

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

Рогоз Владислав Миколайович

УДК 539.25, 539.26

**ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА МІКРОСТРУКТУРА
ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ НІТРИДУ НІОБІЮ, ЛЕГОВАНОГО Si ТА Al**

Спеціальність 01.04.07 – фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ
на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Суми – 2018

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Сумському державному університеті
Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник – доктор фізико-математичних наук, професор
Погребняк Олександр Дмитрович,
завідувач кафедри наноелектроніки
Сумського державного університету.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Онопрієнко Олексій Олексійович,
провідний науковий співробітник відділу фізичного
матеріалознавства тугоплавких сполук
Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича
НАН України;

доктор фізико-математичних наук, професор
Пономарьов Олександр Георгійович,
завідувач лабораторії нелінійної динаміки іонних пучків
відділу електростатичних прискорювачів
Інституту прикладної фізики НАН України.

Захист відбудеться «23» лютого 2018 р. о 12-й годині на засіданні
спеціалізованої вченої ради Д 55.051.02 Сумського державного університету за
адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, корпус ЕТ, ауд. 236.
E-mail: d55.051.02@sumdu.edu.ua.

Із дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Сумського державного
університету за адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, а також
на сайті інституційного репозитарію СумДУ. Режим доступу:
<http://essuir.sumdu.edu.ua/handle/123456789/65173>.

Автореферат розіслано «18» січня 2018 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради

І. В. Чешко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Одним із напрямів розвитку фізики твердого тіла є дослідження закономірностей формування властивостей твердих тіл залежно від типу їх структури. Комплексне дослідження таких характеристик покриттів, як термічна та хімічна стабільність (вище від 1100 K), стійкість до окиснення, коефіцієнт тертя з оброблюваним матеріалом, теплопровідність, ступінь адгезії та сумісність з підкладкою, дозволяють визначити відповідність отриманих матеріалів складним умовам їх використання.

Синтез нових матеріалів спрямований на одержання сполук із твердістю, що перевищує твердість алмаза [1]. Серед сучасних матеріалів, що становлять великий інтерес як функціональні покриття і матеріали для інженерії поверхні, є нітриди перехідних металів (TiN, CrN, NbN та ін.). Ці сполуки можна застосовувати у промисловості як покриття для захисту від зношення інструментів для оброблення інших матеріалів, лопаток турбін, гвинтів літальних апаратів тощо. Вони мають високі механічні й трибологічні властивості, твердість, зносостійкість і стійкість до окиснення [2]. Для нітридів перехідних металів характерні тепло- й електропровідність на рівні чистих металів та надпровідність за низьких температур.

На відміну від масивних зразків велику різноманітність плівкових мікроструктур можна отримати шляхом зміни умов осадження, що дозволяє варіювати властивості матеріалів. Нанокристалічні та нанокомпозитні матеріали є одним із варіантів заміни традиційних великозернистих матеріалів у багатьох галузях застосування [3].

У попередніх дослідженнях було виявлено, що властивості тонких плівок MeN можуть бути поліпшені шляхом додавання легувального елемента, наприклад Si та Al. В осаджених покриттях Ti-Si-N і Ti-Al-N спостерігаються покращені механічні та хімічні властивості, такі як висока твердість і опір окисненню, порівняно з простими покриттями TiN. Однак покриття NbN, леговані Si та Al, досліджені недостатньо. Отже, дослідження та порівняння покриттів на основі NbN і легованих Si й Al наразі актуальне.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана на кафедрі наноелектроніки СумДУ в рамках держбюджетних тем № 0112U001382 «Розробка основ формування надтвердих наноструктурних багатокомпонентних покриттів з високими фізико-механічними властивостями» (2012 – 2014 рр.); № 0115U000682 «Розробка матеріалознавчих основ структурної інженерії вакуумно-плазмових надтвердих покриттів з метою досягнення необхідних функціональних властивостей» (2015 – 2017 рр.). Дисертант брав участь у проведенні зазначених держбюджетних тем як виконавець наукових досліджень. Частина досліджень проведена під час стажування з липня 2015 до липня 2016 р. за програмою Erasmus Mundus Scholarship – Integration of Neighbouring Eastern Regions through Cooperation in Higher Education в університеті ім. Адама Міцкевича (м. Познань, Польща).

Мета дисертаційної роботи полягає у встановленні закономірностей формування покриттів на основі NbN із покращеними фізико-механічними властивостями залежно від умов осадження та легування домішковими атомами Si та Al.

Для досягнення мети були вирішені такі *наукові завдання*:

- провести осадження нелегованих покриттів NbN і легованих Si та Al зразків на кремнієву підкладку при потенціалі на підкладці під час осадження в діапазоні від 0 до -70 В;
- провести комплексне дослідження морфології поверхні, елементного та фазового складу, структурних, субструктурних та механічних характеристик покриттів на основі нітриду ніобію залежно від технологічних умов їх осадження;
- дослідити вплив відпалювання у вакуумі та в повітряному середовищі на фізико-механічні властивості покриттів;
- визначити вплив умісту кисню в осаджених та відпалених покриттях як одного з чинників, що визначає фізико-механічні властивості покриттів NbN, Nb-Si-N, Nb-Al-N;
- дослідити перехід від нанокристалічного до нанокompatитного стану покриттів на основі нітриду ніобію внаслідок легування атомами Si та Al;
- провести моделювання методом молекулярної динаміки залежності механічних властивостей від структури досліджуваних сполук та порівняльний аналіз з одержаними експериментальними даними.

Об'єкт дослідження – процеси структуро- і фазоутворення в покриттях на основі NbN за умови їх легування атомами кремнію та алюмінію.

Предмет дослідження – фізико-механічні властивості залежно від структури, фазового та елементного складу нанокompatитних покриттів NbN нелегованих і легованих атомами Si й Al.

Виходячи з поставлених завдань, використані такі *методи отримання та дослідження зразків*: для осадження – магнетронне розпилення; для приготування ламелей зі зразків – вирізання сфокусованим іонним пучком; для дослідження поверхні – сканувальна електронна мікроскопія, атомно-силова мікроскопія у напівконтактному режимі та голографічна мікроскопія; для дослідження внутрішньої структури – просвічувальна електронна мікроскопія, рентгенівська дифрактометрія, раманівська спектроскопія та фотоелектронна спектроскопія; для вивчення механічних властивостей – метод індентування поверхні покриття; для моделювання структури покриття та залежності механічних властивостей від структури досліджуваних систем – метод молекулярної динаміки.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Уперше одержані результати дослідження поверхні, структурних і субструктурних характеристик, елементного складу та механічних властивостей нанокompatитних покриттів NbN залежно від концентрації легувальних елементів Si та Al.

2. Уперше встановлено особливості переходу від нанокристалічного покриття (δ -NbN + δ' -NbN) до нанокompatитного покриття з аморфним прошарком між нанокристалітами (δ -NbN/a-Si₃N₄ та nc-NbN_x/nc-(Nb,Al)N_x/a-AlN) внаслідок зміни концентрації легувальної домішки кремнію та алюмінію відповідно від 3,7 до 18,4 ат. %.

3. Уперше внаслідок проведеного моделювання методом молекулярної динаміки атомних конфігурацій та механічних властивостей δ -Si₃N₄(001), δ' -NbN(001)/Si_xN_y

δ -NbN(111)/Si_xN_y-гетероструктур виявлено, що найменш міцними виявилися зв'язки в гетероструктурах δ -Si₃N₄(001) і δ' -Si₃N₄/Si₂N₃(001).

4. Уперше внаслідок проведеного моделювання методом молекулярної динаміки оптимальних гетероструктур δ -NbN(001)/1 МШ δ -AlN та δ -NbN(001)/2 МШ γ -AlN, а також твердих розчинів δ -Nb_xAl_{1-x}N та аналізу їх повних енергій показано, що твердий розчин δ -Nb_xAl_{1-x}N для $x < 0,67$ розпадається за нормальних умов, а концентрація домішки Al вище 17,5 ат.% спричиняє формування нанокомпозитної структури, що складається з фаз δ -NbN та γ -AlN.

Практичне значення одержаних результатів. Одержані результати мають як фундаментальне, так і прикладне значення. Фундаментальне значення полягає в систематизації інформації щодо елементного та фазового складу, кристалічної будови, морфології поверхні, структурних, субструктурних і механічних характеристик покриттів NbN, Nb-Si-N, Nb-Al-N залежно від технологічних умов осадження, що сприяє подальшому розвитку матеріалознавства у галузі нітридних багатокомпонентних покриттів. Прикладне значення полягає у визначенні оптимальних умов осадження покриттів на основі нітриду ніобію для застосування їх як захисних покриттів на інструментах для механічного оброблення (свердління, фрезерування, токарного оброблення), штампування, карбування, лиття під тиском алюмінієвих сплавів. Результати дослідження надпровідної фази δ -NbN можуть бути застосовані для створення надпровідних пристроїв. Ураховуючи ці дослідження на базі покриттів на основі нітриду ніобію, можливе створення інтегральних схем та болометрів із високими експлуатаційними характеристиками.

Особистий внесок дисертанта. Пошук та аналіз літературних даних стосовно дисертаційного дослідження зроблені автором особисто. Постановка мети і завдань дослідження, вибір об'єкта та предмета досліджень, а також експериментальних і теоретичних методів для осадження, дослідження й моделювання методом молекулярної динаміки зразків, обговорення результатів досліджень проведені з науковим керівником – проф. О. Д. Погребняком. Опрацювання результатів скануючої електронної та атомно-силової мікроскопії, вимірювання нанотвердості, а також спектрів рентгеноструктурного аналізу дисертант проводив самостійно. Осадження покриттів методом магнетронного розпилення, а також моделювання методом молекулярної динаміки структури та механічних властивостей зразків були проведені під керівництвом проф. В. І. Іваценка в Інституті проблем матеріалознавства (м. Київ). У рамках стажування в НаноБіоМедичному центрі (м. Познань, Польща) дисертант під керівництвом професора С. Юрги підготував зразки до дослідження методом просвічуючої електронної мікроскопії сфокусованим іонним пучком, одержав результати дослідження атомно-силової мікроскопії, просвічуючої електронної мікроскопії та скануючої електронної мікроскопії, дослідив спектри рентгенівської дифракції та елементного складу зразків і результатів наноіндентування. Частина досліджень методом атомно-силової мікроскопії та скануючої електронної мікроскопії проведена у співпраці з О. П. Кузьменком.

Апробація результатів дисертації. Основні результати були представлені на конференціях і семінарах: IV – VI конференціях “Nanomaterials: Application and Properties” (Львів, 2014 – 2016 pp.), Ion Implantation and other Applications of Ions and

Electrons (Казімеж-Дольний, Польща, 2014 р.), семінарі CNBM (Познань, Польща, 2015 р.), 9th International Conference “New electrical and electronic technologies and their industrial implementation” NEET-2015 (Закопане, Польща, 2015), “NanoTech Poland International Conference & Exhibition” (Познань, Польща, 2016 р.).

Публікації. Результати дисертаційної роботи опубліковані в 16 наукових працях, з яких 9 статей у спеціалізованих наукових журналах, що обліковуються базами даних Scopus та WoS (зокрема 1 – у фаховому виданні України, 8 – у зарубіжних виданнях), 7 тез доповідей.

Структура і зміст роботи. Дисертаційна робота містить вступ, п'ять розділів, загальні висновки та перелік посилань. Робота викладена на 152 сторінках, містить 55 рисунків та 14 таблиць, зокрема 10 на окремих аркушах, список використаних літературних джерел із 259 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У **вступі** обґрунтовані актуальність теми дисертаційної роботи, її зв'язок із науковими програмами, планами і темами, поставлена мета та основні завдання наукової роботи, окреслені об'єкт і предмет дослідження. Показана наукова новизна та практичне значення одержаних результатів, зазначений особистий внесок дисертанта в наукову працю. Наведені дані стосовно структури та змісту, апробації результатів дослідження та наявні публікації.

У **першому розділі** проаналізовані закономірності фізико-механічних властивостей наноккомпозитів на основі нітридів тугоплавких металів залежно від умов осадження (температури та напруги зміщення на підкладці, сили струму на мішені) при магнетронному розпиленні. Зокрема, у *першому підрозділі* наведена класифікація нітридних покриттів залежно від електронної структури та зв'язків між елементами.

У *другому підрозділі* проаналізовані дані стосовно фізичних і механічних властивостей, структурних і субструктурних характеристик, термічної стабільності та практичного застосування покриттів на основі нітриду ніобію. Установлено істотний вплив температури та напруги на підкладці під час осадження на фазовий склад, а відповідно, і на твердість осадженого покриття.

У *третьому підрозділі* показана залежність властивостей нітридних покриттів від додавання легувальних елементів. Установлені закономірності формування фаз і переважної орієнтації кристалітів при збільшенні концентрації кремнію та алюмінію в нітридних покриттях. Досліджено залежності впливу структури та субструктури покриття на його механічні характеристики.

У **другому розділі** зазначені матеріали, що застосовувалися для нанесення, й ті, які були використані як підкладка, методи осадження та обладнання для дослідження покриттів. У *підрозділі 2.1* показані переваги осадження покриття методом незбалансованого магнетронного розпилення. Розглянуто особливості впливу швидкості потоку азоту на формування покриття, що росте.

Покриття на базі NbN були осаджені на дзеркально відполіровані пластини Si(100) методом магнетронного розпилення в режимі постійного струму. Для осадження використовували мішені Nb (99,9 %, Ø 72 × 4 мм), Si (99,999 %, Ø 72 × 4 мм).

Ø 72 × 4 мм) та Al (99,999 %, Ø 72 × 4 мм). Двогранний кут між мішенями становив близько 45°. Відстань між мішенню і тримачем підкладки становила 8 см. Підкладки з кремнію, перед тим як вони були поміщені до вакуумної камери, були очищені за допомогою ультразвуку. Крім того, перед осадженням підкладки були протравлені у водневій плазмі у вакуумній камері 5 хвилин. Параметри осадження зразків наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Параметри осадження покриттів NbN, Nb-Si-N, Nb-Al-N

Матеріал катода	Nb	Si	Al
Температура підкладки T_n , К	623		
Напруга зміщення U_n , В	0; -20; -40; -50; -70		-50
Швидкість потоку аргону F_{Ar} , см ³ /хв	40		
Швидкість потоку азоту F_{N_2} , см ³ /хв	13		
Тиск у камері P_C , Па	0,17		
Базовий тиск у камері P_B , Па	10 ⁻⁴		
Сила струму під час розпилення I , мА	150	100	50, 100, 150, 200, 250, 300

У підрозділі 2.2 розглянуті методи дослідження поверхні використаних покриттів. Дослідження поверхні покриттів проводилися з використанням скануючих електронних мікроскопів “JEOL-6610LV” та “JEOL 7001 F” та голографічного мікроскопа марки Lyncsee Tec R2203. Дослідження поверхні зразків проводили на атомно-силових мікроскопах марок SmartSPM та Bruker's Innova Atomic Force Microscope у напівконтактному режимі.

У підрозділі 2.3 описані методи дослідження кристалічної структури покриттів. Підготовку та дослідження внутрішньої структури зразків проводили на “Focused Ion Beam” (FIB, JEOL JIB-4000) та просвічочому електронному мікроскопі “JEOL-ARM 200F” (200 кВ) високої роздільної здатності відповідно. Визначення фазового складу зразків та переважного напрямку формування кристалічної ґратки, а також типів кристалічної ґратки покриття здійснювали методом рентгенівської дифрактометрії (прилад X'pert3 MRD (XL)) із джерелом випромінювання Cu K_α, що забезпечує довжину хвилі 0,154 нм. Розрахунок ОКР та мікронапружень проводили методом Вільямсона – Холла:

$$\beta(2\theta) = \frac{L_x}{\cos \theta} + \varepsilon \operatorname{tg} \theta, \quad (1)$$

де $\beta(2\theta)$ – загальна ширина піка на куті 2θ ; L_x та ε – внески розміру ОКР та мікронапружень у загальну ширину піка.

Для отримання спектрів комбінаційного розсіювання використовувався раманівський спектроскоп (Познань, Польща) для визначення оптичних та акустичних властивостей досліджуваних зразків.

У *підрозділі 2.4* описані методи дослідження кількісного елементного аналізу. Енергодисперсійний аналіз (ЕДА) проводили в камері скануючого електронного мікроскопа “JEOL 7001 F” за допомогою енергодисперсійної приставки. Кількісне оцінювання методом ЕДА полягає у порівнянні інтенсивності рентгенівських ліній, що генеруються в зразку з інтенсивностями відповідних ліній в еталонному зразку. За однакових умов у першому наближенні інтенсивність характеристичної лінії I_A пропорційна концентрації елемента:

$$c_A = c_{\text{ет}} \frac{I_A}{I_{\text{ет}}}, \quad (2)$$

де c_A , $c_{\text{ет}}$ – масова частка елемента A в зразку та еталоні відповідно; I_A , $I_{\text{ет}}$ – інтенсивність сигналу від елемента A в зразку та еталоні відповідно.

Методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії на установці “Omicron Nanotechnology multiprobe UHV system” проведено дослідження спектрів основних енергетичних рівнів покриттів. При цьому як джерело збудження використовували монохроматичне рентгенівське Al-K $_{\alpha}$ -випромінювання. За основну лінію була вибрана C 1s (284,6 eV). Ступінь вакууму під час проведення досліджень становив 10^{-5} Па. Обробляли дані рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС) з використанням програмного забезпечення “CasaXPS”.

У *підрозділі 2.5* наведено методи дослідження механічних властивостей покриттів наноіндентуванням. Нанотвердість, модуль пружності та пружне відновлення вимірювали наноіндентором Hysitron TI 950 TriboIndenter із чотиригранною діамантовою пірамідкою Берковича. Максимальне навантаження на пірамідку становило 1 000 μ Н. Твердість зразка розраховували за формулою:

$$H = \frac{F}{c(h) \left(h - \varepsilon \frac{F}{S} \right)^2}, \quad (3)$$

де $C(h) = 24,5$ – коефіцієнт форми; F – сила натискання на індентор; S – площа контакту індентора зі зразком; ε – епсилон-фактор.

У *підрозділі 2.6* описані методи моделювання структури та механічних властивостей досліджуваних структур методом молекулярної динаміки. Модель атомної структури побудована в програмному середовищі Quantum ESPRESSO-5.0.2 з використанням граничних умов. Для обмінно-кореляційної енергії та потенціалу було застосоване узагальнене градієнтне наближення (GGA) Пердю, Берка та Ернзергофа (PBE). Критерій збіжності для повної енергії становив $1,36 \cdot 10^{-5}$ eV. Власне значення було розмите функцією Гауса із шириною $\sigma = 0,272$ eV для прискорення збіжності. Початкові гетероструктури були оптимізовані шляхом оптимізації базисних векторів та розміщення атомів усередині суперкомірки за допомогою алгоритму Бройдена – Флетчера – Гольдфарба - Шанно (BFGS). Розрахунки структур, що були спочатку зрелаксовані, проводилися для значень

температури 1 400 К із фіксованими параметрами елементарної комірки та об'ємом (NVT - ансамбль, стале число частинок - об'єму - температури) за час 1,7 пс. Завдяки постійному перерахунку швидкості температуру підтримували сталою, а зміну повної енергії контролювали впродовж кожного періоду розрахунку молекулярної динаміки. Усі структури досягали рівноважного стану впродовж ~ 1 пс.

У **третьому розділі** наведені результати дослідження елементного складу, структурних і субструктурних характеристик, морфології поверхні й міжатомних зв'язків, механічних та оптичних властивостей покриттів, а також моделювання методом молекулярної динаміки структур на основі NbN. У *підрозділі 3.1* розглянута залежність концентрації елементів у зразках від напруги на підкладці під час осадження. Так, відношення концентрації ніобію до концентрації азоту зменшується від 1,4 за відсутності потенціалу на підкладці при осадженні до 0,7, якщо потенціал на підкладці при осадженні становить -70 В. Високий потенціал позитивно впливає на зменшення кількості кисню в покритті. Зменшення концентрації кисню зі збільшенням потенціалу на підкладці під час осадження спричинено зменшенням пористості та підвищенням густини покриття.

У *підрозділі 3.2* наведені результати аналізу структурних та субструктурних характеристик покриття NbN залежно від напруги зміщення на підкладці осадження (рис. 1).

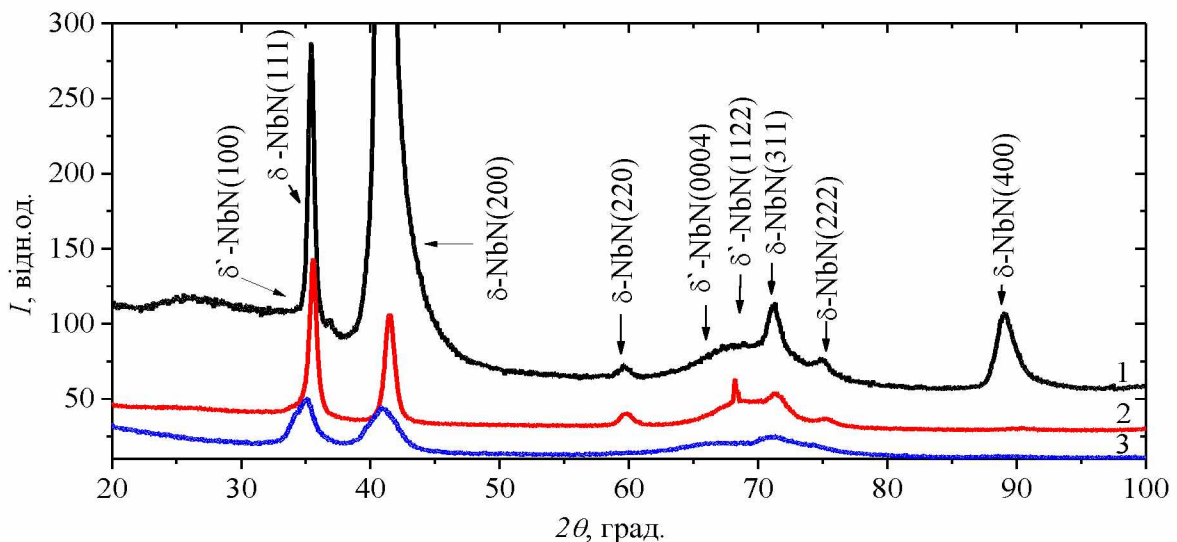


Рисунок 1 – Ділянки дифракційних спектрів від покриттів нітриду ніобію, отриманих за потенціалу на підкладці під час осадження $U_{\text{пр}}$, В: 1 – 0, 2 – -40 , 3 – -70

Виявлено, що в покритті формується нанокомпозитна структура, яка складається з двох фаз: кубічної δ -фази та гексагональної δ' -фази, причому кількість гексагональної фази знаходиться в діапазоні 5 – 15 % від загального складу залежно від напруги на підкладці під час осадження.

У *підрозділі 3.3* наведений аналіз результатів дослідження методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. Зазначено наявність оксидів у досліджуваних зразках у вигляді Nb-N-O та Nb-O (рис. 2).

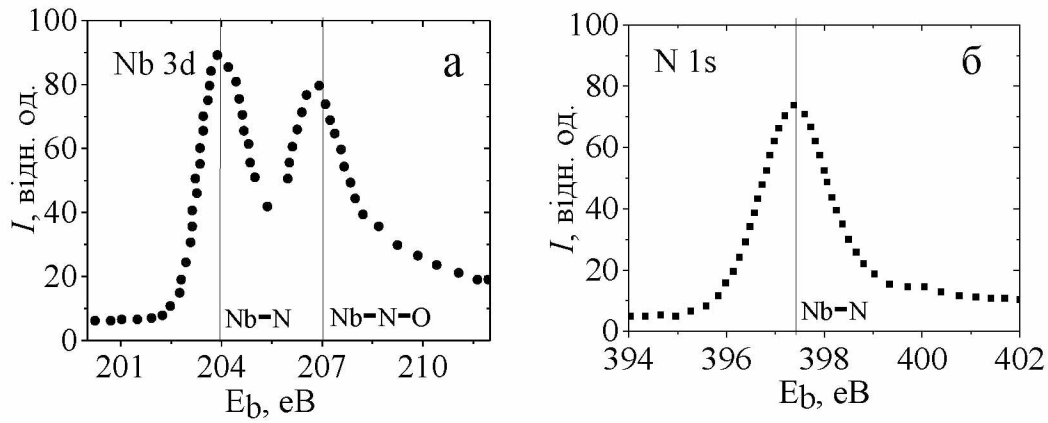


Рисунок 2 – РФС спектри основних рівнів в покриттях NbN. Вертикальні лінії позначають енергії зв'язку РФЕС-пиків: Nb 3d в Nb-N (203,97 eV) та Nb-N-O (207,4 eV) (a); N 1s в NbN (397,4 eV) (б)

Розглянуті оптичні та акустичні властивості досліджуваних зразків. Виявлено розсіювання на довжинах хвиль $115\text{--}145\text{ см}^{-1}$ і $210\text{--}250\text{ см}^{-1}$, що відповідають поперечним і поздовжнім акустичним хвилям першого порядку відповідно, з довжиною хвилі 450 см^{-1} – акустичним хвилям другого порядку.

У підрозділі 3.4 описані результати дослідження поверхні покриття методами скануючої електронної мікроскопії та атомно-силової мікроскопії. Поверхня покриття NbN за прикладення від'ємного потенціалу на підкладку під час осадження (рис. 3) є менш шорсткою поверхнею ніж без нього.

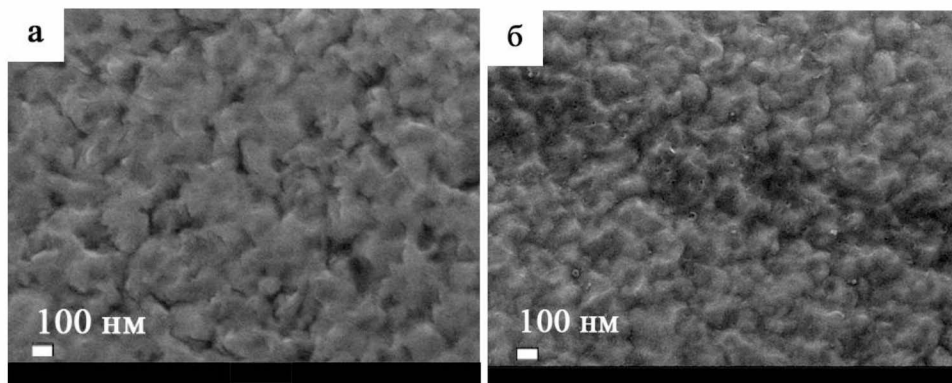


Рисунок 3 – Зображення поверхні покриття NbN за потенціалу на підкладці під час осадження $U_{\text{п}}$, В: а – 0; б – -20

За відсутності потенціалу на підкладці структура покриття пориста, з підвищенням потенціалу на підкладці під час осадження помітне істотне ущільнення покриття. У результаті збільшення швидкості осадження атомів ніобію на підкладку за рахунок прикладення зовнішнього потенціалу шорсткість поверхні покриття істотно зменшується: від 6,4 нм за відсутності потенціалу до 4,47 нм за потенціалу -20 В.

У підрозділі 3.5 описані механічні властивості покриття NbN. Можна помітити слабке зростання нанотвердості та модуля пружності зі збільшенням напруги на підкладці під час осадження зразків. Максимальне значення твердості становить

29,5 ГПа за напруги на підкладці -50 В. Це спричинено меншою пористістю та більшою густиною покриття. Порівняння даних свідчить про збільшення твердості та модуля пружності зі зменшенням розміру зерен. Наявність фази δ' , що позитивно впливає на твердість, не істотна з причини малого відсоткового вмісту цієї фази у повному складі покриття.

У *підрозділі 3.6* описані результати моделювання методом молекулярної динаміки механічних властивостей нітриду ніобію, внаслідок якого побудовані криві напруження - деформації розтягнення вздовж осі $[001]$ для структур δ -NbN(001), δ -NbN(111) та δ' -NbN(111). Унаслідок порівняння результатів моделювання двох фаз ГЦК δ -NbN та ГЦП δ -NbN виявлено, що фаза δ' -NbN витримує більш високе критичне напруження (110 ГПа) порівняно з δ -NbN (95 ГПа).

У *четвертому розділі* описані результати дослідження елементного складу, структурних і субструктурних характеристик, структури поверхні та зв'язків у покриттях, механічних властивостей, а також проведене моделювання методом молекулярної динаміки механічних властивостей досліджуваних структур. У *підрозділі 4.1* проаналізовані стехіометрія та елементний склад двох серій покриттів Nb-Si-N: за 4 ат. % Si та при 12–15 ат. % Si. Виявлено, що в разі високої концентрації кремнію зменшується вміст кисню в зразках.

У *підрозділі 4.2* наведені результати досліджень структурних та субструктурних характеристик покриттів залежно від напруги на підкладках під час осадження (рис. 4).

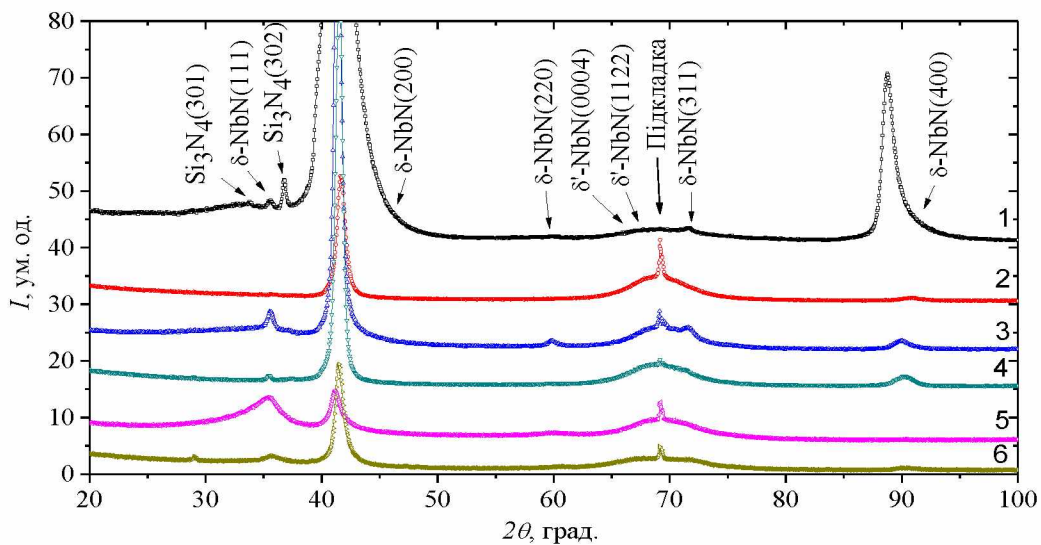


Рисунок 4 – Ділянки дифракційних спектрів покриттів від Nb-Si-N, отриманих без потенціалу зміщення під час осадження покриттів (1, 2) та при потенціалі зміщення -40 В під час осадження зразків (3, 4) та -70 В (5, 6), до (1, 3, 5) та після (2, 4, 6) відпалу за температури 1 273 К

Подання від'ємного потенціалу на підкладку під час осадження зразків приводить до значної зміни середнього розміру кристалітів фази δ -NbN та утворення переважної квазіаморфної фази γ - Si_3N_4 на відміну від кристалічної β - Si_3N_4 . Середній розмір кристалітів фази δ -NbN при цьому зменшується від 27 до 11 нм за рахунок збільшення кількості точок зародкоутворення внаслідок

підвищення швидкості осадження зразка. Рівень мікродеформації у покритті збільшується з підвищенням напруги на підкладці під час осадження і за напруги -70 В становить $0,26$ %. Для покриттів Nb-Si-N відпалювання приводить до зменшення параметра ґратки конденсату. Найбільш виразно це виявляється для покриттів, осаджених за $U_n = -40$ В, для яких період кристалічної ґратки фази δ -NbN зменшився від $0,444$ до $0,435$ нм після двох годин відпалювання за $1\ 273$ К (спектри 3 і 4 на рис. 4).

У підрозділі 4.3 описана структура міжатомних зв'язків у покриттях Nb-Si-N, досліджена методом РФС-аналізу (рис. 5).

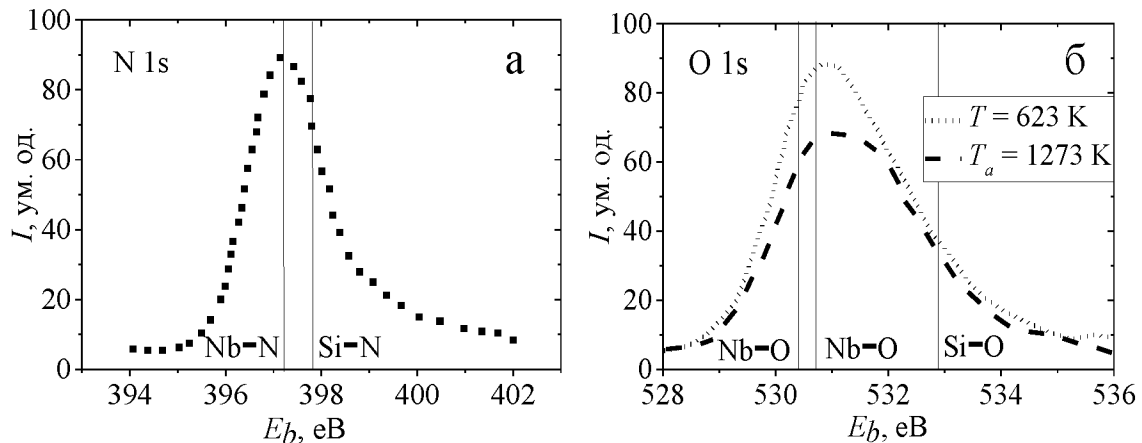


Рисунок 5 – РФС-спектри основних рівнів в покриттях Nb-Si-N до (пунктирна лінія) і після відпалювання за температури $1\ 273$ К (штрихова лінія). Вертикальні лінії позначають енергії зв'язку РФС-піків: N 1s в NbN ($397,4$ eV) та Si-N ($397,4$ eV) (а); O 1s в Nb-O ($530,4$ eV та $530,7$ eV) та Si-O ($532,9$ eV) (б)

Кількість оксидних зв'язків унаслідок відпалювання практично не змінюється, що може бути індикатором високої термічної стабільності покриттів.

У підрозділі 4.4 показані результати дослідження поверхневої будови та поперечний переріз покриття Nb-Si-N. Як бачимо з дослідження злому покриття (рис. 6 а), його товщина становить близько $1,2$ мкм, а суцільна без тріщин та пор структура має гладку поверхню.

Після відпалювання покриття Nb-Si-N за температури $1\ 073$ К відбувається відшаровування покриття від підкладки, внаслідок цього на зображеннях із накладеною картою розподілу елементів помітні фрагменти кремнієвої підкладки. Це свідчить про часткове руйнування поверхні покриття внаслідок термічного оброблення в повітряному середовищі.

У підрозділі 4.5 наведена внутрішня структура покриттів Nb-Si-N. Більш яскравий контраст на межі розділу покриття/Si пов'язаний з наявністю оксиду кремнію на межі покриття і підкладки і/або області змішування покриття та підкладки (рис. 6 б). Про нанокомпозитну структуру покриття свідчить наявність дифузних кілець зі слабоінтенсивною картиною дифракційної плями (рис. 6 г).

Методом швидкого перетворення Фур'є (ШПФ) виявлені невеликі кристалічні області. Із зображення ПЕМ високої роздільної здатності визначений параметр ґратки $a = 0,433 \pm 0,003$ нм.

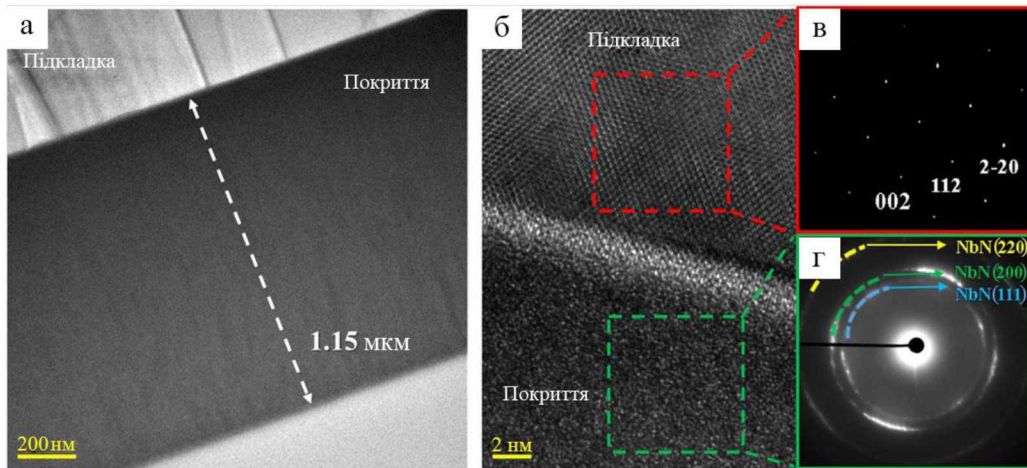


Рисунок 6 – Поперечний переріз зображення покриття Nb-Si-N, осадженої за $U_{II} = -70$ В: загальна товщина плівки (а); з великим збільшенням межі поділу (б), з мікродифракційними вставками від підкладки (в) та покриття (г)

У підрозділі 4.6 розглянуті механічні властивості зразків та вплив відпалювання у вакуумі на їх зміну. На рисунку 7 наведено залежність зміни твердості за Кнупом для покриття Nb-Si-N залежно від температури відпалювання зразка.

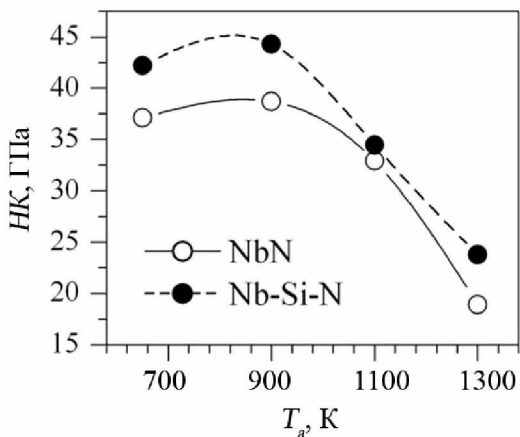


Рисунок 7 – Твердість за Кнупом (HK) покриттів Nb-Si-N залежно від температури відпалювання. Покриття були осаджені за температури 623 К

Твердість за Кнупом підвищується після додавання кремнію та досягає максимуму 45 ГПа під час проведення відпалу при температурі близько 873 К. Збільшення твердості спричинене рекристалізацією. Подальше підвищення температури відпалювання приводить до зменшення твердості. Значне зниження НК за температури відпалювання вище за 873 К пов'язане з окисненням.

У підрозділі 4.7 описані результати моделювання структури покриття методом молекулярної динаміки (рис. 8).

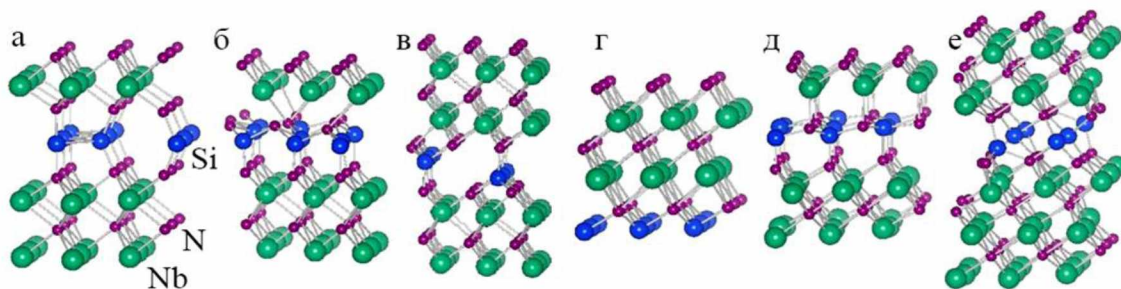


Рисунок 8 – Атомні конфігурації НТ гетероструктур: δ' -SiN(001) (а), δ' -Si₃N₄-SiN(001) (б), δ' -Si₃N₄-Si₂N₃(001) (в), δ -SiN(111) (г), δ -Si₃N₄-SiN(111) (д), δ -Si₃N₄-Si₂N₃(111) (е). Обрізання зв'язків: 0,23 нм (Si-N) і 0,26 нм (Nb-N)

Результати розрахунків із перших принципів NbN/Si_xN_y гетероструктур свідчать, що за відсутності дефектів кристалічної ґратки формування міжфазових меж Si_xN_y не буде приводити до покращання хімічного зв'язку та підвищення еластичності нанокompatитів. Тому збільшення твердості, що спостерігається в нанокompatитних покриттях пс- δ -NbN_x/a-Si₃N₄, варто приписати в основному наявності міжфазових меж, які відіграють роль бар'єрів, що перешкоджають руху дислокацій.

У **п'ятому розділі** наведені результати дослідження та проаналізовані елементний склад покриттів, структурні та субструктурні характеристики покриття Nb-Al-N, структура зв'язків у покритті, особливості поверхневої будови, внутрішньої структури й механічних властивостей залежно від струму на алюмінієвій мішені. У *підрозділі 5.1* наведені дані досліджень елементного складу покриттів Nb-Al-N. Виявлено, що зростання концентрації алюмінію, пов'язане зі збільшенням сили струму на алюмінієвій мішені, забезпечує зменшення вмісту кисню в покритті. Відпалювання за температури до 1 273 К не призводить до істотного окислення покриття, що свідчить про високу хімічну стабільність.

У *підрозділі 5.2* проаналізовано структурні та субструктурні характеристики для двох серій покриття Nb-Al-N залежно від сили струму на мішені (рис. 9). За сили струму на алюмінієвій мішені до 50 мА спостерігається однофазова структура δ -NbN_x.

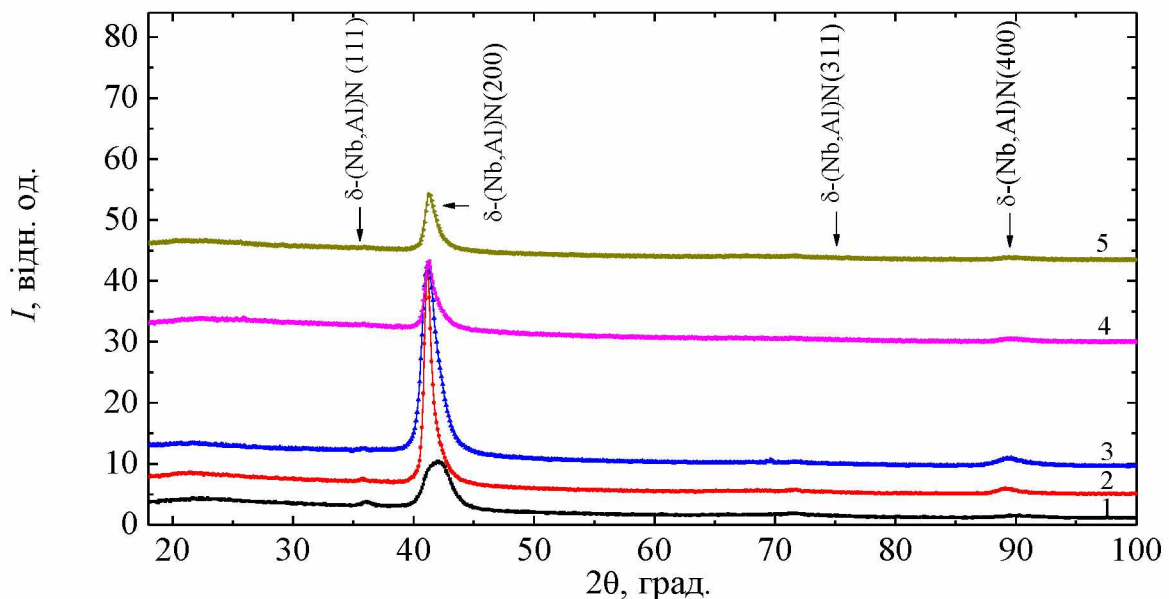


Рисунок 9 – Рентгенівські спектри покриттів Nb-Al-N, осаджених за різних I_{Al} , мА:
1 – 50; 2 – 100; 3 – 150; 4 – 250; 5 – 300

За сили струму на алюмінієвій мішені більше ніж 50 мА виявлено формування твердого розчину заміщення δ -(Nb, Al)N. За високих струмів на алюмінієвій мішені (250–300 мА) при осадженні на дифрактограмах проявляється галоподібна складова в діапазоні кутів від 18 до 30°, що свідчить про наявність аморфної фази в покритті.

У *підрозділі 5.3* проведено дослідження структури міжатомних зв'язків у покритті. Аналіз результатів дослідження свідчить, що Nb-N і Al-N є основними

зв'язками в покриттях Nb-Al-N. Наявність зв'язків Nb-O і Al-O підтверджує формування незначного відсотка аморфних оксидних сполук у зразках.

У *підрозділі 5.4* наведені дослідження поверхні покриттів Nb-Al-N. Виявлено, що зменшення шорсткості порівняно з покриттям NbN (рис. 10) відбувається як наслідок зменшення розмірів зерен через створення більшої кількості ядер кристалоутворення під час додавання легувального елемента.

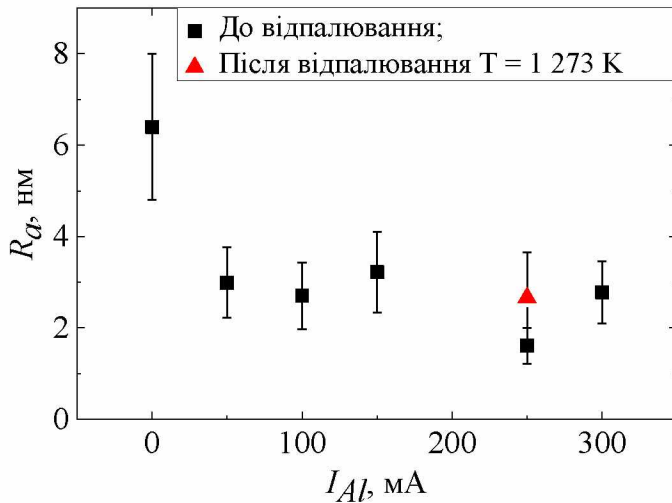


Рисунок 10 – Залежність шорсткості покриття Nb-Al-N від сили струму на мішені

Крім того, посилюється поверхнева дифузія, що сприяє згладжуванню поверхні покриття.

У *підрозділі 5.5* проведений аналіз внутрішньої структури покриттів Nb-Al-N (рис. 11).

Виходячи з порівняння результатів дослідження методом просвічуючої електронної мікроскопії та рентгеноструктурного аналізу, можна припустити, що в приповерхневих областях (до 10 нм) твердий розчин заміщення δ -(Nb,Al)N не формується.

При цьому в приповерхневих областях за високих концентрацій легуючого елемента Al можлива поява структури нанокompозита a-AlN/nc-NbN, що пояснює низьку шорсткість покриття. У той самий час у глибині покриття формується суміш фаз δ -NbN_x і δ -(Nb,Al)N.

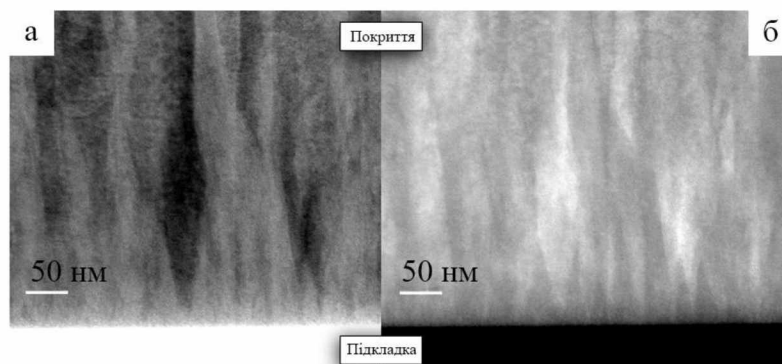


Рисунок 11 – Зображення поперечного перерізу покриття Nb-Al-N, одержаного за струму 300 мА на алюмінієвій мішені у світлопольовому (а) і темнопольовому (б) режимах роботи ПЕМ

У *підрозділі 5.6* наведено результати дослідження механічних властивостей покриттів Nb-Al-N. Відзначено, що твердість та модуль пружності зразків збільшуються з підвищенням струму на мішені. Проведені порівняння твердості, модуля пружності та зносостійкості для покриттів AlN (рис. 12 (1)) і двох серій покриттів Nb-Al-N (рис. 12 (2, 3)) у результаті чого виявлено, що тернарна сполука

Nb-Al-N має характеристики, що переважають аналогічні у бінарних NbN та AlN. У той самий час залежно від концентрації алюмінію формуються нанокристалічні (рис. 12 (2)) та нанокомпозитні (рис. 12 (3)) структури Nb-Al-N. Причиною підвищення нанотвердості нанокомпозитних сполук є утворення тонкого шару аморфного нітриду алюмінію між зернами нанокристалічного розчину (Nb,Al)N.

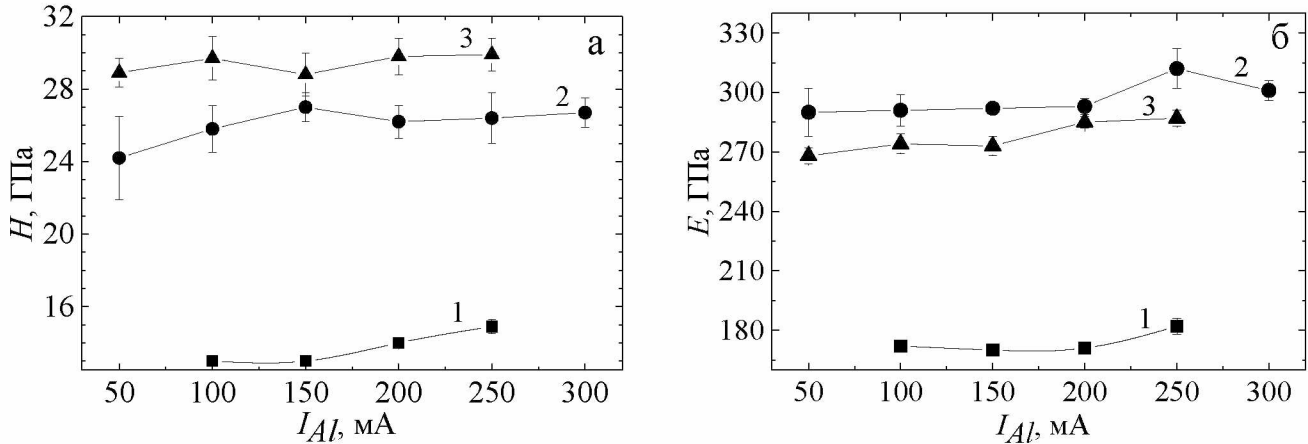


Рисунок 12 – Залежність нанотвердості H (а) та модуля пружності E (б) для покриттів Nb-Al-N від сили струму на алюмінієвій мішені: а-AlN(1), нанокристалічне покриття Nb-Al-N (2), нанокомпозитне покриття Nb-Al-N (3)

У підрозділі 5.7 наведені результати проведеного моделювання методом молекулярної динаміки структури покриття Nb-Al-N методом молекулярної динаміки (рис. 14).

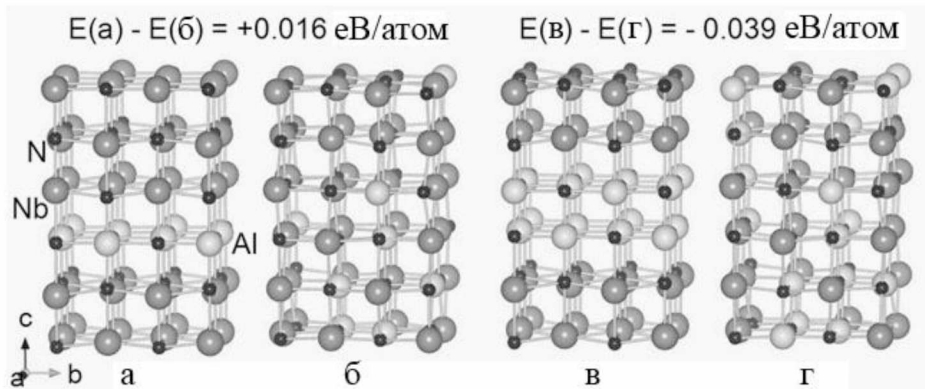


Рисунок 13 – Атомні конфігурації гетероструктури δ -NbN(001)/1 МШ γ -AlN (а), твердого розчину $\text{Nb}_{0,83}\text{Al}_{0,17}\text{N}$ (б), гетероструктури δ -NbN(001)/2 МШ γ -AlN (в), твердого розчину $\text{Nb}_{0,67}\text{Al}_{0,33}\text{N}$ (г); склад гетероструктур (а) та твердого розчину (б) однакові, також однаковий склад гетероструктур (в) і твердого розчину (г); різниця повних енергій гетероструктури і відповідного твердого розчину з хаотичним розміщенням атомів у металічній ґратці: $E(a) - E(b) = 0,016$ eV/атом, $E(c) - E(d) = -0,039$ eV/атом

Аналіз повних енергій гетероструктур та твердих розчинів свідчить, що тверді розчини δ -Nb_xAl_{1-x}N для $x < 0,67$ повинні розпадатися і для цих концентрацій можливе формування нанокомпозитної структури, що складається з кристалітів δ -NbN та γ -AlN.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі наведені результати дослідження морфології поверхні, елементного та фазового складу, структурних і субструктурних характеристик нанокompозитних покриттів на основі нітриду ніобію залежно від технологічних умов осадження. У результаті проведеного дослідження встановлено таке:

1. Співвідношення концентрації ніобію до азоту в нелегованих покриттях NbN зменшується від $C_{Nb}/C_N = 1,2$ за відсутності потенціалу на підкладці під час осадженні покриття до 0,7 та за напруги зміщення -70 В за рахунок збільшення швидкості осадження атомів азоту, що падають на поверхню покриття.

2. Зразки NbN зі співвідношенням концентрацій $C_{Nb}/C_N = 0,7-0,8$ та леговані кремнієм і алюмінієм у кількості 12–19 ат. % запобігають проникненню атомів кисню вглиб покриття шляхом зменшення пористості, підвищення густини покриття та створення аморфних прошарків Si_3N_4 і AlN відповідно.

3. Покриття нітриду ніобію складаються з кубічної δ -фази та гексагональної δ' -фази. За збільшення прикладеного потенціалу до підкладки від 0 до -70 В відбувається істотне зменшення середнього розміру ОКР для δ -фази від 16,9 до 4,7 нм, що зумовлено збільшенням кількості центрів кристалізації на поверхні плівки під час його формування. Легування атомами кремнію та алюмінію покриттів нітриду ніобію приводить до таких результатів:

– при легуванні кремнієм покриття NbN при потенціалах на підкладці під час осадження від 0 В до -40 В додатково утворюється фаза $\beta-Si_3N_4$, яка після відпалу переходить у стан $\gamma-Si_3N_4$. Внаслідок фазового переходу і рекристалізації зростають внутрішні напруження в покритті, що запобігають зростанню розмірів зерен. Лише в покриттях, осаджених за $U_n = -70$ В, при осадженні утворюється фаза $\gamma-Si_3N_4$;

– легування покриття NbN алюмінієм приводить до утворення нанокompозитної структури з двох кристалічних фаз $\delta-NbN_x$ і $\delta-(Nb,Al)N_x$ із переважною орієнтацією (200). Збільшення концентрації алюмінію до 7,2 ат. % призводить до часткової аморфізації зразків. Унаслідок відпалювання покриття істотних змін у кристалічній будові зразка не відбувається, що свідчить про високу термічну стабільність сполуки.

4. Шорсткість покриття NbN зменшується при підвищенні потенціалу на підкладці під час осадження від 6,4 нм за відсутності потенціалу до 4,6 нм за концентрації азоту в покритті $C_N = 54$ ат. % за рахунок збільшення концентрації квазіаморфної фази $\delta'-NbN_x$. Після легування покриття атомами кремнію та алюмінію, за рахунок високого ступеня аморфності покриття та внаслідок зменшення розмірів кристалітів шорсткість поверхні зменшується до 0,7 нм та 1,6 нм відповідно.

5. Підвищення концентрації азоту в покритті від $C_N = 40$ до 54 ат. % позитивно впливає на механічні властивості нітриду ніобію. За рахунок підвищення концентрації більш твердої фази $\delta'-NbN_x$ у складі покриття NbN збільшуються твердість від 28,0 ГПа до 29,5 ГПа та модуль пружності від 240 до 290 ГПа. Легування атомами кремнію та алюмінію покриттів нітриду ніобію приводить до таких результатів:

– у разі легування покриття NbN кремнієм, його максимальна твердість і модуль пружності становлять 30 і 320 ГПа, для значення концентрації кремнію $C_{Si} = 4,3$ ат. %;

– збільшення концентрації алюмінію в покритті до 7,2 ат. % спричиняє перехід фазової структури покриття від нанокристалічного стану до нанокompозиту nc-NbN_x/nc-(Nb,Al)N_x/a-AlN, що зумовлює підвищення твердості зразків від 27 до 31 ГПа та модуля пружності від 280 до 310 ГПа відповідно.

6. Внаслідок моделювання методом молекулярної динаміки структури покриттів NbN легуваних атомами кремнію та алюмінію із перших принципів термодинаміки виявлено особливості формування нанокompозитної структури:

– за відсутності дефектів кристалічної ґратки у покритті Nb-Si-N формування Si_xN_y-інтерфейсу не буде приводити до покращання хімічного зв'язку та підвищення ідеальної еластичності нанокompозитів;

– аналіз повних енергій гетероструктур та твердих розчинів свідчить про те, що тверді розчини δ -Nb_xAl_{1-x}N при $x < 0,67$ будуть розпадатися, і для цих концентрацій можливе формування нанокompозитної структури, що складається з кристалітів δ -NbN та γ -AlN.

СПИСОК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Daniel R. Novel nanocomposite coatings / R. Daniel, J. Musil. – Danvers: Pan Stanford Publishing, 2013. – 309 p.

2. Pogrebnyak A. D. Influence of deposition parameters on the structure and properties of nitride coatings / A. D. Pogrebnyak, N. A. Azarenkov, V. M. Beresnev, S. V. Litovchenko // *Manufacturing Nanostructures*. – 2015. – P. 293–320.

3. Makhlof A. S. H. Handbook of smart coatings for materials protection / A. S. H. Makhlof. – Cambridge : Elsevier, 2014. – 659 p.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати

1. Nanocomposite Nb-Al-N coatings: Experimental and theoretical principles of phase transformations / A. Pogrebnyak, **V. Rogoz**, V. Ivashchenko, O. Bondar, V. Shevchenko, S. Jurga, and E. Coy // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 718. – P. 260–269.

2. Structure and properties of nanostructured NbN and Nb-Si-N films depending on the conditions of deposition: Experiment and theory / V. I. Ivashchenko, P. L. Skrynskii, O. S. Litvin, A. D. Pogrebnyak, **V. N. Rogoz**, G. Abadias, O. V. Sobol' and A. P. Kuz'menko // *Physics of Metals and Metallography*. – 2015. – Vol. 116, № 10. – P. 1015–1028.

3. Investigation of NbN and Nb-Si-N Coatings Deposited by Magnetron Sputtering / V. I. Ivashchenko, P. L. Scrynskyy, O. S. Lytvyn, **V. M. Rogoz**, O. V. Sobol,

A. P. Kuzmenko, H. Comsta, and C. Karvat // *Acta Physica Polonica A*. – 2015. – Vol. 128, № 5. – P. 949–952.

4. Structure and Properties of Nanocomposite Nb – Al – N films / V. I. Ivashchenko, A. D. Pogrebnjak, P. L. Skrynskii, **V. N. Rogoz**, A. A. Meilekhov, S. N. Dub, and A. I. Kupchishin // *Physics of the Solid State*. – 2015. – Vol. 57, № 8, P. 1642–1646.

5. The Effect of Al Target Current on the Structure and Properties of (Nb₂Al)N Films with an Amorphous AlN Phase / V. I. Ivashchenko, A. D. Pogrebnjak, O. V. Sobol', **V. N. Rogoz**, A. A. Meilekhov, S. N. Dub, and A. I. Kupchishin // *Technical Physics Letters*. – 2015. – Vol. 41, № 7. – P. 697–700.

6. Structure and mechanical properties of Nb-Al-N nanocomposite films as a function of the deposition parameters / V. Ivashchenko, **V. Rogoz**, P. Skrynskiy, C. Kozak, and M. Opielak // *High Temperature Materials and Processes*. – 2015. – Vol. 19, № 2. – P. 179–187.

7. Nb-Al-N Thin Films: Structural Transition from Nanocrystalline Solid Solution nc-(Nb,Al)N into Nanocomposite nc-(Nb,Al)N/a-AlN / V. I. Ivashchenko, S. N. Dub, P. L. Scrynskii, A. D. Pogrebnjak, and O. V. Sobol, G. N. Tolmacheva, **V. M. Rogoz**, A. K. Sinel'chenko // *Journal of Superhard Materials*. – 2016. – Vol. 38, № 2. – P. 103–113.

8. Influence of Annealing on the Morphology of the Vacuum-free Coatings NbN_x, NbN_x:Si / **V. N. Rogoz**, A. P. Kuzmenko, O. V. Sobol, and A. Plyushchyk // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. – 2016. – Vol. 8. – № 2, P. 1–5.

9. Structure and Physicomechanical Properties of NbN-Based Protective Nanocomposite Coatings: A Review / A. D. Pogrebnjak, **V. M. Rogoz**, O. V. Bondar, N. K. Erdybaeva, and S. V. Plotnikov // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. – 2016. – Vol. 52, № 5. – P. 802–813.

2. Наукові праці апробаційного характеру

10. Investigation of Tribological and Mechanical Properties of Nb-Al-N Coatings before and after Annealing / **V. M. Rogoz**, V. I. Ivashchenko, E. Coy, M. Kosciński, S. Jurga and A. Plyushchyk // Proc. Conf. «Nanomaterials: Applications and Properties», (Lviv, 21–27 September, 2016). – London, 2016. – Vol. 3. – P. 01NTF11 (5p.).

11. The analysis of NbN and Nb-Si-N films structure nanocomposite / V. I. Ivashchenko, **V. M. Rogoz**, O. V. Sobol and K. O. Dyadyura // Proc. Conf. «24th International Crimean Conference Microwave and Telecommunication Technology», (Sevastopol, Ukraine, 07–13 September, 2014). – 2014. – P. 775–776.

12. Investigation of coatings NbN and Nb-Si-N deposited by magnetron sputtering / V. I. Ivashchenko, P. L. Scrynskyy, O. Lytvyn, **V. M. Rogoz**, O. V. Sobol, A. P. Kuzmenko, H. Komsta, and C. Karvat // Proc. Conf. «X-th international conference

on ion implantation and other applications of ions and electrons», (Kazimierz Dolny, Poland, 23–26 July, 2014). – 2014. – P. 71.

13. Structure and Properties NbN and Nb-Si-N Deposited by Magnetron Sputtering / V. I. Ivashchenko, P. L. Scrynskyy, O. S. Lytvyn, **V. M. Rogoz**, O. V. Sobol and A. P. Kuzmenko // Proc. Conf. «Nanomaterials: Applications and Properties», (Lviv, 21–27 September, 2014). – Sumy, 2014. – Vol. 3. – P. 01NTF22 (4p.).

14. Analysis of the Influence of Deposition Conditions on the Structure of the Coating Nb-Al-N / V. I. Ivashchenko, P. L. Skrynskiy, **V. N. Rogoz**, A. I. Kupchishin and P. Węgierek // Proc. Conf. «Nanomaterials: Applications and Properties», (Lviv, 16–23 September, 2015). – Sumy, 2015. – Vol. 4. – P. 01NTF13 (4p.).

15. The Structure and Properties of the Nanocomposite Nb-Al-N Films / V. I. Ivashchenko, A. D. Pogrebnyak, P. L. Skrynskiy, **V. N. Rogoz**, S. V. Plotnikov, N. K. Erdybaeva, and E. O. Tleukenov // Proc. Conf. «9th International Conference New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation», (Zakopane, Poland, 23–26 June, 2015). – Zakopane, 2015. – P. 25.

16. Structure and Mechanical Properties of Nanocomposite Films Nb-Al-N as a Function of the Deposition Parameters / V. I. Ivashchenko, **V. N. Rogoz**, P. L. Skrynskiy, and K. Piotrowska // Proc. Conf. «9th International Conference New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation», (Zakopane, Poland, 23–26 June, 2015). – Zakopane, 2015. – P. 53.

АНОТАЦІЯ

Рогоз В. М. Фізико-механічні властивості та мікроструктура покриттів на основі нітриду ніобію, легованого Si та Al. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Сумський державний університет, Суми, 2018.

Дисертаційну роботу присвячено комплексному дослідженню залежності морфології поверхні, структурних та субструктурних характеристик, елементного складу і механічних властивостей нанокompatитних покриттів NbN, Nb-Si-N та Nb-Al-N від технологічних умов їх осадження.

Виявлені особливості переходу від нанокристалічного покриття (δ -NbN+ δ' -NbN) до нанокompatитного покриття з аморфним прошарком між нанокристалітами (δ -NbN/a-Si₃N₄ та nc-NbN_x/nc-(Nb,Al)N_x/a-AlN) шляхом зміни концентрації легувальної домішки кремнію та алюмінію відповідно.

Показано, що підвищення негативного потенціалу на підкладці під час осадження позитивно впливає на механічні властивості нітриду ніобію. Збільшення твердості від 28 до 29,5 ГПа та модуля пружності від 240 до 290 ГПа відбувається за рахунок підвищення концентрації більш твердої фази δ' -NbN_x в складі покриття. Легування кремнієм та алюмінієм спричиняє перехід від нанокристалічної структури до нанокompatита, що зумовлює підвищення твердості до 30–31 ГПа та модуля пружності до 310–320 ГПа відповідно.

У результаті моделювання методом молекулярної динаміки атомних конфігурацій та механічних властивостей δ - $\text{Si}_3\text{N}_4(001)$, δ' - $\text{NbN}(001)/\text{Si}_x\text{N}_y$ і δ - $\text{NbN}(111)/\text{Si}_x\text{N}_y$ виявлено, що підвищення механічних характеристик відбувається внаслідок зменшення швидкості руху дислокацій за рахунок підвищення об'ємної частки інтерфейсів у покритті. Для гетероструктур δ - $\text{NbN}(001)/1$ МШ γ - AlN та δ - $\text{NbN}(001)/2$ МШ γ - AlN , а також твердих розчинів δ - $\text{Nb}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ виявлено, що тверді розчини δ - $\text{Nb}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ за $x < 0,67$ повинні розпадатися та для цих концентрацій можливе формування нанокompatитної структури, що складається з кристалітів δ - NbN та γ - AlN , що підтверджується експериментальними дослідженнями.

Ключові слова: нанокompatит, захисне покриття, магнетронне розпилення, нітрид ніобію, легування, напруга на підкладці, фазоутворення.

АННОТАЦИЯ

Рогоз В. М. Физико-механические свойства и микроструктура покрытий на основе нитрида ниобия, легированных Si и Al. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Сумской государственной университет, Сумы, 2018.

Диссертационная работа посвящена комплексному исследованию зависимости морфологии поверхности, структурных и субструктурных характеристик, элементного состава и механических свойств нанокompatитных покрытий NbN , Nb-Si-N и Nb-Al-N от технологических условий их осаждения.

Выявлены особенности перехода от нанокристаллического покрытия (δ - $\text{NbN} + \delta'$ - NbN) к нанокompatитному с аморфным слоем между нанокристаллитами (δ - NbN/a - Si_3N_4 и nc - NbN_x/nc - $(\text{Nb,Al})\text{N}_x/a$ - AlN) путем изменения концентрации легирующей примеси кремния и алюминия соответственно.

Показано, что повышение отрицательного потенциала на подложке во время осаждения положительно влияет на механические свойства нитрида ниобия. Увеличение твердости от 28 до 29,5 ГПа и модуля упругости от 240 до 290 ГПа происходит за счет повышения концентрации более твердой фазы δ' - NbN_x в составе покрытия. Легирование кремнием и алюминием приводит переход от нанокристаллической структуры к структуре нанокompatита, что способствует повышению твердости до 30–31 ГПа и модуля упругости до 310–320 ГПа соответственно.

В результате моделирования методом молекулярной динамики атомных конфігурацій і механічних свойств δ - $\text{Si}_3\text{N}_4(001)$, δ' - $\text{NbN}(001)/\text{Si}_x\text{N}_y$ і δ - $\text{NbN}(111)/\text{Si}_x\text{N}_y$ обнаружено, что повышение механических характеристик происходит вследствие уменьшения скорости движения дислокаций за счет повышения объемной доли интерфейсов в покрытии. В результате моделирования гетероструктур δ - $\text{NbN}(001)/1$ МС γ - AlN и δ - $\text{NbN}(001)/2$ МС γ - AlN , а также твердых растворов δ - $\text{Nb}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ обнаружено, что твердые растворы δ - $\text{Nb}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ при $x < 0,67$ должны распадаться и для этих концентраций возможно формирование нанокompatитной структуры, состоящей из δ - NbN и γ - AlN кристаллитов, что

подтверждается экспериментальными исследованиями.

Ключевые слова: нанокompозит, защитное покрытие, магнетронное распыление, нитрид ниобия, легирование, напряжение на подложке, фазообразование.

SUMMARY

Rogoz V.M. Physical and mechanical properties and microstructure of coatings based on niobium nitride doped Si and Al. – Manuscript.

The thesis for a Doctor of Philosophy (Ph. D.) degree in physics and mathematics, specialty 01.04.07 – solid state physics. – Sumy State University, Sumy, 2018.

The dissertation is devoted to the complex study of the dependence of surface morphology, structural and substructural characteristics, elemental composition and mechanical properties of nanocomposite coatings NbN, Nb-Si-N и Nb-Al-N on the technological conditions of their deposition.

The features of the transition from a nanocrystalline coating (δ -NbN + δ' -NbN) to a nanocomposite coating with an amorphous layer between nanocrystallites (δ -NbN/a-Si₃N₄ and nc-NbN_x/nc-(Nb,Al)N_x/a-AlN) by varying the dopant concentration of silicon and aluminum, respectively.

It is shown that an increase in the negative potential at the substrate at the deposition process positively affects the mechanical properties of niobium nitride. An increase in hardness from 28 GPa to 29.5 GPa and an elastic modulus from 240 GPa to 290 GPa is due to an increase in the concentration of the harder phase δ' -NbN_x in the coating composition. Doping with silicon and aluminum leads to a transition from a nanocrystalline structure to a nanocomposite structure, which leads to an increase in hardness to 30–31 GPa and an elastic modulus up to 310–380 GPa, respectively.

As a result of modeling by the molecular dynamics method of atomic configurations and mechanical properties, δ -Si₃N₄ (001), δ' -NbN (001)/Si_xN_y and δ -NbN (111)/Si_xN_y, it was found that the increase in mechanical characteristics occurs due to a decrease in the velocity of dislocation movement due to an increase in the volume fraction Interfaces in the coating. As a result of modeling of the δ -NbN (001)/1 ML γ -AlN and δ -NbN (001)/2 ML δ -AlN heterostructures and also of solid solutions δ -Nb_xAl_{1-x}N, it was found that the solid solutions δ -Nb_xAl_{1-x}N for $x < 0.67$ should decay and for these concentrations a nanocomposite structure consisting of δ -NbN and γ -AlN crystallites is possible, which is confirmed by experimental studies.

Keywords: nanocomposite, protective coating, magnetron sputtering, niobium nitride, alloying, stress on the substrate, phase formation.

Підписано до друку ____ 2018.
Формат 60x90/16. Ум. друк. арк. 1,1. Обл.-вид. арк. 0,9.
Тираж 100 пр. Зам. № ____.

Видавець і виготовлювач
Сумський державний університет,
вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3062 від 17.12.2007.

