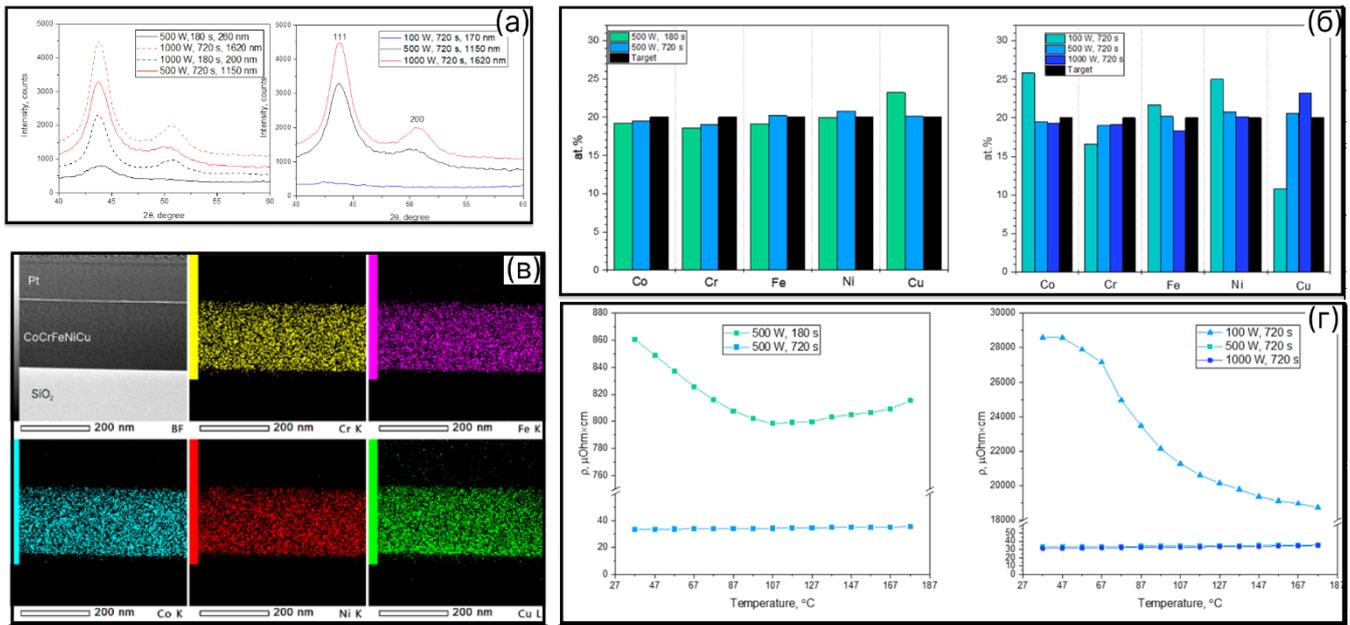


Рисунок 8 – Дифрактограммы (а), элементный состав (б), температурные зависимости удельного электрического сопротивления от 37 до 177 °С (г) ВЭС тонких пленок CoCrFeNiCu, осажденных при различном времени и мощности напыления. ПЭМ ЭДС картирование поперечного сечения тонкой пленки CoCrFeNiCu ВЭС, полученной при 500 Вт и 180 сек, толщина – 260 нм (в)

На рисунке 9 представлены рентгенограммы ВЭС пленок  $Co_{0.22}Cr_{0.23}Fe_{0.29}Ni_{0.2}Ti_{0.06}$ .

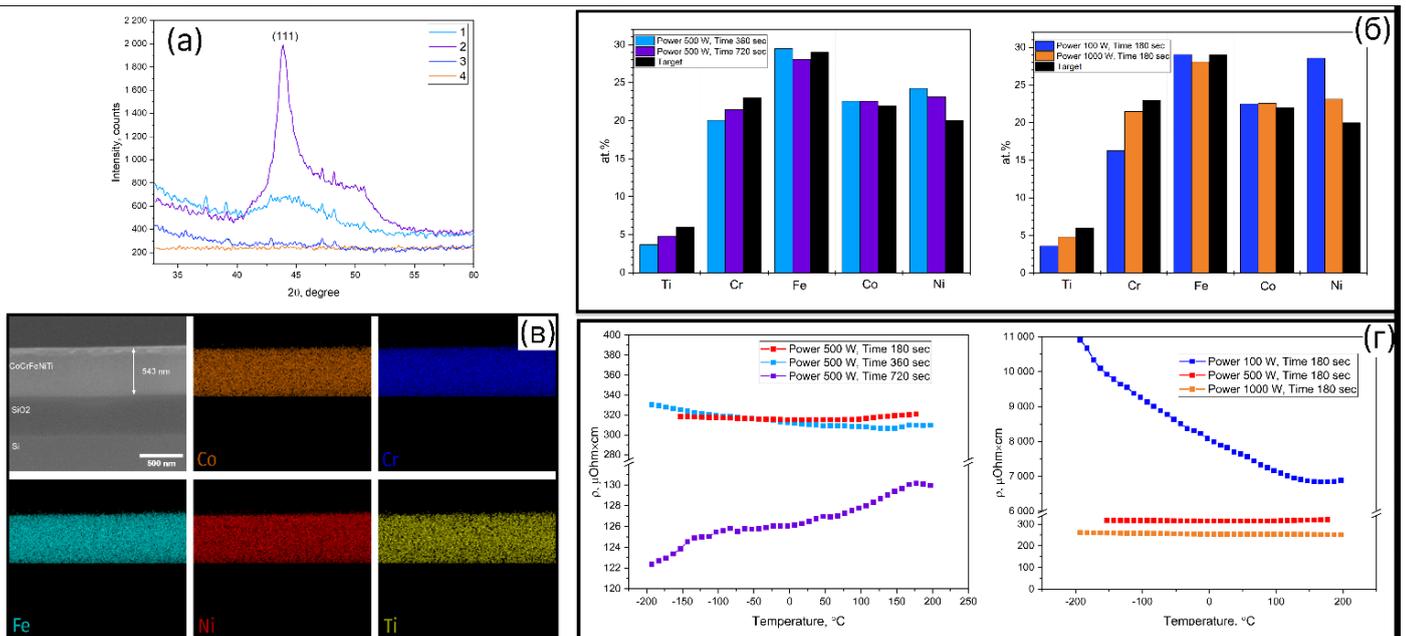


Рисунок 9 – Дифрактограммы (а), элементный состав (б), температурные зависимости удельного электрического сопротивления от –196 до 200 °С (г) ВЭС тонких пленок  $Co_{0.22}Cr_{0.23}Fe_{0.29}Ni_{0.2}Ti_{0.06}$ , осажденных при различном времени и мощности напыления. ПЭМ ЭДС-картирование поперечного сечения тонкой пленки  $Co_{0.22}Cr_{0.23}Fe_{0.29}Ni_{0.2}Ti_{0.06}$ , полученной при 1000 Вт и 180 сек, толщина 543 нм (в). Подпись к рисунку (а): 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

Основной пик соответствует ГЦК (111) с параметром ячейки 0,357(1) нм. Пленка остается аморфной независимо от мощности, имеет гладкую поверхность и однородный состав. Содержание кислорода до 4 ат.% (кроме образца при 100 Вт и 180 с, где 34 ат.%). При увеличении мощности содержание Cr и Ti увеличивается, а Ni уменьшается; для достижения расчетного

состава требуется повышение Ti на 2 ат.% и Cr на 6 ат.% с уменьшением Ni на 6 ат.%, однако процесс оптимизации может потребовать дополнительных исследований. Повышение времени напыления с 180 до 720 с (500 Вт) приводит к снижению удельного сопротивления с 316 до 122 мкОм·см и росту ТКС с 2,7 до 120 ppm/°C. Увеличение мощности при 180 с приводит к снижению удельного сопротивления с 7950 до 263 мкОм·см и ТКС с -1114 до -39 ppm/°C. 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.

Активная кристаллизация пленок CoCrFeNiCu и  $Co_{0.22}Cr_{0.23}Fe_{0.29}Ni_{0.2}Ti_{0.06}$  наблюдается при температуре отжига 600 °C (рисунок 10) при этом реальная температура (на основе расчета по смещению пика Cu после охлаждения) составила 530 °C; до данной температуры пленки оставались аморфными. При отжиге пленки CoCrFeNiCu (рисунок 11а) при 800 °C происходит активная кристаллизация и распад исходной ГЦК-фазы на две фазы с выделением на поверхности частиц CuNi, средний размер которых составляет 2,13 мкм (рисунок 12а), а также наблюдается значительное снижение удельного сопротивления (~ в 35 раз). Пленка  $Co_{0.22}Cr_{0.23}Fe_{0.29}Ni_{0.2}Ti_{0.06}$  (рисунок 10б) демонстрирует кристаллизацию при 600 °C с образованием ОЦК-фазы и образованием оксида хрома на поверхности пленки (рисунок 12а) толщиной ~ 10 нм, а при 800 °C – распад на ОЦК и ГЦК-фазы с увеличением толщины оксида хрома на поверхности до ~ 45 нм (рисунок 12б). Удельное сопротивление пленки  $Co_{0.22}Cr_{0.23}Fe_{0.29}Ni_{0.2}Ti_{0.06}$  после отжига при 800 °C снизилось ~ в 25 раз.

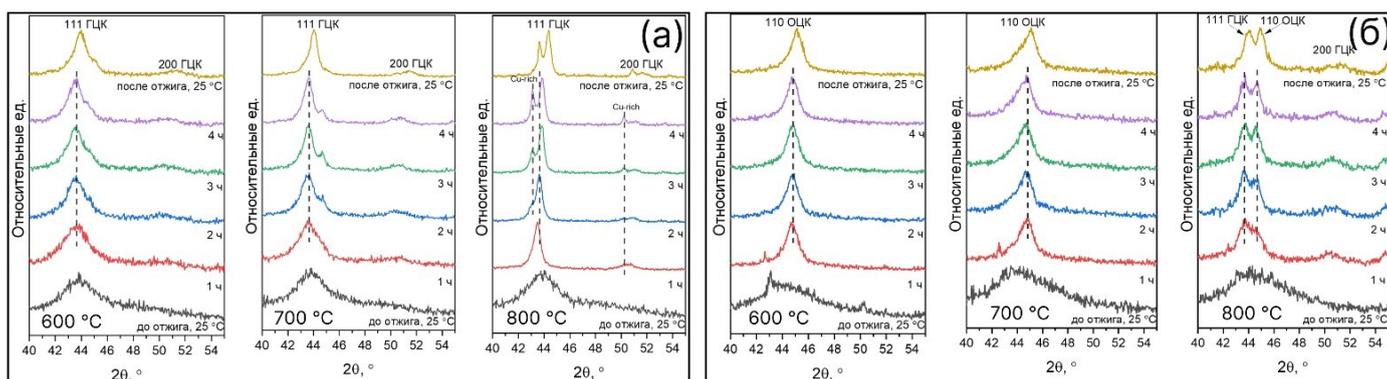


Рисунок 10 – Дифрактограммы пленок на основе CoCrFeNiCu (а) и  $Co_{0.22}Cr_{0.23}Fe_{0.29}Ni_{0.2}Ti_{0.06}$  (б) в зависимости от температуры отжига. Толщины пленок 300 и 275 нм соответственно

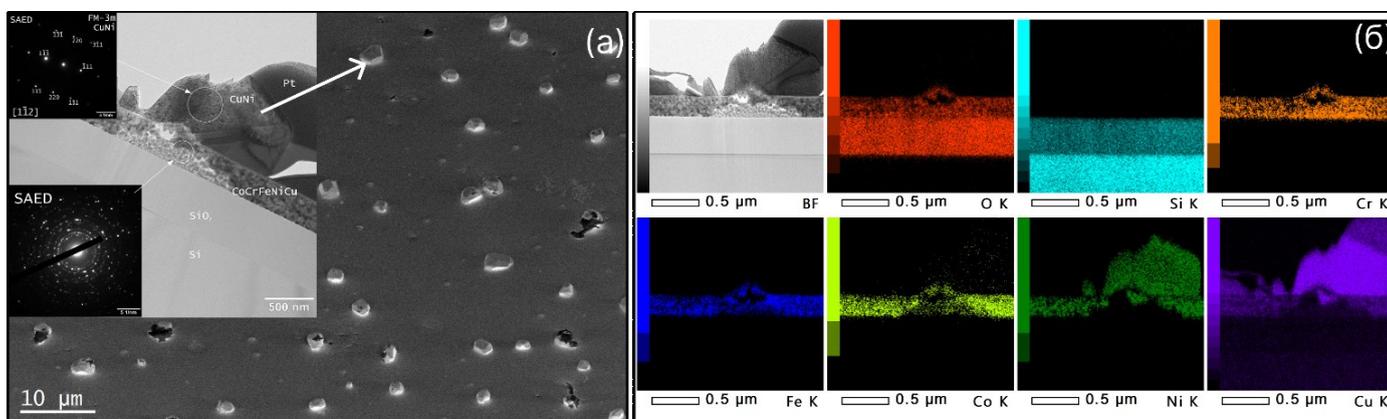


Рисунок 11 – Микроструктура и элементная карта CoCrFeNiCu пленки, полученной при 500 Вт и 180 с, толщина 300 нм после отжига при 800 °C в течение 4 ч. На (а) изображена поверхность CoCrFeNiCu пленки со вставкой ПЭМ-изображения кроссекции пленки CoCrFeNiCu, ПЭМ-изображение содержит вставку в верхнем правом углу – ЭД, полученная с частицы CuNi; вставка в левом нижнем углу – ЭД, полученная с пленки CoCrFeNiCu

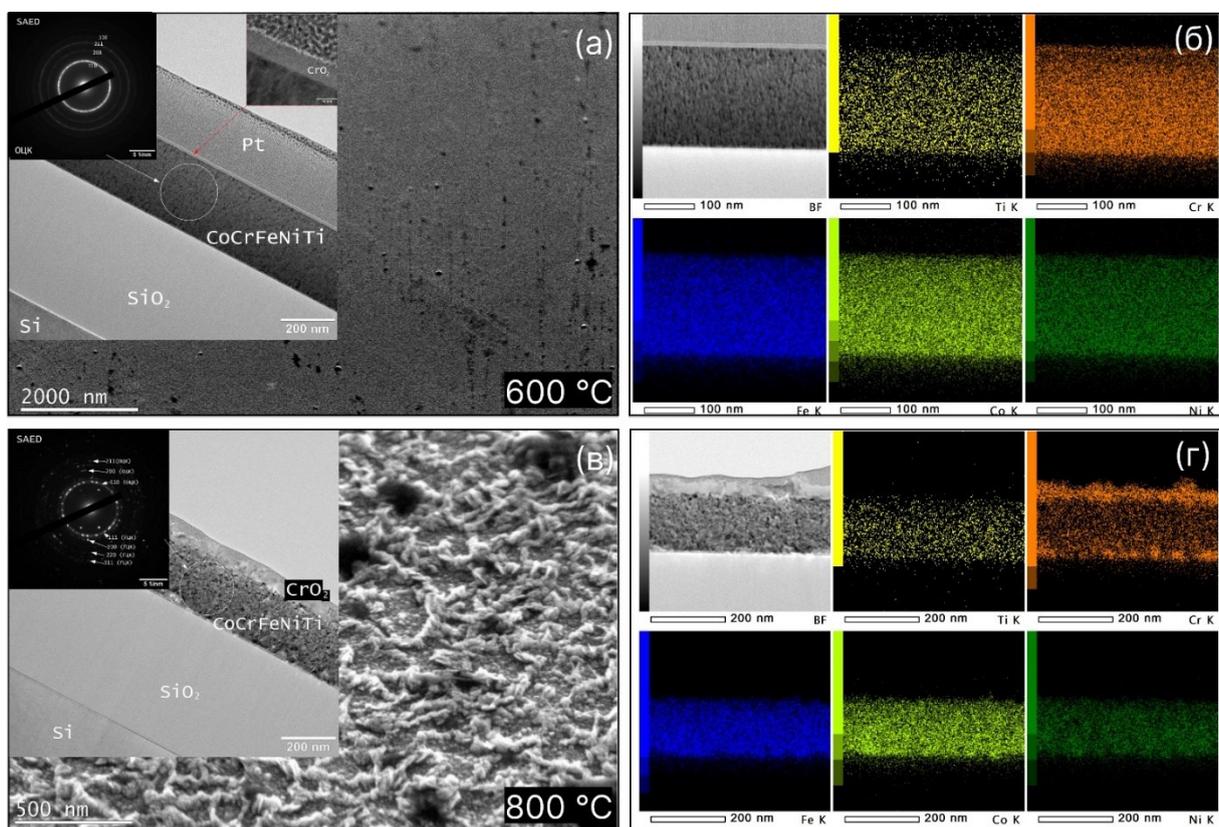


Рисунок 12 – Микроструктура и элементная карта  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$  пленки, полученной при 500 Вт и 180 с, с толщиной 248 нм после отжига при 600 °С (а,б) и 800 °С (в,г) в течение 4 ч. На (а,в) представлено СЭМ-изображение поверхности пленки 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 содержит 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,г) представлены элементные карты

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  $\text{CoCrFeNiCu}$ . В таблице 2 приведены сравнения ТКС, удельного сопротивления ( $\Omega$ ) для основных материалов, используемых для изготовления тонкопленочных резисторов и исследованных в данной работе.

Таблица 2 – Сводные данные по  $\Omega$ , ТКС и структуре для основных материалов тонкопленочных резисторов

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

\*Результаты, полученные в данной работе

Результаты показывают, что пленка  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$  превосходит традиционные материалы для чип-резисторов: ее ТКС составляет 2,7±0,8 ppm/°C (при -3 до 67°C), что значительно ниже, чем у NiCr (~1500 ppm/°C при 10°C) и TaN (~500 ppm/°C при -20°C). ТКС пленок на основе ВЭС можно регулировать к 0 ppm/°C, изменяя состав мишени и параметры напыления.

Фактор мощности (PF) используется для оценки электрических свойств термоэлектрических материалов и является ключевым параметром, характеризующим их эффективность в преобразовании тепловой энергии в электрическую. PF рассчитывается по следующей формуле:

$$PF = \frac{S^2}{\rho}, \quad (4)$$

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

Эффективность ТЭ материалов ограничена узким температурным диапазоном, поэтому их делят на низко-, средне- и высокотемпературные. Последние исследования направлены на создание термопар из сегментированных материалов, оптимизированных для рабочих температур, что позволяет поддерживать высокую эффективность. Однако различия в механических свойствах и тепловом расширении могут снизить совместимость сегментов и уменьшить эффективность устройств. В ряде работ подчеркивается, что ВЭС сохраняют высокий PF на широком диапазоне температур. Это открывает перспективу использования материалов с постоянным PF для замены сегментированных материалов, избегая проблему несовместимости.

На рисунке 13 представлено сравнение PF для различных тонких пленок на основе ВЭС как изученных в данной работе и других термоэлектрических ВЭС материалах. Значение PF = 2,5 мВт/(м·°C<sup>2</sup>) для пленки на основе CoCrFeNiCu, полученное в данной работе, примерно в 30 раз превышает ранее полученные 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>.

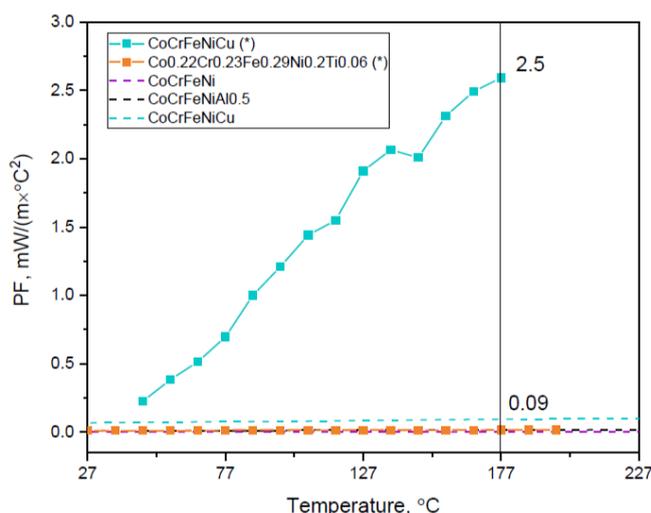


Рисунок 13 – Кривая PF-фактора тонких пленок CoCrFeNiCu и Co<sub>0,22</sub>Cr<sub>0,23</sub>Fe<sub>0,29</sub>Ni<sub>0,2</sub>Ti<sub>0,06</sub>, исследованных в данной работе (отмечены звездой); CoCrFeNi, CoCrFeNiAl<sub>0,5</sub> а также CoCrFeNiCu в диапазоне температур от 27 до 227 °C

**Пятая глава** посвящена изготовлению резистивных структур (интегральный чип-резистор) 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>, а также исследованию морфологии, состава и электрофизических свойств данных структур в диапазоне температур от –196 до 227 °C.

Резистивные структуры приведены на рисунке 14. В качестве материала для контактов был выбран Al, т. к. он имеет низкое переходное сопротивление и малые шумы, а также он дешевле драгоценных металлов. Технологический маршрут по созданию резистивных структур состоит из 12 основных операций, главными из которых являются 2 процесса литографии по созданию топологии резистивных структур и созданию контактов.

Результаты исследований методами РФА, ПЭМ и Оже-спектроскопии приведены на рисунке 15. Пленка имеет аморфную структуру, что подтверждается диффузным гало и точечными рефлексами (рисунок 15а). Межплоскостное расстояние кольца Дебая-Шеррера составляет 0,205 нм. Элементный анализ, выполненный методами ЭРМ и ОЭС (рис. 15в, г), выявил наличие кислорода, связанного с Ti и Cr, а также окисление железа, локализованное на поверхности пленки. Металлический Ti в пленке не обнаружен.

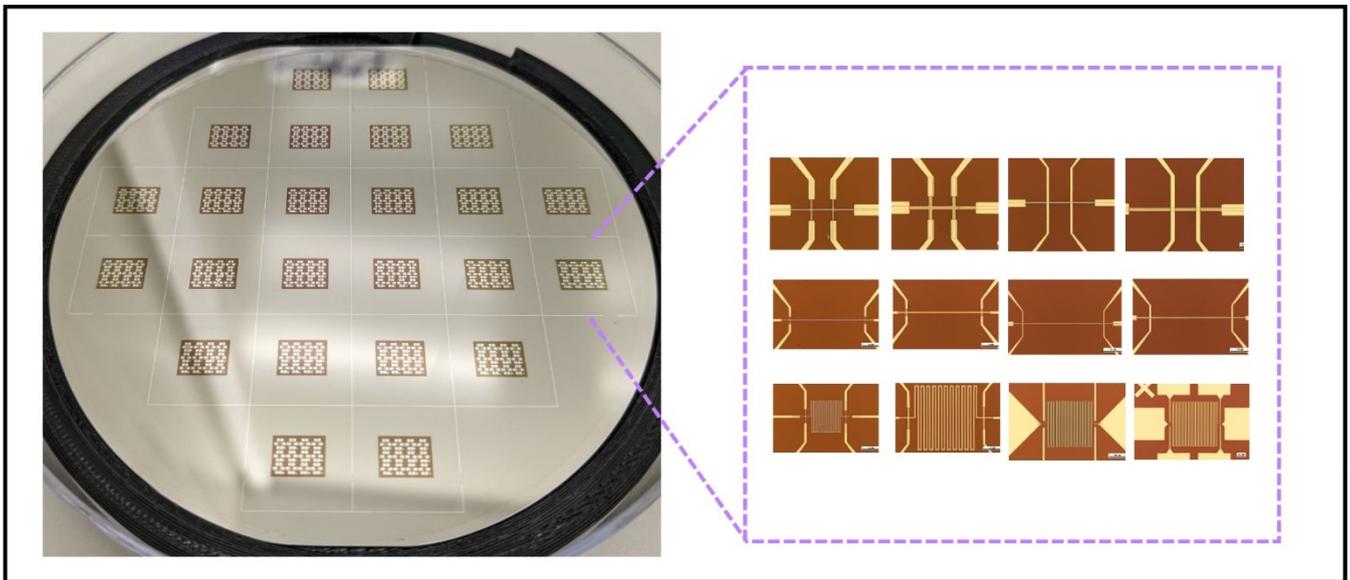


Рисунок 14 – Серия резистивных структур, сформированных на  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  подложке по планарной технологии, путем лазерной литографии; вставка справа – увеличенное изображение различных топологий, сформированных на чипе

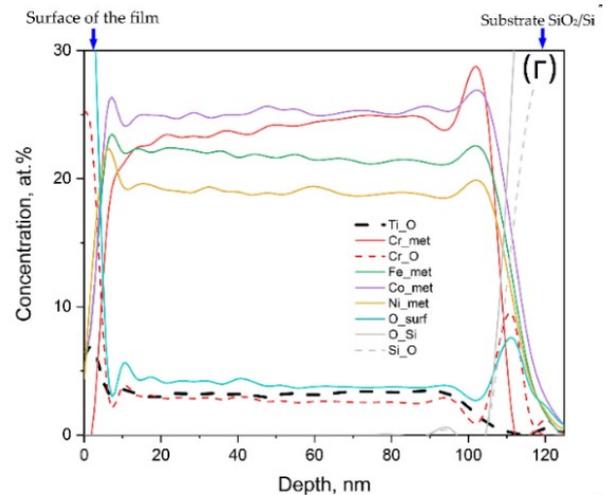
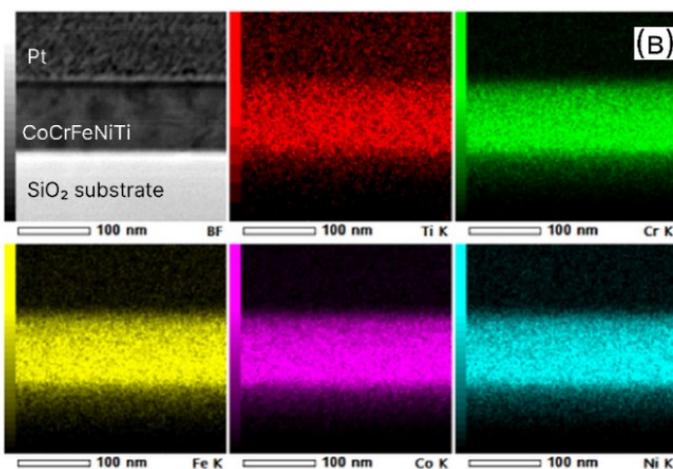
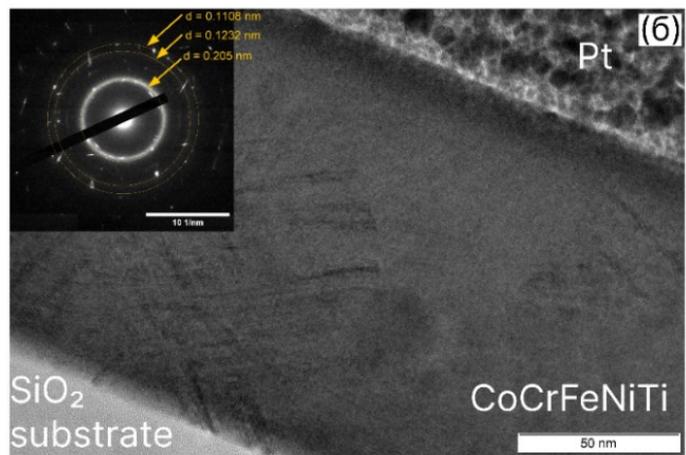
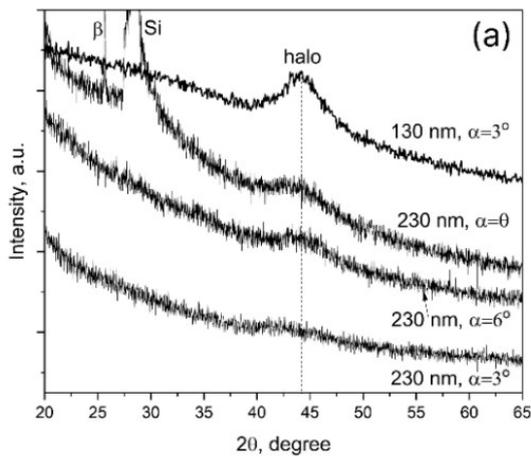


Рисунок 15 – Дифрактограмма – (а); ПЭМ-изображение с ЭД (б). ПРЭМ-изображение с элементными картами, полученные методом ЭРМ – (в); Оже-профиль, демонстрирующий концентрацию элементов сквозь пленку. Слева – поверхность, справа – граница пленки с подложкой  $\text{SiO}_2$ . Обозначение подписей: первым 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. – (г)

Результат электрических измерений приведены на рисунке 16. Электрическое сопротивление резисторов в первом тесте уменьшается от  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , затем снова снижается от  $80$  до  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  и продолжает уменьшаться выше  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ , что, вероятно, связано с релаксационными процессами или диффузией кислорода (рисунок 16а). После отжига зависимость становится более линейной, с трендом на снижение удельного сопротивления при повышении температуры. Увеличение температуры отжига (до  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) приводит к незначительному увеличению удельного сопротивления ( $\sim 2\%$ ), которое остается практически линейным в диапазоне от  $-10$  до  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $\text{TKC} = -45 \pm 1\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ ). Сопротивление пленок  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$  при отжиге до  $127\text{ }^{\circ}\text{C}$  растет, а при отжиге выше  $227\text{ }^{\circ}\text{C}$  падает, указывая на металлический тип проводимости при  $127\text{ }^{\circ}\text{C}$  и полупроводниковый тип при  $227\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рисунок 16б).

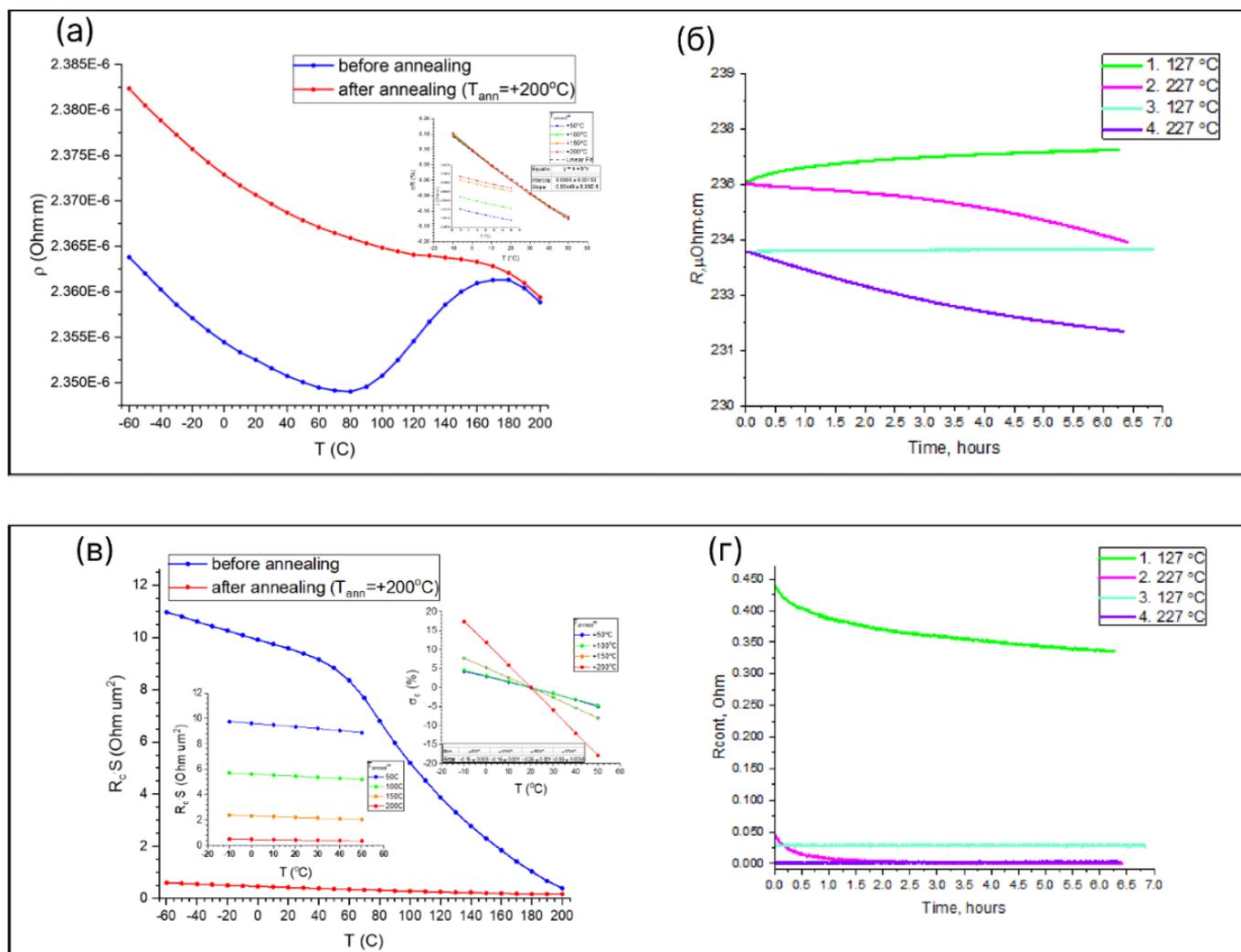


Рисунок 16 – Температурная зависимость удельного сопротивления резистивных структур (а).

Влияние отжига на удельное сопротивление пленки  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$  (б). Зависимость переходного сопротивления «пленка-контакт» от температуры (в). Влияние отжига на переходное сопротивление «пленка-контакт» (г)

На рисунке 16в,г показана зависимость сопротивления от температуры для контакта (квадрат  $2 \times 2\text{ мкм}$ ), оценено переходное сопротивление. Отжиг снижает контактное сопротивление более чем в 25 раз до  $0,4\text{ Ом}\cdot\text{мкм}^2$  и увеличивает ТКС с  $0,15\%$  до  $0,6\%$ . Термический отжиг улучшает электрические свойства контактов, обеспечивая низкоомный и стабильный контакт между Al-электродами и пленкой  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$ . После четырех циклов переходное сопротивление контакт-пленка становится практически нулевым.

В диапазоне температур от  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $227\text{ }^{\circ}\text{C}$  изменение ТКС с температурой для полученной пленки может быть описано линейной зависимостью:

$$\text{TKC} = a + bT, \quad (5)$$

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  $\text{TKC} = 0\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$  при температуре  $T \sim 112\text{ }^{\circ}\text{C}$ . На основе линейной аппроксимации всего диапазона от  $-196$  до  $227\text{ }^{\circ}\text{C}$ , среднее значение  $\text{TKC} = -4,34 \pm 0,5\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ . Таким образом, полученные пленки обладают ТКС, который превосходит наиболее известные пленочные резистивные материалы в широком диапазоне температур, затрагивая криогенную область (рисунок 17).

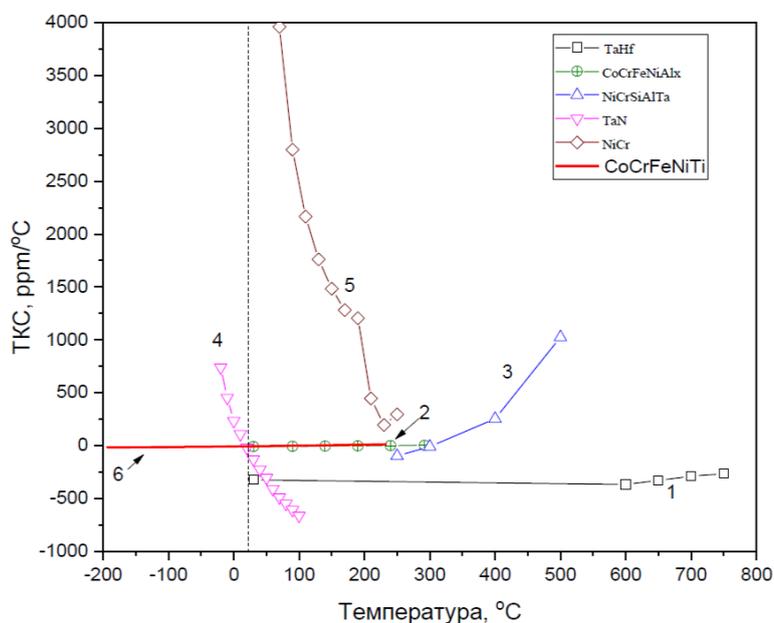


Рисунок 17 – Температурная зависимость ТКС от температуры для различных тонких резистивных пленок. Красная кривая данной работы – пленка на основе  $\text{Co}_{0,22}\text{Cr}_{0,23}\text{Fe}_{0,29}\text{Ni}_{0,2}\text{Ti}_{0,06}$

### Общие результаты и выводы по работе

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 мкОм·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 ( $2,7 \pm 0,8\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$  от  $-3$  до  $67\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

3. Впервые изучена долговременная (204 суток) термическая стабильность сплава  $\text{CoCrFeNiCu}$  в диапазоне температур от 600 до 1000  $^{\circ}\text{C}$ . Установлено, что исходная ГЦК-фаза метастабильна и при отжиге распадается на две ГЦК-фазы с различным содержанием меди (ГЦК1  $\sim 84\text{ ат.}\%$  Cu, ГЦК2  $\sim 8\text{ ат.}\%$  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 °С. Отжиг приводит к росту частиц NiCu и формированию твердого раствора на основе Fe, Co и Ni на границе с пленкой  $\text{CoCrFeNiCu}$ , средний размер частиц составляет 2,13 мкм. 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 мкОм·см и температурным коэффициентом сопротивления (ТКС)  $2,7 \pm 0,8$  ppm/°С в диапазоне температур от –3 до 67 °С. Потенциал коррозии плёнки в растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  составляет 0,97 В, что выше, чем у NiCr (0,12 В), указывая на повышенную коррозионную стойкость пленки на основе ВЭС. Пленка  $\text{CoCrFeNiCu}$  продемонстрировала очень высокий коэффициент мощности (PF), равный 2,5 мВт/(м·°С<sup>2</sup>) при 177 °С, 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 ~234 мкОм·см. Резистивные пленки имели аморфную структуру с нанокристаллическими включениями и содержанием кислорода до 4 ат.%, сохраняли свою структуру до 400 °С. ТКС менялся линейно в диапазоне от –196 до 227 °С. Среднее значение ТКС в диапазоне от –196 до 227 °С составляло  $-4,34 \pm 0,5$  ppm/°С. 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 °С наблюдается металлический тип, а при 227 °С – полупроводниковый. Наиболее стабильный ТКС достигается при температуре отжига 127 °С.

**Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК и входящие в базы данных Web of Science и Scopus:**

1. **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, Ph. Kiryukhantsev-Korneev, L. Volkova, A. Dudin, A. Orlov, A. Goryachev, A. Rogachev A. // *Nanomaterials*. – 2023. Vol. 13. – No. 13. – P. 1–15. DOI: 10.3390/nano13132004.
2. **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. DOI: 10.31857/S001532302360082X.  
**Poliakov, M.V.** Evolution of the Structure and Phase Composition of High-Entropy CoCrFeNiCu Alloy during Prolonged Annealing. / M.V. Poliakov, D.Y. Kovalev, L.S. Volkova, S.G. Vadchenko, A.S. Rogachev // *Physics of Metals and Metallography*. – 2023. – Vol. 124. – No. 10. – P. 1005–1016. DOI: 10.1134/S0031918X23601683.
3. 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. 936. – P. 1-11. DOI: 10.3390/ma16030936.
4. 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. Polyakov**, N.I. Kargin, I.S. Vasilevskii // *Applied Surface Science*. – 2023. – Vol. 619. – No. 156722. – P. 1-6. DOI: 10.1016/j.apsusc.2023.156722.

## Патент

**Поляков М.В.** «Способ получения высокоэнтروпийной тонкой пленки на диэлектрической подложке». Патент РФ на изобретение №2828417 от 11.10.2024.

## Публикации в других изданиях

1. **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, Russia. – 02-03 October 2024. – P. 28-29.
2. **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, Armenia. – 09-13 September 2024. – P.87.
3. **Поляков, М.В.** Тонкие пленки высокоэнтропийного сплава CoCrFeNiTi<sub>x</sub> для резистивных элементов микроэлектроники. / М.В. Поляков, Д.Ю. Ковалев, Д.О. Московских, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, Л.С. Волкова, А.П. Орлов // XV Международная научно-техническая конференция «Современные методы и технологии создания и обработки материалов». – Минск, Республика Беларусь. – 04-06 октября 2023. – С. 250-255.
4. **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. – 29 May – 03 June 2023. – P. 276.
5. **Поляков, М.В.** Исследование термической стабильности CoCrFeNiCu наноструктурированного высокоэнтропийного сплава. / М.В. Поляков, А.С. Рогачев // XVI Всероссийский симпозиум по горению и взрыву. – Суздаль. – 4-9 сентября 2022. – С.161-162.
6. **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 «Современные методы электронной, зондовой микроскопии и комплементарных методов». – Москва. – 29-31 августа 2022. С. 148-149.