

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Кваліфікаційна наукова праця на
правах рукопису

Рогоз Владислав Миколайович

УДК 539.25, 539.26

ДИСЕРТАЦІЯ

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

01.04.07 – фізика твердого тіла

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

Науковий керівник Погребняк Олександр Дмитрович, доктор
фізико-математичних наук, професор

Суми - 2018

АНОТАЦІЯ

Рогоз В. М. Фізико-механічні властивості покриттів на основі нітриду ніобію легованих Si та Al. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 «Фізика твердого тіла». – Сумський державний університет, Суми, 2017.

У **вступі** обґрунтована актуальність теми дисертаційної праці, її зв'язок з науковими програмами, планами та темами, поставлена мета та основні задачі наукової роботи, окреслені об'єкт та предмет дослідження. Показана наукова новизна та практичне значення одержаних результатів, вказаний особистий внесок дисертанта у наукову роботу. Наведені дані стосовно структури та змісту наукової праці, публікацій матеріалів та апробації результатів дослідження та наявні публікації.

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

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

У *третьому підрозділі* показана залежність властивостей нітридних покриттів від додавання легуючих елементів. Встановлені закономірності формування фаз та 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** вказані матеріали, що використовувались для нанесення та ті, що слугували у якості підкладки, методи осадження та обладнання для дослідження покриттів. У *підрозділі 2.1* вказані переваги осадження покриття методом незбалансованого магнетронного розпилення. Розглянуто особливості впливу швидкості потоку азоту на формування покриття, що росте.

У *підрозділі 2.2* розглянуті методи дослідження поверхні покриття, які були використані в науковій роботі.

У *підрозділі 2.3* описані методи дослідження внутрішньої структури покриттів.

У *підрозділі 2.4* показані методи дослідження кількісного складу елементів у зразках.

У *підрозділі 2.5* приведено опис методики дослідження механічних властивостей покриттів методом наноіндентування.

У *підрозділі 2.6* описані методи моделювання залежності механічних властивостей від структури досліджуваних систем.

У **третьому розділі** приведені результати дослідження елементного складу,

структурних та субструктурних характеристик, морфології поверхні та 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 в зразках від напруги на підкладці при осадженні. Так, відношення концентрації ніобію до концентрації азоту зменшується від 1,4 при відсутності потенціалу на підкладці при осадженні до 0,7, якщо потенціал на підкладці при осадженні складає -70 В.

У *підрозділі 3.2* приведені результати аналізу структурних та субструктурних характеристики покриття NbN в залежності від напруги зміщення на підкладці при осадженні. 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 в залежності від напруги на підкладці при осадженні.

У *підрозділі 3.3* наведений аналіз результатів дослідження методом рентгенофазового аналізу. Вказано на наявність оксидів у досліджуваних зразках у вигляді Nb-N-O та Nb-O. Розглянуті оптичні та акустичні властивості досліджуваних зразків.

У *підрозділі 3.4* описані результати дослідження поверхні покриття методами скануючої електронної мікроскопії та атомно-силової мікроскопії. Поверхня покриття NbN при прикладенні від'ємного потенціалу на підкладку під час осадження являє собою менш шорстку поверхню ніж без нього.

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 склало 29,5 ГПа при нарузі на підкладці -50 В. Це спричинено меншою поруватістю та більшою густиною покриття.

У *підрозділі 3.6* описані результати моделювання методом молекулярної динаміки механічних властивостей нітриду ніобію, в результаті якого побудовані криві напруження-деформації розтягнення вздовж осі [001] для структур δ -NbN (001), δ -NbN (111) та δ' -NbN (111).

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

У *підрозділі 4.2* приведені результати досліджень структурних та субструктурних характеристик покриттів в залежності від напруги на підкладках при осадженні.

У *підрозділі 4.3* описана структура міжатомних зв'язків у покриттях Nb-Si-N, що була досліджена методом РФЕС аналізу. Кількість оксидних зв'язків в результаті відпалу практично не змінюються, що може служити індикатором високої термічної стабільності покриттів.

У підрозділі 4.4 показані результати дослідження поверхневої будови та поперечний переріз покриття Nb–Si–N. Як видно з дослідження злому покриття, його товщина складає близько 1,2 мкм, а суцільна без тріщин та пор структура має гладку поверхню.

У підрозділі 4.5 приведена внутрішня структура покриттів Nb-Si-N. Більш яскравий контраст на кордоні розділу покриття/Si, пов'язаний з наявністю оксиду кремнію на межі покриття і підкладки і/або області змішування покриття та підкладки. Про нанокомпозитну структуру покриття свідчить наявність дифузних кілець зі слабо інтенсивною картиною дифракційної плями.

У підрозділі 4.6 розглянуті механічні властивості зразків та вплив відпалу у вакуумі на їх зміну. Твердість по Кнупу підвищується після додавання кремнію та досягає максимуму у 45 ГПа при проведенні відпалу при температурі близько 873 К.

У підрозділі 4.7 описані результати моделювання структури покриття методом молекулярної динаміки. Результати розрахунків з перших принципів NbN/Si_xN_y гетероструктур вказують, що при відсутності дефектів кристалічної ґратки, формування міжфазних меж Si_xN_y не буде призводити до покращення хімічного зв'язку та підвищенню еластичності нанокомпозитів.

У **п'ятому розділі** приведені результати дослідження та проаналізовано елементний склад покриттів, структурні та субструктурні характеристики покриття Nb-Al-N, структура зв'язків в покритті, особливості поверхневої будови, внутрішньої структури та механічних властивостей в залежності від струму на алюмінієвій мішені. У підрозділі 5.1 наведені дані досліджень елементного складу покриттів Nb-Al-N. Виявлено, що зростання концентрації алюмінію, що пов'язане зі збільшенням сили струму на алюмінієвій мішені, забезпечує зменшення вмісту кисню в покритті. Відпал при температурах до 1273 К не приводить до суттєвого окислення покриття, що вказує на високу хімічну стабільність.

У підрозділі 5.2 проведений аналіз структурних та субструктурних характеристик для двох серій покриття Nb-Al-N в залежності від сили струму на мішені. При силі струму на алюмінієвій мішені до 50 мА спостерігається однофазна структура δ-NbN_x. При силі струмі на алюмінієвій мішені понад 50 мА виявлено формування твердого розчину заміщення δ-(Nb, Al)N.

У підрозділі 5.3 проведено дослідження структури міжатомних зв'язків у покритті. Аналіз результатів дослідження вказує, що Nb-N і Al-N є основними зв'язками в покриттях Nb-Al-N. Присутність зв'язків Nb-O і Al-O вказує на формування незначного відсотка аморфних оксидних сполук у зразках.

У підрозділі 5.4 наведені дослідження поверхні покриттів Nb-Al-N. Виявлено, що зменшення шорсткості в порівнянні з покриттям NbN відбувається внаслідок зменшення розмірів зерен через створення більшої кількості ядер кристалоутворення при додаванні легуючого елемента.

У підрозділі 5.5 проведений аналіз внутрішньої структури покриттів Nb-Al-N. Виходячи з порівняння результатів дослідження методом просвічуючої електронної мікроскопії та рентгеноструктурного аналізу, можна припустити, що в приповерхневих областях (до 10 нм) твердий розчин δ-(Nb,Al)N не формується.

У підрозділі 5.6 наведено результати дослідження механічних властивостей покриттів Nb-Al-N. Відмічено, що твердість та модуль пружності зразків збільшуються зі збільшенням сили струму на мішені.

У підрозділі 5.7 представлені результати проведеного моделювання методом молекулярної динаміки структури покриття Nb-Al-N.

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

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. Pogrebnjak, **V. Rogoz**, V. Ivashchenko, O. Bondar, V. Shevchenko, S. Jurga, and E. Coy // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – V. 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. Pogrebnjak, **V.N. Rogoz**, G. Abadias, O.V. Sobol', and A.P. Kuz'menko // *Physics of Metals and Metallography*. – 2015. – V. 116, № 10. – P. 1015–1028.

3. Investigation of NbN and Nb-Si-N Coatings Deposited by Magnetron Sputtering / V.I. Ivashchenko, P.L. Scrynskiy, O.S. Lytvyn, **V.M. Rogoz**, O.V. Sobol, A.P. Kuzmenko, H. Comsta, and C. Karvat // *Acta Physica Polonica A*. – 2015. – V. 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. – V. 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. – V. 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. – V. 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. – V. 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. – V. 8, № 2. P. 1–5.

9. Structure and Physicomechanical Properties of NbN-Based Protective Nanocomposite Coatings: A Review / A.D. Pogrebnyak, **V.M. Rogoz**, O.V. Bondar, N.K. Erdybaeva, and S.V. Plotnikov // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. – 2016. – V. 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, 22 2016). – London, 2016. – V. 3. – P. 01NTF11(5pp).

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. Karwat // 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. – V. 3. – P. 01NTF22(4pp).

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. – V. 4. – P. 01NTF13 (4pp).

15. The Structure and Properties of the Nanocomposite Nb-AI-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-AI-N as a Function of the Deposition Parameters / V.I. Ivaschenko, **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.

ABSTRACT

Rogoz V.M. Physical and mechanical properties 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, 2017.

In the **introduction**, the topicality of those theses, its connections with the science programs, plans for those themes was justified, aim and main problems science work was delivered, the subject and object of the investigation was described. The scientific novelty and practice importance of the results is shown, author contribution in scientific work are specified. The information is given on the structure and content of the theses, publications and approbation of results.

In the **first chapter** analyzed patterns of physical and mechanical properties of nanocomposites based on nitrides of refractory metals depending on the deposition conditions (temperature and voltage on the substrate, current on the target) with magnetron sputtering. In the *first section* a classification electronic structure and bonds between elements for coatings based on nitrides are carried out.

In the *second section* data on physical and mechanical properties, structural and substructured characteristics, thermal stability and practical application of coatings based on niobium nitride were analyzed. The temperature and voltage on the substrate significantly influence on the phase composition, and therefore the hardness of the deposited coating.

In the *third section* the dependence of the properties of nitride coatings addition of alloying elements were described. Patterns of formation phase and preferred orientation of crystallites with increasing concentrations of silicon and aluminum in the samples was shown. The dependence impacts of physical and substructured properties of the coating on the mechanical properties were investigated.

The **second chapter** describes materials used for deposition and substrate, sputtering methods and research tools coatings. *Section 2.1* describes the advantages deposition coating by unbalanced magnetron sputtering. The features influences the flow rate of nitrogen on the formation of the growing surface were determined. Coatings based on NbN were deposited on the mirror-polished wafer Si (100) by unbalanced DC magnetron sputtering.

In *section 2.2* surface coating methods was reviewed that have been used in scientific work.

In *section 2.3* methods of investigation the internal structure of the coating was described.

In *section 2.4* the methods of investigation quantitative composition of elements in samples are shown.

In *section 2.5* description of the investigation mechanical properties of coatings by nanoindentation are shown.

In *section 2.6* methods for mathematical modeling of the systems are describes.

In the **third chapter**, is shown and analyzed stoichiometry, elemental composition, structural and substructural characteristics, surface structure and atomic bonds, mechanical and optical properties of coatings and mathematical modeling of structures based on them. In *section 3.1* are examined the dependence stoichiometric ratio in the samples of the voltage on the substrate. Thus, the concentration ratio of niobium to nitrogen concentration reduced of 1.4 with no potential on the substrate to 0.7 if the potential on the substrate is -70 V.

In *section 3.2* structural and substructural NbN coating characteristics depending on the bias voltage were analyzed. Nanocomposite structure was formed in the coating, that consists of two phases: δ -cubic and δ' -hexagonal, with the concentration of hexagonal phase is in the range 5 – 15% of the total composition depending on the voltage was found.

In *section 3.3* are shown analysis results of the study by X-ray phase analysis. It is indicated for the oxides in the studied samples as Nb-N-O and Nb-O.

Optical properties of the samples were investigated.

In *section 3.4* the study of surface coatings were describes. The surface coating NbN is a structure in the form of columns at the macro level, consisting of grain size of 16 nm at the microlevel. In the absence of potential coating on the substrate has porous structure, with potential significant increase substantially seal coating.

In *section 3.5* the mechanical properties of the coating NbN were describes. You can see nanohardness weak growth and with increased U_s . Maximum hardness was 29.5 GPa at a voltage lined -50 V.

In *section 3.6* Mathematical modeling, in which the built-strain curves of tensile stress along the axis [001] for HT δ -NbN (001), δ -NbN (111) and δ' -NbN (111) was conducted.

In the **fourth chapter** the results of research stoichiometry and elemental composition and structural characteristics substructural, surface structure and connections in the coating, mechanical properties, and studied mathematical modeling structures were describes. In *section 4.1* stoichiometry and elemental composition of two series of coatings Nb-Si-N: at 4 at.% and at 12 – 15% were analyzed. Revealed that a high concentration of silica positive effect on reducing the oxygen content in the samples.

In *section 4.2* structural and substructural properties depending on the voltage on the substrate were investigated. Filing a negative potential to the substrate results in a significant change in the average size of crystallites δ -NbN phase and the formation of vast quaziamorfous phase γ -Si₃N₄ unlike crystalline β -Si₃N₄. The average size of crystallites δ -NbN phase is decreased from 27 to 11 nm by increasing the number of nucleation points by increasing the intensity of the precipitation pattern.

In *section 4.3* bond structures in the coatings Nb-Si-N, investigated by X-ray phase analysis were described. Found formation of bonds Si-N, corresponding to crystalline Si₃N₄.

In *section 4.4* structure of the surface and cross section coatings Nb-Si-N were described. As seen from breaking research coverage, its thickness is about 1.2 microns, and solid without cracks and pore structure shall not enter columnar appearance. At present small number drip fraction.

In *section 4.5*, the internal structure of Nb-Si-N coatings is given. The lighter contrast on the boundary of the coating/Si layer is due to the presence of silicon oxide on the surface of the coating and the substrate and/or the area of mixing the coating and the lining. The presence of diffuse rings with a weakly intense pattern of diffraction spot testifies to the nanocomposite structure of the coating.

In *section 4.6* examined the mechanical properties of the samples and the effect of annealing in vacuum to change these properties. Set dependence of Knup hardness to

coating Nb-Si-N depending on the annealing temperature.

In *section 4.7* model covering method of molecular dynamics was built. Results of first principle calculations NbN/Si_xN_y heterostructures indicate that in the absence of defects in the crystal lattice, forming Si_xN_y-interface will lead to improved chemical bonding and increase elasticity ideal nanocomposites.

In the **fifth chapter** stoichiometry and elemental composition of coatings and structural characteristics substructured coatings Nb-Al-N, bonds structure in the coating, the surface features of the structure, internal structure and mechanical properties depending on the current to the aluminum target were analyzed. In *section 5.1* stoichiometry and elemental composition of coatings Nb-Al-N were studied. Found that increasing concentrations of aluminum, which is associated with an increase in current on the aluminum target, a positive effect on reducing the oxygen content in the coating.

In *section 5.2* the analysis and structural and substructural characteristics for two series coatings Nb-Al-N depending on bias voltage was provided. When the voltage on the substrate was -50 V, single-phase structure in δ -NbN_x was observed. When voltage was more than -50 V, formation of solid solution substitution δ -(Nb, Al)N was detected.

In *section 5.3* research bond structure in the coating was provided. Analysis of the survey results indicate that Nb-N and Al-N are major constraints in coatings Nb-Al-N

In *section 5.4* the surface coating Nb-Al-N was studied. Found that reducing roughness compared to NbN coating occurs as a result of reducing the size of grains through the creation of more nuclear crystal formation when adding alloying element.

In *section 5.5* internal structure of coatings Nb-Al-N was analysed. Based on the results of TEM study suggests that the surface areas (10 nm) solid solution substitution δ -(Nb, Al) N is formed.

In *section 5.6* mechanical properties of coatings Nb-Al-N were studied. It is noted that the hardness and elastic modulus of samples increases with increasing power on the target.

In *section 5.7* mathematical modeling for coatings Nb-Al-N using method of molecular dynamics was provided.

Keywords: nanocomposite, protective coating, magnetron sputtering, niobium nitride, doping, pressure on the substrate, nucleation.

LIST OF THE PUBLICATIONS BY THE THESIS TOPIC

1. Proceedings with the main scientific results published

1. Nanocomposite Nb-Al-N coatings: Experimental and theoretical principles of phase transformations / A. Pogrebnjak, **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. Pogrebnjak, **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. Proceedings of the approbation character

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.

ЗМІСТ

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	15
ВСТУП.....	16
РОЗДІЛ 1	
ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ НА БАЗІ НІТРИДІВ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛІВ.....	22
1.1 Класифікація нітридних покриттів.....	22
1.2 Особливості покриття NbN.....	23
1.2.1 Фізичні властивості нітриду ніобію.....	23
1.2.2 Структурні та субструктурні характеристики NbN.....	26
1.2.3 Механічні властивості покриттів NbN.....	28
1.2.4 Термічна стабільність.....	29
1.2.5 Застосування покриттів на основі NbN.....	30
1.3 Залежність властивостей нітридних покриттів від додавання легуючих елементів.....	30
1.3.1 Вплив легування кремнієм на властивості нітриду ніобію.....	33
1.3.1.1 Фізичні та субструктурні властивості Nb-Si-N.....	33
1.3.1.2 Механічні властивості покриттів Nb-Si-N.....	34
1.3.2 Вплив легування алюмінієм на властивості нітриду ніобію.....	35
1.3.2.1 Фізичні та субструктурні властивості Nb-Al-N.....	35
1.3.2.2 Механічні властивості покриттів Nb-Al-N.....	37
1.3.2.3 Вплив термічної обробки на властивості покриттів Nb-Al-N ...	38
Висновки до розділу 1.....	40
РОЗДІЛ 2	
МЕТОДИКА ТА ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ.....	41
2.1 Матеріали і методи для отримання покриттів.....	41
2.2 Методи дослідження поверхні покриття.....	45
2.2.1 Скануюча електронна мікроскопія.....	45
2.2.2 Атомно-силова мікроскопія.....	46
2.3 Методи дослідження внутрішньої структури.....	48

	13
2.3.1 Просвічуюча електронна мікроскопія	48
2.3.2 Рентгенівська дифрактометрія	50
2.3.3 Метод $\sin^2 \psi$	52
2.3.4 Метод раманівської спектроскопії	56
2.4 Дослідження кількісного складу	57
2.4.1 Рентгеноспектральний аналіз	57
2.4.2 Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія.....	58
2.5 Дослідження механічних властивостей.....	59
2.5.1 Наноіндентування	59
2.6 Інструменти комп'ютерного моделювання.....	60
Висновки до розділу 2	63
 РОЗДІЛ 3	
ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТЯ NbN В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД НАПРУГИ	
ЗМІЩЕННЯ НА ПІДКЛАДЦІ	64
3.1 Дослідження стехіометрії та елементного складу покриттів	64
3.2 Структурні та субструктурні характеристики NbN в залежності від напруги на підкладці.....	65
3.3 Структура зв'язків та коливання кристалічної ґратки у покритті NbN ..	72
3.4 Дослідження поверхні та внутрішньої структури покриттів NbN	74
3.5 Механічні властивості покриття NbN.....	79
3.6 Математична модель механічних властивостей покриття NbN методом молекулярної динаміки	81
Висновки до розділу 3	83
 РОЗДІЛ 4	
ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТЯ Nb-Si-N В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД НАПРУГИ	
ЗМІЩЕННЯ НА ПІДКЛАДЦІ	84
4.1 Дослідження стехіометрії та елементного складу покриттів	84
4.2 Структурні та субструктурні характеристики Nb-Si-N в залежності від напруги на підкладці.....	86
4.3 Структура зв'язків у покритті Nb-Si-N	91

	14	
4.4 Дослідження поверхні та поперечного перерізу покриттів Nb-Si-N.....	92	
4.5 Внутрішня структура покриття Nb-Si-N	96	
4.6 Механічні властивості покриття Nb-Si-N	98	
4.7 Математична модель структури та механічних властивостей покриття Nb-Si-N методом молекулярної динаміки.....	100	
Висновки до розділу 4	105	
РОЗДІЛ 5		
ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТЯ Nb-Al-N В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД СТРУМУ НА МІШЕНІ		106
5.1 Дослідження стехіометрії та елементного складу покриттів	106	
5.2 Структурні та субструктурні характеристики Nb-Al-N в залежності від сили струму на мішені.....	108	
5.3 Структура зв'язків у покритті Nb-Al-N.....	112	
5.4 Дослідження поверхні покриттів Nb-Al-N.....	113	
5.5 Внутрішня структура покриття Nb-Al-N.....	115	
5.6 Механічні властивості покриття Nb-Al-N.....	118	
5.7 Математична модель структури покриття Nb-Al-N методом молекулярної динаміки	120	
Висновки до розділу 5	123	
ВИСНОВКИ.....	124	
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	126	

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ПН - перехідні нітриди;

КН - ковалентні нітриди;

ПрН - проміжні нітриди;

МР – магнетронне розпилення;

T_m – температура плавлення покриття;

T_n – температура підкладки під час осадження;

U_n – напруження на підкладці під час осадження;

РМР – реактивне магнетронне розпилення;

НМР – незбалансоване магнетронне розпилення;

РФА – рентгено-фазовий аналіз;

РФСА – рентгенівська фотоелектронна спектроскопія;

МД – молекулярна динаміка;

НГ – гетероструктури, змодельовані при температурі 0 К;

ВГ – гетероструктури, змодельовані при температурі 1400 К;

БД – база даних;

ОКР – область когерентного розсіювання;

МШ – моношар;

БВ – безвакуумний відпал;

ВВ – вакуумний відпал;

ШПФ – швидке перетворення Фур'є;

ЕДС – енерго-дисперсійний спектр.

ВСТУП

Актуальність роботи

Одним з напрямів розвитку фізики твердого тіла є дослідження закономірностей формування властивостей твердих тіл в залежності від типу їх структури. Комплексне дослідження таких характеристик покриттів, як термічна та хімічна стабільність (вище 1 100 К), стійкість до окислення, коефіцієнт тертя з оброблюваним матеріалом, теплопровідність, ступінь адгезії та сумісність з підкладкою дозволяє визначити відповідність одержаних матеріалів складним умовам їх використання.

Синтез нових матеріалів спрямований на одержання сполук з твердістю, що перевищує твердість алмаза [1]. Серед сучасних матеріалів, що представляють великий інтерес в якості функціональних покриттів і матеріалів для інженерії поверхні є нітриди перехідних металів (TiN, CrN, NbN та ін.). Дані сполуки можна застосовувати в промисловості в якості покриттів для захисту від зносу інструментів для обробки інших матеріалів, лопаток турбін, гвинтів літальних апаратів, тощо. Вони мають високі механічні і трибологічні властивості, твердість, зносостійкість і стійкість до окислення [2]. Для нітридів перехідних металів характерна тепло- і електропровідність на рівні чистих металів та надпровідність при низьких температурах.

На відміну від масивних зразків, велика різноманітність плівкових мікроструктур може бути отримана шляхом зміни умов осадження, що дозволяє варіювати властивості матеріалів. Нанокристалічні і нанокомпозитні матеріали є одним з варіантів заміни традиційних крупнозернистих матеріалів в багатьох областях застосування [3].

У попередніх дослідженнях було виявлено, що властивості тонких плівок MeN можуть бути поліпшені шляхом додавання легуючого елемента, наприклад Si і Al. В осаджених покриттях Ti-Si-N і Ti-Al-N спостерігаються покращені механічні та хімічні властивості, такі як висока твердість і опір окисленню, в порівнянні з простими покриттями TiN [4]. Однак покриття NbN, леговані Si та

Al, досліджені недостатньо. Отже, дослідження та порівняння покриттів на основі NbN і легованих Si та Al наразі актуальне.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Робота виконана на кафедрі наноелектроніки СумДУ у 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 приймав участь у проведенні зазначених держбюджетних тем як виконавець наукових досліджень. Частина досліджень проведена під час стажування з липня 2015 р. по липень 2016 р. по програмі 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 з покращеними фізико-механічними властивостями в залежності від умов осадження методом магнетронного розпилення та легування домішковими атомами Si та Al.

Для досягнення мети було вирішено такі **наукові задачі**:

- 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 в залежності від технологічних умов їх осадження;
- визначити вплив вмісту кисню у осаджених та відпалених покриттях як одного з чинників, що визначає фізико-механічні властивості покриттів NbN, Nb-Si-N, Nb-Al-N;

- провести дослідження впливу відпалу у вакуумі та в повітряному середовищі на фізико-механічні властивості покриттів;
- дослідити перехід від нанокристалічного до нанокompatитного стану покриттів на основі нітриду ніобію в результаті легування атомами Si та Al.
- провести моделювання методом молекулярної динаміки залежності механічних властивостей від структури досліджуваних сполук та провести порівняльний аналіз з отриманими 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 в залежності від структури, фазового та елементного складу нанокompatитних покриттів NbN нелегованих та легуваних атомами Si і Al.

Виходячи з поставлених задач, використані такі **методи отримання та дослідження зразків**: для осадження – магнетронне розпилення; для приготування ламелей зі зразків – вирізання сфокусованим іонним пучком; для дослідження поверхні – скануюча електронна мікроскопія, атомно-силова мікроскопія у напівконтактному режимі та голографічна мікроскопія; для дослідження внутрішньої структури – просвічуюча 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 отримані результати дослідження поверхні, структурних та субструктурних характеристики, елементного складу та механічних властивостей нанокompatитних покриттів NbN, в залежності від концентрації легуючих 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) в результаті зміни концентрації легуючої домішки кремнію та алюмінію відповідно від 3,7 до 18,4 ат. %.

3. Уперше в результаті 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) та δ' -Si₃N₄/Si₂N₃(001).

4. Уперше в результаті 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 при нормальних умовах, а концентрація домішки Al вище 17,5 ат. % спричиняє формування нанокompatитної 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 у систематизації інформації щодо елементного та фазового складу, кристалічної будови, морфології поверхні, структурних, субструктурних та механічних характеристик покриттів NbN, Nb-Si-N, Nb-Al-N у залежності від технологічних умов осадження, що сприяє подальшому розвитку матеріалознавства в області нітридних багатокomпонентних покриттів. Прикладне значення полягає у визначенні оптимальних умов осадження покриттів на основі нітриду ніобію для застосування їх в якості захисних покриттів на інструментах для механічної обробки (свердління, фрезерування, токарної обробки), штампування, карбування, лиття під тиском алюмінієвих сплавів. Результати дослідження надпровідної фази δ -NbN, можуть бути застосовані для створення надпровідних пристроїв. Враховуючи дані дослідження на базі покриттів на основі нітриду ніобію можливе створення інтегральних схем та болометрів з високими експлуатаційними характеристиками.

Особистий внесок дисертанта

Пошук та аналіз літературних даних стосовно дисертаційного дослідження зроблений автором особисто. Постановка мети і задачі дослідження, вибір об'єкта та предмета досліджень, вибір експериментальних та теоретичних методів для осадження, дослідження та моделювання методом молекулярної динаміки зразків, а також 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 проводилося самостійно. Осадження покриттів методом магнетронного розпилення, а також моделювання методом молекулярної динаміки структури та механічних властивостей зразків проводилось під керівництвом проф. В. І. Іващенко в Інституті проблем матеріалознавства (м. Київ). В рамках стажування в НаноБіоМедичному центрі (м. Познань, Польща) дисертантом під керівництвом професора С. Юрги здійснювалась підготовка зразків до дослідження методом просвічуючої електронної мікроскопії сфокусованим іонним пучком, отримані результати дослідження атомно-силової мікроскопії, просвічуючої електронної мікроскопії та скануючої електронної мікроскопії, проводилися дослідження спектрів рентгенівської дифракції та елементного складу зразків та результатів наноіндентування. Частина досліджень методом атомно-силової мікроскопії та скануючої електронної мікроскопії отримані у співпраці О. П. Кузьменком.

Апробація результатів дисертації

Основні результати були представлені на конференціях і семінарах: IV-VI конференціях “Nanomaterials: Application and Properties” (Львів, 2014 – 2016 рр.), Ion Implantation and other Applications of Ions and Electrons (Казімеж Дольний, Польща, 2014 р.), семінар 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 них 9 статей в спеціалізованих наукових журналах, що обліковуються базами даних Scopus та WoS (у т.ч. 1 – фаховому виданні України, 8 – зарубіжних виданнях), 7 – тези доповідей.

Структура і зміст роботи Дисертаційна робота містить вступ, п'ять розділів, загальні висновки та перелік посилань. Робота представлена на 153 сторінках, включає в себе 55 рисунків та 14 таблиць у т.ч. 10 на окремих сторінках, список використаних літературних джерел із 259 посилань.

РОЗДІЛ 1

ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ НА БАЗІ НІТРИДІВ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛІВ

1.1 Класифікація нітридних покриттів

Азот створює сполуки з багатьма різними елементами (рис. 1.1) (наприклад N_2O , NCl_3), але за визначенням [5] нітридними вважаються сполуки з елементами, які мають таку саму або нижчу електронегативність. Нітриди поділяють на п'ять основних категорій в залежності від їхньої електронної структури та зв'язків між елементами на солеподібні, перехідні, проміжні, ковалентні та летючі [6–8].

Нітридами тугоплавких металів є сполуки, що мають критичну точку переходу в рідкий стан на рівні 2300 К або вище, а також високу хімічну стабільність [9]. З усіх категорій, тугоплавкими є лише нітриди перехідних та ковалентних металів.



Рис. 1.1. Класифікація твердих керамічних матеріалів в залежності від типу хімічного зв'язку та відповідна зміна їх властивостей [10]

В перехідних нітридах існує велика різниця в розмірі атомів (табл. 1.1) (для NbN співвідношення об'ємів складає 1:0,508), завдяки чому азот легко розміщується в міжвузільях. Електронегативність між азотом та металом теж має високі показники (для нітриду ніобія: 1.4), що забезпечує у цих сполук високу

силу зв'язку між елементами. Зв'язок між атомами (рис. 1.1) переважно металевий з невеликим відсотком ковалентного та іонного типу [11].

Таблиця 1.1

Приблизні атомні радіуси азоту та інших елементів [11]

Елем.	Атомний номер	Атомний радіус, нм	Тип нітриду	Елем.	Атомний номер	Атомний радіус, нм	Тип нітриду
B	5	0,088	КН	Fe	26	0,1260	ПрН
C	6	0,078	-	Co	27	0,1252	ПрН
N	7	0,074	-	Ni	28	0,1244	ПрН
O	8	0,066	-	Zr	40	0,1597	ПН
Al	13	0,126	КН	Nb	41	0,1456	ПН
Si	14	0,117	КН	Mo	42	0,1386	ПН
Ti	22	0,1467	ПН	Hf	72	0,1585	ПН
V	23	0,1338	ПН	Ta	73	0,1457	ПН
Cr	24	0,1267	ПрН	W	74	0,1394	ПН
Mn	25	0,1261	ПрН				

ПН = нітриди з перехідними металами, КН = нітриди з ковалентними металами,
ПрН = нітриди з проміжними металами

Металевий зв'язок визначає такі властивості перехідних нітрідів, як високу електро- та теплопровідність, а також гарну адгезію та значну пластичність. За рахунок наявності ковалентного та іонного зв'язків матеріали мають високу температуру плавлення, твердість та стабільність фаз, а також є хімічно інертними [12].

1.2 Особливості покриття NbN

1.2.1 Фізичні властивості нітриду ніобію

Нітрид ніобію (NbN) має значну температуру плавлення близько 2400 °С, що визначається високою енергією зв'язку між ніобієм та азотом $E_0=14,81$ еВ і дозволяє віднести його до тугоплавких сполук класу нітрідів перехідних металів [11]. Як і більшість нітрідів перехідних металів, масивний зразок нітриду

ніобію може перебувати у декількох фазових станах в залежності від концентрації азоту, при зміні температури від 1300 до 2800 К [13, 14] і зовнішнього тиску від 0 до 100 ГПа [15].

Для отримання тонких покриттів використовувалися такі методи як: осадження за допомогою іонного пучка [16], імпульсного лазерного осадження [17], катодно-дугового осадження [18–20]. Для осадження більшості сучасних покриттів використовується магнетрон, оскільки він дозволяє точно регулювати параметри осадження, надає можливість проводити розпилення без додавання домішок або нагріву підкладки до високих температур. У якості матеріалу підкладки для осадження методом магнетронного розпилення використовували такі сполуки: 3C-SiC/Si [21], карбонові волокна [22, 23], арсенід галію GaAs [24–29], скло [30–35], оксид магнію MgO [36–44], сапфір Al₂O₃ [36, 45–51], кремній та його оксид (SiO₂) [30, 33–35, 52–67], нержавіючу сталь [42, 54, 59, 68–73] та титан [74]. Параметри осадження покриттів, такі як температура підкладки, швидкість потоку та енергія атомів та іонів, падаючих на поверхню покриття, що росте, а також швидкість осадження суттєво впливають на хімічний склад та структуру покриттів [35, 57, 65, 75, 76].

Залежність фазового складу покриттів від параметрів осадження наведена у таблиці 1.2. В залежності від концентрації азоту (рис. 1.2), покриття NbN мають широкий спектр фазових станів: кубічний α -Nb(N) – твердий розчин проникнення, з розчиненням N₂ у кристалічній ґратці Nb, гексагональний β -Nb₂N, тетрагональний γ -Nb₄N₃, гранецентрований δ -NbN, гексагональний δ' -NbN, гексагональний ε -NbN і гексагональний η -NbN [14].

При кімнатній температурі для плівок NbN виявлено чотири поліморфні модифікації: β -Nb₂N з гексагональною структурою, δ -NbN з кубічною B1 структурою (NaCl, № 225, Fm 3m), ε -NbN з гексагональною B₁ структурою (TiP, № 194, P6₃/mmc) [77]. Особливістю тонких покриттів є наявність фази δ' -NbN з гексагональною B₁ структурою (NiAs, № 194, P6₃/mmc). Для покриттів з низькою концентрацією азота характерно формування суміші фаз β -Nb₂N і δ -NbN. У проміжку концентрацій від 45,7 % до 49,0 % формується лише фаза δ -NbN.

Залежність фазового складу покриття від параметрів магнетронного осадження на кремнієву підкладку

Метод	Мішень	$I_{Nb}, A / P_{Nb}, Вт$	$P_{N_2}, Па$	$P_{Ar}, Па$	$U_n, В$	T_n, C	Структура NbN	Посилання
MP	Nb	-	0,6	0,3	-	750	δ, δ'	[56]
PMP	Nb	0,25/-	0,01 – 0,16	0,24 – 0,39	-	400	δ, δ'	[65]
PMP	Nb	0,25/-	0,03 – 0,16	0,24 – 0,37	-	400	β, δ, δ'	[64]
MP	Nb	0,25/-	0,03 – 0,15	0,25 – 0,37	-	400	β, δ, δ'	[63]
PMP	Nb	1,5/-	0,04 – 0,07	0,23 – 0,76	-	-	-	[67]
PMP	Nb	-/150	0,2	0,3	-	90	δ	[66]
PMP	Nb	-/25 – 200	-	0,5 – 5	-	500	-	[61]
HMP	Nb	-/200	0,7	4,2	-	380	δ	[62]
HMP	Nb	-/200	0,11	0,79	-	380	δ, δ'	[60]
HMP	Nb	-/200	0,11	0,79	-	380	δ, δ'	[58]
HMP	Nb	-/200	0,11	0,79	-	380	δ	[59]
PMP	Nb	-/285	0 – 0,15	0,53	-	150	α, β, δ	[30]
PMP	Nb	-/100 – 300	0,7		-	150 – 250	δ	[34]
MP	Nb	-/490	0,13	0,75	-	35 – 50	δ	[33]
PMP	Nb	-/100 – 500	0,06 – 0,18	0,52 – 0,64	-	120 – 280	δ	[35]
PMP	Nb	1,5 – 3,5/-	0,18	0,12	-50	-	δ, δ'	[53]
PMP	Nb	1,5 – 3,5/-	0,18	0,12	-50	-	δ, δ'	[54]
PMP	Nb	0,25/-	0,06 – 0,4	0,4 – 0,74	-80	200	δ, δ'	[55]
PMP	Nb	0,25/-	0,16	0,64	0 – -200	200	δ, δ'	[52]
PMP	Nb	0,25/-	0,16	0,64	0 – -200	200	δ, δ'	[57]

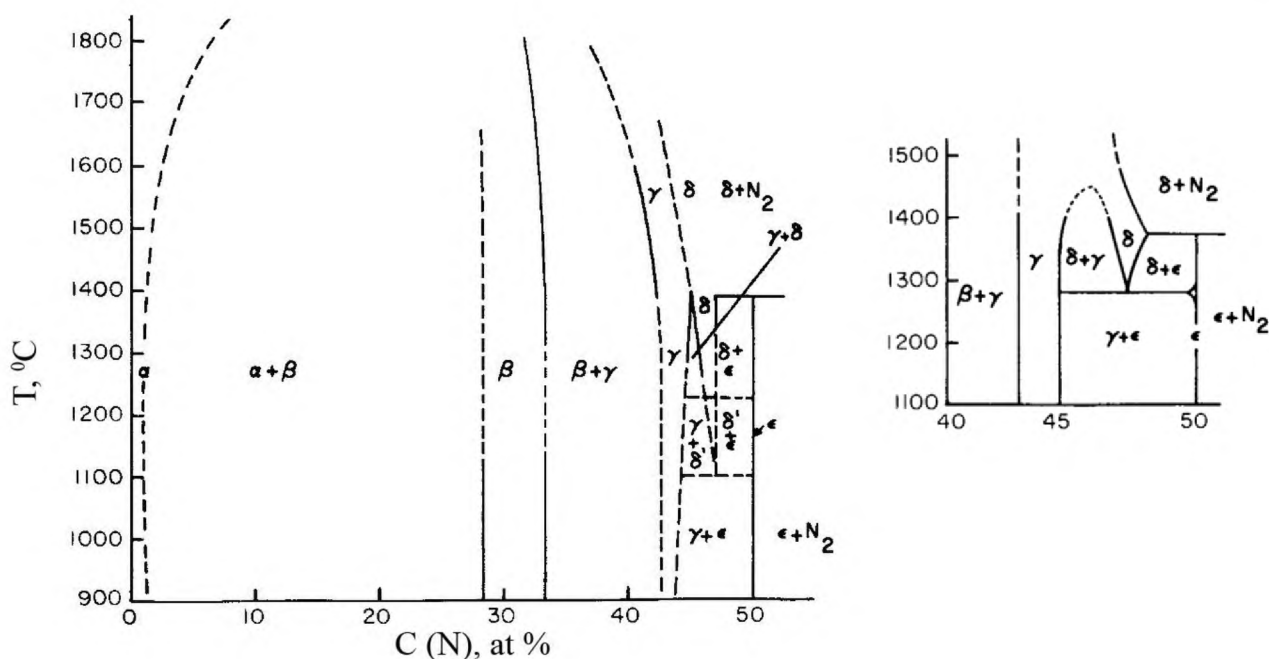


Рис. 1.2. Фазова діаграма покриття NbN [78]

При вищих концентраціях було отримано суміш фаз δ -NbN і δ' -NbN. З підвищенням температури осадження для покриттів NbN до 673 К [65] та 723 К [19] фаза β -Nb₂N формувалася до концентрації азоту на рівні 39 %, що менше, ніж при осадженні покриттів за кімнатної температури [79].

1.2.2 Структурні та субструктурні характеристики NbN

Розмір зерна, перпендикулярний до площини підкладки визначається фізичною шириною піка рентгенівського випромінювання. Розмір зерен NbN_x збільшується від 3 до 15 нм в діапазоні $0,61 < x < 0,96$. Це відбувається тому, що високоенергетичні іони ніобію, що є основним джерелом для бомбардування та ущільнення зростаючої плівки, при збільшенні концентрації атомів азоту, зменшують інтенсивність енергії внаслідок співударяння з атомами азоту. При подальшому збільшенні концентрації азоту у матеріалі, розмір зерен зменшується з утворенням додаткової гексагональної фази δ' нітриду ніобію. Це пояснюється малою рухливістю міжзеренних границь між двома різними фазами [65].

Властивості нанокристалічних матеріалів з розміром частинок близько 10 нм в основному визначається властивостями меж зерен, оскільки число атомів,

що знаходяться у зернах порівняно чи менше, ніж в міжзеренній області. У цих умовах дислокацій не існує [80], оскільки межі зерен запобігають їх формуванню, а граничні області відіграють основну роль у деформації матеріалу [81]. В такому випадку механізм деформації в кристалічній структурі визначається ковзанням кордонів зерен, що замінює дислокаційну активність, характерну для звичайних матеріалів [82].

Розмір зерен також суттєво залежить від ступеня розбалансування магнетрона. Так, збільшення коефіцієнта розбалансованості призводить до збільшення розмірів та зміни кристалографічної орієнтації зерен матеріалу [62].

При наближенні до стехіометричної рівноваги кількість пустот в плівці збільшується. Структура зростає у вигляді колонн [65].

Для покриттів NbN, отриманих методом магнетронного розпилення за температури 473 К, досліджувався вплив напруги на підкладці на фазовий склад і субструктурні характеристики покриття методом РФА [52]. Слід зазначити, що відсутність потенціалу на підкладці приводить до формування δ -NbN текстури з переважною орієнтацією [111], подача потенціалу від -40 до -80 В приводить до зміни напрямку росту на [200]. Починаючи з -80 В у плівках спостерігається суміш напрямів росту [111] і [200]. При підвищенні напруги до -120 В до них додається фаза δ' -NbN (100). При -160 В спостерігаються фази δ' -NbN (100) і δ' -NbN (110). При збільшенні напруги до -200 В у покритті залишається тільки фаза δ' -NbN (110).

У роботі [83] показано, що рівень вільної енергії Гіббса залежить від орієнтації кристалічної системи, в якій внутрішнє напруження не є лише гідростатичним і переважна орієнтація виникає внаслідок синтезу матеріалу в умовах високого напруження, при якому внесок енергії еластичної деформації буде визначальним. У випадку кубічної ГЦК структури вільна енергія Гіббса на одиницю об'єму розраховується за формулою [83, 84]:

$$G^{fcc} = G_0^{fcc} \frac{\sigma^2}{2} \cdot \left(s_{44} - 2 \left(s_{11} - s_{22} - \frac{s_{44}}{2} \right) \cdot (\sigma'_1 \sigma'_2 + \sigma'_2 \sigma'_3 + \sigma'_1 \sigma'_3) \right) \quad (1.1)$$

де G_0^{fcc} – вільна енергія Гіббса при відсутності напружень;

s_{ij} – тензор еластичності, де $i, j = 1, 2, 4$;

σ – величина напруження, σ'_1 – компонент напруження обертання, $(\sigma'_1\sigma'_2 + \sigma'_2\sigma'_3 + \sigma'_1\sigma'_3)$ – має мінімальне нульове значення у випадку, якщо площина $\langle 100 \rangle$ знаходиться по нормалі до площини, яка має основне напруження або $1/3$, якщо площина $\langle 111 \rangle$ перпендикулярна площині напруження.

Підставивши дані з [57], маємо, що $(s_{11} - s_{22} - \frac{s_{44}}{2}) \cdot (\sigma'_1\sigma'_2 + \sigma'_2\sigma'_3 + \sigma'_1\sigma'_3)$ приймає від'ємне значення $-4,17 \cdot 10^{-3}$ ГПа⁻¹. Отже, якщо площина (111) знаходиться перпендикулярно до площини напруження, G досягне мінімуму при високому стані напруження, в якому енергія пружної деформації є домінуючою в порівнянні з поверхневою енергією [55].

У результаті подачі високої напруги зміщення на підкладку ($-120 - -160$ В) при осадженні покриттів виникає фаза δ -NbN (111) з домінуючою енергією пружної деформації. Енергія деформації δ' -NbN (100) та (110) фаз нижча за δ -NbN (111), тому чиста δ' -NbN фаза з'являється лише при високому внутрішньому напруженні. Таким чином, при перевищенні напруги -200 В виникає чиста фаза δ' -NbN з високою внутрішньою напругою у покритті (7,2 ГПа) [52] для мінімізації енергії деформації покриття.

У роботі [34] виявлено вплив температури на ступінь кристалізації покриття. Так, з підвищенням температури осадження від 423 К до 523 К покращується ступінь кристалічності покриття. При цьому переважна орієнтація кристалографічних площин покриття зберігається стабільною. Зменшення потужності на мішені від 300 Вт до 100 Вт змінює орієнтацію кристалітів з δ -NbN (200) на δ -NbN (111). При менших температурах (393 К) [35] переважна орієнтація кристалітів залишається стабільною.

1.2.3 Механічні властивості покриттів NbN

Підвищення потоку азоту вище 30 см³/хв створює високу кількість дефектів у покритті, що спричиняє високі внутрішні напруження у ньому. Високі значення

внутрішніх напружень всередині покриття сприяють формуванню гексагональної фази δ' -NbN. Покриття показують зростання значення твердості та модуля пружності пропорційно до наявності фази δ' -NbN у складі покриття. Так при максимальній концентрації цієї фази, твердість покриття сягає 40 ГПа, в той час як при її відсутності спостерігається твердість лише 15 – 25 ГПа, в залежності від розміру зерен в матеріалі. Зміна значення твердості відбувається лише за рахунок збільшення концентрації фази δ -NbN [55], [64], [65].

Відомо, що домінуюча фаза в покритті суттєво впливає на його механічні властивості. Так, в покриттях, осаджених при потенціалі зміщення на підкладці -50 В та -100 В, формується переважно ϵ -NbN фаза, що забезпечує значення нанотвердості 45 ГПа та 41 ГПа відповідно. В той же час покриття з домінуючими фазами β -Nb₂N та δ -NbN мають нанотвердіть 30,0 ГПа та 29,5 ГПа відповідно [75]. Демонстрація покриттям з домінуючою фазою ϵ -NbN найбільш високих значень твердості пов'язана з більш інтенсивним іонним бомбардуванням покриття при високих значеннях потенціала зміщення.

1.2.4 Термічна стабільність

Ступінь окислення покриття залежить від типу кристалічної структури. Так, покриття, що мали кубічну решітку δ -NbN демонстрували більший відсоток оксидів на відміну від покриттів, що мали гексагональну структуру ϵ -NbN та β -NbN. РФЕС [34, 35] та раманівські дослідження [85] показують наявність з'єднання Nb₂O₅ у покритті при температурі 523 – 623 К.

При дослідженні покриттів після відпалу при різних напругах зміщення на підкладці при осадженні, виявлено, що відпал приводить до зменшення внутрішньої напруги в результаті анігіляції дефектів кристалічної структури. Внаслідок цього відбувається фазовий перехід при температурі 1173 К δ' -NbN (110)+(100) \rightarrow δ -NbN (200) для покриттів з прикладеною напругою -160 В при осадженні. Покриття, осаджені при $U_n = -200$ В містять єдину фазу δ' -NbN (110), що забезпечує більш високий бар'єр фазового переходу, а отже і термічну стабільність за температури 1173 К [52].

1.2.5 Застосування покриттів на основі NbN

Покриття NbN мають широкі перспективи до застосування за рахунок високої температури плавлення, фізико-механічних та надпровідних властивостей. Вони використовуються для створення великих інтегральних схем Джозефсона [86–89], в болометрах [90–95] та надпровідних однофотонних детекторах [96–102]. Іншою можливістю для використання нітриду ніобію є створення пристроїв на основі переходу надпровідник - провідник - надпровідник (НПН). Надпровідні пристрої з НПН переходами виготовляються з матеріалів на основі двох шарів NbN та шару оксиду металу (Nb, Al) між ними [33, 103–112]. Перевага покриттів NbN полягає у збереженні характеристик приладу на їх основі в широкому діапазоні температур від 4 до 300 К. Крім того, за рахунок можливості роботи у сильних магнітних полях до 20 Тл з густиною струму до 4 кА/см^2 , покриття на основі NbN слугують пріоритетним матеріалом для використання в приладах, що працюють у сильних магнітних полях [113–115].

1.3 Залежність властивостей нітридних покриттів від додавання легуючих елементів

Суттєвими недоліками бінарних нітридних сполук є висока здатність до окислення та мала термічна стабільність. Покращення цих характеристик можливе шляхом додавання невеликої кількості легуючих елементів. З метою дослідження можливостей покращення функціональних властивостей покриттів на базі MeN були досліджені нанокристалічні та аморфні системи, такі як Me-Al-N [116–128], Me-Si-N [1, 129–155] та інші системи Me-X-N [156, 157]. В результаті було помічено, що додавання Al або Si в бінарні сполуки MeN приводять до суттєвого підвищення твердості, термічної стабільності та хімічної інертності покриттів [117, 130, 136].

При додаванні **кремнію** зміна структури відбувається шляхом формування фази аморфного нітриду кремнію в об'ємі покриття поряд з фазою нітриду металу. Додавання кремнію створює умови формування твердого розчину

однофазного $Nb_{1-x}Si_xN$ матеріала або нанокompозиту (аморфний SiN_x та нанокристалічний NbN). Значний вплив на фізичні та механічні властивості покриття здійснює розмір зерен, наявність дислокацій та густина точкових дефектів. Варто відмітити, що розміри кристалів в таких нанокompозитних покриттях складають всього декілька нанометрів.

Розміщення та хімічний склад аморфної фази SiN_x мають домінуючий вплив на електричні та механічні властивості покриття (рис. 1.3) [137, 144, 147, 158]. Двофазні покриття демонструють збільшення твердості та міцності порівняно з однофазними. Сформована нанокompозитна структура запобігає утворенню і поширенню тріщин при дії зовнішнього навантаження [1].

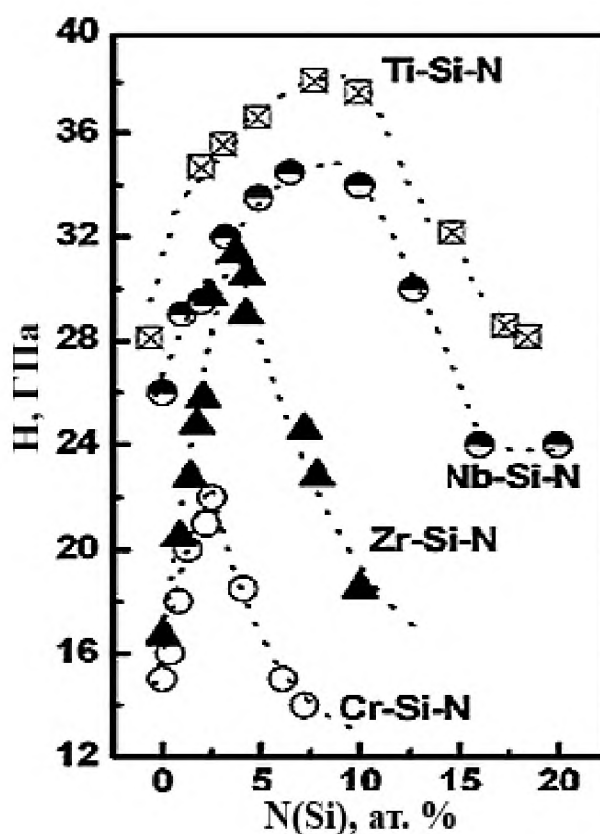


Рис. 1.3. Залежність твердості покриттів від концентрації кремнію [159, 160]

Відповідно до унікальних властивостей комбінації нітридів перехідних металів і нітриду кремнію, нанокompозитні $Me-Si-N$ покриття мають широкий спектр комерційних застосувань. Оскільки покриття $Me-Si-N$ показують кращі твердість (рис. 1.3) та термічну стабільність в порівнянні з бінарними нітридами,

тому їх використовують як захисні покриття механічних виробів [142, 161], в якості дифузійного бар'єра [142, 162] та електродів для зміни фази оперативної пам'яті пристроїв [132, 134, 138, 140].

Для всіх покриттів Me-Si-N (рис. 1.3) спостерігаються подібні залежності нанотвердості від концентрацій кремнію [159, 160]. У даних структурах існує два механізми формування високої нанотвердості покриття: створення твердого розчину впровадження атомів кремнію в Me-N кристалічну ґратку (при концентраціях до 5 ат.%) або ж формування нанокompозитного матеріалу nc-MeN/a-Si₃N₄. При цьому внутрішнє напруження не створює суттєвого впливу на твердість покриття.

Вперше легування покриття нітриду металу *алюмінієм* для покращення стійкості до зносу та термічної стабільності було використано Кнотеком [122] і Мюнцем [125] відповідно. Крім підвищення стійкості до окислення, формування сполуки з різною електронною конфігурацією та дещо відмінними атомними радіусами приводить до утворення твердого розчину в матеріалі (рис.1.4).

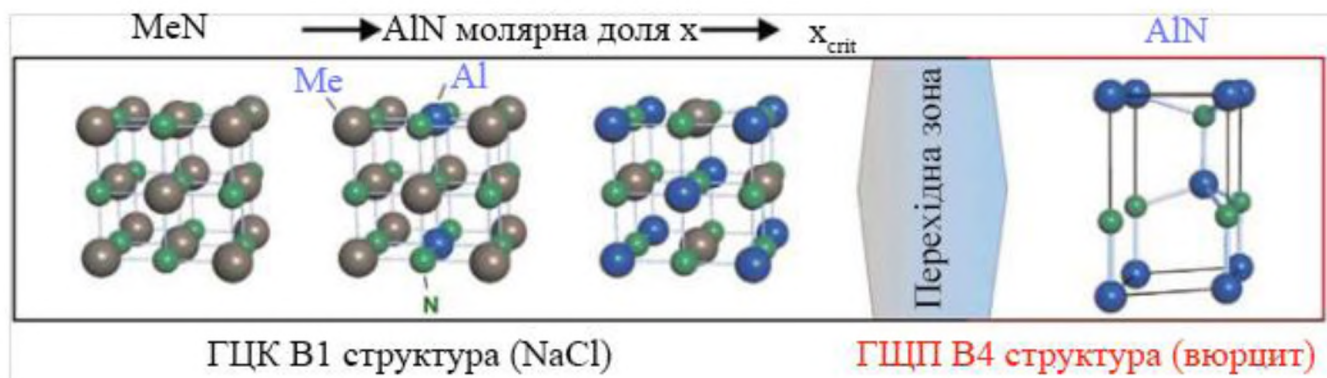


Рис. 1.4. Схема структурної еволюції в Me_{1-x}Al_xN в залежності від молярної концентрації AlN: від гранецентрованої В1 структури до гексагональної В4-структури в залежності від концентрації алюмінія для різних транзитних металів [12]

Завдяки цьому покриття Ti_{1-x}Al_xN, Zr_{1-x}Al_xN і Cr_{1-x}Al_xN демонструють підвищені твердість, стійкість до окислення та опір до зношування в порівнянні з бінарними структурами TiN, CrN і ZrN відповідно [116, 118–126, 128].

В основному механічні та хімічні властивості покриттів $Me_{1-x}Al_xN$ покращуються при збільшенні концентрації Al до критичного значення x_{crit} (рис. 1.4), де відбувається трансформація B1 структури в B4.

Перехід від B1 до B4 структури призводить до суттєвого зменшення твердості та зносостійкості [120, 126, 163]. Формування двофазної структури B1+B4 $Me_{1-x}Al_xN$ стає також причиною зменшення стійкості до окислення [126, 164–166].

1.3.1 Вплив легування кремнієм на властивості нітриду ніобію

1.3.1.1 Фізичні та субструктурні властивості Nb-Si-N

Проведені дослідження фазового складу покриття Nb-Si-N в залежності від концентрації кремнію показали, що при відсутності Si і співвідношенні ніобію і азоту 1:1 спостерігаються дві фази δ і δ' без визначеного напрямку росту. Розмір зерен складає близько 5 нм [79].

Особливістю покриття при легуванні Si є відсутність можливості формування твердого розчину заміщення з причини невідповідності відношення атомів критерію Гольдштейна [167] та низької розчинності атомів кремнію в кристалічній комірці Nb-N (близько 4 %) [152]. Це спричиняє дифузію до границь зерен з утворенням аморфного прошарку, товщина якого збільшується зі збільшенням концентрації кремнію [150].

При концентрації кремнію від 1 до 11 ат. % розмір зерен складає 10 – 17 нм [152], що пояснюється зміною двофазної структури δ і δ' на однофазну δ -структуру. Усі покриття в цьому діапазоні концентрацій мають напрям росту зерен [200], кристалічною площиною паралельно поверхні, за виключенням тих, в яких концентрація кремнію складає 3,2 ат.% (напрямок росту [111]), а також 5 ат.% (без визначеного напрямку росту) [129]. При концентрації кремнію близько 20 ат.% покриття демонструють суміш добре кристалізованої та квазіаморфної стовбчастої структури. При концентрації кремнію більшої 24 ат.% покриття стає повністю квазіаморфним [150].

При дослідженні залежності фазового складу покриття від внутрішньої мікронапруги при низьких концентраціях кремнію в покритті (від 1 до 4 ат.%) на підкладці спостерігається наявність δ -NbN (200) фази при $U_n = -50$ В. Зі збільшенням напруги до $U_n = -100$ В пік δ -NbN (200) зменшується і з'являється фаза δ -NbN (111). При збільшенні напруги зміщення до -150 В зникає пік δ -NbN (200) та з'являється гексагональна фаза ϵ -NbN (004) і ϵ -NbN (110) [151]. Згідно з роботою [168], фази ϵ -NbN виникають внаслідок зменшення енергії деформації покриття при осадженні.

В статті [153] автори досліджували залежність фазового складу від тиску азоту. В їх роботі виявлено, що виникнення ϵ -NbN фаз пов'язане з високим ступенем азотування Nb.

Для багат шарових покриттів $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{NbN}$, осаджених на підкладку з α -Fe (110), шари NbN мають розупорядковану структуру, а Si_3N_4 – аморфну [135].

1.3.1.2 Механічні властивості покриттів Nb-Si-N

При дослідженні механічних властивостей Nb-Si-N при концентрації кремнію, до 3,4 ат. % спостерігається покращення механічних властивостей за рахунок формування твердого розчину впровадження шляхом розчинення Si в кристалічній гратці Nb-N, максимальні значення твердості та модуль пружності склали 53 ГПа і 523 ГПа відповідно [155]. Твердість та модуль пружності при концентрації 5 – 11 ат. % кремнію складають 33,5 ГПа і 330,0 ГПа, відповідно, що є результатом формування нанокompозитної структури. При цьому стискуючі напруги досягають -4 ГПа. В той же час при концентраціях кремнію від 12 до 20 % твердість і модуль пружності суттєво зменшуються до 22 – 24 ГПа і 235 – 240 ГПа відповідно [79, 129]. Зменшення нанотвердості пов'язано зі збільшенням долі аморфного Si_3N_4 в структурі нанокompозитного покриття [159].

Стискуючі макронапруження формуються за рахунок різниці в коефіцієнтах теплового розширення підкладки і покриття та складають близько 0,4 ГПа. При концентрації кремнія до 3,2 ат. % змін в стискуючому напруженні не спостерігається. Збільшення концентрації Si до 6,5 % приводить і до збільшення

рівня напружень, але подальше збільшення концентрації кремнію знову приводить до виникнення стискуючого напруження. Зміна стискуючого напруження вказує на наявність мікроструктурних змін у покритті [79].

Прикладення додаткової напруги до підкладки під час осадження негативно впливає на твердість покриття. Так, твердість спадає від 29 ГПа до 15 ГПа при прикладених напругах -50 В і -200 В відповідно [151]. Порівнюючи ці результати з результатами, отриманими для покриттів NbN [70], можна зробити висновок про зменшення твердості внаслідок формування гексагональної фази ϵ -NbN. В той же час це суперечить висновкам авторів статті [71], де вказується про більший внесок фази ϵ -NbN у нанотвердість покриття у порівнянні з фазою δ -NbN.

Для мультишарових покриттів $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{NbN}$, осаджених на підкладку з α -Fe(110) максимальна твердість складає 25,5 ГПа, але при відпалі до 1073 К зменшується до 19,6 ГПа [135].

При осадженні мультишарів δ -NbN/SiN_x на кремнієву підкладку виявлено, що існує залежність твердості від товщини шарів покриття. Максимальна твердість спостерігається при товщині шару 0,4 нм і складає 31 ГПа [131].

1.3.2 Вплив легування алюмінієм на властивості нітриду ніобію

1.3.2.1 Фізичні та субструктурні властивості Nb-Al-N

Експерименти з дрібнозернистим порошком $\text{Nb}_{0,5}\text{Al}_{0,5}$ показали формування твердого розчину ГЦК (Nb, Al)N з розміром зерен близько 5 нм у результаті змішування впродовж 50 годин у атмосфері азоту [169]. Порошок демонструє високу термічну стабільність, оскільки твердий розчин ГЦК (Nb, Al)N повністю переходить у дві фази fcc δ -NbN та гексагональний лише при 1573 К.

Для плівкових покриттів $\text{Nb}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ фазовий склад змінювався в залежності від концентрації алюмінія. При $x \leq 0,08$ в покритті формується суміш фаз δ' + δ з відсутністю переважної орієнтації зерен [79]. До концентрації Al 50 – 53 % покриття формує кубічну B1-структуру з переважним ростом покриття у площині [200] [79, 170–172]. У випадку концентрації на рівні 50 – 66% покриття

формується суміші з B1-Nb_{1-x}Al_xN та B4-AlN-структур [79, 170, 171, 173]. При концентрації алюмінія вище за 65% утворюється нанокompозитна структура з розміром кристалітів B4-AlN близько 20 нм [170].

При нанесенні двох і трьох шарів покриття NbN і AlN на підкладку MgO (200) [174, 175], MgO (002) [176] і MgO (111) [177], NbN має кубічну структуру з переважною орієнтацією [200], [002] і [111] відповідно, тобто повторює структуру підкладки. Шар AlN має гексагональну AlN (001) структуру з аморфними прошарками. Відсутність кристалографічної орієнтації в шарі AlN пояснюється суттєвими відмінностями в параметрах і типі можливої кристалічної ґратки AlN в порівнянні з NbN. У третьому випадку параметри кристалічної ґратки майже співпадають у напрямі [001].

Також досліджувалось нанесення тришарового покриття NbN/AlN/NbN на підкладку Si з орієнтацією [200] [178, 179]. В результаті осадження шари NbN демонстрували кубічну решітку з орієнтацією у напрямі [111] і [200], в той час як в шарі AlN спостерігалася гексагональна ґратка з орієнтацією [111].

У випадку нанесення мультишарових покриттів NbN/AlN на підкладку Si(100) [180, 181] формується періодична структура з ГЦК- NbN (111) та суміші w-AlN (0002) і ГЦК-AlN (111) площин у випадку товщини шару AlN до 12 нм. У випадку більшої товщини шару AlN формується міцна некомпланарна структура ГЦК-NbN (111)/w-AlN (0002) для мінімізації повної енергії покриття. При додаванні буферного шару TiN (200) між підкладкою та шаром NbN (200), шар AlN перебуває в аморфному вигляді [182].

В роботах [85, 173] проведено дослідження залежності субструктурних характеристик покриття Nb-Al-N в залежності від напруги на підкладці. Виявлено, що в результаті прикладення напруги до підкладки при осадженні, кристалографічна орієнтація росту плівки не лише у напрямі [200], а і у напрямі [111]. Зі збільшенням напруги на підкладці відбувався зсув піків [200] та [111] на рентгенограммах у сторону менших кутів, що пояснюється залишковою внутрішньою напругою та зміною стехіометричного складу системи. Причиною залишкового внутрішнього мікронапруження всередині покриття є збільшення

енергії іонів аргону Ar^+ , внаслідок чого збільшується концентрація дефектів [183]. В результаті дії остаточних стискуючих напружень збільшується міжплощинна відстань у покритті від $d = 0,249$ нм до $d = 0,254$ нм [184]. Розширення дифракційних піків з підвищенням напруги пояснюється збільшенням кількості точкових дефектів, що в свою чергу забезпечує додаткові місця зародкоутворення, що призводить до зменшення розмірів зерен [185].

При одержанні залежності характеристик покриття від швидкості потоку азоту [85] спостерігалися зміни у фазовому складі покриття. Так, при швидкості потоку $1 \text{ см}^3/\text{хв}$, на рентгенограммах додатково спостерігався пік (004), що відповідав гексагональному Nb_2AlN . При збільшенні швидкості потоку до $3 \text{ см}^3/\text{хв}$ відбувається зміщення піків на дифрактограммах вліво, що обумовлено зміною складу і проникнення атомів азоту всередину кристалічних комірок, створюючи дефекти та підвищуючи рівень мікронапружень у покритті [186, 187].

1.3.2.2 Механічні властивості покриттів Nb-Al-N

Для покриттів Nb-Al-N при малих концентраціях Al (близько 1 %) нанотвердість складає 24 ГПа. Зменшення нанотвердості в порівнянні з чистим NbN_x пов'язано зі зміною фазового складу з $\delta' + \delta$ (з високою концентрацією δ' -фази) на δ . Максимальна твердість проявляється при концентрації Al близько 18 ат. % і складає 30 ГПа. Внутрішнє макронапруження складає 2 ГПа. З переходом до структури вюрциту (при концентрації 24 ат. %) твердість зменшується до 18 ГПа. При цьому відбувається релаксація в кристалічній структурі і внутрішнє макронапруження практично відсутнє [79].

Прикладення зовнішньої напруги до підкладки при співвідношенні атомних концентрацій Al до Nb 1:1 спричинило збільшення твердості покриття. Так, при збільшенні зовнішньої напруги на підкладці при осадженні від -50 В до -200 В, твердість зросла від 20,6 ГПа до 27,7 ГПа [85]. При цьому твердість і модуль пружності зменшується з підвищенням концентрації алюмінія від 34 до 26 ГПа і від 340 до 245 ГПа відповідно [188]. Збільшення твердості з підвищенням напруги на підкладці обумовлене збільшенням інтенсивності бомбардування, в результаті

чого прискорюється процес нуклеації і розміри кристалітів залишаються меншими [185].

У роботах [180, 181] досліджена залежність твердості мультишарового покриття NbN/AlN від товщини шару. Максимальні значення твердості (37,5 ГПа) покриття демонструє за товщини бішару 3 нм. Мінімальне внутрішнє напруження (0,1 – 0,2 ГПа) спостерігається при періоді модуляції в діапазоні від 4 до 8 нм.

Трибологічні дослідження мультишарових покриттів NbN/AlN показали, що строк придатності у разі механічного зношення збільшується при зменшенні товщини шару і досягає максимального значення 903 цикли при товщині бішару 3,9 нм [180]. У результаті скетч-тесту виявлено, що мультишарові покриття витримують більше навантаження, ніж моношари NbN і AlN.

1.3.2.3 Вплив термічної обробки на властивості покриттів Nb-Al-N

Для дослідження впливу температури на компонентний склад покриттів використані зразки отримані з різною концентрацією алюмінію при різних напругах на підкладці [85], [188]. Так, у покриттях з концентрацією Al на рівні 12 ат. %, при низькому потенціалі на підкладці (-40 В) оксидна фаза починає формуватись при підвищенні температури до 873 К. Починаючи з 973 К спостерігається наявність лише оксидних піків (в основному орторомбічний Nb₂O₅) на рентгенограмах та раманівських спектрах, а нітридні відсутні. При подальшому підвищенні температури до 1073 – 1173 К в покритті додатково з'являється оксидна фаза AlNbO₄. Для зразків з концентрацією Al на рівні 20 ат.% характерно утворення оксидів, починаючи з 973 К. При концентрації Al близько 32 ат. %, покриття залишається стабільним при температурах до 1073 К. Підвищення потенціалу на підкладці до -120 В призводить до зменшення температури утворення оксидів.

Враховуючи, що окислення зразків NbN відбувається вже при 623 К [85], додавання Al до складу покриття суттєво покращує його термічну стабільність. Дослідження підвищення здатності опору до окислення в покриттях TiN та CrN при легуванні Al [125], [189], [190] вказують на можливість формування тонкої

оксидної плівки Al_2O_3 [191] на поверхні покриття. Аналогічні процеси відбуваються і в покриттях Nb-Al-N: аморфний оксид алюмінію запобігає подальшому окисленню покриття на відміну від кристалічного Nb_2O_5 [192], що утворюється при відпалі NbN.

Висновки до розділу 1

Дослідження покриттів на основі нітриду ніобію вказує на широкі можливості їх застосування: в якості захисних покриттів, для створення світлочувливих приладів з високою роздільною здатністю, елементів надпровідних пристроїв та у приладах, що працюють у високих магнітних полях.

Основними недоліками покриття NbN є низька термічна та хімічна стабільність, що усувається шляхом їх легування атомами кремнію та алюмінію. У результаті легування атомами Si у покритті, між зернами кристалічного нітриду ніобію, формується аморфна нітридна фаза, що забезпечує зменшення проникнення кисню вглиб матеріалу. В зразках, легованих алюмінієм, захисний шар формується за рахунок утворення оксидів алюмінію на поверхні покриття.

Механічні властивості покриттів суттєво залежать від умов осадження, зокрема негативного потенціалу зміщення на підкладці при отриманні, швидкості потоку азоту та концентрації легуючих елементів. При низькому негативному потенціалі на підкладці спостерігається формування δ -NbN(111) та (200)-структур. Підвищення негативного потенціалу зміщення на підкладці при осадженні приводить до більш інтенсивного бомбардування поверхні підкладки іонами ніобію, внаслідок чого утворюються більш тверді фази δ' -NbN та ϵ -NbN на противагу більш м'якій фазі δ -NbN.

Механічні властивості зразків після легування суттєво залежать від концентрації легуючої домішки в покритті. Максимальні значення твердості спостерігаються в області, близької до межі розчинності легуючих елементів в кристалічній решітці нітриду ніобію.

Властивості покриттів нітриду ніобію нелегованих та легованих Si та Al при прикладенні негативного потенціалу на підкладку вивчені недостатньо та потребують подальшого дослідження.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ТА ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1 Матеріали і методи для отримання покриттів

Магнетронні системи розпилювання знаходять широке застосування в технології вакуумного іонно-плазмового нанесення тонких плівок для формування функціональних шарів в мікроелектроніці, оптиці, оптоелектроніці та машинобудуванні [81, 193, 194]. Перевага магнетронного розпилення в порівнянні з іншими методами полягає у високому ступені контролю процесу осадження покриття, що дає можливість дублювати властивості покриттів при нанесенні на ідентичну підкладку. Методи магнетронного розпилення забезпечують нанесення тонкоплівкових шарів металів та діелектриків з високою швидкістю [195].

Особливістю незбалансованих магнетронів є наявність більш сильних зовнішніх магнітів по відношенню до внутрішніх. У такому випадку не всі силові лінії магнітних полів замкнені між внутрішнім та зовнішнім полюсами в магнетроні, деякі з них спрямовані до підкладки. В результаті область плазми досягає підкладки навіть при низьких струмах розпилення, що дає можливість осаджувати покриття без прикладення зовнішнього потенціалу до підкладки [196].

Введення азоту в процесі осадження вносить зміни в динаміку плазми, оскільки зі збільшенням кількості молекул азоту, збільшується ймовірність їх зіткнень та протікання більшої кількості хімічних реакцій на поверхні підкладки. Ці реакції можуть бути пояснені за допомогою моделі низької енергії (≤ 20 eV) іонного бомбардування в процесі росту плівки при відношенні температури підкладки при осадженні до температури плавлення покриття в діапазоні 0,1 – 0,3 [197, 198]. Відповідно до цієї моделі, енергії в 25 eV достатньо для того, щоб викликати зіткнення дисоційованих іонів N_2^+ , забезпечуючи безперервне джерело атомарного азоту. Азот легко хімічно адсорбується на кристалографічних площинах (200) покриття, але не на площині (111). Це в свою чергу зменшує довжину вільного пробігу катіона металу на поверхні (200) покриття через

взаємодію з атомами азоту, а також сприяє утворенню адмолекул NbN_x ($x = 1 - 4$) або островків з адатомів. Це можна розглядати як причину додаткового зменшення поверхневої енергії площини (200) по відношенню до (111). Отже, присутність атомів азоту дозволяє зменшувати потік катіонів з площини (200) до (111), що приводить в результаті до зростання покриття у напрямі [200] [35].

Автори праць [199, 200] пояснюють зміну напрямку зростання покриттів, отриманих в діапазоні температур $T_n/T_m \sim 0,3$ (T_n – температура підкладки під час осадження, T_m – температура плавлення покриття) при різних умовах осадження з точки зору вільної енергії покриття W_{hkl} як суми поверхневої енергії S_{hkl} та внутрішньої енергії U_{hkl} . Поверхнева енергія покриття пов'язана з існуванням ненасичених зв'язків у поверхневому атомному шарі і може бути виражена як:

$$S_{hkl} = (N_{hkl} \cdot L_s) / Z \cdot N_a \quad (2.1)$$

де N_{hkl} – кількість ненасичених зв'язків на атом у площині (hkl);

L_s – енергія сублімації;

Z – координаційне число;

N_a – число Авогадро.

Внутрішня енергія для двовимірного випадку з рівномірно розподіленим напруженням може бути розрахована як:

$$U_{hkl} = \varepsilon_{hkl}^2 \cdot E_{hkl} (1 - \nu) \quad (2.2)$$

де ν – коефіцієнт Пуасона;

ε_{hkl} – напруження в площині (hkl) покриття;

E_{hkl} – модуль Юнга в площині (hkl) покриття.

В роботах [55, 201] відмічено, що реакція протікає на поверхні мішені ніобію, навіть при низькому тиску азоту ($5 \text{ см}^3/\text{хв}$) протягом реактивного розпилення покриття NbN. Кількість нітриду ніобію, сформованого на поверхні мішені зростає зі збільшенням тиску азоту, що призводить до зменшення швидкості осадження зі збільшенням потоку N_2 , через різницю між швидкістю розпилення металу і нітриду металу. У роботі [202] показано, що у режимі

розпилення нітриду загальна енергія на кожен осаджуваний атом зростає відповідно до збільшення швидкості потоку азоту в процесі реактивного осадження нітриду алюмінію. Аналогічні процеси відбувалися при осадженні нітриду титану [203] та нітриду ніобію [55]. Отже, зі збільшенням швидкості потоку азоту повна енергія осаджуваного атома ніобію поступово зростає, що сприяє збільшенню внутрішньої напруги стиснення плівки [183].

Параметри осадження зразків наведено у таблиці 2.1.

Таблиця 2.1

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

Покриття на базі NbN осаджувались на дзеркально відполіровану пластину Si (100) методом незбалансованого DC магнетронного розпилення. Для осадження використовувались мішені Nb (99,9%, Ø72×4 мм), Si (99,999%, Ø72×4 мм) та Al (99,999 %, Ø72×4 мм). Двохгранний кут між мішенями складав близько 45°. Відстань між мішенню та тримачем підкладки складала 8 см. Підкладки з кремнію були очищені за допомогою ультразвуку, перед тим як вони були поміщені до вакуумної камери. Крім того, перед осадженням, підкладки були протравлені у водневій плазмі у вакуумній камері протягом 5 хвилин. Базовий тиск у вакуумній камері був краще за 10^{-4} Па. Після напуску аргону та запалення розряду тиск у вакуумній камері був встановлений на рівні 0,17 Па.

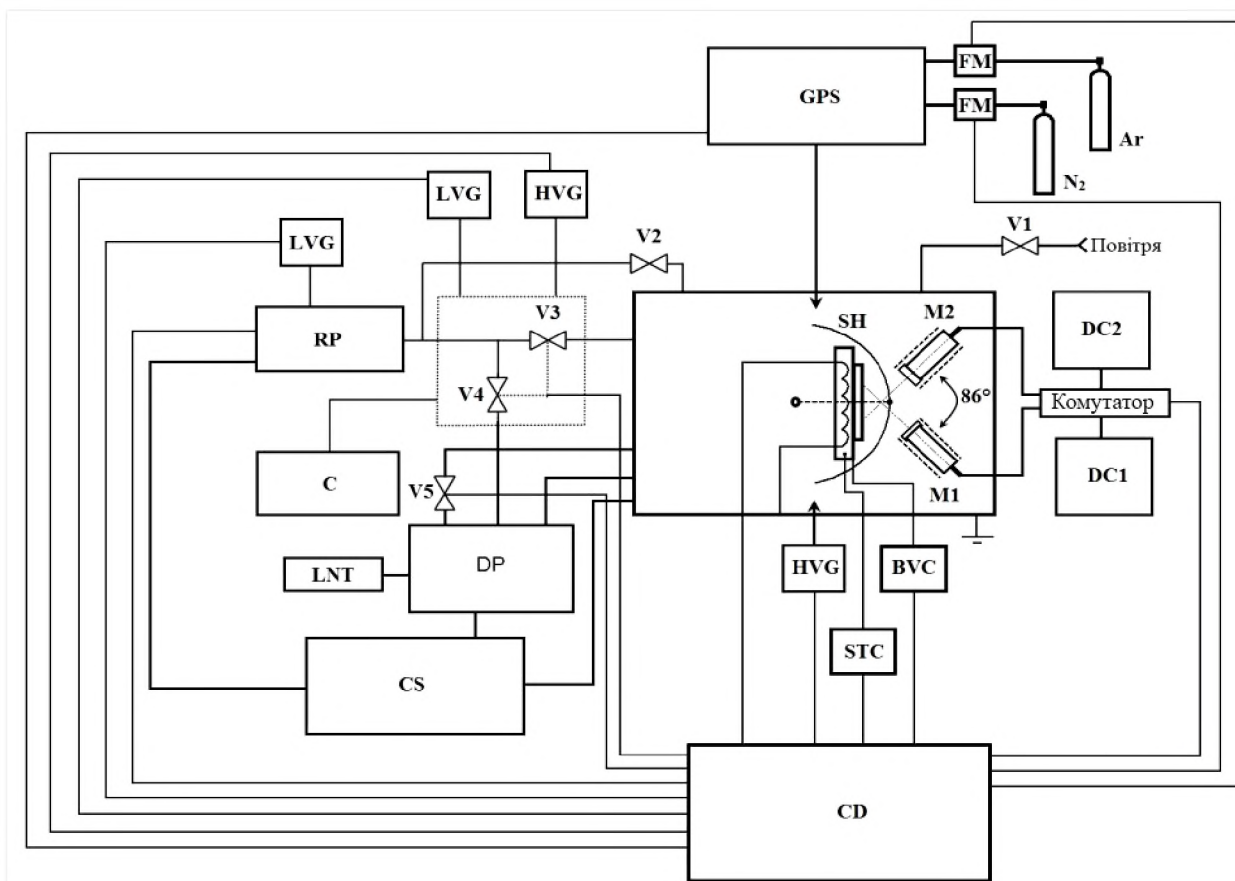


Рис. 2.1. Принципова схема установки для магнетронного осадження зразків: M1, M2 – перший і другий магнетрони в реакційній вакуумній камері; SH – затінювач; HVG, LVG – датчики виміру високого і низького вакууму, відповідно; STC – система контролю температури підкладки; BVC – блок контролю вакууму; комутатор – перемикач магнетронів; DC1, DC2 – блоки живлення магнетронів; V – вакуумні клапани. C – компресор; CS – система водяного охолодження; CD – блок управління; RP, DP – роторний і дифузійний вакуумні насоси; LNT – пристрій для виморожування зворотних газів (азотна пастка); FM – витратомір газів; GPS – система дозування газів

Температура поверхні підкладки під час осадження становила 623 К. Протягом осадження покриття на підкладку, на ній підтримувалася стабільний потенціал зміщення. Для покриттів NbN та Nb-Si-N для різних серій прикладалася напруга зміщення в діапазоні від 0 до -70 В. Для покриттів Nb-Al-N для різних серій покриттів змінювалась сила струму на алюмінієвій мішені в діапазоні від 50 до 300 мА. На рис. 2.1 приведена загальна схема установки для магнетронного розпилення, що використовувалась в дисертаційному дослідженні.

Після проведення першої серії неруйнівних досліджень на зразках, був проведений їх відпал на обладнанні Pekly herrmann moritz JF1013 (Франція) з вакуумним постом PFEIFFER HiCube 80 Eco при остаточному атмосферному тиску $P_{відн.} = 8 \cdot 10^{-4}$ Па та температурах 873 К, 1073 К та 1273 К протягом однієї та двох годин.

2.2 Методи дослідження поверхні покриття

2.2.1 Скануюча електронна мікроскопія

Дослідження топографії поверхні покриттів проводилися з використанням скануючих електронних мікроскопів JEOL-6610LV (Курськ, Росія) та JEOL 7001 F (SEI detector, 15 kV accelerating voltage) (Познань, Польща).

При дослідженні поверхні растровим електронним мікроскопом (РЕМ) був використаний метод топографічного контрасту в режимі розсіяних і вторинних електронів. Вторинні електрони низької енергії ($E_e < 50$ eV) реєструвалися за допомогою сцинтиляторного детектора. При таких низьких енергіях вторинні електрони можуть випромінюватись лише з глибини декількох нанометрів від поверхні зразка, тому зображення не залежить від хімічного складу зразка. Додавання вторинних електронів надає можливість покращити інформацію про топографію поверхні та показує більш широкий спектр контрастів.

Особливістю дослідження за допомогою РЕМ є можливість отримання зображення з великої площі (декількох мм^2), а типова площа зйомки складає

100x100 мкм². При дослідженні зразків, деякі з них були розколоті та отримані зображення поверхні розколу для ідентифікації специфіки росту покриття [204].

2.2.2 Атомно-силова мікроскопія

Дослідження поверхні зразків проводилися на скануючих зондових мікроскопах марки SmartSPM (Курськ, Росія) та Bruker's Innova Atomic Force Microscope (Познань, Польща) у напівконтактному режимі.

Особливість роботи атомно-силового мікроскопу полягає у взаємодії зонду з поверхнею. За допомогою зондового датчика, який представляє собою пружну консоль з гострим зондом, відбувається реєстрація силової взаємодії між вістрям зонду та поверхнею покриття. Внаслідок дії сили, що діє на зонд з боку поверхні, згинається консоль згинається. В результаті виміру величини вигину консолі можна розрахувати силу взаємодії зонда з поверхнею.

Взаємодія зонда з поверхнею описується дією сил Ван-дер-Ваальса. Енергію взаємодії між атомами, що знаходяться на відстані r один від одного апроксимувалась степеневою функцією Леннарда-Джонса до вигляду:

$$U_{LD}(r) = U_0 \left(-2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 + \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} \right) \quad (2.3)$$

де r_0 – рівноважна відстань між атомами, U_0 - мінімальне значення енергії [205].

В напівконтактному режимі роботи АСМ відстань між кантилевером та зразком змінюється від кількох нанометрів до повного контакту з поверхнею. В цьому режимі використовувався більш жорсткий кантилевер у порівнянні з контактним режимом, в результаті чого коливання здійснюються поблизу резонансної частоти. Значення частоти коливання кантилевера складали 400 кГц. Взаємодія зонда з поверхнею зразка призводила до зміни резонансної частоти f кантилевера по закону [206]:

$$f \sim \sqrt{k - \frac{df}{dz}} \quad (2.4)$$

За допомогою зворотнього зв'язку амплітуда або резонансна частота коливань кантилевера в процесі сканування підтримується постійною і зонд переміщувався по лінії постійного градієнта діючої на нього сили. Такий режим роботи сканера дозволяв отримувати зображення поверхні з точністю до атома [207].

Особливістю напівконтактного режиму роботи мікроскопа є взаємодія зонда з поверхнею зразка з певною частотою. Взаємодія з покриттям призводить до зміни частоти та фази коливань кантилевера. Це обумовлювало можливість отримання фазового розподілу на поверхні зразка у випадку його неоднорідності [208].

2.2.3 Голографічна мікроскопія

Дослідження поверхні зразків проводилися на цифрових голографічних мікроскопах марки Lyncée tec серії DHM R2203 (Курськ, Росія).

Аналіз поверхні методом цифрової голографічної мікроскопії базувався на класичному голографічному принципі, з тією різницею, що голограма записувалася за допомогою цифрового датчика зображення у вигляді CCD камери. Подальша реконструкція голографічного зображення, що містить інформацію про об'єктну хвилю, виконувалась чисельно комп'ютером. На рисунку 2.2 зображено схему установки для цифрової голографічної мікроскопії. Когерентне світло лазера (Nd: YAG, $\lambda = 532$ нм) ділилося на освітлення об'єкта та еталонну хвилю, використовуючи одномодові оптичні волокна. На рисунку 2.2 показано розташування падаючого світла для дослідження зразків. Когерентне лазерне випромінювання для освітлення зразка з'єднувалось в оптичному шляху конденсатора мікроскопа за допомогою кубичного спліттера.

Базова хвиля накладалась на світло, яке відбиває або передає об'єкт сплітеру промені з невеликим нахилом проти фронту хвилі об'єкта, щоб генерувати позаосьові голограми які записувалися CCD-камерою. Після утворення голограми дані передавались інтерфейсом IEEE1394 ("FireWire") на комп'ютерну систему

обробки зображень, що дозволяло уникнути витрат інтенсивних грабберних карток із програмним забезпеченням для конкретного устаткування. Модульний підхід до підключення дає перевагу, так як звичайні комерційні мікроскопічні лінзи з високою числовою апертурою використовувалися в комбінації з оптимізованим підсвічуванням зразка. Крім того, інтеграція додаткових оптичних компонентів для цифрової голографії не обмежувала звичайних функцій мікроскопічних систем.

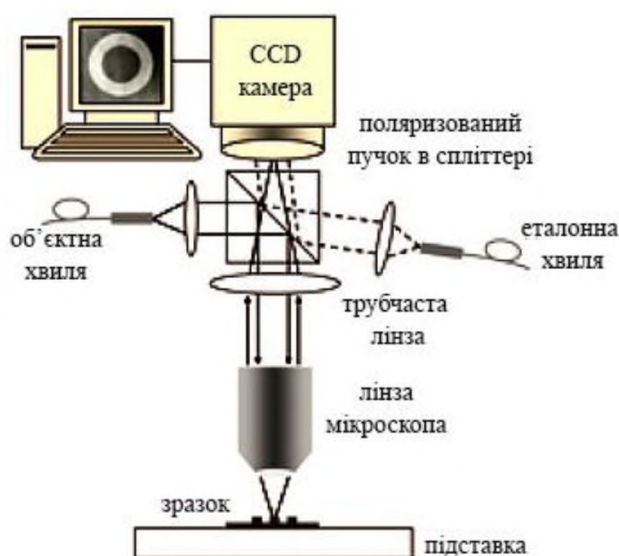


Рис. 2.2. Схема установки для цифрової голографічної мікроскопії

Реконструкція цифрової голограми виконувалася чисельно зі стандартною комп'ютерною технікою. Загалом, цифрові голографічні методи відновлення на основі перетворення Френеля генерували не тільки інформацію, що містяться в об'єктній хвилі, але також інтенсивність еталонної хвилі ("нульовий порядок") та "подвійного зображення". Крім того, розмір реконструйованого голографічного зображення залежав від відстані реконструкції до голограми.

2.3 Методи дослідження внутрішньої структури

2.3.1 Просвічуюча електронна мікроскопія

Підготовка та дослідження внутрішньої структури зразка проводились на Focused Ion Beam (FIB, JEOL JIB-4000) (Познань, Польща) та просвічуючому

електронному мікроскопі JEOL-ARM 200F (200 кВ) HRTEM (Познань, Польща) відповідно.

Підготовка зразка до дослідження здійснювалась шляхом вирізання тонкої плівки з поверхні та поперечного перетину покриття високоенергетичним іонним пучком.

Принцип формування зображення у просвічуючому електронному мікроскопі (рис. 2.3) полягає в наступному. Електрони вилітають з катода, що нагрівається, прискорюються в напрямі до позитивно зарядженої ґратки, пролітають крізь електростатичну або магнітну лінзу і прямують до об'єкта.

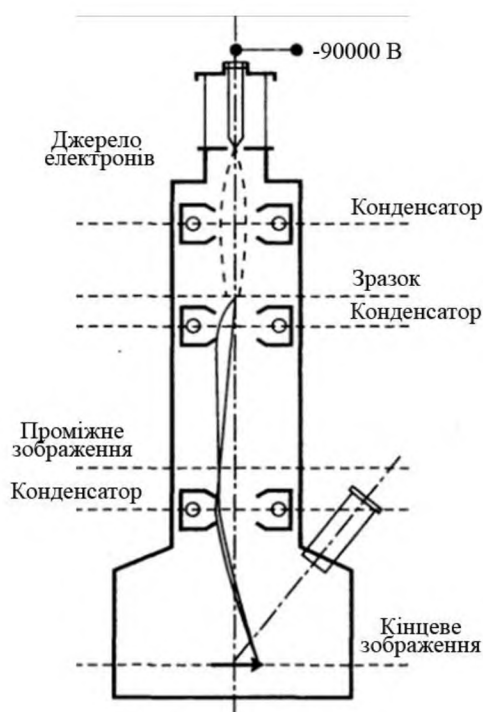


Рис. 2.3. Принцип роботи просвічуючого електронного мікроскопа з магнітним фокусуванням

Для зменшення розсіювання електронів при проходженні крізь зразок, його розміщували на сітці, діаметром 3 мм, товщиною 30 мкм та квадратними порами, розміром 90x90 мкм. Пучок послаблювався в залежності від товщини та складу об'єкта в конкретній точці. Далі пучок проходить крізь дві лінзи та проектувався на екран, фотопластинку, на сцинтилятор фотопомножувача або на ПЗС-матрицю. Сцинтилятор є напівпрозорим матеріалом, що випромінює світло при прольоті

електрона. Просторова роздільна здатність мікроскопа визначалася довжиною дебройлерівської хвилі електрона.

В ПЕМ високої роздільної здатності використовуються надтонкі мікротомовані зразки з товщиною 10 нм. При цьому можна дослідити особливості структури розміром менше 1 нм. Пучок паралельних електронів розсіювався об'єктом, проходив через розсіювальну лінзу та створював в фокальній площині проміжну дифракційну картину. Результуюче оптичне зображення утворювалося в площині Гауса. Для того, щоб збільшене зображення було Фур'є-образом вихідної структури, всі промені інтерферували зі збереженням початкових фаз. Об'єктив викликав створення додаткових фазових зсувів. Ці зсуви залежать від сферичнох аберації лінз C_s , кута заломлення 2θ відносно оптичної осі та де фокусної відстані Δf . Функція передачі K електронної лінзи становить [209]:

$$K(u) = D(\lambda f u) e^{-i\chi(u)}, \quad (2.5)$$

$$\chi(u) = \frac{\pi(C_s \lambda^3 u^4 - \lambda \Delta f u^2)}{2}, \quad (2.6)$$

де D - характеристична функція об'єктиву;

$\chi(u)$ - функція аберації;

u - просторова частота $u = 2\theta/\lambda$;

f - фокусна відстань;

λ - довжина хвилі. Об'єктив працював як фільтр, відбираючи та сортуючи фази хвиль, що може створювати перешкоди в площині зображення [204].

2.3.2 Рентгенівська дифрактометрія

Визначення фазового складу зразка та переважного напрямку формування кристалічної ґратки, а також типів кристалічної ґратки покриття здійснювалось рентгенівською дифрактометрією на приладі X'pert3 MRD (XL) from PANalytical (Познань, Польща). Джерело випромінювання випромінювання - Cu K_α з

довжиною хвилі 0,154 нм. Напруга живлення і струм прилада відповідно 45 кВ і 40 мА.

Для визначення орієнтації кристалічних ґраток в полікристалічній плівці, виходячи з набору піків для різних кутів (рис. 2.4), використовувалось співвідношення Брегга. Воно описує залежність кута (θ) на якому реєструється випромінювання від міжатомної відстані (d) та довжини хвилі, яка опромінює зразок (λ) і має наступний вигляд:

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (2.7)$$

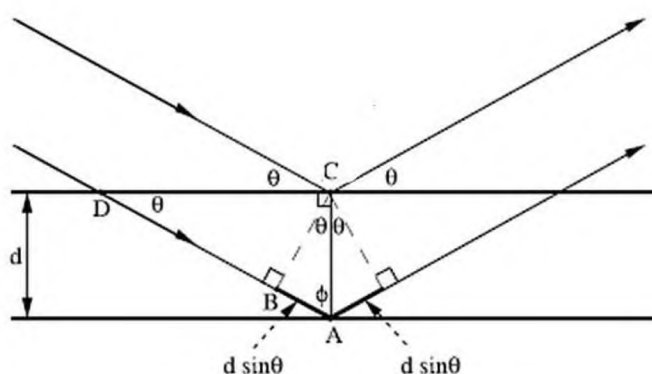


Рис. 2.4. Геометрія інтерференції падаючих хвиль на дві атомні площини на відстані d одна від одної

Дифракційний паттерн від матеріалу в основному має декілька різних піків, розміщення яких залежать від типу кристалічної ґратки матеріалу і міжплощинної відстані d . Так, для кубічного кристалу з параметром ґратки a_0 і міжплощинною відстанню d_{hkl} , для площини з індексами Міллера (hkl) справедливе співвідношення:

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.8)$$

Виходячи з двох формул, вказаних вище можна отримати залежність кута реєстрації випромінювання від набору орієнтацій кристалітів.

$$2\theta_{hkl} = 2 \sin^{-1} \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2a_0} \quad (2.9)$$

Внутрішні напруження в матеріалі (ε) змінюють розташування та гостроту піків на дифрактограмі. Якщо внутрішня напруга рівномірно розподілена по зразку, то в результаті відбуваються невеликі зміни в параметрі кристалічної ґратки. Пік змінює свою позицію, але залишається гострим. Зміщення кожного піку $\Delta\theta_B$, що спричиняє внутрішнім напруженням $\varepsilon = \Delta d/d$ в покритті, розраховується по співвідношенню Брегга [210]:

$$\frac{d}{dd} 2d \sin \theta_B = \frac{d}{dd} \lambda, \quad (2.10)$$

$$2 \sin \theta_B + 2d \cos \theta_B \frac{d\theta_B}{dd} = 0, \quad (2.11)$$

$$\Delta\theta_B = -\varepsilon \operatorname{tg} \theta_B. \quad (2.12)$$

Для розрахунку розміру області когерентного розсіювання використаний метод Вільямсона-Холла:

$$\beta(2\theta) = \frac{L_x}{\cos \theta} + \varepsilon \operatorname{tg} \theta \quad (2.13)$$

де $\beta(2\theta)$ - фізична ширина піка на куті 2θ , L_x та ε – вклади розміру ОКР та мікронапружень відповідно у загальну ширину піка.

2.3.3 Метод $\sin^2 \psi$

Для визначення напружено-деформованого стану покриттів NbN і Nb-Si-N використовувався метод $\sin^2 \psi$ [211]. Цей метод дає надійні результати для макрооб'єктів та плівок і покриттів, дозволяє визначити напружено-деформований стан кожного фазового компонента. Вимірювання напруженості проводилися за допомогою дифрактометра Seifert XRD, що працює при струмі 40 мА і напрузі 40 кВ методом точкового фокусування джерела рентгенівського випромінювання з Cu, коліматора діаметром 1,0 мм, фільтра з Ni для поглинання довжини хвилі Cu K_α і сцинтиляційного детектора [212].

Вимірювання проводились шляхом запису відображення 2θ сканувань кубічного [200] NbN при різних кутах нахилу зразка ψ в діапазоні від 0 до 88° .

На практиці, полікристали, що складаються з пружноізотропних кристалітів зустрічаються рідко. У полікристала, що складається з пружноанізотропних кристалітів, напруга та деформація змінюються по-різному в залежності від орієнтації кристалітів в зразку, на відміну від полікристала, що складається з пружноізотропних кристалітів, де напруги і деформації однакові для всіх по-різному орієнтованих кристалітів. При наявності цієї власної пружної анізотропії, розподіл напружень і деформацій, що відбувається, є результатом взаємодій пружних зерен.

Навіть якщо окремі кристаліти полікристала є пружноанізотропними, весь матеріал все ще може бути макроскопічно пружноізотропним, який в подальшому називається квазіізотропним. Це той випадок, якщо не спостерігається кристалографічної текстури, і, якщо взаємодія зерна ізотропна (тобто взаємодія зерна в залежності від напрямку не спостерігається). В іншому випадку, матеріал макроскопічно пружноанізотропний.

Можна показати, за рахунок використання симетрії пружних властивостей підгруп зерен за вибором дифракційного експерименту, що поняття констант пружності рентгенівської дифракції має місце для квазіізотропних зразків, в той час як поняття коефіцієнтів напруженості рентгенівської дифракції повинно бути використано для пружноанізотропних зразків [213].

У разі квазіізотропних зразків закон $\sin^2 \psi$ відрізняється від закону для пружноізотропних зразків тільки по відношенню до констант пружності S_1 і S_2 , які повинні бути замінені так званими hkl -залежними константами пружності рентгенівської дифракції S_1^{hkl} і S_2^{hkl} :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\varphi\psi}^{hkl} = & \frac{1}{2} S_2^{hkl} \sin \psi [\langle \sigma_{11}^S \rangle \cos^2 \varphi + \langle \sigma_{12}^S \rangle \sin(2\varphi) + \langle \sigma_{12}^S \rangle \sin(2\varphi)] + \\ & + \frac{1}{2} S_2^{hkl} \sin \psi [\langle \sigma_{13}^S \rangle \cos \varphi \sin(2\psi) + \langle \sigma_{23}^S \rangle \sin(\varphi) \sin(2\psi) + \langle \sigma_{33}^S \rangle \cos^2 \psi] + \\ & + S_1^{hkl} (\langle \sigma_{11}^S \rangle + \langle \sigma_{22}^S \rangle + \langle \sigma_{33}^S \rangle) \end{aligned} \quad (2.14)$$

де φ - кут повороту зразка навколо нормалі до поверхні зразка і ψ - кут нахилу зразка до нормалі поверхні, $\langle \sigma_{ij}^S \rangle$ - компоненти тензора напруженості зразка.

Аналіз напруг був проведений в припущенні макроскопічної (пружної) ізотропності зразка, що знаходиться в осесиметричному стані в площині біаксіальних напружень $\langle \sigma_{ij}^S \rangle = \sigma$. Для кубічного матеріалу зв'язок між деформацією та напругою набуває вигляду:

$$\varepsilon_{hkl} = \frac{a_{hkl} - a_0}{a_0} = \left(2S_1^{hkl} + \frac{1}{2} S_2^{hkl} \sin^2 \psi \right) \sigma \quad (2.15)$$

де a_0 є параметром ґратки за відсутності внутрішньої напруги. Константи пружності рентгенівської дифракції відрізняються від механічних пружних постійних, $S_1^{mech} = -\frac{\nu}{E}$ і $\frac{1}{2} S_2^{mech} = \frac{1+\nu}{E}$, що зазвичай використовуються для опису поведінки ізотропних полікристалічних систем, де E - модуль Юнга і ν - коефіцієнт Пуассона.

Для практичного застосування будь-якого методу, знання констант пружності рентгенівської дифракції (для макроскопічно пружноізотропних зразків) або коефіцієнтів напруженості рентгенівської дифракції (для макроскопічно пружноанізотропних зразків) є обов'язковою умовою. Хоча вимір констант пружності рентгенівської дифракції або коефіцієнтів напруженості рентгенівської дифракції можливо шляхом застосування відомої напруги під навантаженням на зразок при одночасному вимірі деформації ґратки в дифрактометрі, такий підхід є громіздким і рідко використовується. Як правило, дифракція, а також макроскопічні константи пружності обчислюються з монокристалічних констант пружності, прийнявши модель зернової взаємодії. Основи, загальні для всіх цих моделей зернової взаємодії полягають в наступному (винятком є модель зернової взаємодія Ешелбі-Кронера). Для кожного кристаліта, тензори напруг і деформацій у вибраній області зразка пов'язані законом Гука:

$$\varepsilon_{ij}^S = \varepsilon_{ijkl}^S \sigma_{kl}^S \quad (2.16)$$

У рівнянні (2.16), ε_{ijkl}^S позначають пружню піддатливість монокристаліта, виражені в системі відліку зразка. Рівняння (2.16) являє собою систему з дев'яти рівнянь в вісімнадцять компонентах, але, оскільки тензори деформацій і напруг є симетричними (тобто $\varepsilon_{ij}^S = \varepsilon_{ji}^S$ і $\sigma_{ij}^S = \sigma_{ji}^S$), рівняння (2.16) являє собою короткий запис для шести незалежних рівнянь з дванадцятьма незалежними невідомими. Якщо шість компонентів дванадцяти невідомих відомі, інші шість компонентів можна розрахувати шляхом вирішення системи рівнянь (2.16). У різних типах моделей зернової взаємодії в цілому шість напруг і/або компонентів тензора деформацій в системі відліку зразка приймаються рівними середнім механічним для всіх кристалітів і, отже, інші шість (невідомих) компонентів для кристалітів можна обчислити з системи рівнянь (2.16). Надалі, як правило, використовується моделі взаємодії зерен і основні рівняння, необхідні для розрахунку констант пружності рентгенівської дифракції або коефіцієнтів напруженості рентгенівської дифракції.

Для знаходження констант пружності рентгенівської дифракції S_1^{hkl} і $\frac{1}{2}S_2^{hkl}$ використана модель Реуса. В основу моделі Реуса [214] щодо взаємодії зерен покладено припущення, що розподіл напружень однорідний в зразку, тобто тензор напруг σ^S однаковий для всіх кристалітів. Як наслідок, тензор деформації різний в кожному кристаліті. В основу цього припущення покладено, що розбіжність деформації відбувається на кордонах зерен. Фактор рентгенівського напруження можна розрахувати наступним чином:

$$F_{ij}(\psi, \varphi, hkl) = m_k^S \frac{\int_0^{2\pi} s^S(hkl, \lambda, \varphi, \psi)_{ijkl} f^*(hkl, \lambda, \varphi, \psi) d\lambda}{\int_0^{2\pi} f^*(hkl, \lambda, \varphi, \psi) d\lambda} m_l^S \quad (2.17)$$

При відсутності текстури $f^*(hkl, \lambda, \varphi, \psi) = 1$, полікристал макроскопічно є еластично ізотропним, і, таким чином, рентгенівські пружні постійні S_1^{hkl} і S_2^{hkl} можуть бути використані замість параметрів напруженості. Для зразків з кубічною симетрією кристалітів, наприклад, рентгенівські пружні постійні S_1^{hkl} і S_2^{hkl} можуть бути обчислені з компонента тензора монокристалла.

$$S_1^{hkl} = s_{12} + s_0 \Gamma(hkl)$$

$$\frac{1}{2} S_2^{hkl} = s_{11} - s_{12} - 3s_0 \Gamma(hkl)$$

де $\Gamma(hkl)$ - фактор орієнтації для кубічних матеріалів:

$$\Gamma(hkl) = (h^2 k^2 + h^2 l^2 + k^2 l^2) / (h^2 + k^2 + l^2)^2$$

Константи пружності рентгенівської дифракції для залежностей в моделі Ройса є hkl залежними.

2.3.4 Метод раманівської спектроскопії

Для отримання спектрів комбінаційного розсіювання використовувався Раманівський спектроскоп (Познань, Польща). Спектри раманівського розсіювання надають інформацію щодо електронної структури покриття та динаміки кристалічної ґратки. Робота спектроскопа полягає в фіксації додаткових піків випромінювання після опромінення лазером досліджуваної поверхні. Додаткові піки з'являються за рахунок взаємодії падаючого випромінювання з кристалічною ґраткою, що має певну частоту коливання. Коливання ґратки відбувається під дією заряду q з частотою ν_m близько точки рівноваги:

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_m t) \quad (2.18)$$

Колівання змінюють поляризованість матеріалу (α), що можна описати рядом Тейлора:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right) q + O(q^2) \quad (2.19)$$

де частиною $O(q^2)$ можна знехтувати, оскільки $O(q^2) \ll q$.

Поляризація матеріалу (P), що розраховується по співвідношенню [215]

$$P = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (2.20)$$

де E_0 – інтенсивність електричного поля;

ν_0 - частота падаючої світлової хвилі, після підстановки рівняння (2.19), набуває вигляду:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} q_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 E_0 [\cos(2\pi\{\nu_0 - \nu_m\}t) + \cos(2\pi\{\nu_0 + \nu_m\}t)] \quad (2.21)$$

В цьому співвідношенні перша складова відповідає релеевському розсіюванню, а друга складова характеризує комбінаційне розсіювання. Коливання комбінаційно-активні лише у випадку, коли під час коливань змінюється хоча б одна компонента тензора поляризованості $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)$. Тому комбінаційно-розсіяні світлові хвилі після взаємодії зі зразком мають стоксовські та антистоксовські частоти, $(\nu_0 - \nu_m)$ та $(\nu_0 + \nu_m)$ відповідно [204].

2.4 Дослідження кількісного складу

2.4.1 Енергодисперсійний аналіз

Енерго аналіз (ЕДА) проводився в камері скануючого електронного мікроскопу JEOL 7001F (SEI детектор, 15 кВ прискорююча напруга) за допомогою ЕДА-приставки. ЕДА являє собою метод хімічного аналізу невеликої ділянки твердотілого зразка, в якій рентгенівське випромінювання збуджується сфокусованим електронним променем. За допомогою ЕДА можна виявити масову та атомну концентрацію елементів, що входять до складу зразка [216].

Кількісна оцінка методом ЕДА полягає у порівнянні інтенсивності рентгенівських ліній, що генеруються в зразку з інтенсивностями відповідних ліній у еталонному зразку. При однакових умовах у першому наближенні інтенсивність характеристичної лінії I_A пропорційна концентрації елемента:

$$c_A = c_{ет} \frac{I_A}{I_{ет}} \quad (2.22)$$

де c_A – масова частка елемента A в зразку, $c_{\text{ет}}$ – в еталоні [217].

2.4.2 Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія

Зразки досліджувалися рентгенівським фотоелектронним спектрометром, вмонтованим всередині установки Omicron Nanotechnology multiprobe UHV system (Познань, Польща). Як джерело збудження використовувалося монохроматичне рентгенівське $Al-K_{\alpha}$ випромінювання. В якості основної лінії була вибрана $C 1s$ (284,6 eV). Ступінь вакууму при проведенні дослідження складав 10^{-5} Па. В якості програми для обробки даних РФЕС використовувалося програмне забезпечення CasaXPS.

Особливістю методу є можливість дослідження при поверхневих шарів. Товщина шару, що підлягає аналізу визначається середньою довжиною вільного пробігу λ фотоелектронів відносно недружніх зіткнень, що складає $\lambda = 0,5 - 2,5$ нм для металів та $\lambda = 4,0 - 10,0$ нм для органічних металів та полімерів. Метод РФЕС є неруйнівним методом дослідження поверхні. Також може бути досліджена локальна електронна густина і хімічний склад зразків [208].

Метод базується на явищі фотоефекту – поглинанням зразком рентгенівського випромінювання з подальшою емісією фотоелектрона. Рівняння Айнштейна для явища фотоефекту має вигляд:

$$h\nu = KE + BE_j + \varphi, \quad (2.23)$$

де KE – кінетична енергія фотоелектрона, BE_j – енергія зв'язку електрона на електронному рівні j (відносно рівня Фермі) в атомі досліджуваної речовини, φ – робота виходу спектрометра. З рівняння (2.23) видно, що рентгенівський квант може збуджувати будь-яку атомну оболонку з енергією зв'язку $BE_j < h\nu$, але різна вірогідність збудження оболонок призводить до неоднорідної інтенсивності спектральних ліній.

Енергія зв'язку BE електрона на рівні j розраховується як різниця кінцевих і початкових енергетичних станів багатоелектронної системи [208]:

$$BE_j = E^f(j) - E^i. \quad (2.24)$$

Розрахунок повної енергії може проводитись лише за допомогою численних методів [218]. Одним з найпростіших методів, що дає якісні результати є метод Хартрі-Фока [219].

Якісний аналіз спектра здійснювався, виходячи з того, що всі хімічні елементи розрізняються атомною будовою. Вимірюючи енергію зв'язку електронів в атомах досліджуваного зразка, була отримана інформація про електронну структуру атома i , тим самим, ідентифіковані хімічні елементи. Для цієї мети спочатку отримували так званий оглядовий спектр зразка, тобто повний спектр кінетичних енергій фотоелектронів від $KE = 0$ до $KE = h\nu$. Розрахунок проводився з великими кроками для знаходження енергії зв'язку основних фотоелектронних піків з точністю в декілька електронвольт. Далі для детального аналізу прописувалися окремі спектральні лінії (частковий спектр) у вузькому інтервалі енергій ($\pm 5 - 10$ eV відносно положення піка) з більш високою точністю вимірювання. Будь-який елемент давали одну або більше спектральних ліній. Лінія з максимальною інтенсивністю є основною та використовувалася для ідентифікації елемента в спектрі [208].

2.5 Дослідження механічних властивостей

2.5.1 Наноіндентування

Нанотвердість, модуль пружності та пружне відновлення вимірювали наноіндентором Hysitron TI 950 TriboIndenter (Познань, Польща), використовуючи чотиригранну діамантову пірамідку Берковича в якості індентора. Максимальне навантаження на пірамідку складало $1000 \mu\text{H}$.

Пружний модуль матеріала розраховувався за співвідношенням

$$E_r = \frac{1}{2} \frac{\frac{dP}{dh}}{\sqrt{A_c/\pi}}, \quad (2.25)$$

де P – навантаження на індентор;

h – глибина проникнення індентора,

A_c – показник геометрії індентора.

У випадку ідеального індентора розраховується за формулою:

$$A_c = 3\sqrt{3}h_p^2 \tan^2 \theta = 24,5h_p^2, \quad (2.26)$$

де $\theta = 65,3$ – половинний кут при вершині індентора;

h_p – глибина проникання індентора [220].

Модуль пружності зразка (E_s) знаходиться зі співвідношення:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-v_s^2}{E_s} + \frac{1-v_i^2}{E_i}, \quad (2.27)$$

де E_i – модуль пружності індентора, v_s та v_i коефіцієнти Пуассона для зразка та індентора відповідно [221].

Твердість зразка розраховується за формулою:

$$H = \frac{F}{C(h)\left(h - \varepsilon \frac{F}{S}\right)^2} \quad (2.28)$$

де $C(h)$ – коефіцієнт форми і становить 24,5 для індентора Берковича;

F – сила натискання на індентор;

S – площа контакту індентора зі зразком;

ε – епсилон-фактор [222].

2.6 Інструменти комп'ютерного моделювання

Моделювання «з перших принципів» в рамках молекулярної динаміки з подальшою статичною релаксацією проводилося для гетероструктур NbN/Si_xN_y, що складаються з шарів ε-NbN(001), δ-NbN(001) та δ-NbN(111) з інтерфейсним

моношаром Si_xN_y . Розрахунки зроблені для температур 0 K і 1400 K. Були обрані конфігурації наноструктур, найбільш стабільних для систем $\text{TiN}/\text{Si}_x\text{N}_y$.

Для перевірки висновків про структуру Nb-Al-N плівок, ми робили розрахунки з перших принципів для B1-NbN фази, твердих розчинів $\text{B1-Nb}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, $\text{B1-NbN}(001)/\text{B1-AlN}$ гетероструктур, і Nb_2AlN впорядкованої фази.

Модель атомної структури побудована в програмному середовищі Quantum ESPRESSO-5.0.2 [223] з використанням граничних умов. Для визначення обмінно-кореляційної енергії та потенціала застосоване узагальнене градієнтне наближення (GGA) Пердюю, Берка та Ернзергофа (PBE) [224].

$$E_{XC}^{GGA} = \int d^3r \rho(r) \epsilon_x^{unif}(\rho) F_{XC}(r_s, \zeta, s), \quad (2.29)$$

де $\rho(r)$ - загальна густина;

$\epsilon_x^{unif} = -3k_F / 4\pi$ - наближена густина обміну енергії в однорідному електронному газі;

$k_F = [3\pi^2 \rho(r)]^{1/3}$ - локальний хвильовий вектор Фермі;

$F_{XC}(r_s, \zeta, s)$ - підсилюючий фактор; $\zeta = (p^\uparrow - p^\downarrow) / p$ - відносна спінова поляризація;

$r_s = [(4\pi/3)\rho(r)]^{1/3}$ - локальний радіус Зейтца;

$s = |\nabla\rho| / (2k_F\rho)$ - безрозмірний градієнт щільності.

Критерій збіжності для повної енергії становив $1,36 \cdot 10^{-5}$ еВ. Власне значення було розмите функцією Гауса з шириною $\sigma = 0,272$ еВ для прискорення збіжності. Початкові гетероструктури були оптимізовані шляхом оптимізації базисних векторів та розміщення атомів всередині суперкомірки за допомогою алгоритму Бройдена-Флетчера-Гольдфарб-Шанно (BFGS) [225]. Розрахунки структур, що були спочатку зрелаксовані, проводилися при температурі 1400 K з фіксованими параметрами елементарної комірки та об'ємом (NVT ансамбль, стале число частинок-об'єму-температури) протягом 1.7 пс. Завдяки постійному перерахунку швидкості, температура підтримувалась сталою, а зміна повної енергії контролювалась протягом кожного періоду розрахунку молекулярної

динаміки. Усі структури досягали рівноважного стану протягом ~ 1 пс.

В моделюванні молекулярної динаміки була використана енергія обрізання 408 eV та одна k -точка в центрі зони Бріллюена. Роз'яснення такого підходу викладено в роботах [226, 227].

Під час розрахунку була використана сітка Монкхорста-Пака ($2 \times 2 \times 2$) для гетероструктур NbN/Si_xN_y та ($2 \times 2 \times 3$) для плівок $Nb-Al-N$ [228]. Склади твердих розчинів і гетероструктур були обрані з однаковим складом. Структура Nb_2AlN (просторова група $R\bar{6}3/mmc$, № 194) складається з 8 атомів. Структури включали всі можливі конфігурації $Nb_xAl_{1-x}N$. Релаксація атомних координат та суперкомірки вважались завершеними, у разі, якщо атомні сили були менші за 257 меВ/нм, а напруги менші, ніж 0,05 ГПа, а повна енергія під час структурної оптимізації ітераційного процесу змінювалась менше, ніж на 1,36 меВ. Для гетероструктур була введена аббревіатура: “НГ” та “ВГ”, що відносяться до гетероструктур, отриманим при 0 К та 1400 К відповідно.

Криві напруження-деформації розтягнення розраховували за схемою:

- 1) Розтягували суперкомірку вздовж c -осі з малим прирощуванням ($\sim 0,04$);
- 2) Фіксували базисний вектор;
- 3) Одночасно оптимізували a - і b -базисні вектори комірки та позиції атомів у суперкомірці.

Кубічна структура $B1-(Fm\bar{3}m)$ NbN вивчалась для перевірки нашого методу розрахунку. Розрахована постійна ґратки $a_{NbN} = 0,441$ нм, що близько до експериментального значення 0,4394 нм, та входить в діапазон інших теоретичних розрахунків 0,4378-0,442 нм [229].

Структура Nb_2AlN (просторова група $R\bar{6}3/mmc$, № 194) складається з 8 атомів. Ми вважаємо, що структури включають всі можливі конфігурації $Nb_xAl_{1-x}N$.

Спектри рентгенограм розраховувалися з використанням програмного забезпечення PowderCell – 2.4 [26]

Висновки до розділу 2

Для вирішення задач поставлених у дисертаційному дослідженні, покриття на основі нітриду ніобію були нанесені на кремнієву пластину Si(100) методом магнетронного розпилення. Цей метод забезпечує високу якість поверхні та механічних властивостей покриття при мінімальних температурах підкладки, що забезпечує мінімізацію вмісту оксидних фаз при нанесенні.

При дослідженні структурних та субструктурних властивостей, кристалічної ґратки, структурно-фазового стану а також типу нанокompозитної структури використані наступні методи:

- Скануюча та атомно-силова мікроскопія для визначення механізмів росту покриття, середнього розміру кристалітів, шорсткості покриття, морфології поверхні;
- Рентгенографія для дослідження розміру області когерентного розсіювання, мікронапружень у кристалітах та структурно-фазового стану покриття.

Для визначення елементного складу покриття та стехіометрії покриттів отриманих при різних умовах осадження та різній концентрації легуючих елементів, використаний енергодисперсійний рентгенівський мікроаналіз та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії.

За допомогою методу наноіндентування визначені механічні властивості покриттів, а саме: твердість, модуль пружності, твердість по Кнупу та зносостійкість.

Оптичні властивості покриттів на основі нітриду ніобію досліджені методом раманівської спектроскопії.

Математичне моделювання атомних конфігурацій гетероструктур проведено в програмному середовищі Quantum ESPRESSO-5.0.2 з використанням граничних умов.

РОЗДІЛ 3

ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТЯ NbN В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД НАПРУГИ ЗМІЩЕННЯ НА ПІДКЛАДЦІ

У результаті прикладення від'ємного потенціалу до підкладки, під час осадження суттєво підвищується інтенсивність іонного бомбардування поверхні покриття. Це в свою чергу підвищує не лише адгезію, а й густину покриття [230]. В той же час при високих значеннях потенціалу зміщення зменшується швидкість осадження за рахунок ефекту іонного бомбардування та збільшення густини покриття [76], [231]. Ефект зменшення швидкості осадження полягає у тому, що в результаті зіткнення високоенергетичного атома з поверхнею покриття, атоми, що розташовані на поверхні та слабо зв'язані з нею, відриваються від поверхні зразка.

3.1 Дослідження елементного складу покриттів

Дані, наведені в таблиці 3.1 щодо складу покриття, вказують на обернену залежність відношення концентрацій Nb/N від величини прикладеної до підкладки напруги зміщення під час осадження. Відносна концентрація атомів азоту збільшується внаслідок збільшення інтенсивності осадження іонів азоту, що падає на поверхню покриття.

Таблиця 3.1

Залежність концентрації елементів від напруги на підкладці.

№	U_n , В	$C(Nb)$, ат.%	$C(N)$, ат.%	$C(Nb)/C(N)$	$C(O)$, ат. %	Метод
18.1	0	$45,3 \pm 4,4$	$39,9 \pm 3,8$	$1,2 \pm 0,2$	$14,8 \pm 0,6$	ЕДА
19.1	-20	$37,3 \pm 0,5$	$54,0 \pm 1,1$	$0,7 \pm 0,1$	$8,6 \pm 0,6$	ЕДА
19.3	-20	$47,14 \pm 0,4$	$52,9 \pm 1,3$	$0,892 \pm 0,1$	-	ЕДА
22.1	-50	$44,5 \pm 0,5$	$55,5 \pm 1,4$	$0,802 \pm 0,1$	-	РФС
21.1	-70	$38,4 \pm 0,8$	$51,7 \pm 1,9$	$0,7 \pm 0,1$	$9,9 \pm 1,0$	ЕДА
21.3	-70	$40,3 \pm 0,4$	$54,4 \pm 1,2$	$0,741 \pm 0,1$	$4,3 \pm 0,4$	ЕДА
21.3а	-70	$39,8 \pm 0,5$	$53,8 \pm 1,2$	$0,740 \pm 0,1$	$6,4 \pm 0,3$	ЕДА

Порушення стехіометричної рівноваги в сполуці NbN призводить до створення дефектів, пов'язаних з проникненням атомів азоту в кристалічні комірки нітриду ніобію. Типовий енергодисперсійний спектр від покриттів, отриманих при відсутності потенціалу на підкладці, зображений на рис. 3.1. Помітна відсутність домішкових атомів в складі покриття.

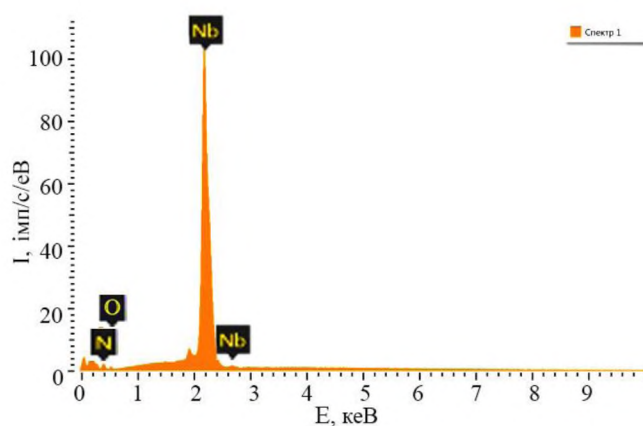


Рис. 3.1. Енергодисперсійний спектр від покриття NbN, отриманого при відсутності потенціалу на підкладці при осадженні

Також у покритті спостерігається високий вміст кисню, що обумовлений окисленням поверхні зразків у результаті взаємодії з повітрям після осадження зразків. Зменшення концентрації кисню зі збільшенням потенціалу на підкладці спричинено зменшенням поруватості та підвищенням густини покриття (див. п. 3.4).

3.2 Структурні та субструктурні характеристики NbN в залежності від напруги на підкладці

В результаті дослідження рентгенограм зразків нітриду ніобію, отриманих при прикладеній нарузі зміщення на підкладку в діапазоні від 0 до -70 В (рис. 3.2), виявлено, що в покритті формується нанокompatна структура, яка складається з двох фаз: кубічної δ -фази та гексагональної δ' -фази. З рисунка 3.2, на якому промарковані відповідні піки, можна помітити, що кількість гексагональної фази складає 5 – 15 % від загального складу. Широкий галоподібний пік у діапазоні кутів $2\theta = 20 - 25^\circ$ вказує на незначну кількість

аморфної фази в покритті. Асиметрія інтенсивних піків δ -NbN вказує на часткове перекриття цих піків, піками гексагональної фази δ -NbN, а також на наявність дефектів пакування, що з'являються під впливом напружено-деформованого стану при формуванні покриття.

При відсутності негативного потенціалу на підкладці при осадженні плівки, покриття формує переважний напрям росту зерен у кристалографічних площинах (200), перпендикулярно до поверхні підкладки.

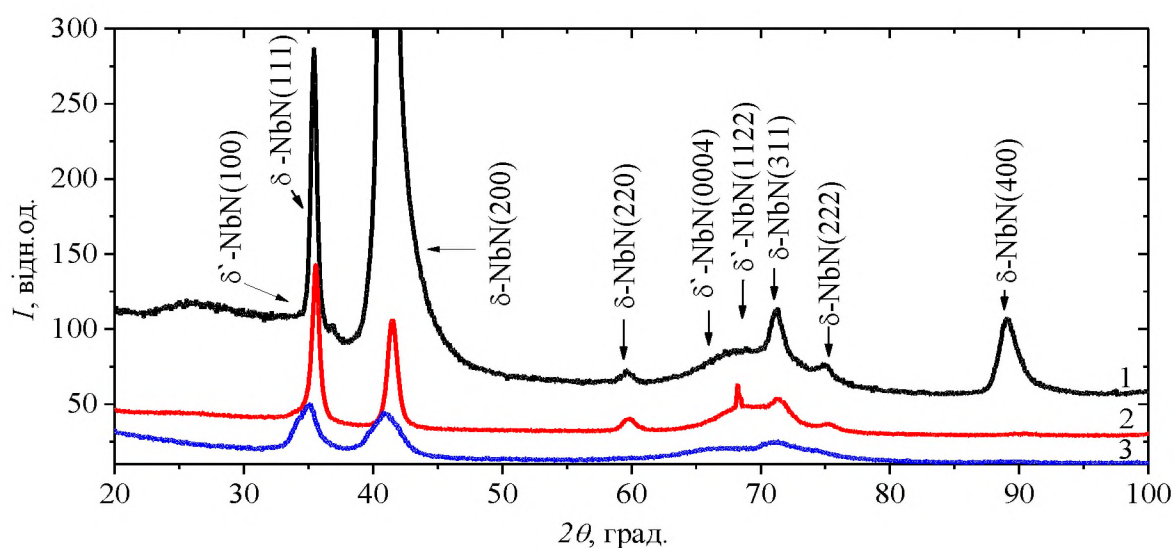


Рис. 3.2. Ділянки дифракційних спектрів покриттів нітрида ніобію, отриманих при від'ємному потенціалі: 1. $U_n = 0$ В, 2. $U_n = -40$ В, 3. $U_n = -70$ В

Для покриттів, отриманих при дії негативного потенціалу на підкладку, збільшується вплив зерен орієнтації (111). В результаті чого створюється структура з майже рівноважним вмістом зерен (табл. 3.3) з орієнтацією площин (111) і (200) в покритті.

У роботі [168] припускається, що напрям зростання зерен в тонких покриттях забезпечується мінімізацією енергії деформації та поверхневої енергії покриття. Отже, відношення цих двох енергій впливає на структуру покриття. У статті [57] показано, що фаза δ -NbN з орієнтацією площин (200) має найнижчу поверхневу енергію, отже, при низьких напругах повинна проявлятися структура з орієнтацією текстури (200), поверхнева енергія в такому випадку дає основний внесок у повну енергію системи.

В результаті аналізу таблиці 3.2 виявлено, що значна кількість малих піків на рентгенівській дифрактограмі зникає з підвищенням напруги на підкладці. Це дозволяє зробити висновок, що прикладення зовнішньої напруги до підкладки в процесі осадження зразків забезпечує впорядкування росту покриття.

У результаті аналізу субструктурних характеристик покриттів (табл. 3.2) виявлено закономірне зростання рівня внутрішніх напружень всередині покриття. Так, для фази δ -NbN характерно зростання рівня внутрішнього напруження більш як утричі. Високий рівень напруженості в δ -фазі спричиняє викривлення всередині кристалітів цієї фази. Підвищення внутрішньої напруженості всередині фази δ -NbN від 0,16 % до 0,61 % з посиленням зовнішньої напруги на підкладці сприяє збільшенню параметру кристалічної ґратки структури на 0,61 %. Збільшення прикладеної до підкладки напруги до -70 В спричиняє значне диспергування структури сформованого конденсату до 4,65 нм. Суттєве зменшення середнього розміру кристалітів для δ -фази зумовлено збільшенням кількості центрів кристалізації на поверхні плівки під час його формування. Фазовий аналіз структури покриттів NbN в залежності від напруги на підкладці наведений в табл. 3.3.

Таблиця 3.2

Параметри ґратки, розмір зерен та внутрішніх напружень в залежності від напруги на підкладці при осадженні (U_n) та температури відпалу (T_a).

U_n , В	T_a , К	$a_{0(\delta)}$, нм	$a_{0(\delta')}$, нм	$L_{(\delta)}$, нм	$L_{(\delta')}$, нм	$\varepsilon_{(\delta)} \cdot 10^{-2}$	$\varepsilon_{(\delta')} \cdot 10^{-2}$	$c_{0(\delta')}$, нм
0		0,4398	0,312	16,88	2,07	0,16	1,29	0,560
-40		0,4368	0,310	15,95	2,06	0,18	1,38	0,550
-40	1273	0,4363	0,312	39,22	2,66	0,072	1,05	0,550
-70		0,4425	0,315	4,65	1,53	0,61	1,87	0,564
-70	1273	0,4348	0,308	12,57	2,06	0,23	1,38	0,556
БД [77]		0,4394	0,300					0,563

Фазовий аналіз структури покриттів NbN в залежності від напруги на підкладці.

δ -NbN (БД)			δ' -NbN (БД)			U = 0В			U = -40В			U = -70В		
(hkl)	I, %	2 θ , °	(hkl)	I, %	2 θ , °	(hkl)	I, %	2 θ , °	(hkl)	I, %	2 θ , °	(hkl)	I, %	2 θ , °
			(002)	100,0	31,76									
(111)	87,5	35,35				(111)	7,4	35,32	(111)	100,0	35,57	(111)	100,0	35,10
			(1010)	28,2	34,48									
			(1011)	-	38,11	(1011)	1,7	36,91				(1011)	4,9	36,56
(200)	100,0	41,05				(200)	100,0	41,01	(200)	66,5	41,31	(200)	85,1	40,75
			(1012)	11,6	47,58	(1012)	1,1	46,68						
(220)	31,3	59,45				(220)	0,8	59,39	(220)	8,82	59,84			
			(1120)	5,4	61,78									
			(0004)	9,5	66,36	(0004)	1,1	66,76	(0004)	16,5	68,14	(0004)	26,1	66,23
			(1122)	3,6	71,15	(1122)	1,2	68,84	(1122)	15,4	69,57	(1122)	26,1	68,14
			(2020)	7,1	72,71	(2020)	1,1	69,52	(2020)	15,4	70,04	(2020)	26,1	68,77
			(2021)	-	74,94	(2021)	1,3	71,82	(2021)	12,0	72,41			
			(1014)	2,9	76,98	(1014)	0,5	76,59						
			(2022)	5,2	81,52	(2022)	0,4	78,55						
(311)	11,9	71,10				(311)	2,0	71,03	(311)	8,18	71,59	(311)	35,6	70,53
(222)	15,5	74,79				(222)	0,8	74,71	(222)	5,36	75,31	(222)	24,9	74,17
(400)	10,3	89,05				(400)	1,8	88,95						
			(2023)	-	92,28	(2023)	1,2	89,47						

Ділянки дифракційних спектрів покриттів нітрида ніобію, отриманих після відпалу при 1273 К, наведені на рис. 3.3. В результаті відпалу період кристалічної ґратки матеріалу зменшився при $U_n = -40$ В від 0,4368 нм до 0,4363 нм, а у випадку $U_n = -70$ В від 0,4425 нм до 0,4348 нм.

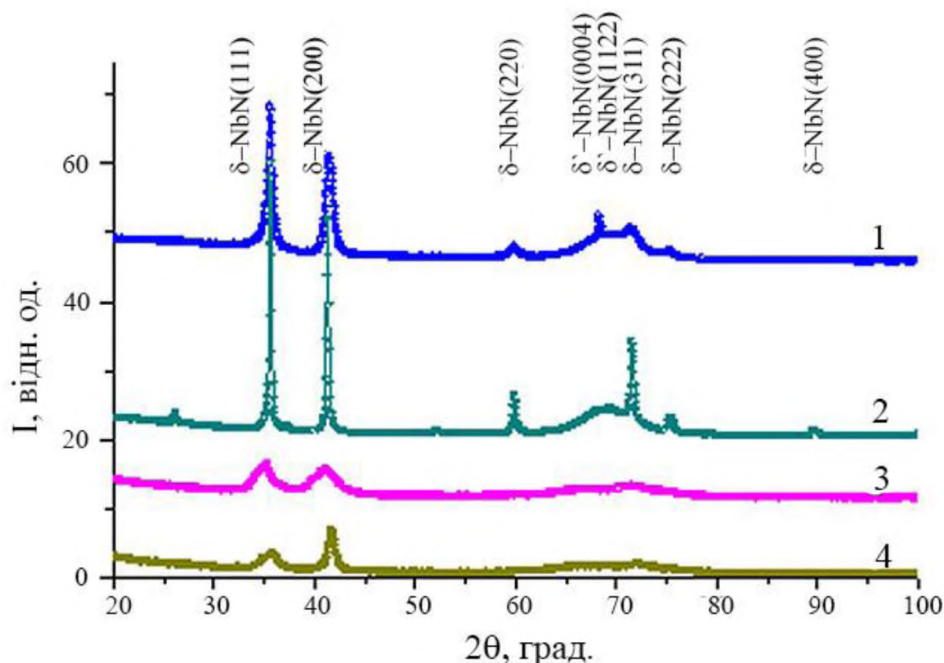


Рис. 3.3. Ділянки дифракційних спектрів покриттів нітрида ніобію, отриманих при від'ємному потенціалі на підкладці -40 В до (1) та після відпалу при температурі 1273 К (2) та при потенціалі -70 В до (3) та після відпалу при температурі 1273 К (4)

Ці зміни характерні для поведінки іонно-плазмових конденсатів при відпалі та визначаються релаксацією вихідних (постконденсаційних) напруг стиснення. Для покриттів, отриманих при $U_n = -40$ В, в результаті аналізу субструктурних характеристик для фази δ -NbN, виявлено зростання ОКР кристалітів до середнього розміру 39,22 нм при зниженні мікрореформації до 0,072 %. У випадку сильної дисперсності вихідної структури при $U_n = -70$ В відпал приводить до збільшення розмірів кристалітів від 4,65 до 12,57 нм при значному зменшенні мікрореформації від 1,87 % до 1,38 %.

Співставлення результатів структурного та елементного спектрального аналізу вказує на формування сильної текстури (200) у випадку, коли кількісне

відношення атомів азоту до атомів ніобію майже стехіометричне. В той же час, у випадку, якщо співвідношення $n(\text{Nb})/n(\text{N}) = 0,7 - 0,9$, формується полікристалічна структура без переважної орієнтації кристалітів.

На рис. 3.4 показана зміна параметра кристалічної ґратки NbN, виміряного для кристалітів орієнтації (200) як функції $\sin^2 \psi$ для NbN плівок, отриманих при $U_n = -70$ В до і після відпалу. Для зразка спостерігається лінійна залежність параметра кристалічної ґратки від функції $\sin^2 \psi$, де ψ – кут між нормаллю до зразка та нормаллю до досліджуваної площини (hkl). Після відпалу характерне відхилення результатів від лінійної залежності, що спричинено утворенням градієнта напруженості за глибиною або складним напруженим станом в результаті збільшення площі контакту між кристалітами, що перебувають в кубічній та гексагональній фазах.

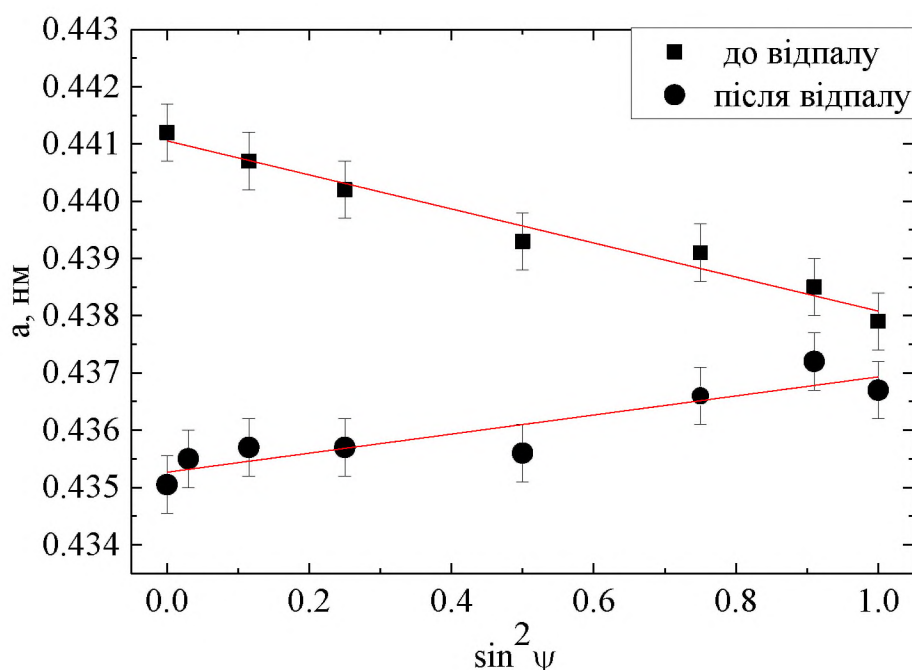


Рис. 3.4. Залежність параметра кристалічної ґратки від $\sin^2 \psi$ для покриттів, отриманих при $U_n = -70$ В до (■) та після відпалу (●)

Покриття без відпалу знаходяться в стиснутому напруженому стані, про що свідчить негативний нахил ділянок $\sin^2 \psi$. Після відпалу при 1273 К, параметр ґратки зменшується, що вказує на релаксацію напружень у покритті. Зростання

величини значення нахилу ділянок $\sin^2 \psi$ після відпалу показує досягнення стану наявності макронапружень розтягування у зразку.

Покриття NbN характеризуються значною пружною анізотропією, вони мають коефіцієнт анізотропії напруженості $A = 2C_{44}/(C_{11}-C_{12})$, що значно нижче, ніж 1. Значення коефіцієнту анізотропії коливається між 0,31 і 0,62 (табл 3.4). Видно, що наші результати для NbN і NbN_{0,75} добре узгоджуються з експериментальними і теоретичними даними інших авторів.

Таблиця 3.4

Сталі пружності другого порядку C_{11} , C_{12} і C_{44} , коефіцієнт анізотропії A , модуль Юнга E (в ГПа) і коефіцієнт Пуассона ν кубічної комірки NbN, змодельовані або отримані з експериментальних літературних даних.

C_{11} , ГПа	C_{12} , ГПа	C_{44} , ГПа	A	E , ГПа	ν	Посилання
590	143	80	0,36	295	0,332	Розрах. ^a
673	128	103	0,38	361	0,306	Розрах. ^b
568	179	108	0,56	358		Розрах. [232]
628	133	103	0,42	582	0,174	Розрах. [233]
630	134	85	0,34	346	0,307	Розрах. [234]
649	136	80	0,31			Розрах. [235]
697	101	94	0,32			Розрах. [236]
498	212	89	0,62			Розрах. [237]
556	152	125	0,62			Експер. [238]
608	134	117	0,49			Експер. [239]
^a Розрахунок для NbN. ^b Розрахунок для NbN _{0,75} .						

Присутність вакансій азоту призводить до збільшення модуля Юнга і коефіцієнта анізотропії, а також до зниження коефіцієнта Пуассона. У цьому аналізі, константи пружності рентгенівської дифракції були розраховані для площини (200) з використанням експериментальних даних, представлених Ченом

і співробітниками [239] з використанням моделі Ройса (тобто однонапруженого стан для всіх кристалітів). Результати стрес-аналізу представлені в таблиці 3.5.

Стискаючі напруги величиною 3 - 4 ГПа спостерігалися у покриттях, що отримані під час осадження плівок. В результаті бомбардування зростаючої плівки прискореними іонами - вони набувають енергію ($U_P - U_B$), де U_P - потенціал плазми – що є початком утворення дефектів в кристалітах NbN.

Параметр ґратки плівки NbN виявляється трохи збільшеним у порівнянні зі значеннями, характерними для об'ємних зразків (0,4394 нм), що вказує на наявність дефектів, таких як зміщені кристаліти, утворення яких пов'язане з гідростатичною складовою напружень [212, 240]. У процесі вакуумного відпалу при 1273 К існує достатня атомна рухливість для забезпечення анігіляції дефектів росту і міграції кордонів зерен, що приводить до зростання зерен. Наступним результатом є зростання розтягуючої напруги до величини 1,8 ГПа. Той факт, що параметр ґратки зменшується після відпалу, ніж об'ємне значення NbN, свідчить про зміну хімічного складу покриття.

Таблиця 3.5

Результати аналізу напружень РСА плівок, отриманих при -70 В і відпалених при 1273 К

Покриття	a_0 , нм	σ , ГПа
Після осадження NbN	$0,4401 \pm 0,0005$	$-3,2 \pm 0,2$
Після відпалу NbN	$0,4357 \pm 0,0005$	$1,8 \pm 0,3$

Це узгоджується з результатами РФА на рис. 3.2, де значне розширення піків спостерігалось при $U_n = -70$ В.

3.3 Структура зв'язків та коливання кристалічної ґратки у покритті NbN

Результати дослідження, проведені методом РФС для покриттів NbN, наведені на рис. 3.5.

З літературних джерел відомо, що в результаті контакту з повітрям покриття з підвищеною температурою, формується оксид ніобію [151]. А піки при 204,7 еВ та 206,88 еВ в спектрі Nb 3d визначаються як Nb-N в NbN (203,97 еВ [135]) та Nb-O в сполуці Nb-N-O (207,0 еВ [241]). Для покриттів NbN пік при 397,4 еВ у спектрі N 1s визначається Nb-N зв'язками [151]. Спектри O 1s від покриттів NbN знаходяться в діапазоні 530,5 еВ, що відповідає сполуці Nb-O (530,4 еВ та 530,7 еВ [242]).

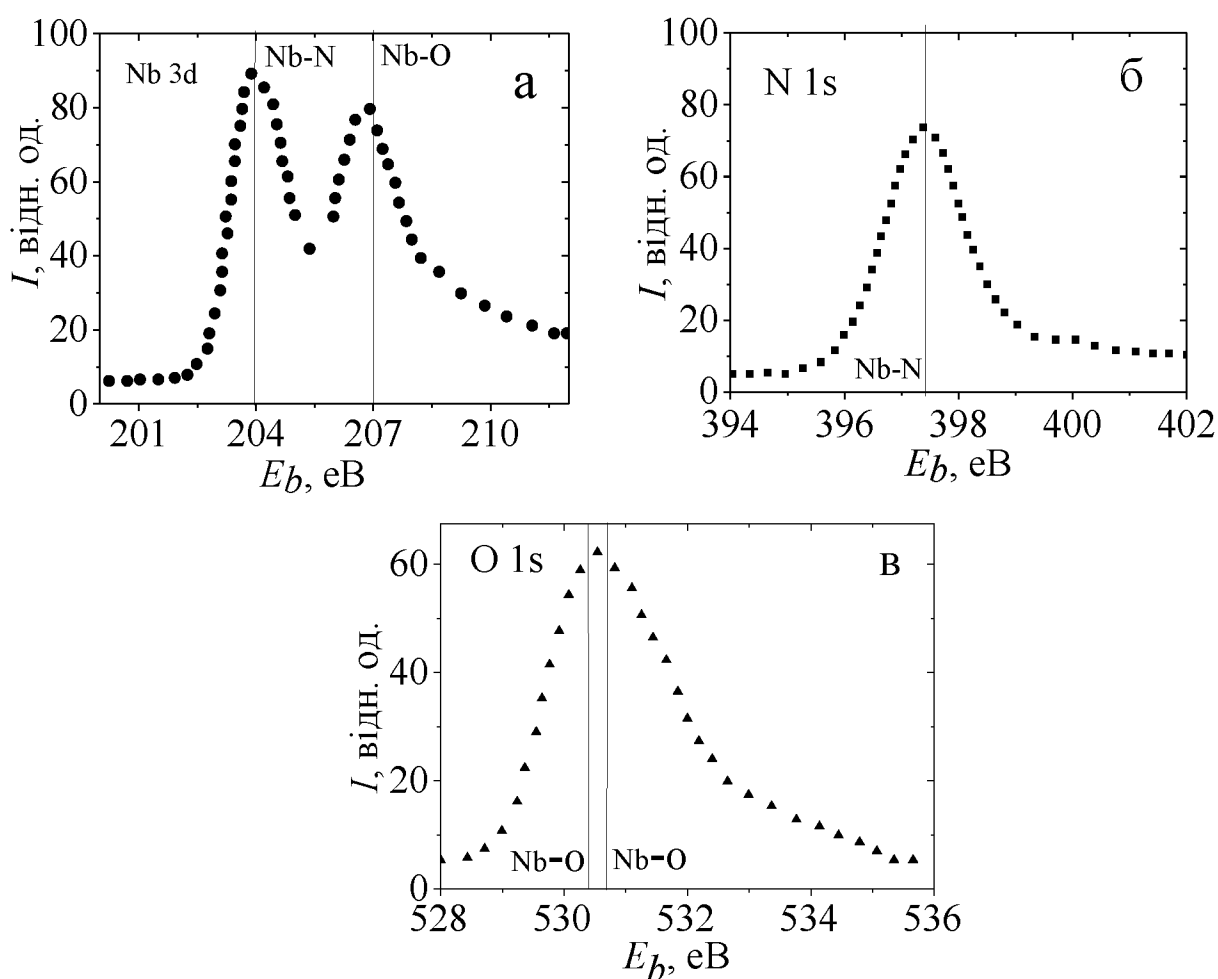


Рис. 3.5. РФС спектри основних рівнів в покриттях NbN. Вертикальні лінії позначають енергії зв'язку РФС-піків: Nb 3d в Nb-N, 203,97 еВ [135] та Nb-N-O, 207,0 еВ [241]; N 1s в Nb-N, 397,4 еВ [151]; O 1s в Nb-O, 530,4 еВ та 530,7 еВ [242]

Виходячи з того, що кожна фаза нітриду ніобію має енергію зв'язку N 1s та Nb 3d_{5/2}, відмінну від інших фаз, можна зробити висновок про переважну концентрацію фази δ -NbN (N 1s 397,2 еВ; Nb 3d_{5/2} 204,2 еВ) в порівнянні з фазою δ' -NbN (N 1s 397,77 еВ; Nb 3d_{5/2} 204,1 еВ) [79].

Зсув основних рівнів РФС спектрів ΔBE (N 1s-Nb 3d_{5/2}) інтерпретується з точки зору змін в розподілі заряду, що забезпечують індикацію ступеня іонності і ковалентності [243]. Розрахунки хімічного зсуву основних рівнів вказують на збільшення долі ковалентного зв'язку зі збільшенням концентрації фази δ' -NbN в покритті (ΔBE (δ' -NbN) = 193,7 еВ, ΔBE (δ -NbN) = 193,0 еВ).

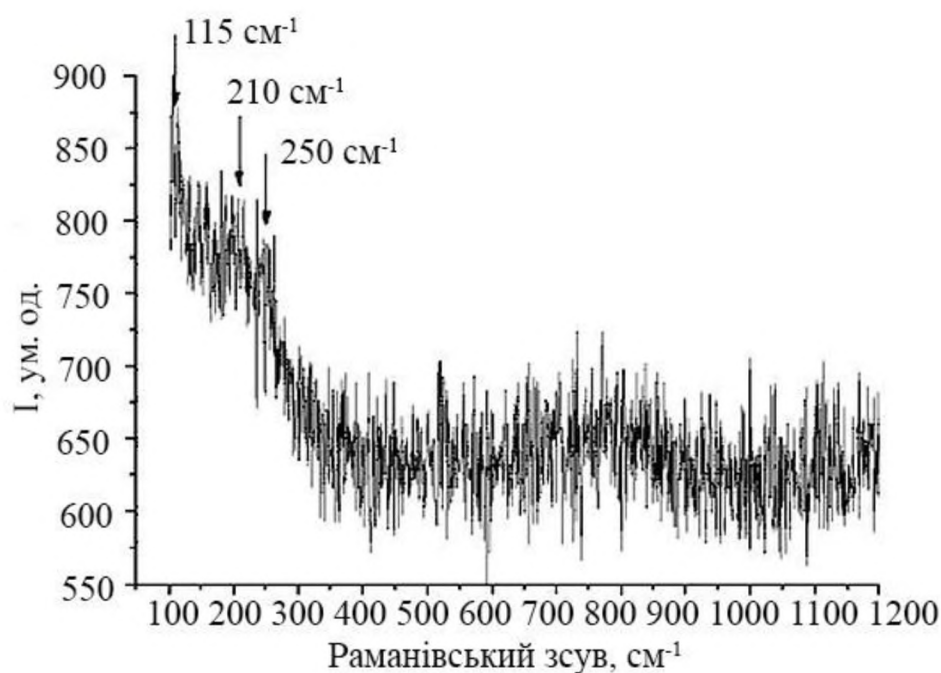


Рис. 3.6. Спектри рамановської спектроскопії від покриття NbN

На рис. 3.6 наведені раманівські спектри. Причиною появи низькочастотного розсіювання з частотою до 450 cm^{-1} є акустичні фонони. Так, розсіювання з частотами від 115 до 145 cm^{-1} і 210 - 250 cm^{-1} відповідають поперечним і поздовжнім акустичним хвилям першого порядку відповідно, з частотою 450 cm^{-1} - акустичним хвилям другого порядку.

3.4 Дослідження поверхні та внутрішньої структури покриттів NbN

Поверхня покриття NbN (рис. 3.7) являє собою макроструктуру, що складається з зерен, розміром до 16 нм. При відсутності потенціалу на підкладці при осадженні структура покриття порувата.

При відсутності потенціалу зміщення при осадженні покриття внаслідок значної пористості структури спостерігається підвищена концентрація кисню в покритті (таблиця 3.1). При підвищенні потенціалу на поверхні підкладки при осадженні зразків помітне суттєве ущільнення покриття, внаслідок чого зменшується пористість поверхні, а також концентрація кисню в покритті.

Для всіх покриттів характерний двофазовий склад (рис. 3.8 б, г, е). Порівнюючи дані РФА-аналізу з даними АСМ з фазового розподілу, можна виявити формування масивних кристалітів δ -NbN фази, що складаються з менших кристалітів різної кристалографічної орієнтації з утворенням міжкристалічного прошарку з δ' -NbN фази.

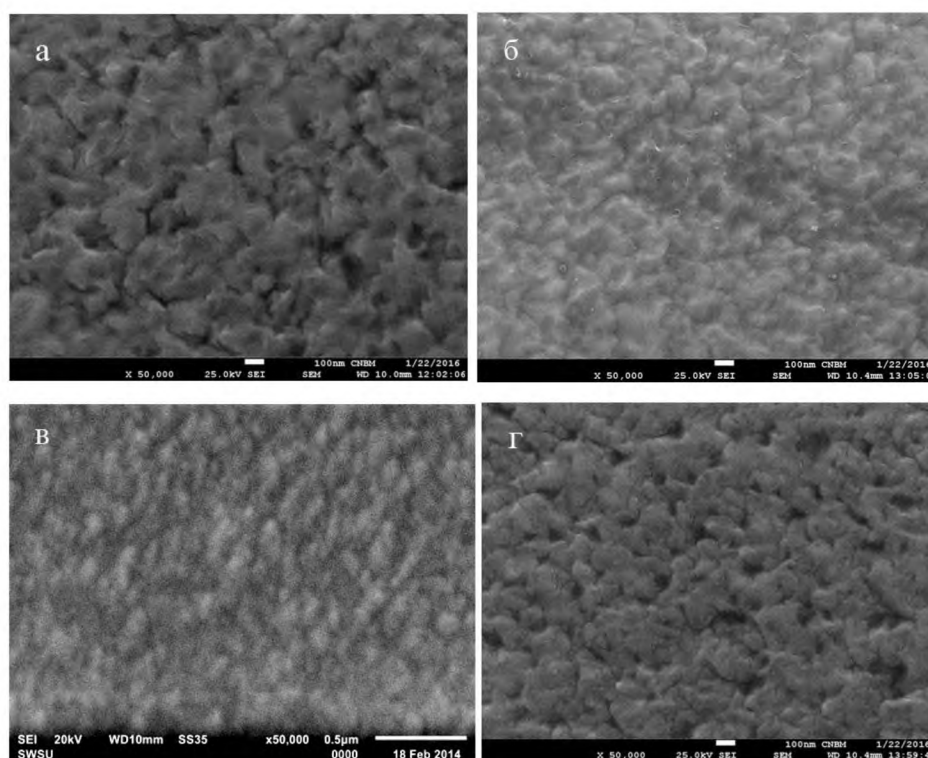


Рис. 3.7. Зображення поверхні покриття NbN скануючими електронними мікроскопами в залежності від напруги, прикладеної до підкладки при осадженні зразків: 0 В (а), -20 В (б), -40 В (в), -70 В (г)

В результаті збільшення інтенсивності бомбардування поверхні покриття за рахунок прикладення зовнішнього потенціалу зміщення на підкладку, шорсткість поверхні покриття суттєво зменшується (рис. 3.8 а, в, д): від 6,4 нм при відсутності потенціалу до 4,5 нм при потенціалі -20 В.

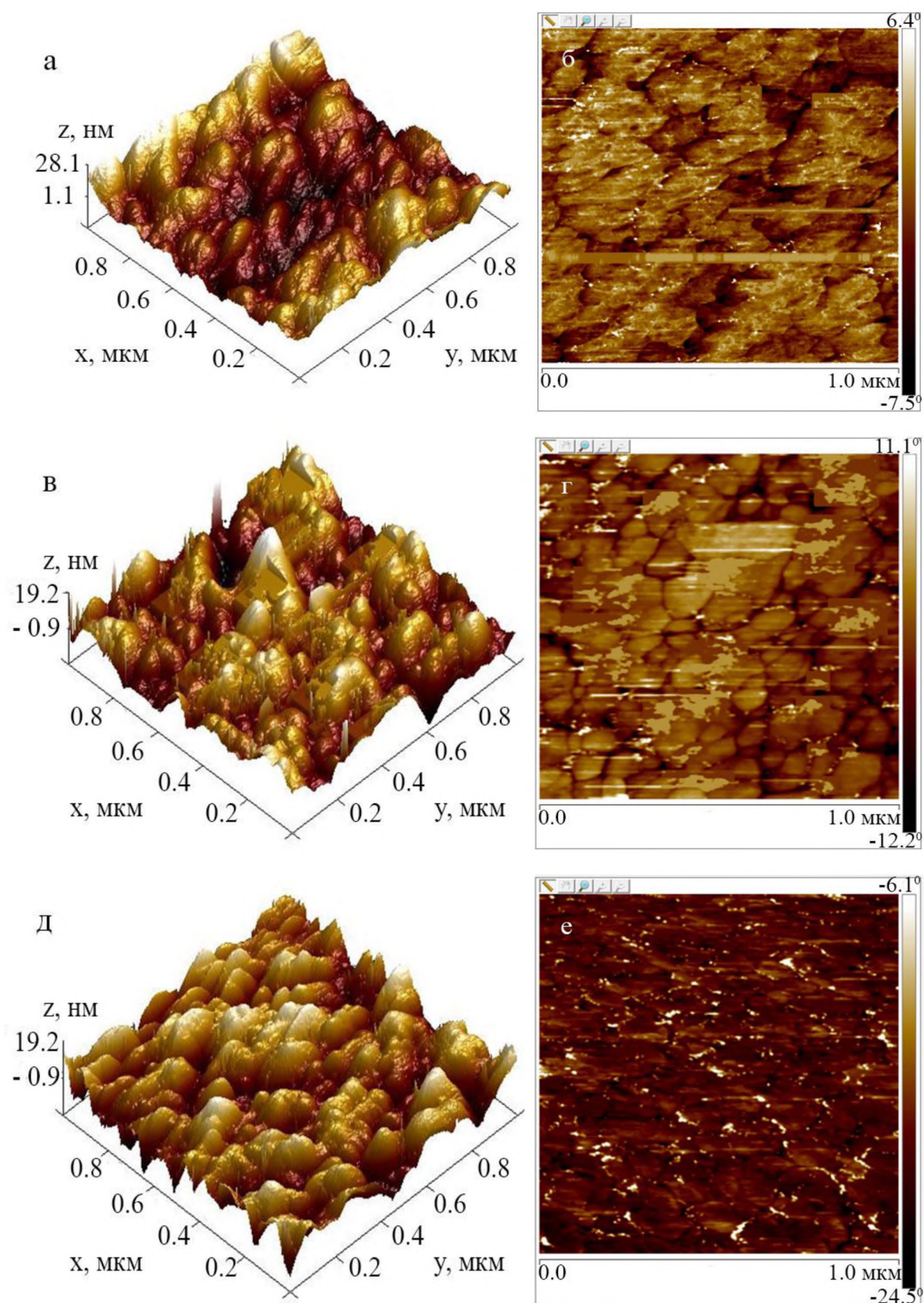


Рис. 3.8. Зображення поверхні (а,в,д) та фазовий розподіл (б,г,е), отриманий атомно-силовим мікроскопом для покриття NbN в залежності від напруги зміщення, прикладеної до підкладки: 0 В (а,б), -20 В (в,г), -70 В (д,е)

Варто відмітити незначне збільшення шорсткості до 4,6 нм внаслідок подальшого підвищення напруги на підкладці до -70 В. Зростання шорсткості поверхні відбувається внаслідок зростання кількості поверхневих дефектів у покритті.

Поперечний переріз зразків, отриманий за допомогою скануючого електронного мікроскопа, представлений на рис. 3.9 для NbN плівок, осаджених при $U_{\text{П}} = -70$ В. Немає чіткої стовпчастої структури як на отриманих зламах зразків після осадження, так і після відпалу при 1273 К. Покриття мають дуже щільну мікроструктуру.

З рис. 3.9 а видно, що для цих покриттів характерна зерниста структура. Напрямок росту кристалітів перпендикулярний до поверхні підкладки. Після вакуумного відпалу (рис. 3.9 б), можна помітити, що зберігається цілісність плівки, хоча на кордоні розділу покриття/підкладка локально відбувається розшарування.

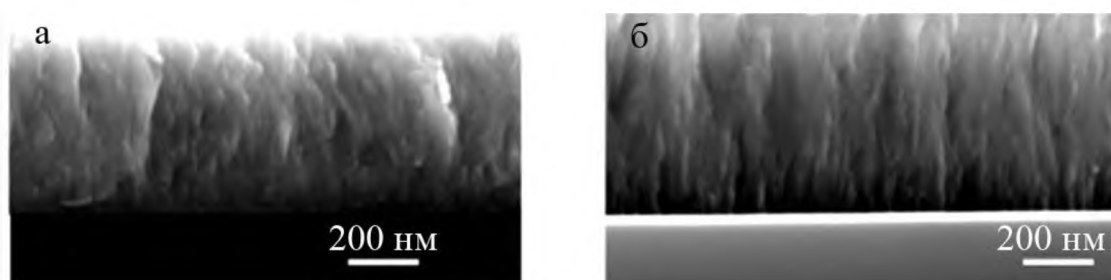


Рис. 3.9. Зображення поперечного перерізу покриття NbN, отриманого при потенціалі на підкладці $U_{\text{п}} = -70$ В до (а) та після відпалу у вакуумі при температурі 1273 К (б)

Після відпалу покриття NbN_x при температурі 1023 К спостерігається його часткове руйнування. При цьому відбувається повне випаровування азоту і окислення покриття, виходячи з даних карти розподілу елементів по поверхні покриття (рис 3.10 а). Також помітно, що края покриття сильно поплавилися внаслідок тривалого впливу температури 1073 К (рис 3.10 б). При цьому зберігається вихідна структура покриття, що видно з результатів атомно-силової мікроскопії (АСМ) (рис. 3.10 в).

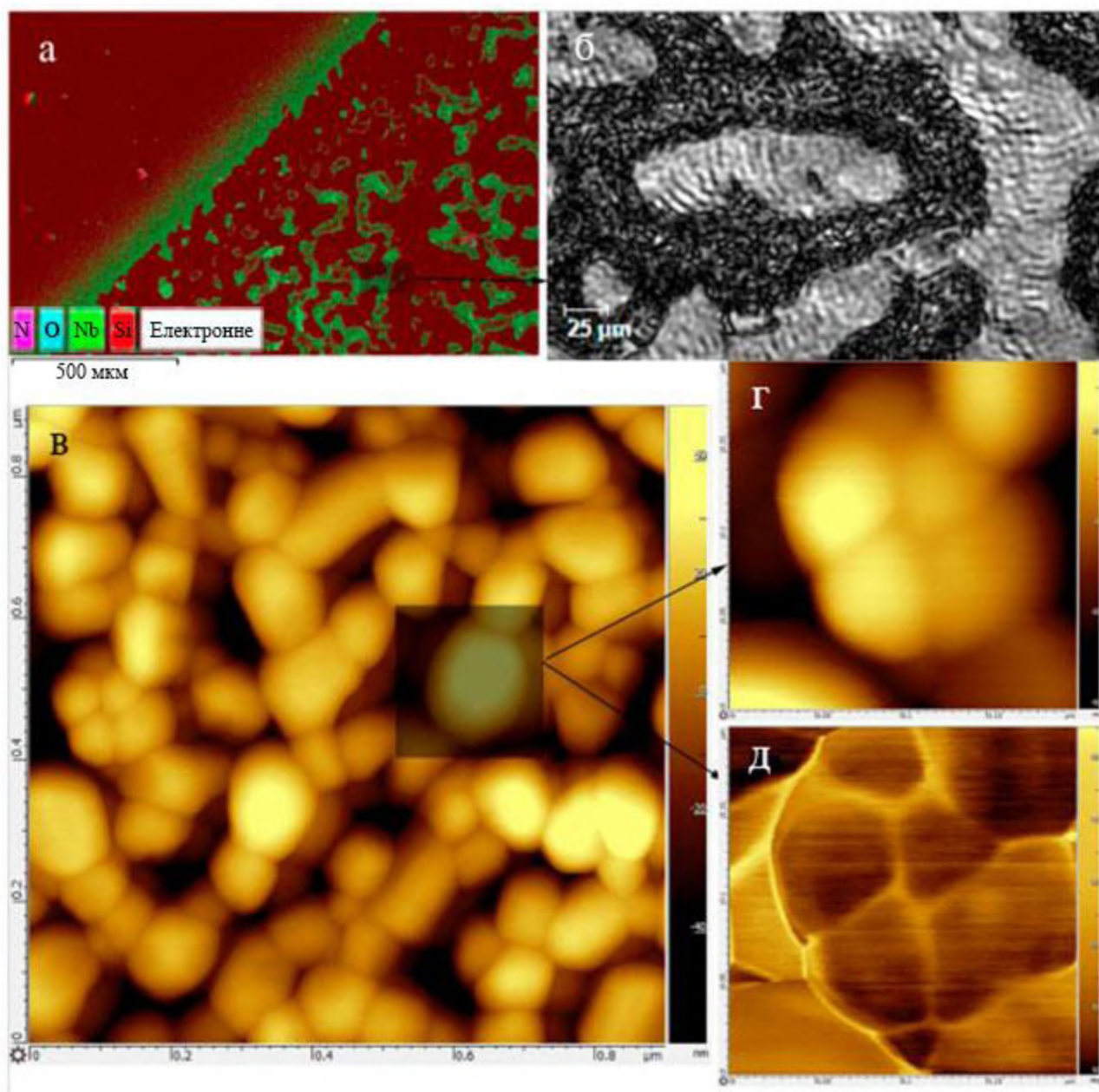


Рис. 3.10. Знімок поверхні покриття NbN_x після відпалу зразка протягом 20 хвилин на повітрі при температурі 1073 К: а) карта розподілу елементів в покритті (SEM), б) зображення ділянки покриття, отримане методом голографічної мікроскопії, в-д) АСМ зображення поверхні покриття

Формується мікроструктура з кристалітів (рис. 3.10 г), розміром близько 50 нм з аморфним прошарком між ними. Це особливо проявляється при дослідженні АСМ в режимі фазового аналізу (рис. 3.10 д). Результати дослідження після відпалу при високих температурах вказують на відшарування фрагментів покриття внаслідок збільшення термічних напружень всередині покриття. Враховуючи, що при наявності вакууму плівка зберігає свою цілісність, вирішальну роль у її руйнуванні відіграє взаємодія з агресивним кисневим середовищем при високих температурах.

3.5 Механічні властивості покриття NbN

Механічні властивості покриття, твердість та модуль пружності, визначені у залежності від глибини вдавлювання індентора для різних напруг зміщення на підкладці від 0 до 70 В при осадженні покриття (рис. 3.11).

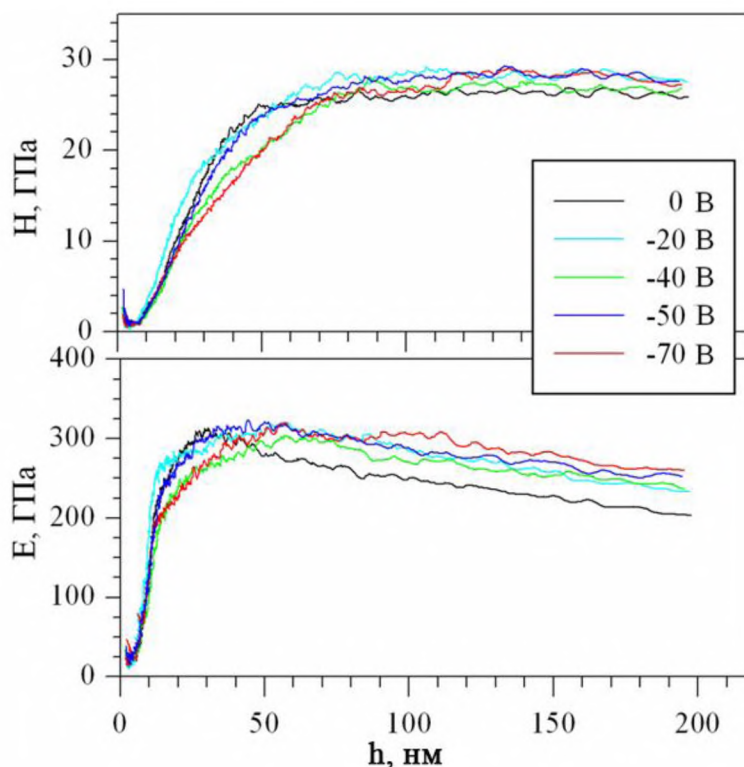


Рис. 3.11. Залежність нанотвердості (H) та модуля пружності (E) від глибини проникнення наноіндентора (h) для покриттів NbN, нанесених при різних напругах зміщення на підкладці при осадженні $U_n = 0, -20, -40, -50, -70$ В

З рис. 3.11 можна помітити, що нанотвердість покриття, починаючи з глибини 75 нм, практично не залежить від глибини вдавлювання індентора. Це обумовлено тим, що м'яка кремнієва підкладка не впливає на результати вимірювання. Модуль пружності покриття має більш високу чутливість до підкладки, особливо при високих значеннях h . Нанотвердість та модуль пружності майже не залежать від напруги на підкладці. Можна помітити слабке зростання нанотвердості та модуля пружності зі збільшенням U_n . Максимальне значення твердості склало 29,5 ГПа при нарузі на підкладці -50 В. Це спричинено меншою поруватістю та більшою густиною покриття. Порівняння рис. 3.11 з даними таблиці 3.2 вказує на збільшення твердості та модуля пружності зразків зі зменшенням розміру зерен. Присутність фази δ' , сприяє підвищенню твердості покриття, згідно з дослідженням попередніх авторів [55], [65], не суттєва по причині малого вмісту даної фази в покритті.

Вимірювання методом Кнупа (рис. 3.12) підтвердило високе значення твердості та її збереження при відпалі в вакуумі до 900 К для покриттів NbN.

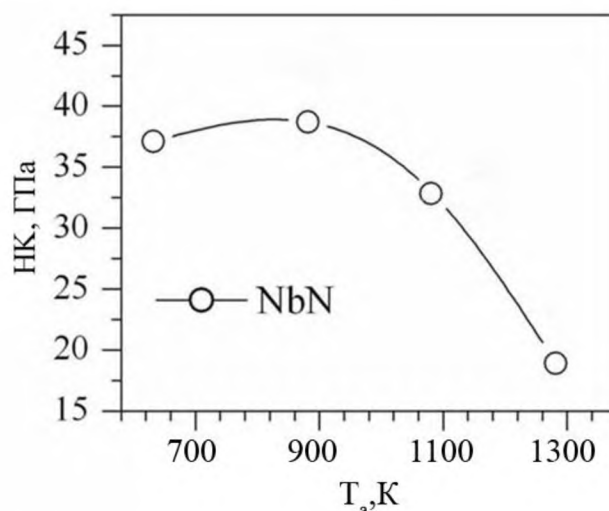
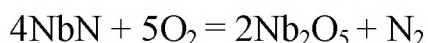
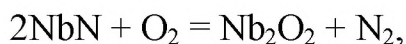


Рис. 3.12. Залежність твердості покриття NbN від температури відпалу в вакуумі. Температура підкладки при осадження покриття становила 623 К

Згідно з рис. 3.12 очевидне зменшення твердості по Кнупу в залежності від температури відпалу (T_a). Незначне збільшення твердості спостерігається при підвищенні температури відпалу до 873 К та зменшується при подальшому збільшенні T_a до 1273 К. Збільшення твердості спричинено ущільненням

покривтів внаслідок фазових переходів δ -NbN в δ' -NbN [135]. Значне зниження НК при температурі відпалу покривтів, вищій за 873 К насамперед пов'язане з окисненням, через те що тиск в камері для відпалу підтримувався на рівні 0,001 Па. Цей вакуум недостатньо низький для того, щоб попередити окислення зразків при високій температурі відпалу. Окислення нітриду ніобію може перебігати за реакціями.



в результаті чого концентрація кисню в покривті зростає.

3.6 Математична модель механічних властивостей покриття NbN методом молекулярної динаміки

У математичному моделюванні з перших принципів термодинаміки було змодельоване розтягнення параметра кристалічної ґратки покриття NbN вздовж вибраного напрямку (рис.3.13).

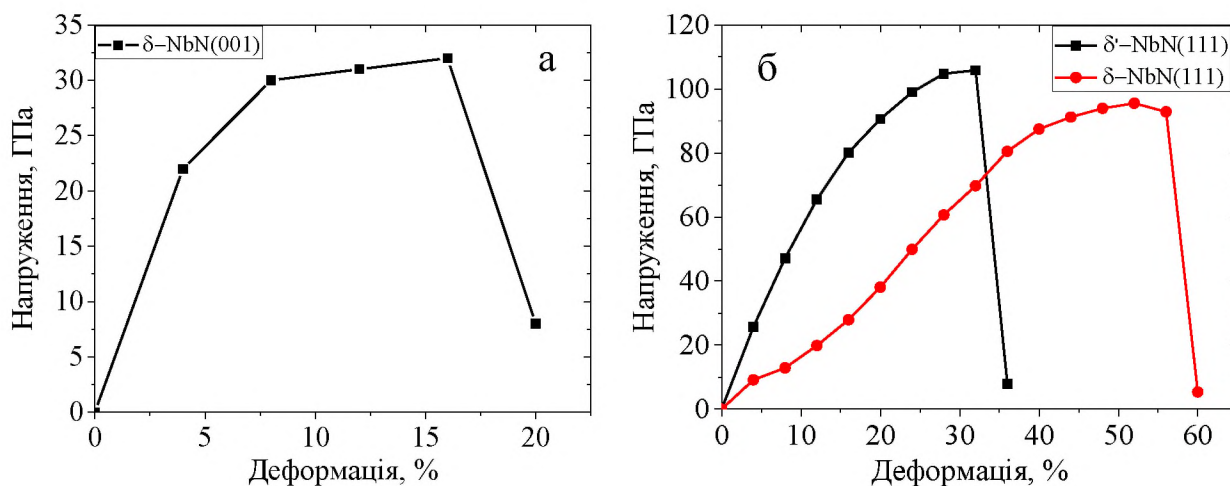


Рис. 3.13. Розрахована крива напруження-деформації розтягнення вздовж осі [001] для НТ δ -NbN(001) гетероструктури (а) та розраховані криві напруження-деформації розтягнення вздовж осі [001] для НТ NbN(111) гетероструктури (б)

Розрахована крива для фази δ -NbN (001) гетероструктури вказує на пластичну деформацію матеріала при розтягненні вздовж осі [001] на 16 %. При розтягненні понад 16 % відбувається руйнування структури покриття.

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). В той же час для фази δ -NbN характерний пластичний характер деформації до 56 %, в той час як фаза δ' -NbN забезпечує пластичну деформацію на рівні 33 %. Ці теоретичні результати добре співпадають з експериментальними результатами вимірювання твердості зі зміною концентрації фази δ' -NbN, що вказують на незначне покращення механічних властивостей покриття за рахунок підвищення концентрації ГЦП δ' -NbN фази в покриттях, осаджених при високих значеннях напруги зміщення на підкладці.

Висновки до розділу 3

Отримані покриття NbN на кремнієвих пластинах шляхом магнетронного розпилення. В процесі осадження різних зразків напруга зміщення на підкладці змінювалася в діапазоні від 0 до -70 В.

1) Проведені комплексні дослідження покриттів NbN вказують на формування двофазної (δ -NbN + δ' -NbN) нанокompatитної структури покриття. Підвищення напруги на підкладці під час осадження покриття приводить до зменшення розмірів кристалітів δ -NbN фази, шорсткості та поруватості поверхні покриття внаслідок збільшення інтенсивності бомбардування поверхні покриття. Це в свою чергу приводить до зменшення дифузії атомів кисню вглиб покриття. В результаті відпалу до температури 1273 К спостерігаються процеси рекристалізації, в результаті якої розміри кристалітів збільшуються втричі та відбувається релаксація мікронапружень.

2) Встановлено, що на твердість покриття впливає підвищення концентрації фази δ' -NbN в якій утворюється більший відсоток ковалентного зв'язку між атомами на відміну від фази δ -NbN. В результаті того, що концентрація фази δ' -NbN змінюється в вузьких межах, нанотвердість покриття практично не змінюється. Відпал покриття при температурах вище за 873 К приводить до зменшення твердості, що пов'язаний з процесами окислення.

РОЗДІЛ 4

ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТЯ Nb-Si-N В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД НАПРУГИ ЗМІЩЕННЯ НА ПІДКЛАДЦІ

Особливістю формування покриття Nb-Si-N є відсутність можливості утворення твердого розчину шляхом заміщення атомів ніобію атомами кремнію з причини різниці в розмірі атомів більш, ніж 15 % (таблиця 1.1). Цей факт, а також низька розчинність атомів кремнію в кристалітах NbN (до 3,2 ат. %) обумовлюють процеси формування термостабільної структури вже при низьких концентраціях легуючої домішки. В результаті утворюється структура, де аморфний Si₃N₄ розташовується по межах зерен кристалітів NbN і запобігає дифузії кисню всередину покриття.

4.1 Дослідження елементного складу покриттів

В залежності від розташування зразків на підкладці під час осадження, отримано чотири серії зразків з різною концентрацією кремнію. У таблиці 4.1 наведені результати енергодисперсійного аналізу зразків, отриманих з протилежних кінців кремнієвої пластини.

Таблиця 4.1

Залежність концентрації елементів від напруги на підкладці при осадженні

№ серії	U _п , В	Nb, ат.%	Si, ат.%	N, ат.%	O, ат.%	Nb/Si	Метод
4	0	23.5	13.2	58.9	4.4	1.8	ЕДА
1	-20	45.8	4.3	49.9	-	10.7	ЕДА
4	-40	32.1	15.7	52.2	-	2.0	ЕДА
4 (БВ)	-40	7.6	13.4	52.3	26.6	0.6	ЕДА
4	-50	37.0	14.3	48.2	-	2.5	РФС
1	-70	47.2	3.7	49.1	-	12.8	ЕДА
4	-70	27.4	11.9	55.7	5.0	2.3	ЕДА
4 (БВ)	-70	29.6	10.2	55.2	5.0	2.9	ЕДА

Експерименти показали значну відмінність в концентрації легуючої домішки для двох серій зразків: з концентрація кремнію близько 4 ат.% (перша серія) та 12 – 15 ат.% (друга серія).

Для першої серії характерно співвідношення ніобію до азоту, близьке до стехіометричної рівноваги 0.92 – 0.96 на відміну від другої серії, де спостерігається суттєвий надлишок азоту (рис. 4.1). В покриттях спостерігається зменшення концентрації кремнію зі збільшенням прикладеного від'ємного потенціалу до підкладки.

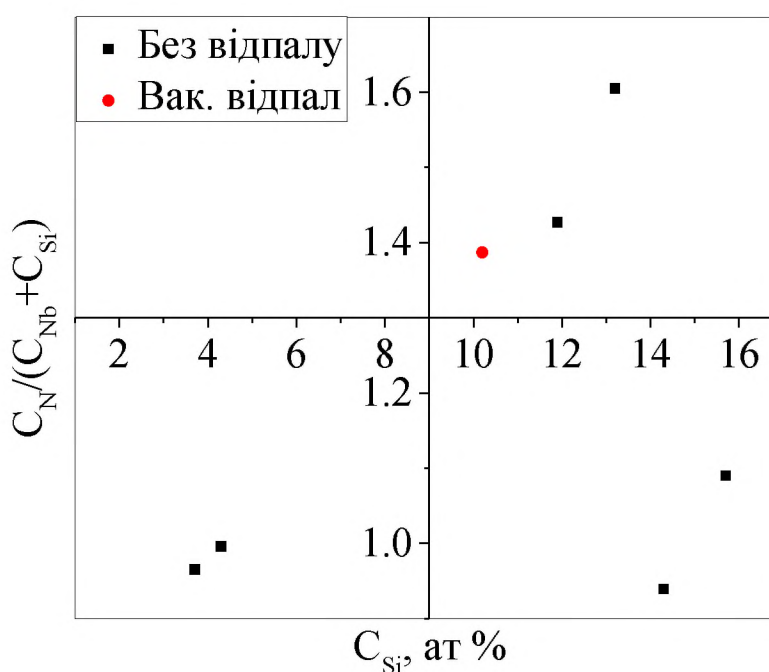


Рис. 4.1. Залежність співвідношення $C_N / (C_{Nb} + C_{Si})$ від концентрації кремнію

Типовий енергодисперсійний спектр від покриттів, отриманих при потенціалі -40 В на підкладці, зображений на рис. 4.2. Помітна відсутність домішкових атомів в складі покриття.

Порівнюючи концентрацію кисню з аналогічними покриттям, нелегованими кремнієм (табл.3.1 та 4.1), можна зробити висновок про зменшення концентрації кисню в об'ємі покриття без відпалу. В той же час вакуумний відпал до 1273 К не суттєво впливає на зміну концентрації кисню в покритті. У випадку безвакуумного відпалу підвищення температури до 1073 К призводить до його сильного окислення і руйнування.

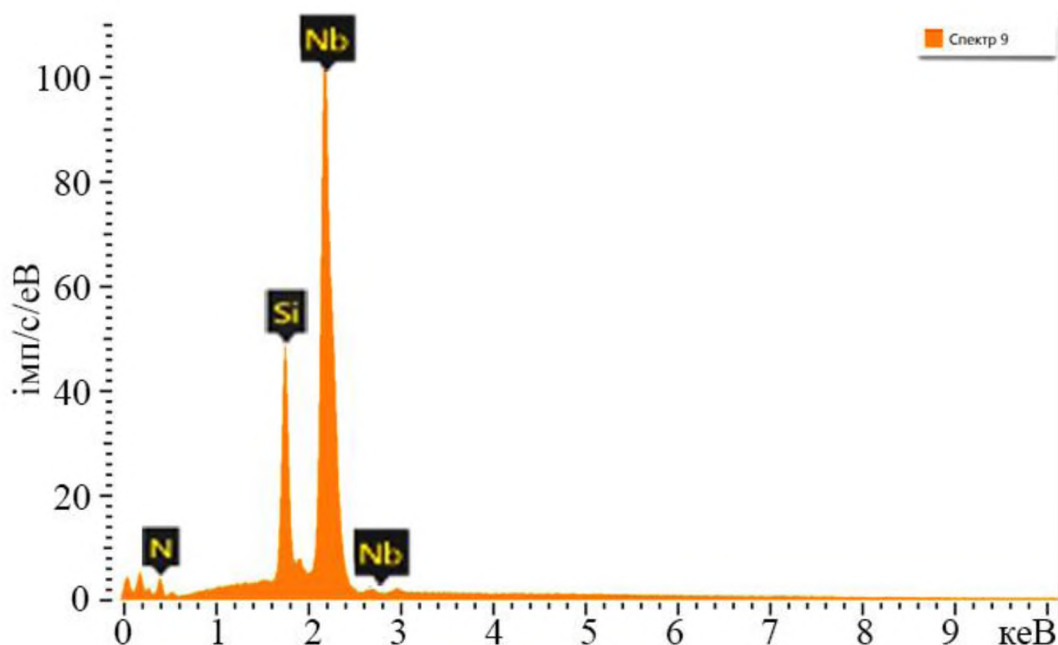


Рис. 4.2. Енергодисперсійний спектр від покриття Nb-Si-N, отриманий при потенціалі на підкладці при осадженні -40 В

4.2 Структурні та субструктурні характеристики Nb-Si-N в залежності від напруги на підкладці

Ділянки дифрактограм покриттів Nb-Si-N, отриманих при різних потенціалах зміщення на підкладці, зображені на рис. 4.3. У випадку легування покриття кремнієм в процесі осадження проявляються піки від кубічної δ -NbN (PDF № 38-1155) фази, як і у випадку осадження покриття NbN. Але в данному випадку у якості другої фази виступають дифракційні піки від Si_3N_4 (PDF № 40-1129). Для δ -NbN фази характерно формування кристалітів з переважним зростанням у напрямі $[200]$. Аналіз субструктурних характеристик вказав на те, що покриття Nb-Si-N мають менші викривлення, ніж NbN. У покритті присутній незначний вміст гексагональної кристалічної фази β - Si_3N_4 (hP14, P6₃, No. 173) з розміром ОКР до 35 нм та кубічної квазіаморфної фази γ - Si_3N_4 з ОКР розміром до 2 нм.

Ассиметрія дифракційних піків δ -NbN зі сторони великих кутів свідчить про наявність дефектів пакування у зразках, що звичайно виявляються під дією напружено-деформованого стану при формуванні покриття.

Подача від'ємного потенціалу на підкладку під час осадження приводить до значної зміни середнього розміру кристалітів δ -NbN фази та утворення переважної квазіаморфної фази γ -Si₃N₄ на відміну від кристалічної β -Si₃N₄ (табл. 4.2). Середній розмір кристалітів фази δ -NbN при цьому зменшується від 27 до 11 нм за рахунок збільшення кількості точок зародкоутворення в результаті збільшення швидкості осадження зразка.

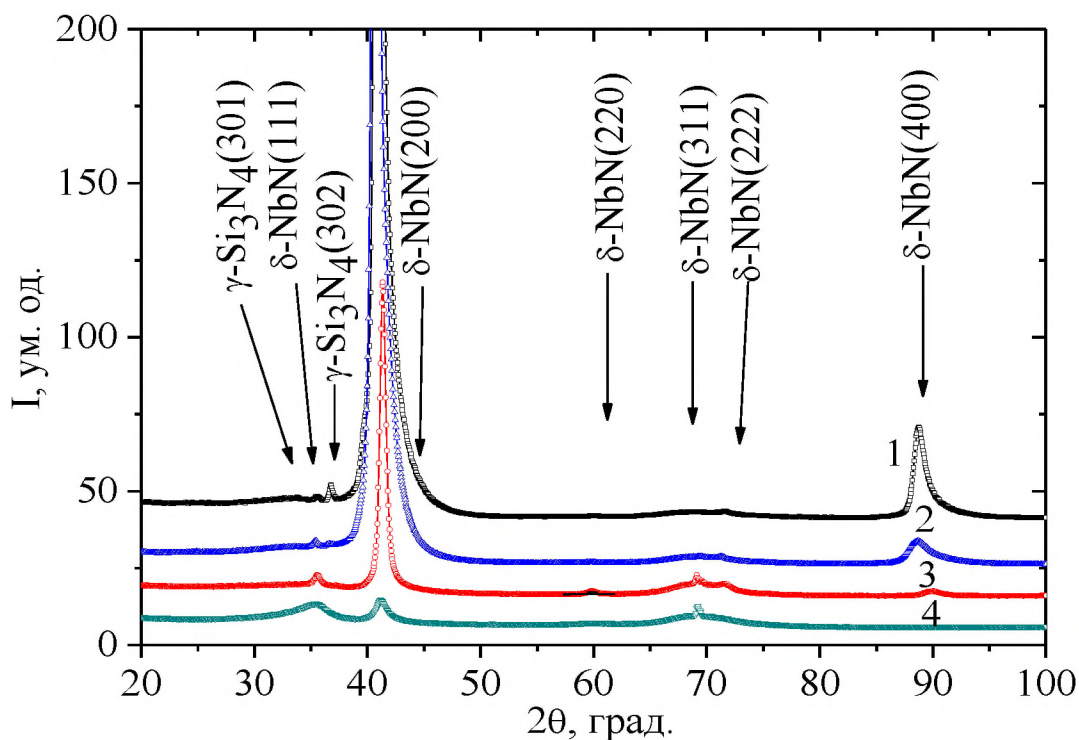


Рис. 4.3. Ділянки дифракційних спектрів покриттів Nb-Si-N, отриманих при подачі від'ємного потенціалу зміщення на підкладку 1. $U_n = 0$ В, 2. $U_n = -20$ В, 3. $U_n = -40$ В, 4. $U_n = -70$ В

Рівень мікродеформації збільшується з підвищенням напруги на підкладці при осадженні покриття і при нарузі -70 В складає 0,26 %. Внаслідок відпалу при температурі 1273 К при від'ємному потенціалі на підкладці при осадженні покриття $U_n = -40$ В розмір ОКР незначно збільшується внаслідок підвищення рівня мікродеформації. У випадку сильної дисперсності вихідної структури при $U_n = -70$ В відпал призвів до збільшення розміру ОКР від 11 до 14 нм при зменшенні мікродеформації від 0,26 до 0,21 % для фази δ -NbN.

Параметри ґратки, розмір ОКР та внутрішніх мікронапружень в залежності від напруги на підкладці.

U_n , В	T_a , К	$a_{0(\delta)}$, нм	$a_{0(\gamma/\beta)}$, нм	$L_{(\delta)}$, нм	$L_{(\gamma/\beta)}$, нм	$\varepsilon_{(\delta)}$, %	$\varepsilon_{(\gamma/\beta)}$, %	$c_{0(\beta)}$, нм
0		0,4410	-/0,746	27,22	-/35,35	0,10	-/0,07	0,29
0	1273	0,4330	0,770/-	12,76	2,05/-	0,22	1,40/-	-
-20		0,4362	0,773/0,739	16,80	2,07/24,2	0,17	1,30/0,12	0,29
-40		0,4438	-/0,758	17,23	-/6,52	0,16	-/0,43	0,29
-40	1273	0,4346	0,770/-	15,26	2,05/-	0,19	1,40/-	-
-70		0,4380	0,774/	11,05	2,05	0,26	1,40/-	-
-70	1273	0,4347	0,770/-	13,60	1,27	0,21	2,25/-	-
0*)		0,4394						

*)БД [77]

Параметр кристалічної ґратки у випадку прикладення від'ємного потенціалу на підкладку під час осадження -40 В (спектри 3 і 4 на рис. 4.4) суттєво більше значень при інших напругах внаслідок того, що основна частка атомів азоту формує сполуку NbN і для утворення зв'язків з усіма атомами кремнію азоту не вистачає. Це спричиняє розчинення надлишку кремнію в кристалічній ґратці нітрида ніобію, в результаті чого збільшується об'єм кристалічної комірки матеріала.

Відмітимо, що для покриттів Nb-Si-N відпал приводить до зменшення періоду кристалічної ґратки конденсата. Найбільш виразно це виявляється для покриттів, осаджених при $U_n = -40$ В, для яких період кристалічної ґратки δ -NbN фази зменшився від 0,444 нм до 0,435 нм після двох годин відпалу при 1273 К.

Незначні зміни параметру кристалічної ґратки при відпалі покриттів, отриманих при потенціалі зміщення $U_n = -40$ В та $U_n = -70$ В, пов'язані з високою концентрацією в них атомів кремнію, що гальмує процеси рекристалізації в покритті.

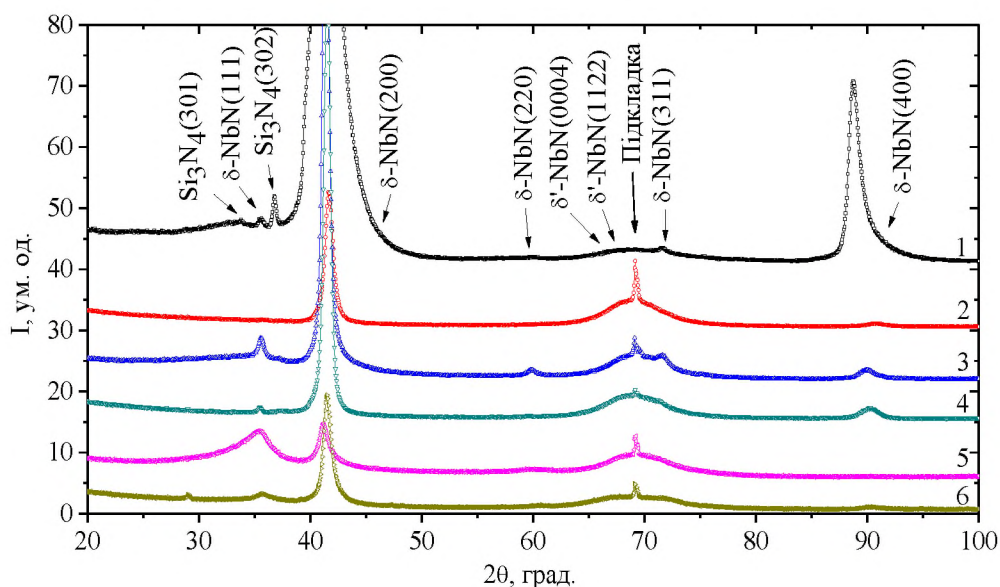


Рис. 4.4. Ділянки дифракційних спектрів від покриттів Nb-Si-N, отриманих без подачі потенціалу зміщення на підкладку (1,2) та при подачі від'ємного потенціалу зміщення -40 В (3,4) та -70 В (5,6), до (1,3,5) та після (2,4,6) відпалу при температурі 1273 К

На рис. 4.5 показана зміна параметра кристалічної ґратки NbN, вимірюваного для кристалографічної орієнтації (200) як функції $\sin^2 \psi$ для Nb-Si-N плівок, отриманих при $U_n = -70$ В. На відміну від лінійної залежності, що спостерігається для плівки NbN (рис. 3.4), відхилення від лінійності помічено при наявності атомів Si.

Це може відображати присутність градієнта напруги за глибиною плівки або більш складного макронапруженого стану через наявність кристалітів, що межують і взаємодіють з гексагональною фазою. Відхилення від лінійної залежності може бути також пов'язане зі зміною характеру міжатомного зв'язку з більшим відсотком іонного для NbN до більшого відсотку ковалентного для SiN.

Проте, можна помітити, що присутність Si зменшує параметр кристалічної ґратки NbN. Це зниження можна пояснити або появою вакансій в підґратці азоту (тобто утворення нестехіометричних плівок) або шляхом часткового впровадження атомів кремнію в кристалічну ґратку. Осаджені покриття знаходяться в стиснутому напруженому стані, про що свідчить від'ємний нахил ділянок $\sin^2 \psi$. Після відпалу при 1273 К, параметр ґратки обох плівок зменшується, напруга все

ще стискає нанокompозитне покриття Nb-Si-N, незважаючи на явне покращення кристалічності зразка (рис. 4.5), що пов'язане зі зменшенням рівня макродеформацій і збільшенням середнього розміру ОКР.

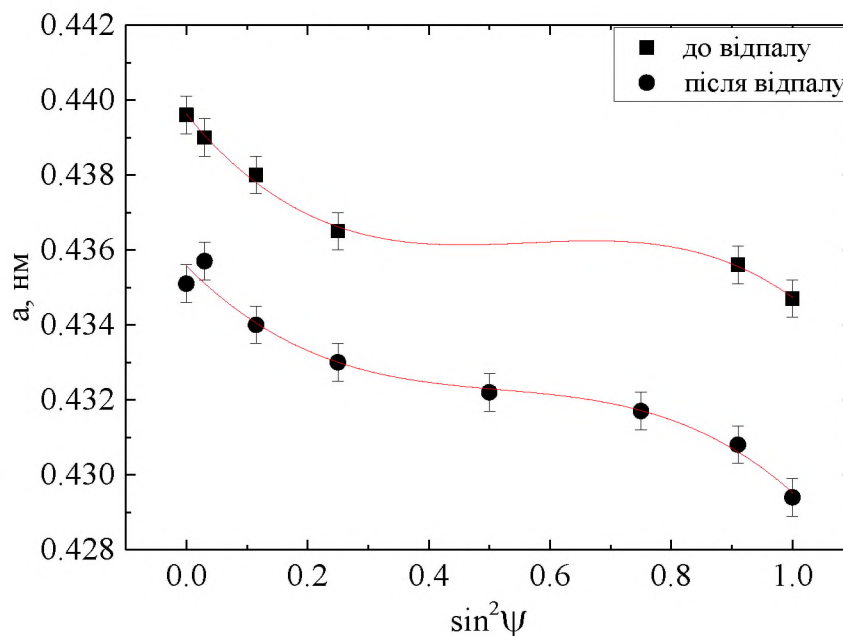


Рис. 4.5. Залежність параметра кристалічної ґратки від $\sin^2 \psi$ для покриттів, отриманих при $U_n = -70$ В до (■) та після відпалу (●)

Результати стрес-аналізу представлені в таблиці 4.3. Для покриття Nb-Si-N характерно формування стискуючих напружень вже при осадженні за рахунок подачі негативного потенціалу на підкладці. Збільшення стискуючих напружень після відпалу відбувається за рахунок кристалізації аморфної фази нітриду кремнію (рис.4.4).

Таблиця 4.3

Результати аналізу рівня макронапружень плівок, отриманих при напрузі на підкладці під час осадження -70 В і відпалених при 1273 К

Покриття	a_0 , нм	σ , ГПа
Після осадження Nb-Si-N	$0,436 \pm 0,003$	$-4,3 \pm 0,9$
Після відпалу Nb-Si-N	$0,434 \pm 0,003$	$-6,0 \pm 0,7$

4.3 Структура зв'язків у покритті Nb-Si-N

Результати дослідження покриттів Nb-Si-N методом РФС для четвертої серії як для базових зразків, так і для покриттів після відпалу показані на рис. 4.6. При відпалі в сполуках на основі ніобію при контакті з повітрям відбувається окислення [151], а піки при 204,07 еВ та 206,88 еВ можуть бути визначені як Nb 3d в Nb-N, 203,97 еВ [135] та Nb-N-O, 207,0 еВ [241]. Для покриттів Nb-Si-N пік N 1s розміщений на 397,2 еВ, хоча також може бути знайдений як N 1s в NbN (397,4 еВ [151]). Можна стверджувати, що асиметрія піка N 1s може бути спричинена Si-N зв'язками в Si₃N₄ (397,4 еВ [242]).

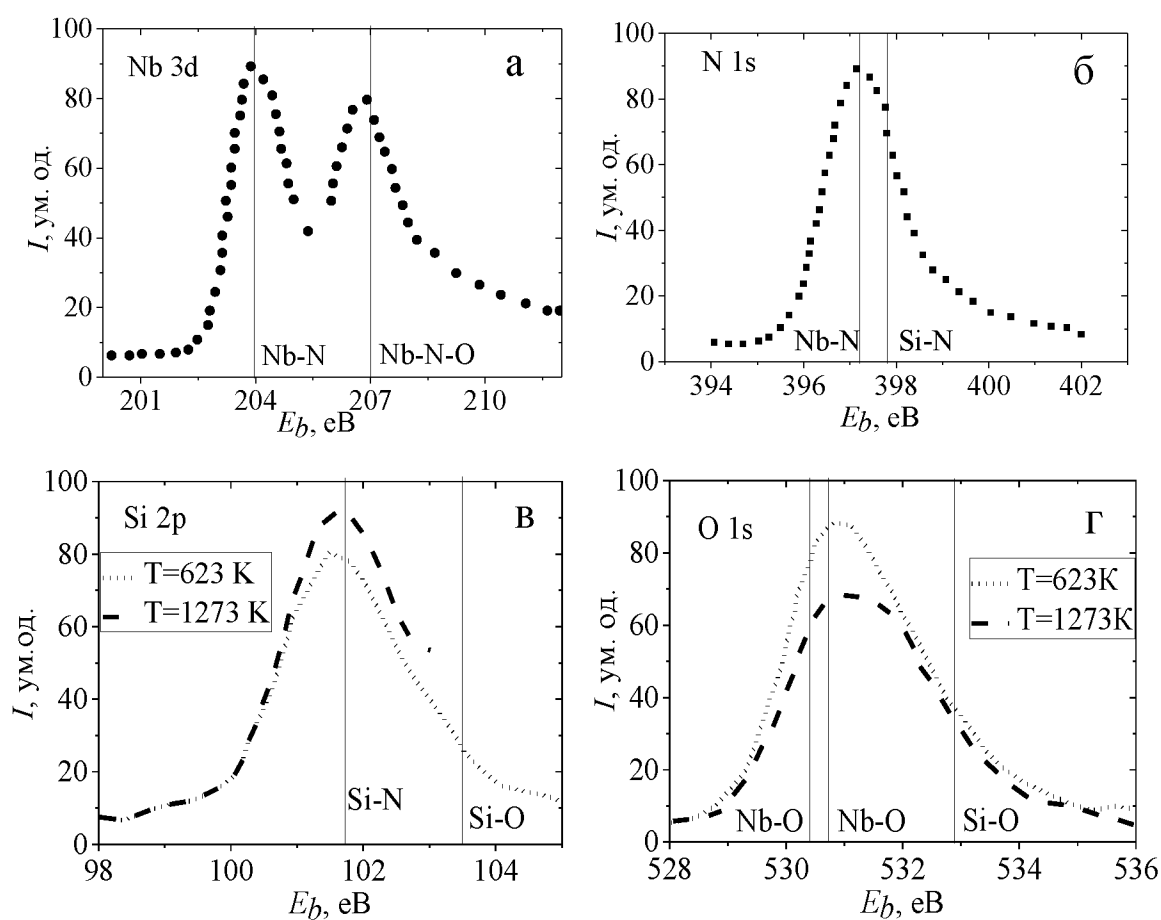


Рис. 4.6. РФС-спектри основних рівнів в покриттях Nb-Si-N до (пунктирна лінія) і після відпалу при 1273 К (штрихова лінія). Вертикальні лінії позначають енергії зв'язку РФС-піків: Nb 3d в Nb-N, 203,97 еВ [135] та Nb-N-O, 207,0 еВ [241]; N 1s в NbN, 397,4 еВ [151] та Si₃N₄ [242]; Si 2p в Si-N, 101,7 еВ та SiO₂, 103,5 еВ; O 1s в Nb-O, 530,4 еВ та 530,7 еВ та Si-O, 532,9 еВ [242]

РФС дослідження Si 2p спектра надають додаткову інформацію про зв'язки Si в покриттях Nb-Si-N (рис. 4.6 в). Пік при енергії зв'язку 101,7 еВ належить Si в Si_3N_4 (101,7 еВ [242]) та розкид при 103,3 еВ в Si 2p спектрі відбувається по причині зв'язку Si-O в SiO_2 (103,3 еВ [242]). Піки на спектрі O 1s для покриттів Nb-Si-N зосереджені на 530,5 та 530,9 еВ, відповідно та можуть бути віднесені до зв'язків Nb-O (530,4 еВ та 530,7 еВ [242]). Для зразків Nb-Si-N, з'єднання Si-O можуть утворювати широкий хвіст навколо 532,9 еВ [242].

4.4 Дослідження поверхні та поперечного перерізу покриттів Nb-Si-N

Зображення поверхні покриттів Nb-Si-N отримані за допомогою скануючого електронного мікроскопу JEOL-6610LV наведені на рис. 4.7. Показано зображення покриттів Nb-Si-N при різних потенціалах на підкладці при осадженні.

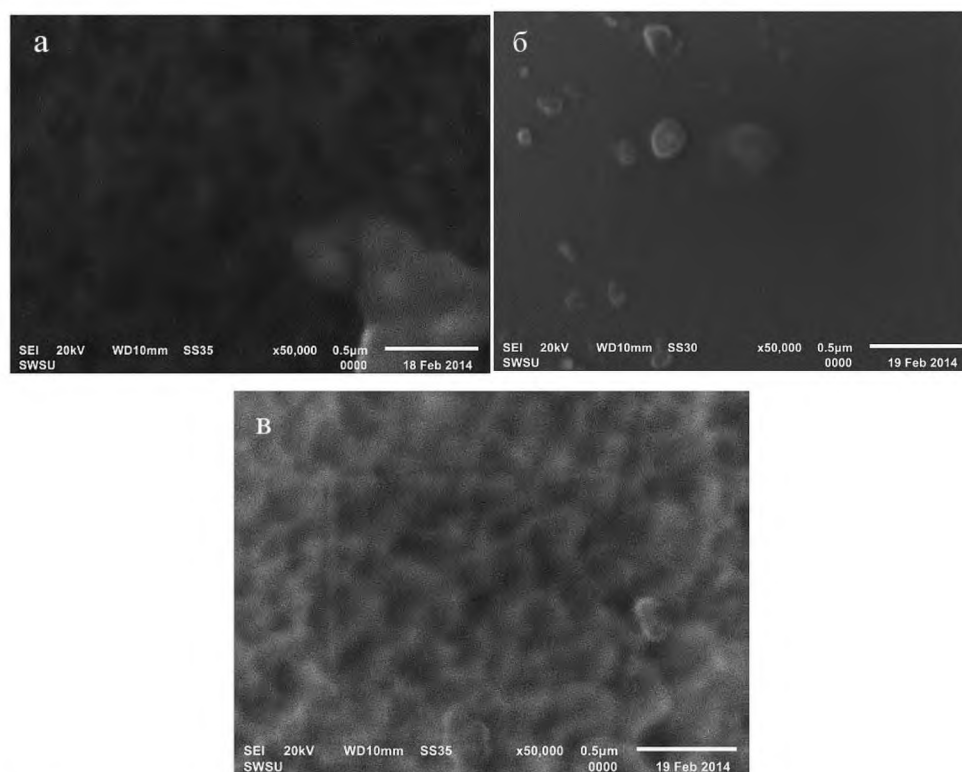


Рис. 4.7. СЕМ зображення поверхні покриттів Nb-Si-N, отриманих при потенціалі на підкладці -20 В (а), -40 В (б) та -70 В (в)

На рисунку 4.8 показані АСМ зображення покриттів, отриманих при напрузі зміщення на підкладці 0 В (а) та -70 В (б) при осадженні покриття. Відмітимо, що,

у разі відсутності прикладеної напруги зміщення до підкладки під час осадження покриття, шорсткість суттєво зменшується у порівнянні зі зразком, нелегованим кремнієм (рис. 3.7). Зменшення шорсткості поверхні покриття, одержаного при напрузі зміщення на підкладці -70 В, відбувається за рахунок утворення аморфної фази Si_3N_4 , що знаходиться між кристалітами нітриду ніобію.

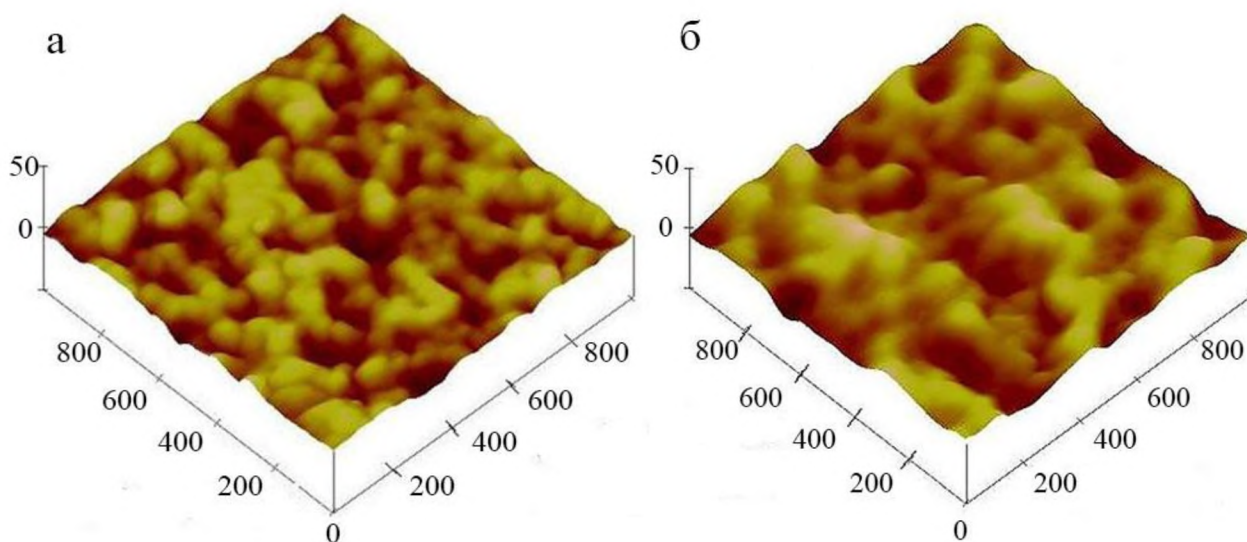


Рис. 4.8. Зображення поверхні зразків, отриманих за допомогою атомно-силової мікроскопії, осаджених при напрузі на підкладці 0 В (а) та -70 В (б)

При прикладенні негативного потенціалу до підкладки під час осадження, у зростаючому шарі збільшується кількість центрів зародкоутворення, що зумовлює створення менших розмірів кристалітів NbN у покритті та утворенню більшої процентної долі аморфної фази. Це в свою чергу сприяє зниженню шорсткості від $2,0$ нм до $0,7$ нм.

Після відпалу покриття Nb-Si-N при температурі 1073 К відбувається відшаровування покриття від підкладки, в результаті чого на SEM зображеннях з накладеною картою розподілу елементів (рис. 4.9 а) помітні фрагменти кремнієвої підкладки. Це вказує на часткове руйнування поверхні покриття в результаті термічної обробки в повітряному середовищі. Також спостерігається випаровування азоту з покриття та заміщення його киснем, в результаті чого спостерігається повне окислення покриття (рис. 4.9 в,г).

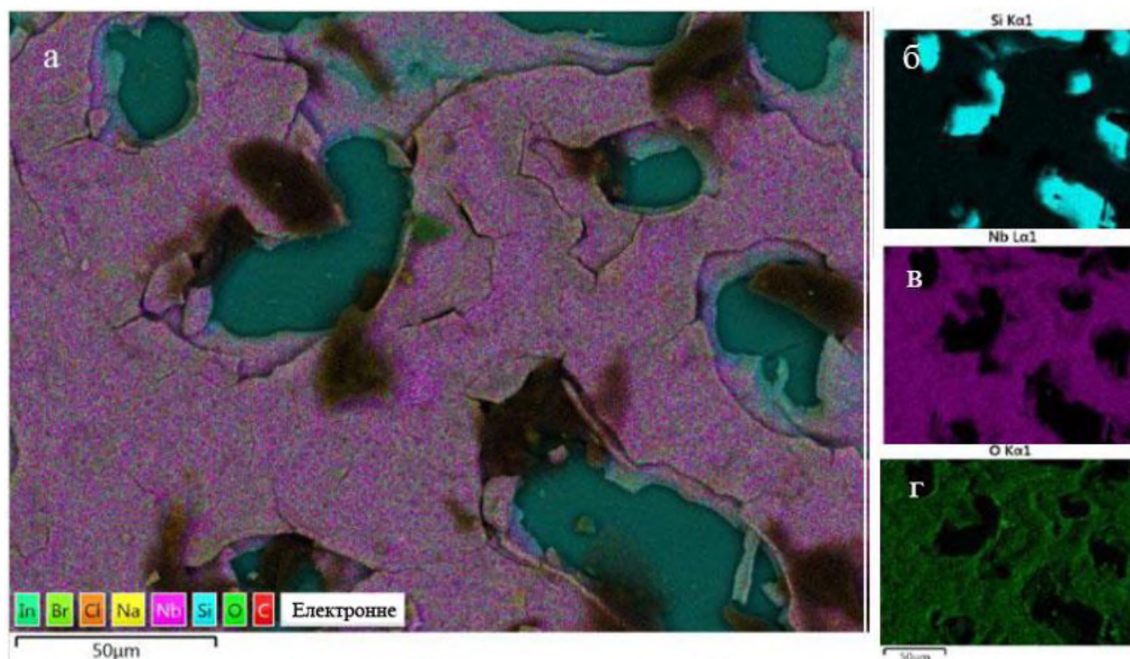


Рис. 4.9. СЕМ зображення поверхні покриття Nb-Si-N ($U_n = -40$ В) з накладанням карти розподілу елементів після відпалу при температурі 1073 К на повітрі

Зображення поперечного перерізу зразків, отриманих за допомогою скануючого електронного мікроскопа, представлені на рис. 4.10 для плівок Nb-Si-N, осаджених при $U_n = -70$ В. Як видно, товщина покриття складає близько 1,2 мкм, а суцільна без тріщин та пор структура не має явно вираженого колончастого вигляду. Це визначає гарну перспективу використання покриття в якості дифузійного бар'єру.

Результати дослідження зламів зразків вказують на те, що після осадження покриття мають дуже щільну мікроструктуру. Зокрема, для Nb-Si-N покриттів (рис. 4.10 а) при більшому збільшенні помітна дрібнозерниста структура. Це узгоджується з результатами РФА на рис. 4.4, де значне розширення лінії рентгенівського спектра спостерігалось при $U_n = -70$ В. Після вакуумного відпалу (рис. 4.10 в), можна помітити, що зберігається цілісність плівки, хоча розшарування на кордоні розділу покриття/підкладка може відбуватися локально. Деякі стовпці видно у верхній частині відпаленого покриття Nb-Si-N (рис. 4.10 в), вони можуть бути наслідком зростання зерен або їх рекристалізації, що підтверджується рентгенограмами на рис. 4.4. Можна спостерігати відсутність оксидного шару на поверхні відпалених покриттів, що вказує на їх високу

термічну стабільність. Цей результат співпадає з результатами ЕДА аналізу відпалених плівок (таблиця 4.1).

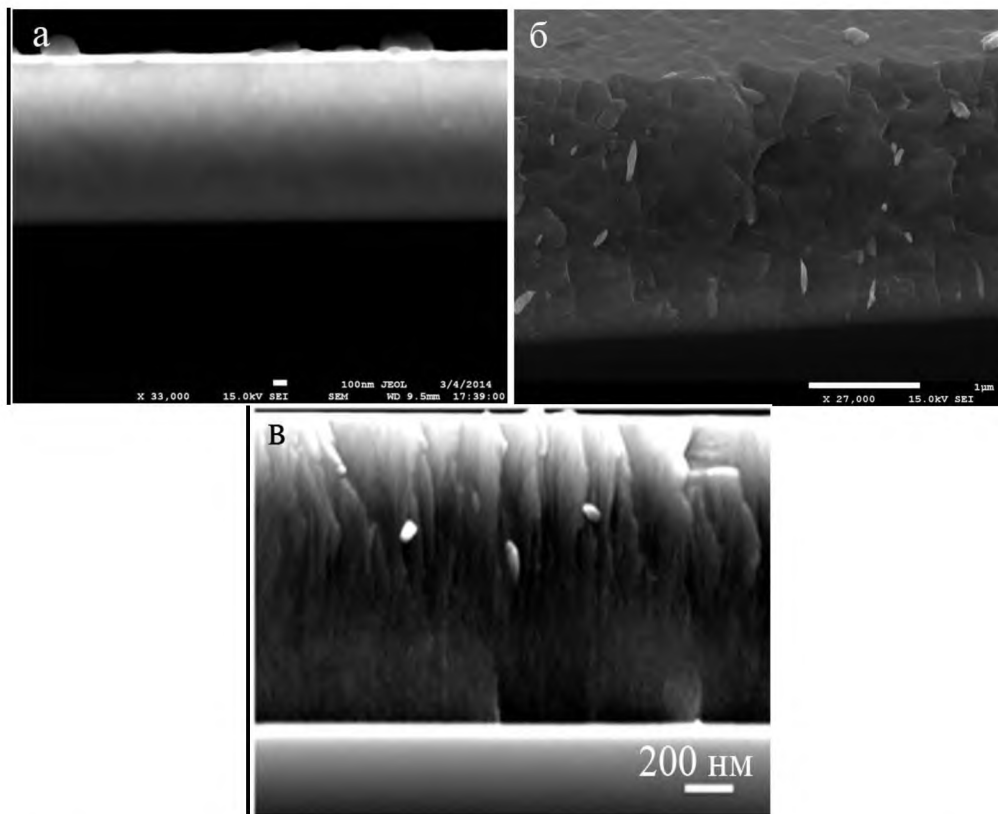


Рис. 4.10. Морфологія поперечного перетину покриття, отриманого за відсутності потенціалу зміщення на підкладці (а) та при потенціалі на підкладці -70 В до (б) та після відпалу при температурі 1273 К у вакуумі (в)

Порівняння результатів, представлених на рис. 4.1 – 4.10, дозволяє встановити структуру покриттів Nb-Si-N. Отже, покриття Nb-Si-N мають структуру нанокompозиту та являють собою сукупність нанокристалітів фази δ -NbN_x, що знаходяться в аморфній матриці Si₃N₄ (nc- δ -NbN_x/a-Si₃N₄). На відміну від покриттів NbN, покриття Nb-Si-N мають переважну орієнтацію зерен (200). В покриттях присутній кисень у вигляді окремих оксидів ніобію та кремнію (після відпалу при температурах 873, 1073 і 1273 К), причому концентрація кисню збільшується до 27 % при відпалі зразків на повітрі. Сполука SiO₂ в покритті виділяється по межах зерен. Незважаючи на однаковий розмір зерен, шорсткість поверхні покриття Nb-Si-N менша в порівнянні з покриттям NbN. Аморфна фаза

Si_3N_4 в нанокompозитних Nb-Si-N покриттях може спричиняти зменшення шорсткості поверхні покриттів [241, 242, 244, 245] у порівнянні з покриттям NbN.

4.5 Внутрішня структура покриття Nb-Si-N

ПЕМ зображення поперечного перерізу Nb-Si-N покриттів, отриманих при $U_n = -70$ В, представлено на рис. 4.11 а. Загальна товщина зразків становить 1,15 мкм.

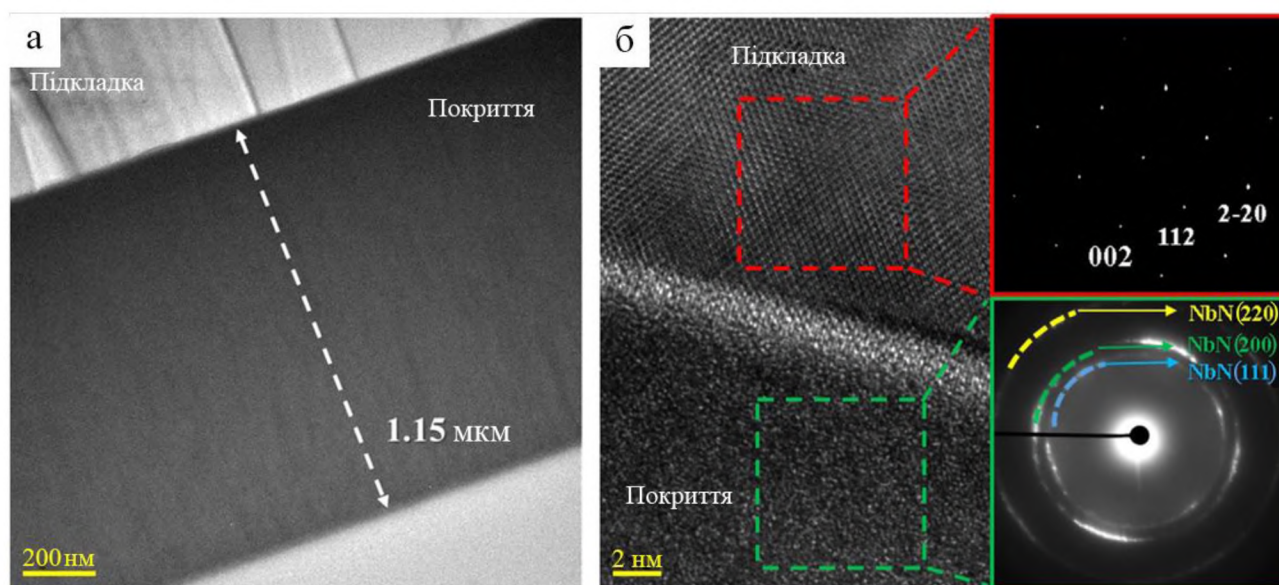


Рис. 4.11. Поперечний перетин зображення плівки Nb-Si-N, осадженої при $U_n = -70$ В: (а) загальна товщина плівки; (б) з великим збільшенням меж розділу з дифракційних вставками. (Зона осі (110))

Межі зерен, які могли бути виявлені при такому збільшенні не спостерігаються. Карта розподілу елементів (не приводиться) підтверджує однорідний розподіл елементів Nb і Si по всій глибині покриття. Різка межа поділу, де кристалічна підкладка Si контрастує з покриттям нанокompозитного характеру, показана на рис. 4.11 б. Більш яскравий контраст на кордоні розділу покриття/Si, пов'язаний з наявністю оксиду кремнію на межі покриття і підкладки і/або області змішування покриття та підкладки. Про нанокompозитну структуру покриття свідчить наявність дифузних кілець зі слабо інтенсивною картиною дифракційної плями, показаної на рис. 4.11 б.

ПЕМ зображення високої роздільної якості ділянок поперечного перерізу покриття, отримані для різних областей покриття, показані на рис. 4.12.

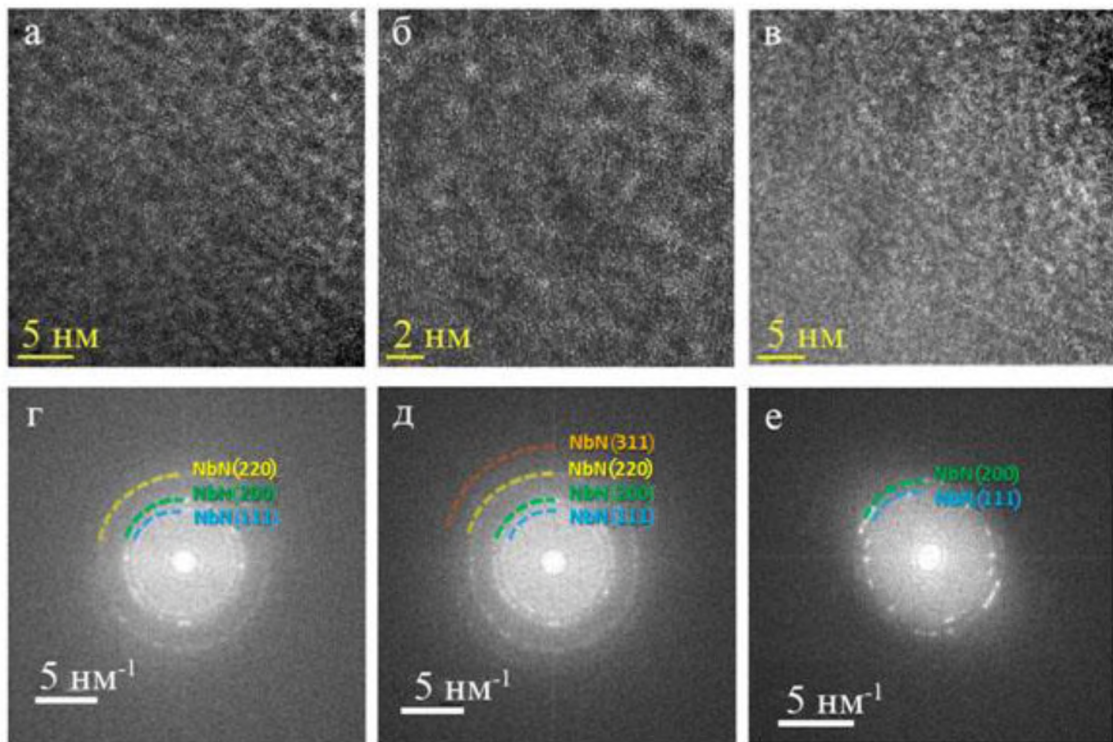


Рис. 4.12. Мікрофотографія ПЕМ високої роздільної здатності і ШПФ зображення Nb-Si-N тонкої плівки, нанесеної на $U_n = -70$ В. Зображення були зібрані в областях, близьких до межі розділу (а), в середині покриття (б) і поблизу поверхні (в)

За допомогою швидкого перетворення Фур'є (ШПФ) виявлені невеликі кристалічні області. ШПФ зображення показують деякі дифузні кільця з добре локалізованими плямами, підтверджуючи нанокристалічну/аморфну структуру зразка, аналогічну тій, яка спостерігається в NbC нанокompatитних плівок [52]. ШПФ зображення показує чітко визначені кільця, що приписуються [111], [200], [220] і [311] кубічній структурі δ -NbN. Із зображення ПЕМ високої роздільної здатності визначена постійна ґратки $a = 0,433 \pm 0,003$ нм. Це значення показує зменшення періода ґратки від значення, характерного для фази δ -NbN. Причиною зміни періода ґратки є включення атомів кремнію в елементарну комірку NbN і/або в присутності вакансій азоту. Отримане значення співпадає з даними рентгенівської дифракції, представленими на рис. 4.3 і 4.5. Крім того, розмір

кристала може бути оцінений за допомогою ШПФ фільтрації, де спостерігаються зображення нанокристалітів розміром $3 (\pm 1)$ нм.

4.6 Механічні властивості покриття Nb-Si-N

На рис. 4.13 показані залежності нанотвердості (H) та модуля пружності (E) від глибини проникнення індентора (h) для осаджуваних покриттів.

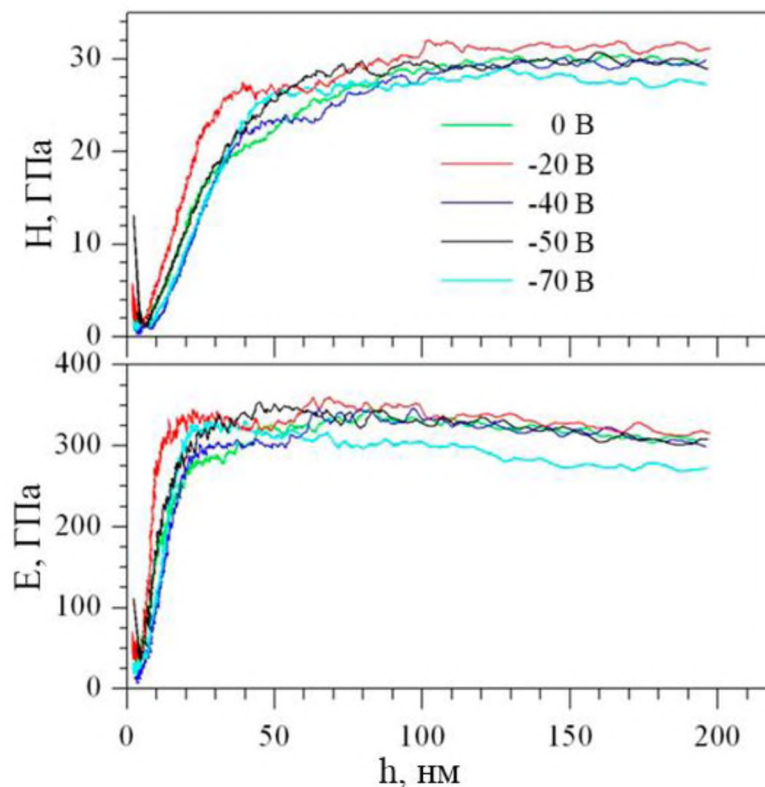


Рис. 4.13. Залежності нанотвердості (H) та модуля пружності (E) від глибини проникнення наноіндентора (h) для покриттів, нанесених при різних напругах зміщення на підкладці під час осадження $U_n = 0, -20, -40, -50, -70$ В

З глибини покриття близько 100 нм відсутня залежність значення нанотвердості від глибини вдавлювання індентора. Це вказує на відсутність впливу підкладки на результати вимірювання твердості. В той же час модуль пружності більш чутливий до підкладки при великій глибині вдавлювання індентора. Видно, що нанотвердість та модуль пружності слабо залежать від напруги на підкладці при осадженні покриття.

Було встановлено, що нанотвердість нижче за твердість по Кнупу на 30 %. На рис. 4.14 вказано залежність зміни твердості по Кнупу для покриття Nb-Si-N в залежності від температури відпалу зразка. Твердість по Кнупу підвищується після додавання кремнію та досягає максимуму у 45 ГПа при проведенні відпалу покриття при температурі близько 873 К. Збільшення твердості спричинене його рекристалізацією. Подальше підвищення температури відпалу призводить до зменшення твердості. Значне зниження НК при температурі відпалу вище за 873 К пов'язане з окисленням (твердість оксидів ніобію близько 5 ГПа), оскільки тиск всередині камери для відпалу підтримувався на рівні 0,001 Па. Низький ступінь вакууму спричиняє окислювання поверхні покриття.

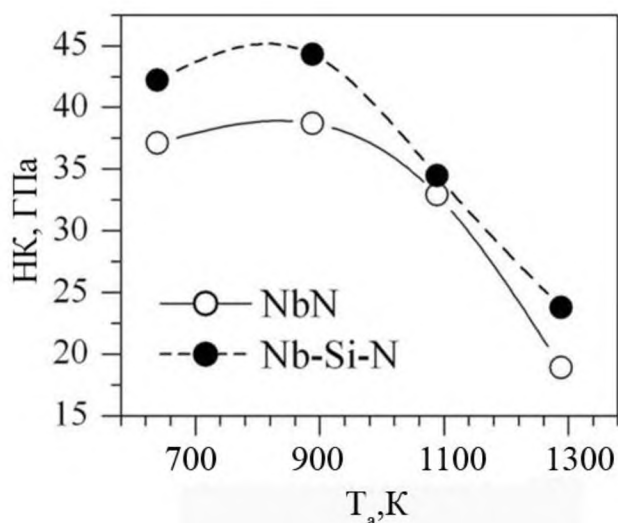
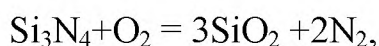


Рис. 4.14. Твердість по Кнупу (НК) покриттів Nb-Si-N в залежності від температури відпалу. Покриття були осаджені при температурі 623 К

Виходячи з рис. 4.14 можна зробити висновки, що формування сполук Nb₂O_x та SiO₂ збільшується при відпалі півки до 1273 К. Окислення кремнію відбувається за реакцією [135]:



в результаті чого концентрація кисню зростає і доходить до 26.6 % за даними ЕДС (табл. 4.1).

4.7 Математична модель структури та механічних властивостей покриття Nb-Si-N методом молекулярної динаміки

На рис. 4.15 вказані атомні конфігурації гетероструктур δ -NbN(001)/Si_{0.75}N. Видно, що, після оптимізації структури кристалічної ґратки, геометрія початкової гетероструктури при 0 К залишилася гетероепітаксійною, як вказано для Ti(001)/Si₃N₄ гетероструктури [226]. При 1400 К, структура міжфазної області δ -NbN(001)/Si_{0.75}N змінюється.

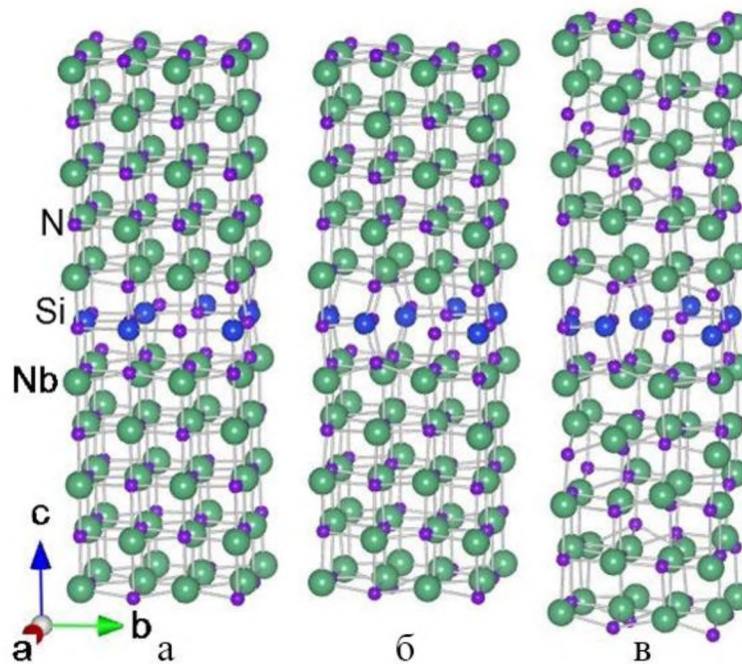


Рис. 4.15. Атомні конфігурації NbN(001)/Si_{0.75}N гетероструктур: а) НГ в рівновазі, б) ВГ в рівновазі, с) ВГ під впливом деформації розтягування $\varepsilon = 0,12$ (після руйнування зв'язків). Довжина зв'язку включень становили 0,23 нм (Si-N) та 0,26 нм (Nb-N).

Існують майже симетричні зсуви атомів азоту «вниз» та «вгору» в шарах вище та нижче за пограничний шар, а також зміщення атомів кремнію та руйнування близько половини Si-N зв'язків. Це призводить до створення спотворених Si₃N₄-подібних блоків, які представлені одиничними SiN₄ та SiN₅ кластерами. Разом з новими Si₃N₄-подібними блоками, у високотемпературній гетероструктурі присутні вихідні В1- SiN₆ кластери [246].

Оскільки довжина Si-N-зв'язку 0,175-0,177 нм в β - Si_3N_4 , що набагато коротше, ніж довжина Nb-N зв'язку в чистому NbN, на міжфазній межі NbN/ Si_xN_y утворюються напруження. Ці напруження і тенденція кремнію до формування чотирьохкратної координації з атомами азоту (як в Si_3N_4) є основними факторами, які викликають зміни в інтерфейсних шарах. Порівняння структури та структурних функцій ВГ δ - $\text{Si}_3\text{N}_4(001)$ інтерфейса з такими ж для аморфного Si_3N_4 , розрахованими в [226], вказує на те, що структура інтерфейсу дуже близька до структури надкоординованого аморфного Si_3N_4 . Таким чином, структура ВГ δ - $\text{Si}_3\text{N}_4(001)$ -інтерфейса не гетероепітаксiальна, а аморфна, що співпадає з результатами проведених експериментальних досліджень.

На рис. 4.16 наведені високотемпературні гексагональні гетероструктури δ' -NbN(001)/ Si_xN_y та δ -NbN(111)/ Si_xN_y .

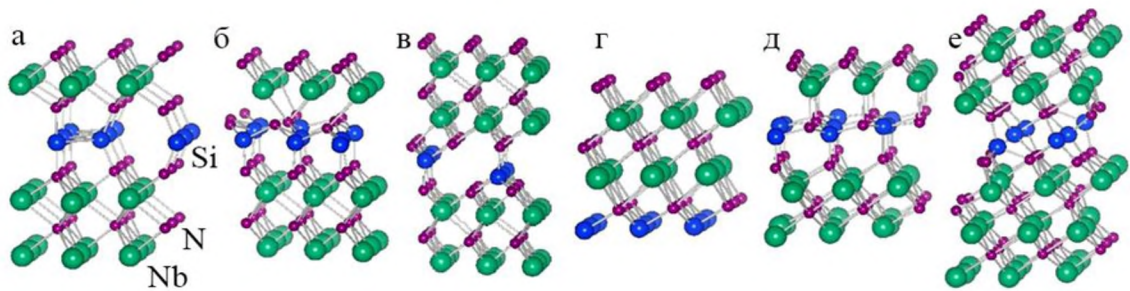


Рис. 4.16. Атомні конфігурації ВГ гетероструктур: δ' -SiN(001) (а), δ' - Si_3N_4 -SiN(001) (б), δ' - Si_3N_4 - $\text{Si}_2\text{N}_3(001)$ (в), δ -SiN(111) (г), δ - Si_3N_4 -SiN(111) (д), δ - Si_3N_4 - $\text{Si}_2\text{N}_3(111)$ (е). Обрізання зв'язків: 0,23 нм (Si-N) и 0,26 нм (Nb-N).

Аналіз атомних конфігурацій та повних енергій НГ та ВГ-гетероструктур (табл. 4.3), вказує на те, що структура δ' -SiN (001), δ' - Si_3N_4 - $\text{Si}_2\text{N}_3(001)$ та δ -SiN(111)-гетероструктур слабо змінюються з температурою. Структура початкового гетероепітаксiального шару в δ' -SiN (001)-гетероструктурі змінюється вже при статичній релаксації при 0 К. Міжзеренні області в δ' - Si_3N_4 -SiN(001) та δ - Si_3N_4 - $\text{Si}_2\text{N}_3(111)$ -гетероструктурах аморфізуються при високій температурі. Внаслідок цього, повна енергія цих систем підвищується з температурою (табл. 4.3).

Збільшення температури δ - Si_3N_4 - SiN -гетероструктури позитивно впливає на оптимізацію та зниження повної енергії системи. Отже, чотирьохкратна координація атомів кремнію в Si_3N_4 - SiN та Si_3N_4 - Si_2N_3 -міжзеренних областях зберігається при високій температурі. Інтерфейс в δ - $\text{SiN}(111)$ -гетероструктурі гетероепітаксійний та не залежить від температури. Результати моделювання вказують на те, що лише НТ-інтерфейси δ' - Si_3N_4 - $\text{Si}_2\text{N}_3(001)$, δ - Si_3N_4 - $\text{Si}_2\text{N}_3(111)$ та δ - $\text{SiN}(111)$ є впорядкованими з усіх можливих конфігурацій міжзеренних областей, розглянутих в роботі.

Таблиця 4.3.

Склад, позначення, число шарів в блоці NbN (N_L) та зміна повної енергії

$$\Delta E_T = E_{T(1400\text{ K})} - E_{T(0\text{ K})} \text{ досліджуваних гетероструктур.}$$

Початкова гетероструктура	Позначення	Склад	N_L	ΔE_T (eB/атом)
δ - $\text{NbN}(001)/\delta$ - Si_3N_4	δ - $\text{Si}_3\text{N}_4(001)$	$\text{Nb}_{40}\text{N}_{40}/\text{Si}_8\text{N}_8$	5	
δ' - $\text{NbN}(001)/\delta'$ - SiN	δ' - $\text{SiN}(001)$	$\text{Nb}_{27}\text{N}_{27}/\text{Si}_9\text{N}_9$	6	0,000
δ' - $\text{NbN}(001)/$ Si_3N_4 -подібний SiN	δ' - Si_3N_4 - $\text{SiN}(001)$	$\text{Nb}_{27}\text{N}_{27}/\text{Si}_9\text{N}_9$	6	0,017
δ' - $\text{NbN}(001)/$ Si_3N_4 -подібний Si_2N_3	δ' - Si_3N_4 - $\text{Si}_2\text{N}_3(001)$	$\text{Nb}_{36}\text{N}_{36}/\text{Si}_6\text{N}_9$	8	0,000
δ - $\text{NbN}(111)/\delta$ - SiN	δ - $\text{SiN}(111)$	$\text{Nb}_{18}\text{N}_{18}/\text{Si}_9\text{N}_9$	4	0,000
δ - $\text{NbN}(111)/$ Si_3N_4 -подібний SiN	δ - Si_3N_4 - $\text{SiN}(111)$	$\text{Nb}_{27}\text{N}_{27}/\text{Si}_9\text{N}_9$	6	-0,004
δ - $\text{NbN}(111)/$ Si_3N_4 -подібний Si_2N_3	δ - Si_3N_4 - $\text{Si}_2\text{N}_3(111)$	$\text{Nb}_{45}\text{N}_{45}/\text{Si}_6\text{N}_9$	10	0,004

Розраховані криві напруження-деформації розтягнення для НТ δ - $\text{Si}_3\text{N}_4(001)$, δ' - $\text{NbN}(001)/\text{Si}_x\text{N}_y$ і δ - $\text{NbN}(111)/\text{Si}_x\text{N}_y$ -гетероструктур показані на рис. 4.17 та рис. 4.18. Видно, що найменш міцними виявилися δ - $\text{Si}_3\text{N}_4(001)$ та δ' - Si_3N_4 - $\text{Si}_2\text{N}_3(001)$ -гетероструктури.

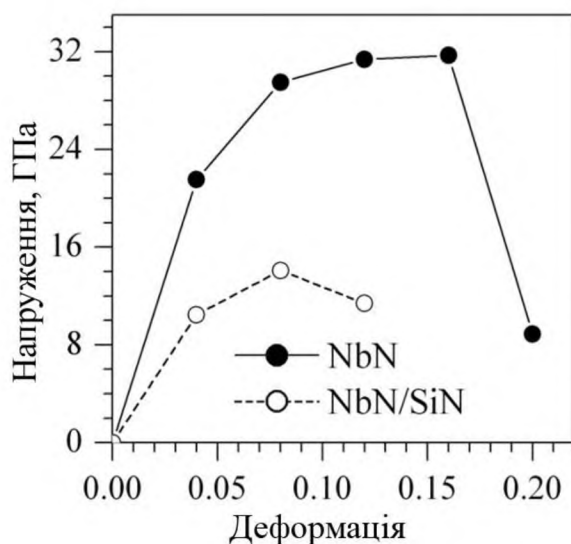


Рис. 4.17. Розраховані криві напруження-деформації розтягнення вздовж осі [001] для НТ δ - Si_3N_4 (001) гетероструктури.

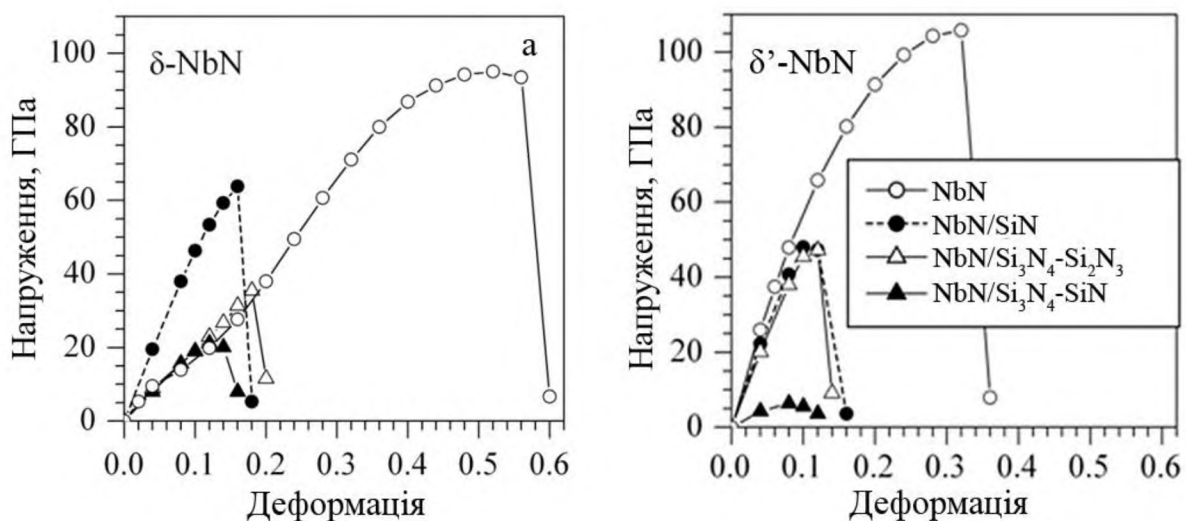


Рис. 4.18. Розрахункові криві напруження-деформації розтягнення вздовж осі [111] (а) та [001] (б) для НТ $\text{NbN}/\text{Si}_x\text{N}_y$ гетероструктури.

Виходячи з цих результатів, можна стверджувати, що утворення інтерфейсного шару Si_xN_y в $\delta\text{-NbN}(001)$, $\delta\text{-NbN}(111)$ та $\delta'\text{-NbN}(001)$ сильно дестабілізує нітрид ніобію. Розраховані $\delta\text{-Si}_3\text{N}_4$ -подібні інтерфейси мають структуру, наближену до аморфної, що відповідає експериментальним даним [247, 248]. Формування інтерфейсів не призводить до підсилення хімічних зв'язків гетероструктур. Таким чином, можна відмітити збільшення міцності в нанокompозитних покриттях на основі NbN та Si_xN_y варто приписати в основному до інтерфейсів, які грають роль бар'єрів, що затримують рух дислокацій. Для гетероструктур NbN/ Si_xN_y , при відсутності дефектів кристалічної комірки (дислокацій, точкових дефектів і т.д.), теоретичні розрахунки прогнозують зменшення міцності з утворенням Si_xN_y інтерфейсів в NbN.

Висновки до розділу 4

Методом магнетронного розпилення при різних напругах зміщення на підкладці (U_n) отримані покриття Nb-Si-N. Проведені комплексні дослідження властивостей та структури осаджених покриттів. АСМ-дослідження покриттів вказують на зменшення шорсткості поверхні в результаті легування кремнієм та збільшенні напруги на підкладці.

1. РСА, РФА та РФС-аналіз дозволили встановити структуру осаджених покриттів: вони мають нанокompозитну структуру. Покриття Nb-Si-N являють собою кластери δ -NbN_x нанокристалітів, розташованих всередині аморфної фази Si₃N₄ (nc- δ -NbN_x/a-Si₃N₄).

2. Покриття Nb-Si-N мають більш високу твердість ($H \sim 32$ ГПа) в порівнянні з покриттями NbN ($H \sim 29$ ГПа) в основному за рахунок формування nc- δ -NbN_x/a-Si₃N₄ структури. Нанотвердість та модуль пружності покриття слабо залежать від напруги зміщення на підкладці під час осадження. Твердість по Кнупу зразків зменшується зі збільшенням температури відпалу від 873 до 1073 та 1273 К по причині часткового окислення NbN та Si₃N₄.

3. Результати розрахунків з перших принципів NbN/Si_xN_y гетероструктур вказують, що при відсутності дефектів кристалічної ґратки, формування Si_xN_y – інтерфейсу не буде призводити до покращення хімічного зв'язку та підвищенню еластичності нанокompозитів. Тому збільшення твердості, що спостерігається в нанокompозитних покриттях nc- δ -NbN_x/a-Si₃N₄ варто приписати в основному присутності міжфазних границь, які грають роль бар'єрів, що перешкоджають руху дислокацій.

РОЗДІЛ 5

ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТЯ Nb-Al-N В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД СТРУМУ НА МІШЕНІ

На відміну від покриття Nb-Si-N, для покриття Nb-Al-N існує можливість формування твердого розчину заміщення. Це стає можливим завдяки тому, що розмір атома алюмінію становить 0,126 нм, а атома ніобію 0,1456 нм (таблиця 1.1). Різниця між розмірами атомів складає 13,5 % що задовольняє правилу Юма-Розері щодо можливості утворення твердого розчину. В той же час, особливістю нітриду алюмінію є формування менш твердої структури вюрциту на відміну від кубічної структури нітриду ніобію. Це обмежує концентрацію легуючої домішки алюмінію для отримання покриттів з високими фізико-механічними властивостями.

5.1 Дослідження елементного складу покриттів

В таблиці 5.1 показані результати проведення дослідження методом ЕДА концентрації елементів в залежності від струму на алюмінієвій мішені під час осадження. Можна відмітити, що концентрація алюмінію в покритті збільшується зі збільшенням струму на мішені Al.

Таблиця 5.1

Залежність концентрації елементів від сили струму на алюмінієвій мішені

№	T_a , К	I_{Al} , мА	C_{Nb} , ат.%	C_{Al} , ат.%	C_N , ат.%	C_O , ат.%	C_{Nb}/C_{Al}	Метод
1.2	873	50	33.7 ± 2.3	3.7 ± 0.4	53.4 ± 3.1	8.9 ± 1.0	9.4 ± 3.1	ЕДА
1.2*		50	24.5	3.4	62.2	9.8	7.2	ЕДА
7.2		150	37.9 ± 0.2	5.4 ± 0.1	50.5 ± 0.6	6.3 ± 0.4	7.1 ± 0.1	ЕДА
5.2		250	31.6	7.2	46.5	4.7	4.4	ЕДА
5.2	1073	250	37.9	6.9	49.9	5.4	5.5	ЕДА
5.2	1273	250	31.5	8.8	53.5	6.1	3.6	ЕДА
6.2		300	22.8	18.4	53.1	5.7	1.2	ЕДА

*дані отримані з поперечного перерізу зразку

Типовий енергодисперсійний спектр від покриттів, отриманих при силі струмі на алюмінієвій мішені 250 мА, зображений на рис. 5.1. Помітна наявність кисню в складі покриття. Виходячи з даних табл. 5.1, можна стверджувати, що, оскільки співвідношення концентрацій елементів $C_{Nb}+C_{Al}$ та C_N+C_O практично однакове, то можливе утворення твердого розчину заміщення $Nb_xAl_{1-x}N_yO_{1-y}$. В той же час концентрація кисню зменшується з підвищенням сили струму на алюмінієвій мішені під час осадження.

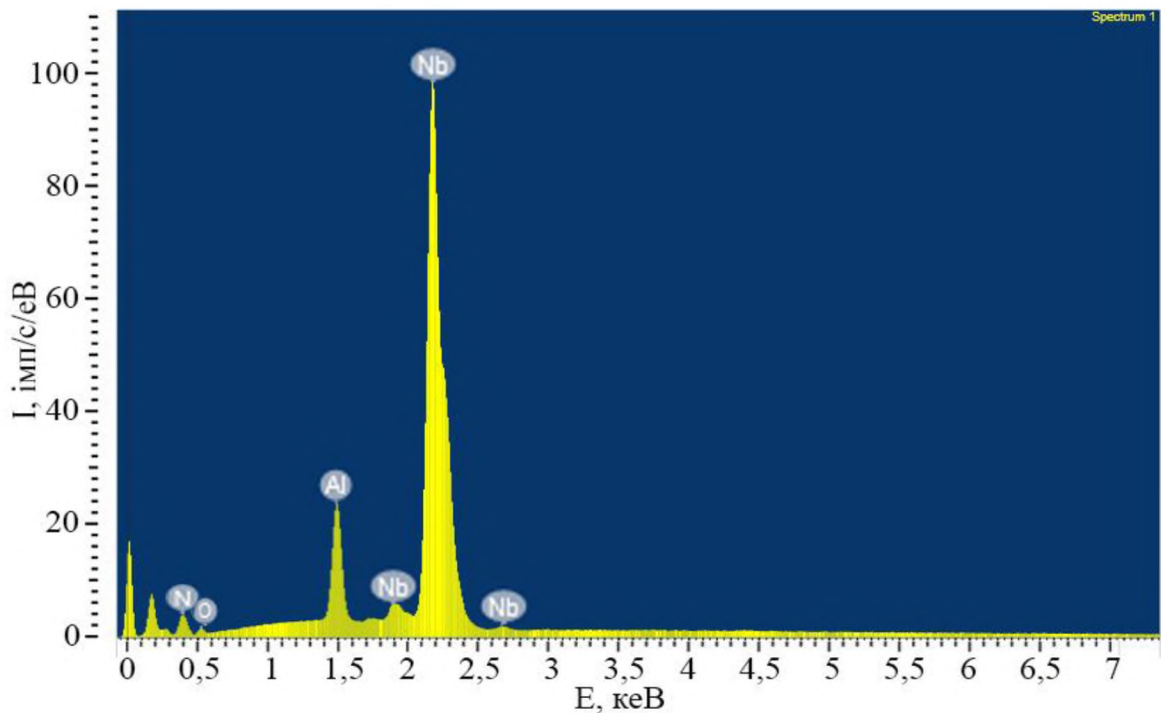


Рис. 5.1. Енергодисперсійний спектр від покриття Nb-Al-N, отриманий при силі струмі на алюмінієвій мішені 250 мА

В результаті дослідження концентрації елементів в перерізі покриття, виявлено неоднорідний розподіл елементів за глибиною. Такий розподіл впливає на зміну фазового складу за глибиною покриття. На відміну від результатів, отриманих в працях [123, 165], при високотемпературному відпалі у вакуумі формування тонкої плівки Al_2O_3 , яка б захищала від проникнення атомів кисню вглиб покриття, не спостерігалось (рис. 5.2). Натомість надлишок азоту сприяв утворенню аморфного AlN, що виконував цю захисну функцію.

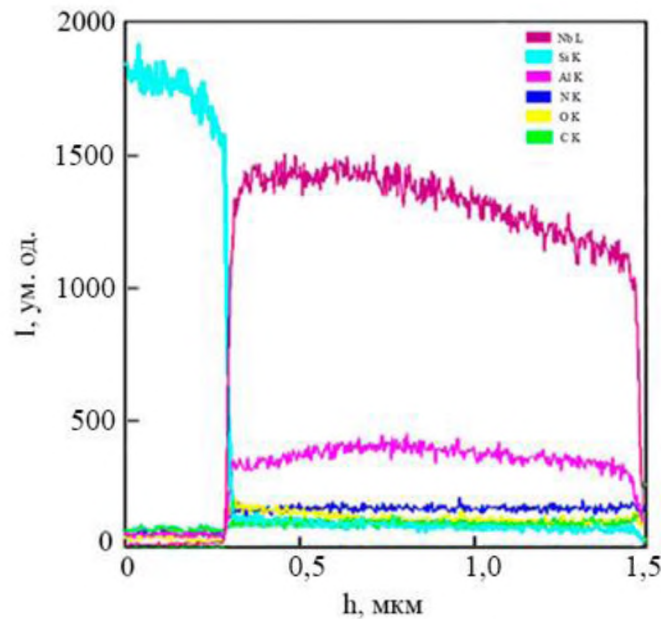


Рис. 5.2. Розподіл елементів по глибині, отриманий методом ЕДА при струмі на алюмінієвій мішені $I_{Al} = 300$ мА

Значного дифузійного прошарку, що містив би включення домішкових атомів між покриттям і підкладкою не спостерігалось, що свідчить про високу адгезію між покриттям і підкладкою.

5.2 Структурні та субструктурні характеристики Nb-Al-N в залежності від сили струму на мішені

На рисунку 5.3 наведені рентгенівські спектри покриттів Nb-Al-N, отриманих при різних струмах на алюмінієвій мішені при отриманні. При невеликому струмі на мішені (до 50 мА) у спектрі присутній невеликий зсув дифракційного профілю в порівнянні з осадженням покриття NbN. Це свідчить про зменшення параметру кристалічної ґратки матеріалу від 0,4394 нм до 0,4305 нм в результаті формування твердого розчину заміщення $Nb_xAl_{1-x}N$.

Зі збільшенням I_{Al} можна помітити асиметричне зміщення піків в сторону більших кутів. Розділення цих піків (рис. 5.4) вказує на утворення двофазового нанокompозита в процесі осадження: фази $\delta-NbN_x$ та фази твердого розчину заміщення $Nb_xAl_{1-x}N$.

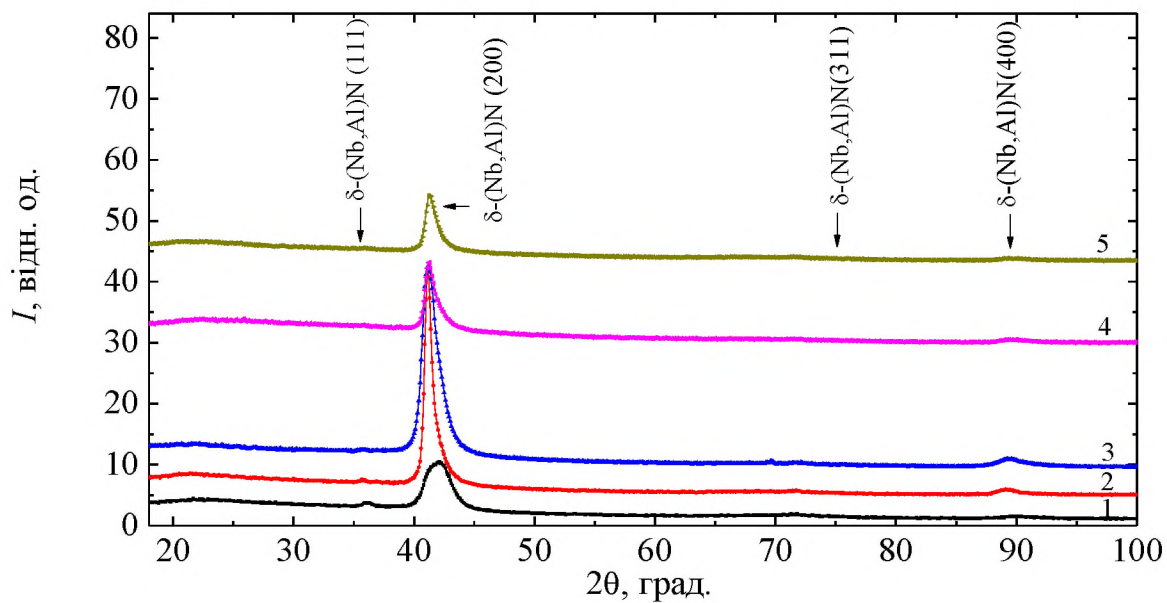


Рис. 5.3. Рентгенівські спектри Nb-Al-N покриттів, осаджених при різних I_{Al} : 1 – 50 мА, 2 – 100 мА, 3 – 150 мА, 4 – 250 мА, 5 – 300 мА (серія 1)

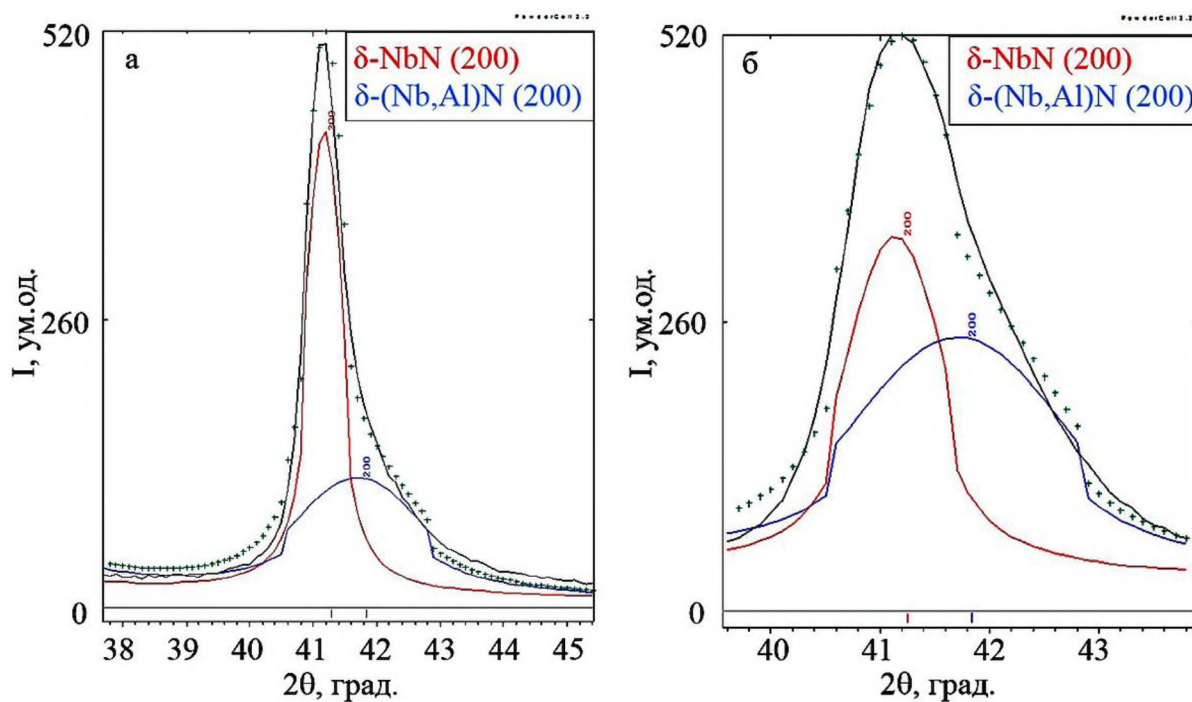


Рис. 5.4. Ділянки з розділенням на складові дифракційного профіля покриття Nb-Al-N, отриманого при $I_{Al} = 100$ мА (а) та $I_{Al} = 150$ мА (б).

Виходячи з правила Вегарда [249], розрахункова концентрація алюмінію в фазі δ -NbN до 4 ат.%, в фазі δ -(Nb,Al)N до 14 ат.%. В якості еталонів для кристалічної ґратки використовувались $a(AlN) = 0,4069$ нм, а для NbN параметр кристалічної ґратки δ -NbN для випадку осадження без подачі струму на мішень Al $a(NbN) = 0,4376$ нм [77].

При високих струмах на алюмінієвій мішені (250 – 300 мА) при осадженні на дифрактограммах проявляється галоподібна складова в діапазоні кутів від 18 до 30°, що свідчить про наявність аморфної фази в покритті. Поява піку в цьому діапазоні кутів в результаті відпалу (рис. 5.5) свідчить про рекристалізацію покриття та зменшення вмісту його аморфної складової. Структурні характеристики покриттів Nb-Al-N в залежності від струму на мишені алюмінію (I_{Al}) при нанесенні та від температури відпалу T_a наведені в таблицях 5.2 (1 серія) та 5.3 (2 серія).

Таблиця 5.2

Структурні характеристики покриттів Nb-Al-N (1 серія) в залежності від струму на мишені алюмінію (I_{Al}) при нанесенні та від температури відпалу T_a . L_1 та L_2 - середні розміри ОКР фаз δ -NbN_x та δ -(Nb,Al)N відповідно, $\langle \varepsilon_1 \rangle$ та $\langle \varepsilon_2 \rangle$ - середні мікронапруження.

Покриття	I_{Al} , мА	T_a , К	Головна фаза	L_1 , нм	L_2 , нм	$\langle \varepsilon_1 \rangle$	$\langle \varepsilon_2 \rangle$	Переважаюча орієнтація
Nb-Al-N	50		δ -NbN _x	4,04	-	0,72	-	(200)
	100		δ -(Nb,Al)N	4,40	14,89	0,66	0,20	(200)
	150		δ -(Nb,Al)N	4,40	9,51	0,66	0,31	(200)
	250		δ -(Nb,Al)N	4,88	11,77	0,60	0,25	(200)
	250	873	δ -(Nb,Al)N	7,95	11,00	0,37	0,27	-
	250	1073	δ -(Nb,Al)N	9,13	11,00	0,32	0,27	-
	250	1273	δ -(Nb,Al)N	8,49	9,12	0,34	0,32	(200)
	300		δ -(Nb,Al)N	4,66	11,2	0,62	0,26	(200)

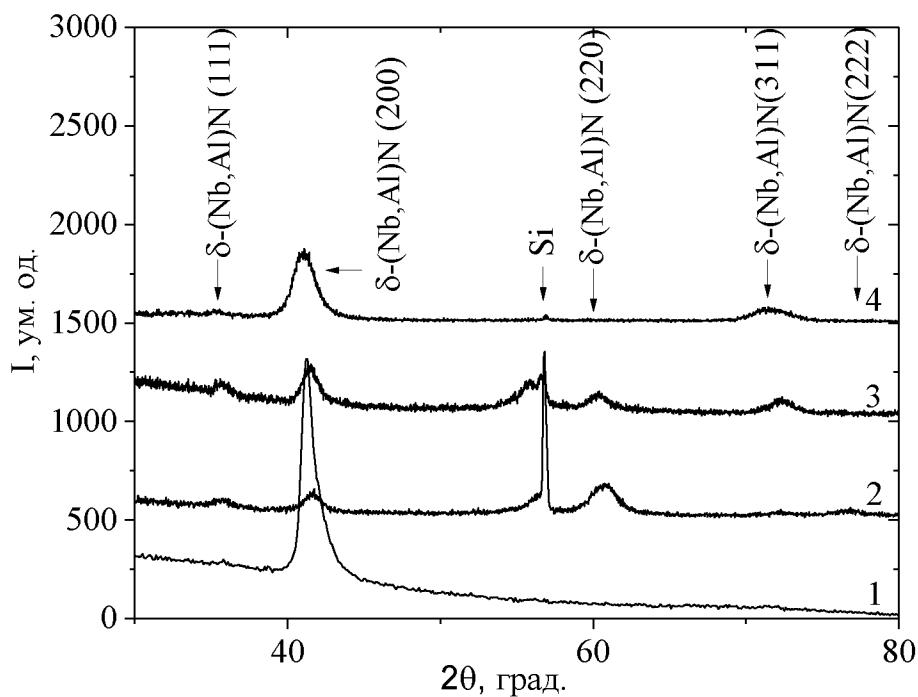


Рис. 5.5. Рентгенівські спектри покриття Nb-Al-N до (1) і після відпалу при температурі 873 (2), 1073 (3) и 1273 К (4)

Таблиця 5.3

Структурні характеристики Nb-Al-N (2 серія) в залежності від струму на мишені алюмінію (I_{Al}) при осадженні та від температури відпалу T_a . L - середній розмір ОКР фази δ -NbN_x, $\langle \varepsilon \rangle$ середнє значення мікронапруження.

Покриття	I_{Al} , mA	Головна фаза	a , нм	L , нм	$\langle \varepsilon \rangle$	Переважна орієнтація
Nb-Al-N	50	δ -NbN	0,440	23,39	0,12	(200)
	100	δ -NbN	0,443	13,57	0,21	(200)
	150	δ -NbN	0,438	19,38	0,15	(200)
	250	δ -NbN	0,437	18,17	0,16	(200)
	300	δ -NbN	0,438	19,38	0,15	(200)

В результаті відпалу домінуючий напрям зростання покриття [200] не змінюється, але зникають кристаліти орієнтації (400), а з'являються у напрямі [311]. Розмір кристалітів фази $\delta\text{-NbN}_x$ збільшується в 1,6 – 1,9 разів у порівнянні з невідпаленими покриттями. Для фази $\delta\text{-(Nb,Al)N}$ змін в розмірі зерен не спостерігалось. При цьому покриття має більш впорядковану структуру в порівнянні з відпаленим зразком нелегованим алюмінієм (рис. 3.2).

Дослідження зразків з високою концентрацією алюмінію (рис. 5.6) вказують на розпад твердого розчину $\delta\text{-(Nb,Al)N}$ на дві складові – аморфну фазу AlN (широкі піки на кутах $2\theta = 32\text{-}38^\circ$ та $40\text{-}46^\circ$) та кристалічну $\delta\text{-NbN}$.

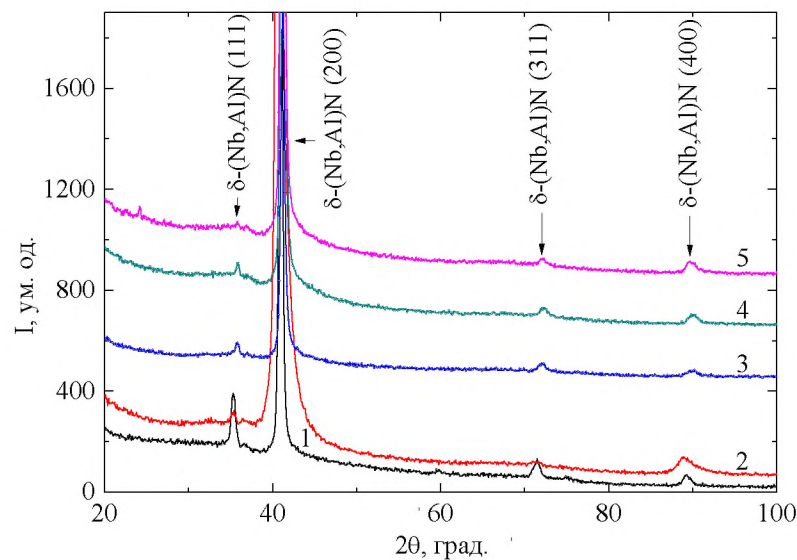


Рис. 5.6 - XRD спектри Nb-Al-N покриттів, осаджених при різних I_{Al} : 1-50 мА, 2- 100 мА, 3- 150 мА, 4 - 250 мА, 5 – 300 мА (серія 2)

Також спостерігається впорядкування структури покриття при невеликих дозах легування алюмінієм без відпалу та зразків з високим вмістом алюмінію на відміну від нелегованих зразків. Формування переважної орієнтації (200) забезпечує мінімізацію поверхневої енергії покриття [57, 168].

5.3 Структура зв'язків у покритті Nb-Al-N

РФС спектри основних рівнів Nb-Al-N тонких плівок серії *c* наведені на рис. 5.7. Спектри були ідентифіковані з використанням результатів,

представлених в [250], [251]. Видно, що Nb-N і Al-N є основними зв'язками в покриттях Nb-Al-N. Таким чином, дані, отримані за допомогою рентгенографії і РФС показують, що нітрид алюмінію присутній в тонких плівках другої серії у вигляді квазіаморфної фази. Nb-O і Al-O також виявлені в зразках.

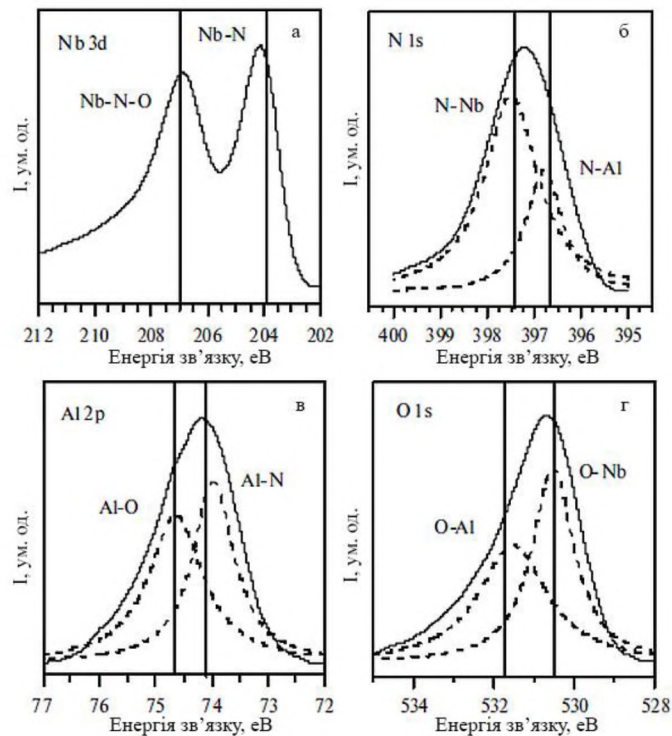


Рис. 5.7. Типові спектри основних РФС рівнів з покриттів Nb-Al-N (серія 2); Розбиті компоненти спектрів позначені пунктирними лініями; вертикальні лінії показують відповідні енергії зв'язку атомів відповідно до [251], [252].

Наявність цих зв'язків зумовлена тим фактом, що невелика кількість кисню завжди накопичується в плівках на основі нітриду ніобію [85]. Таким чином, у міру збільшення вмісту алюмінію, структура тонких плівок Nb-Al-N переходить з нанокристалічної $nc\text{-NbN}_x/nc\text{-(Nb,Al)N}_x$ до нанокompatитної $nc\text{-NbN}_x/nc\text{-(Nb,Al)N}_x/a\text{-AlN}$.

5.4 Дослідження поверхні покриттів Nb-Al-N

На рис. 5.8 показано АСМ-зображення покриттів Nb-Al-N, одержаних при струмі на алюмінієвій мішені від $I_{Al} = 50$ мА до $I_{Al} = 300$ мА до і після відпалу в вакуумі при $T_a = 873$ К та при $T_a = 1273$ К.

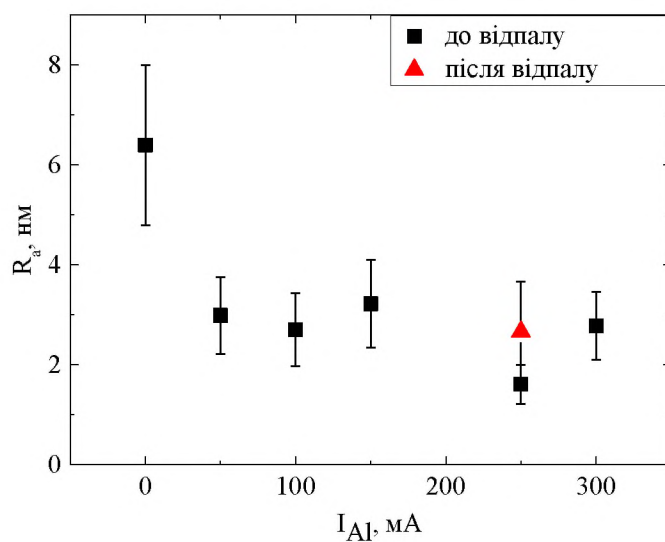
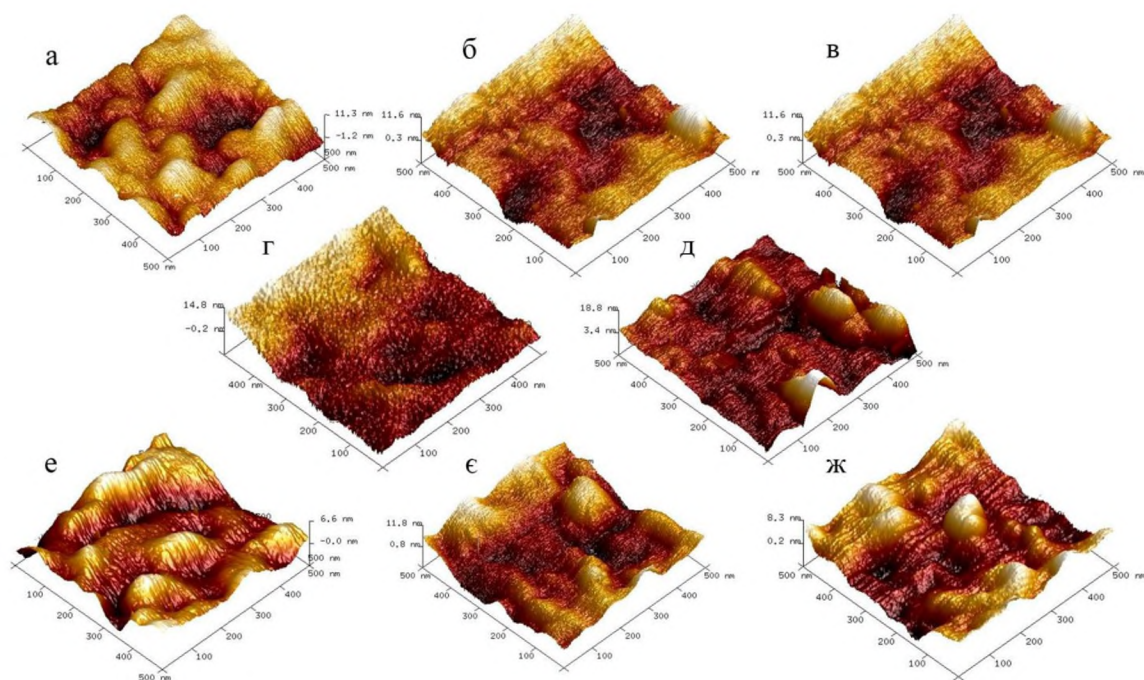


Рис. 5.8. AFM-зображення зразків Nb-Al-N без відпалу (а-е) та після відпалу у вакуумі при 873 К (е) та 1273 К (ж): при струмах на мішені 50 мА (а), 100 мА (б), 150 мА (в), 200 мА (г), 250 мА (д, е, ж) та 300 мА (е) та графік залежності шорсткості покриття від струму на мішені при осадженні (з)

Покриття демонструють слабо виражену стовпчасту структуру. Шорсткість покриття зменшується зі збільшенням струму на алюмінієвій мішені від 6,4 нм при відсутності струму на алюмінієвій мішені до 1,61 нм.

На рисунку 5.9 наведено СЕМ - зображення поверхні покриттів Nb-Al-N при різному струмі на алюмінієвій мішені до (а,б) і після відпалу (в). В усіх випадках поверхня є практично гладкою.

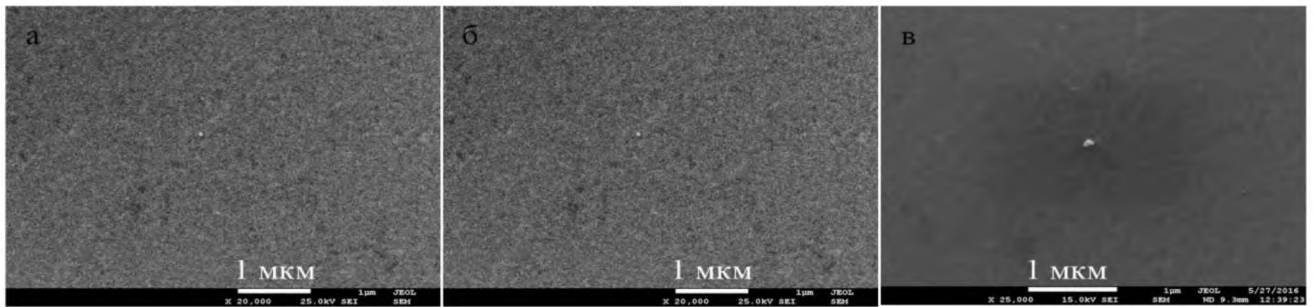


Рис. 5.9. СЕМ зображення покриттів, одержаних при $I_{Al} = 50$ мА (а), 150 мА (б) та невідпалених, а також при $I_{Al} = 250$ мА після відпалу у вакуумі (в)

Зменшення шорсткості у невідпалених покриттях (рис. 5.8) відбувається як наслідок зменшення розмірів зерен через створення більшої кількості ядер кристалоутворення при додаванні легуючого елемента [253]. Крім цього посилюється поверхнева дифузія, що згладжує поверхню покриття [254, 255]. В результаті відпалу шорсткість зростає до 2,66 нм. У цьому випадку збільшення шорсткості поверхні після відпалу пов'язано з утворенням гранованих, добре кристалізованих фаз оксиду [256].

5.5 Внутрішня структура покриття Nb-Al-N

На рисунку 5.10 показано ПЕМ зображення поперечного перерізу покриття Nb-Al-N, одержаного при струмі 300 мА на алюмінієвій мішені. Видно, що покриття має структуру зростання у вигляді колонн.

У результаті дослідження простору між підкладкою і покриттям (рис. 5.11) виявлено тонкий шар оксиду кремнію шириною 3,6 нм. В результаті дослідження цього шару оксиду методом швидкого перетворення Фур'є (ШПФ) [32] піків виявлено не було. Це свідчить про відсутність періодичної структури в ньому.

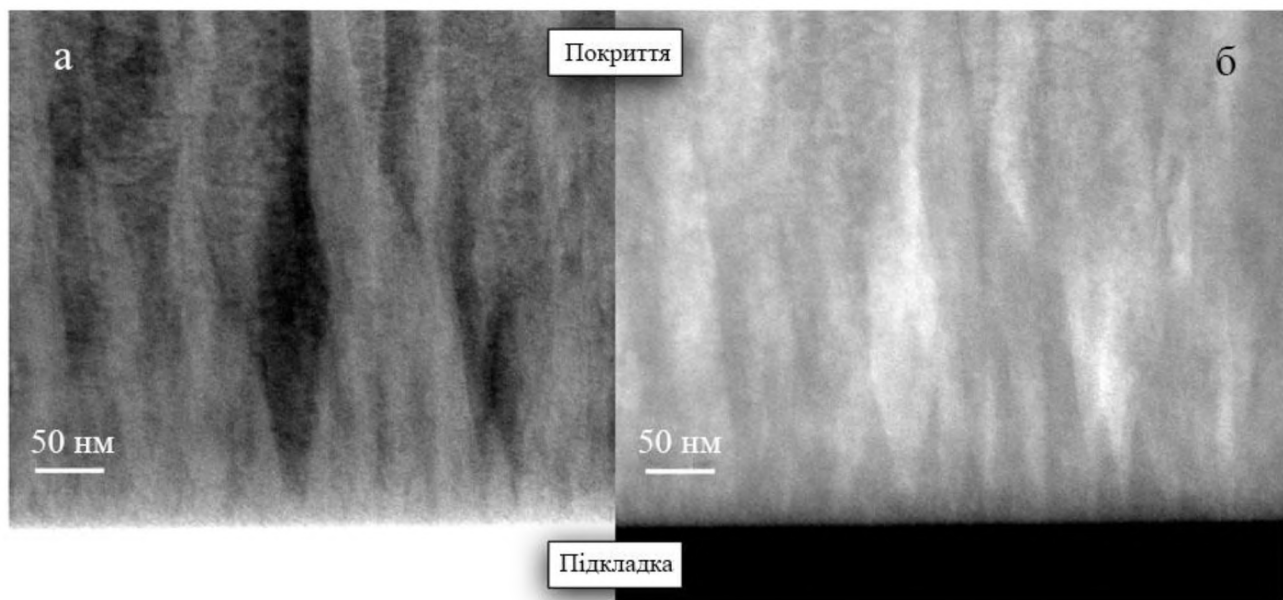


Рис. 5.10. Світлопольне і темнопольне ПЕМ зображення поперечного перерізу покриття Nb-Al-N, отриманого при струмі 300 мА на алюмінієвій мішені

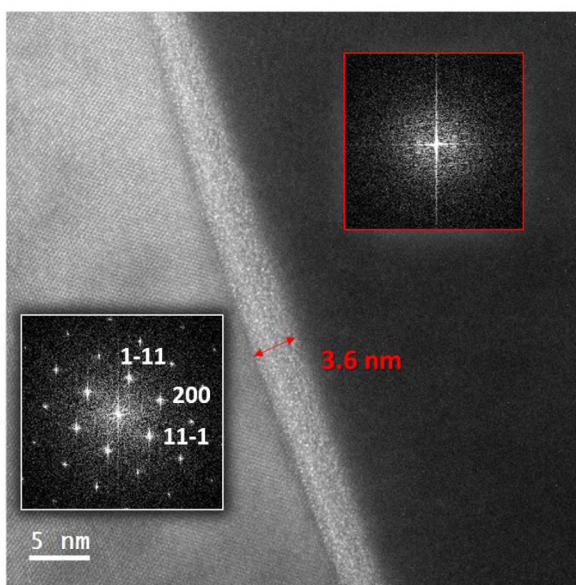


Рис. 5.11. ПЕМ зображення проміжного шару між підкладкою і покриттям, отриманим при $I_{\text{дл}} = 300$ мА і їх відповідні електронограми

В результаті аналізу поверхні покриття (рис. 5.12 а) методом ШПФ виявлено три різних структурних складових (рис 5.12 б). Зворотне ШПФ зображення кожної з трьох структур наведено на рис. 5.12 в, г і д відповідно.

Аналіз результатів методом ШПФ (рис. 5.12 в,г) ПЕМ зображення високої роздільної здатності (рис. 5.12 а) показує наночастинки розміром 3 – 4 нм. Це підтверджує аналіз результатів рентгенівського дослідження (Таблиця 5.2) про розміри зерен фази $\delta\text{-NbN}_x$. Виходячи з результатів ТЕМ дослідження, можна припустити, що в приповерхневих областях (до 10 нм) твердий розчин заміщення $\delta\text{-(Nb,Al)N}$ не формується.

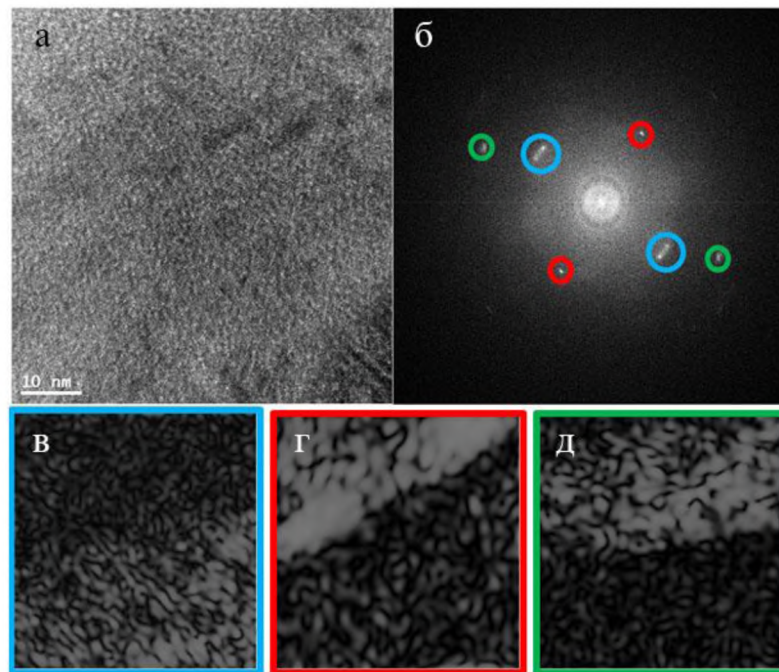


Рис. 5.12. ПЕМ зображення поверхні покриття Nb-Al-N, отриманого при $I_{Al} = 300$ мА

При цьому, згідно з Мюселом [81], в приповерхневих областях можлива поява структури нанокompозита $\alpha\text{-AlN}/nc\text{-NbN}$, що пояснює низьку шорсткість покриття при великих струмах на підкладці при нанесенні (рис. 5.8 і рис. 5.9). У той же час в глибині покриття формується суміш фаз $\delta\text{-NbN}_x$ і $\delta\text{-(Nb,Al)N}$.

На рисунку 5.13 наведені електронограми від підкладки, області між підкладкою і покриттям і від покриття та відповідні зображення в режимі світлого поля.

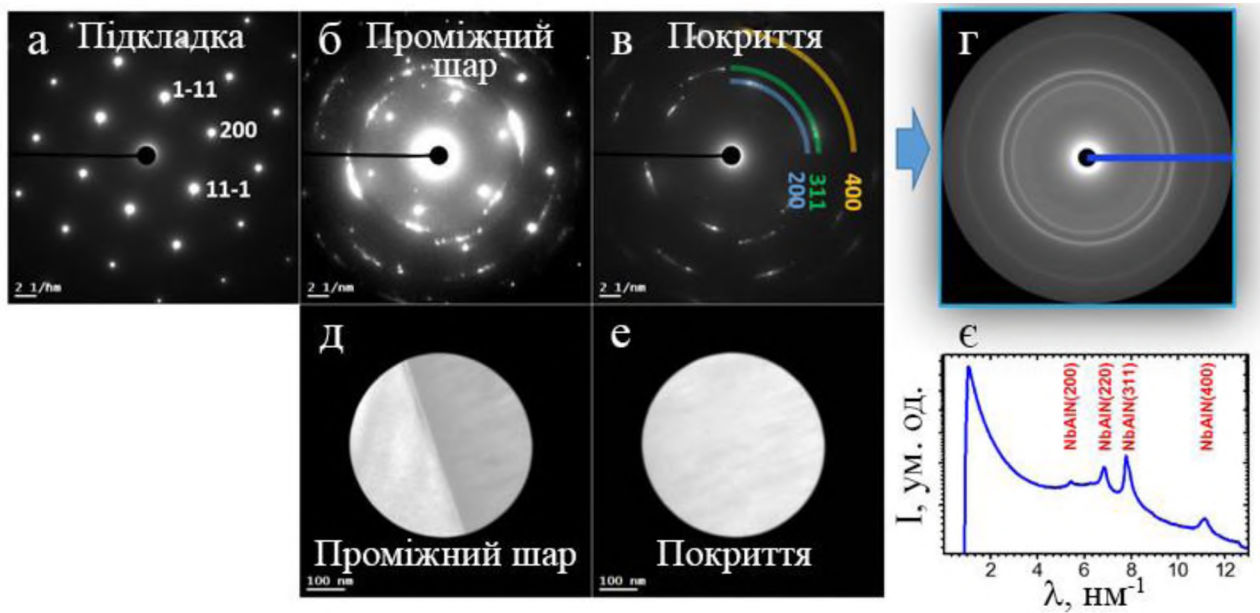


Рис. 5.13. Електронограми від підкладки (а), області між підкладкою і покриттям (б) і від покриття (в) і відповідні зображення в режимі світлого поля (д, е), електронограма (г) і отриманий профіль уздовж синьої лінії (є)

З дифрактограми від покриття (рис 5.13 в, є) видно, що покриття має гранецентровану кристалічну ґратку. Переважна орієнтація кристалічних площин не спостерігалася. Електронограми (рис. 5.13 г) вказують на формування чотирьох кристалографічних орієнтацій, таких як (200), (220), (311) і (400), що узгоджується з результатами [257].

5.6 Механічні властивості покриття Nb-Al-N

Результати визначення твердості та модуля пружності покриттів системи Nb-Al-N приведені на рис. 5.14. Можна помітити, що твердість та модуль пружності для зразків системи Nb-Al-N збільшується зі збільшенням струму на мішені. Твердість покриттів з аморфного нітриду алюмінію мінімальна – вона змінюється в проміжку від 12 до 15 ГПа. Твердість нанокристалічних покриттів нітриду ніобію значно вища і становить близько 25 ГПа. Легування покриттів нітриду ніобію алюмінієм призводить до підвищення їх твердості (рис. 5.14). Це підвищення незначне для зразків з невеликою концентрацією алюмінію. Їх твердість становить 27 ГПа.

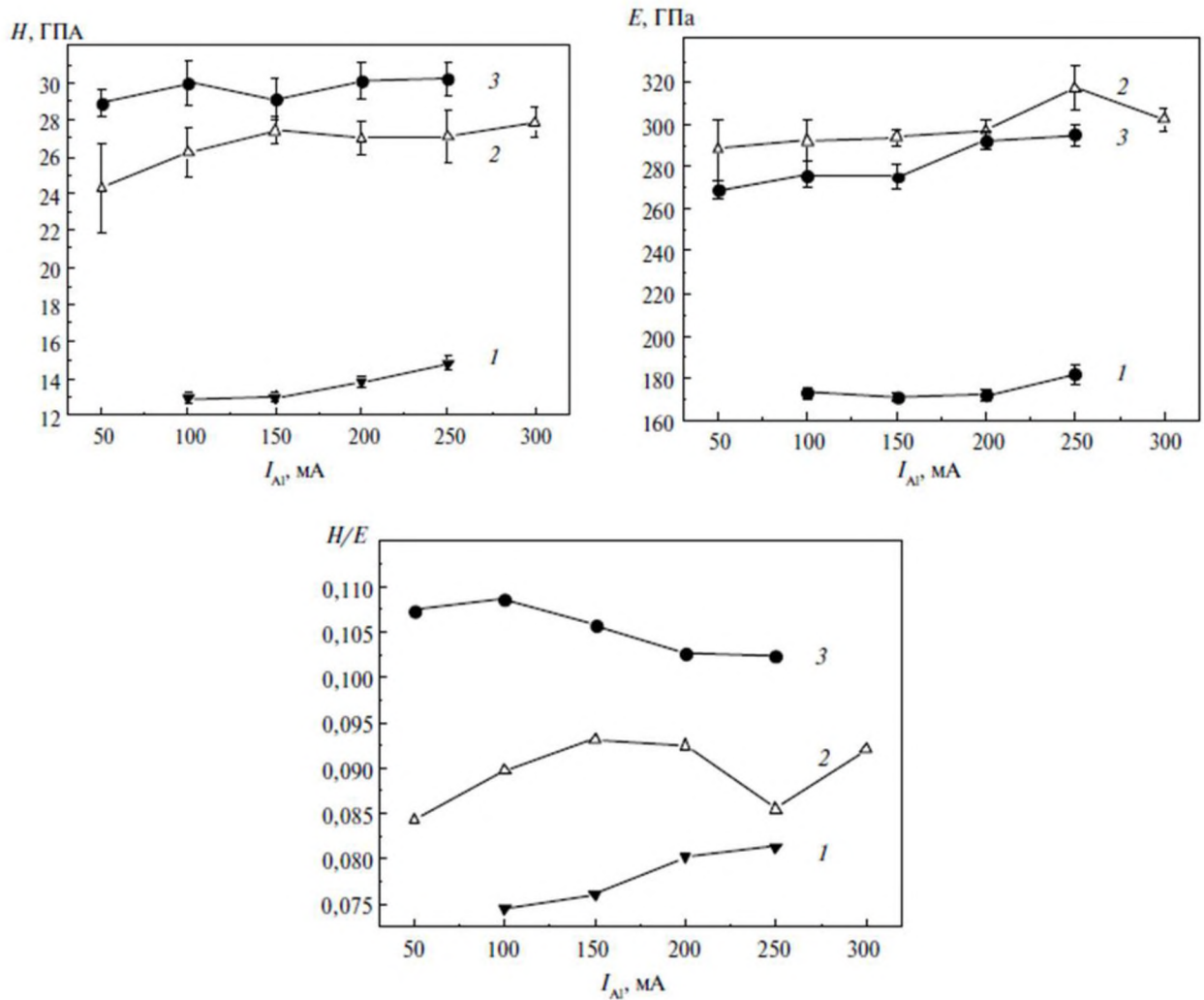


Рис. 5.14. Нанотвердість H , модуль пружності E та співвідношення H/E для покриттів Nb-Al-N в залежності від сили струму на алюмінієвій мішені: а-AlN(1), нанокристалічне покриття nc-NbN_x/nc-(Nb,Al)N_x (2), нанокompatитне покриття nc-NbN_x/nc-(Nb,Al)N_x/а-AlN (3).

Із виконаних структурних досліджень випливає, що це нанокристалічні покриття, що складаються з нанокристалітів твердих розчинів (Nb,Al)N. Тому можна стверджувати, що підвищення твердості зразків першої серії пов'язане з утворенням твердого розчину. Підвищення вмісту алюмінію в покриттях Nb-Al-N суттєво впливає на його механічні властивості. Твердість підвищується до 31 ГПа, а модуль пружності в порівнянні з нанокристалічними зразками Nb-Al-N з незначним вмістом алюмінію зменшується. Причиною підвищення нанотвердості є утворення тонкого шару аморфного нітриду алюмінію між зернами нанокристалічного розчину (Nb,Al)N [247].

Тому для нанокompозитних покриттів Nb-Al-N відношення Н/Е набагато вище, ніж для нанокристалічних – 1,09 та 0,90 відповідно. Відомо, що зносостійкість матеріалів пропорційна до співвідношення Н/Е. Чим вище це відношення, тим вище зносостійкість [258].

Як правило, формування покриттів з нанокompозитною структурою призводить до підвищення твердості та зниженню модуля пружності в порівнянні з нанокристалічною структурою [259]. Таким чином, нанокompозитні покриття системи Nb-Al-N завдяки високому співвідношенню Н/Е є перспективним матеріалом для зносостійких покриттів.

5.7 Математична модель структури покриття Nb-Al-N методом молекулярної динаміки

На рис. 5.15 показані атомні конфігурації гетероструктур В1-NbN(001)/1 МШ В1-AlN та В1-NbN(001)/2 МШ В1-AlN, а також твердих розчинів В1-Nb_xAl_{1-x}N.

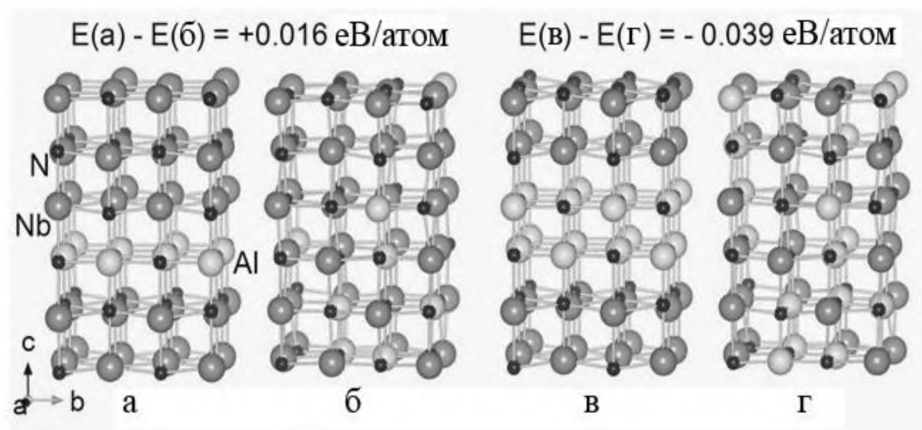


Рис. 5.15. Атомні конфігурації гетероструктури В1-NbN(001)/1 МШ В1-AlN (а), твердого розчину Nb_{0,83}Al_{0,17}N (б), гетероструктури В1-NbN(001)/2 МШ В1-розчину (в); різниця повних енергій гетероструктури і відповідного твердого AlN (в), твердого розчину Nb_{0,67}Al_{0,33}N (г); склад гетероструктур (а) та твердого розчину (б) однакові, також однаковий склад гетероструктур (в) та твердого розчину з хаотичним розміщенням атомів в металічній ґратці: E(a)-E(б)=0,016 eV/атом, E(в)-E(г)=-0,039 eV/атом

Аналіз повних енергій гетероструктур та твердих розчинів вказує на те, що тверді розчини $B1-Nb_xAl_{1-x}N$ для $x < 0.67$ повинні розпадатися та для цих концентрацій можливе формування нанокompatивної структури, що складається з $B1-NbN$ та $B1-AlN$ кристалітів. Використовуючи атомні конфігурації, отримані в результаті розрахунків з перших принципів молекулярної динаміки, були розраховані дифрактограми для гетероструктури $B1-NbN(001)/2$ МШ $B1-AlN$, а також фаз $B1-NbN$, $B1-Nb_{0.67}Al_{0.33}N$ та Nb_2AlN .

Розраховані рентгенівські спектри наведені на рис. 5.16. Можна помітити, що формування гетероструктури або твердого розчину повинно призводити до появи напливів на основних рефлексах, обумовлених кубічною фазою нітриду ніобію, при великих кутах. Це підтверджується результатами експериментальних вимірювань (рис. 5.3 – 5.6).

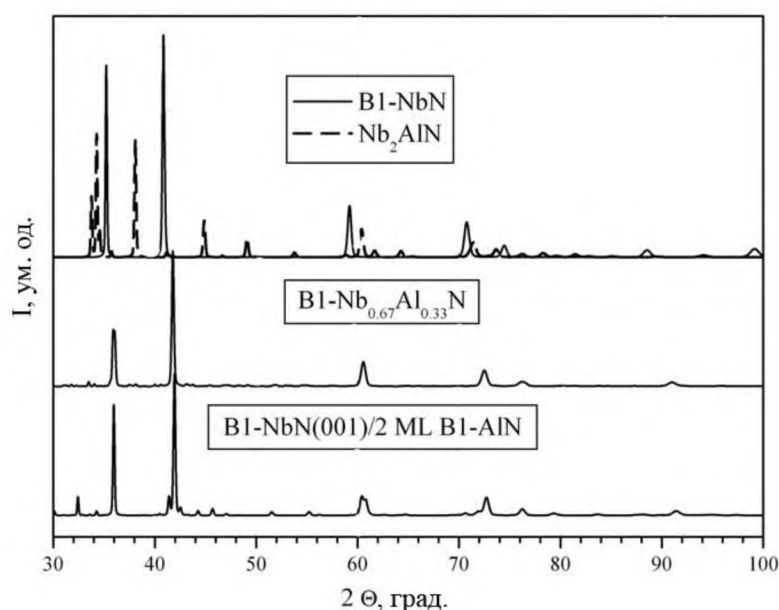


Рис. 5.16. Змодельовані рентгенівські дифрактограми структур Nb-Al-N: 1 – $B1-NbN(001)/2$ МШ $B1-AlN$; 2 – $B1-Nb_{0.67}Al_{0.33}N$; 3 – $B1-NbN$ (-) та Nb_2AlN (....)

Відсутність піків при $2\theta = 32^\circ$ на експериментальних дифрактограмах, який присутній на теоретичних дифрактограмах, дає змогу припустити, що в покриттях на межах зерен не утворюються епітаксійні шари з нітриду алюмінію. З

цього впливає, що межі зерен будуть складатися в основному з аморфного нітриду алюмінію, що співпадає з даними експерименту. Варто відмітити, що рефлекс Nb_2AlN фази з гексагональною кристалічною ґраткою при $2\theta = 38^\circ$, що присутній на розрахованій дифрактограмі, відсутній на експериментальних дифрактограмах покриттів (рис. 5.3, 5.6). Ці дані дозволяють пояснити факт, що отримані покриття не утворюють кристалітів Nb_2AlN гексагонального типу та $B1-AlN$, а нітрид алюмінію в покриттях присутній у вигляді аморфної фази.

На користь цього висновку свідчить той факт, що для кожного дифракційного піку (200) та (400) різниця положення піків $\Delta 2\theta = 2\theta_{(B1-NbN)} - 2\theta_{(B1-Nb_{0,67}Al_{0,33}N)}$ на експериментальних та теоретичних дифрактограмах практично однакова. Варто відмітити, що плівки на основі нітриду ніобію схильні до акумулювання певної кількості кисню [85]. Це підтверджується також результатами ЕДС та РФС аналізів. Кисень може заміщувати частину атомів азоту як в твердому розчині, так і в аморфній матриці [224]. Тому, для твердих розчинів більш реалістичною буде структура $Nb_xAl_{1-x}N_yO_{1-y}$, $x \approx 0.67$, $1-y \ll 1$, а для аморфної матриці – $a-AlNO$.

Висновки до розділу 5

Досліджені дві серії покриттів Nb-Al-N з різними концентраціями алюмінію, отриманих методом магнетронного розпилення мішеней Al і Nb при різних струмах на алюмінієвій мішені в діапазоні I_{Al} від 50 до 300 мА.

1. В покриттях, одержаних при різних значеннях струму на мішені Al (I_{Al}), спостерігались такі фазові перетворення. Спочатку в покриттях, осаджених при $I_{Al} = 0 - 50$ мА, утворюється фаза $\delta\text{-NbN}_x$, а потім - твердий розчин $\delta\text{-(Nb,Al)N}_x$. Структура нанокompозиту, яка складалася із суміші $\delta\text{-NbN}_x$ і $\delta\text{-(Nb,Al)N}_x$ фаз була сформована в покриттях, отриманих при $I_{Al} = 100 - 150$ мА. При $I_{Al} = 250 - 300$ мА формується нанокompозитна структура $\delta\text{-NbN/a-AlN}$ і $\delta\text{-NbN}_x/\text{nc-(Nb,Al)N}$ в приповерхневому шарі покриття, усередині покриттів спостерігалася $\text{nc-NbN}_x/\text{nc-(Nb,Al)N}_x/\text{a-AlN}$ структура. Формування різних фаз обумовлено неоднорідним розподілом елементів за глибиною покриттів. В результаті, шорсткість покриттів зменшується зі збільшенням концентрації Al в зв'язку зі зменшенням розміру зерен.

2. В результаті переходу від нанокристалічного до нанокompозитного стану твердість покриттів Nb-Al-N збільшується від 27 до 31 ГПа, а зносостійкість від 0,90 до 1,09. Порівняно високі значення H/E співвідношення робить можливим застосування в якості зносостійких покриттів.

3. Відпал покриттів Nb-Al-N не призводить до зміни шорсткості поверхні, розміру зерен і механічних властивостей покриттів.

4. Аналіз повних енергій гетероструктур та твердих розчинів методом математичного моделювання вказує на те, що тверді розчини $\delta\text{-Nb}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ для $x < 0.67$ повинні розпадатися та для цих концентрацій можливе формування нанокompозитної структури, що складається з $\delta\text{-NbN}$ та $\gamma\text{-AlN}$ кристалітів.

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 β - Si_3N_4 , яка після відпалу переходить у стан γ - 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, утворюється фаза γ - Si_3N_4 ;

– легування покриття NbN алюмінієм приводить до утворення нанокompозитної структури з двох кристалічних фаз δ -NbN_x і δ -(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 δ' -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 δ' -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.

ПРИМІТКИ

Автор висловлює щирю вдячність за допомогу у постановці мети та завдань дослідження, виборі методів досліджень та обговоренні результатів досліджень науковому керівнику, доктору фіз.-мат. наук, професору Погребняку Олександровичу Дмитровичу. За наукові знання в області матеріалознавства під час підготовки на рівень бакалавра та магістра автор вдячний зав. каф. ЕЗПФ, проф. Проценку Івановичу Юхимовичу та проректору з наук. роботи Чорноусу Анатолію Миколайовичу. За керівництво та співпрацю в наданні експериментального устаткування під час перебування в лабораторіях Нанобіомедичного центра проф. Стефану Юрзі та дружньому науковому колективу центра. Проф. Іващенко Володимир Іванович за керування діяльністю в процесі отримання зразків та моделювання результатів методом молекулярної динаміки та проф. Кузьменку Олександровичу Павловичу за надання можливості роботи на обладнанні.

Автор вдячний науковому колективу кафедри наноелектроніки за обговорення результатів дослідження на наукових семінарах.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

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. Makhlouf A. S. H. Handbook of Smart Coatings for Materials Protection / A. S. H. Makhlouf. — Cambridge : Elsevier, 2014. — 659 p.
4. Liang H. Thickness dependent microstructural and electrical properties of TiN thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering / H. Liang, J. Xu, D. Zhou[et al.] // Ceramics International. — 2016. — Vol. 42, No. 2. — P. 2642–2647.
5. Cotton F. A. Advanced Inorganic Chemistry / F. A. Cotton, G. Wilkinson. — New York : A Wiley Interscience Publication, 1980. — 1396 p.
6. Roberts K. L. Nitrides / K. L. Roberts, L. Covington // Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. — Hoboken, NJ, USA : John Wiley & Sons, Inc., 2005.
7. Hampshire S. Nitride Ceramics / S. Hampshire // Materials Science and Technology. — Wiley, 2006.
8. Ettmayer P. Nitrides / P. Ettmayer, W. Lengauer // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. — Weinheim, Germany : Wiley, 2000.
9. Wittmer M. Properties and microelectronic applications of thin films of refractory metal nitrides / M. Wittmer // Journal of Vacuum Science & Technology A: — 1985. — Vol. 3, No. 4. — P. 1797–1803.
10. Mayrhofer P. H. Self - organized Nanostructures in Hard Ceramic Coatings / P. H. Mayrhofer, C. Mitterer, H. Clemens // Advanced Engineering Materials. — 2005. — Vol. 7, No. 12. — P. 1071–1082.
11. Pierson H. Handbook of refractory carbides and nitrides: properties, characteristics, processing, and applications / H. Pierson. — Westwood, New Jersey, U.S.A. : Noyes publications, 2010. — 340 p.
12. Hashmi M. S. J. Comprehensive materials processing / M. S. J. Hashmi. — 2013. —

1689-1699 p.

13. Holleck H. Binäre und Ternäre Carbide und Nitride der Übergangsmetalle und ihre Phasenbeziehungen / H. Holleck. — Karlsruhe : Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1981. — 340 p.
14. Lengauer W. Phase Reaction in the Nb-N system below 1400 C / W. Lengauer, M. Bohn, B. Wollein, K. Lisak // 2000. — Vol. 48. — P. 2633–2638.
15. Zhao Z. Phase diagram, mechanical properties, and electronic structure of Nb–N compounds under pressure / Z. Zhao, K. Bao, F. Tian[et al.] // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2015. — Vol. 17, No. 35. — P. 22837–22845.
16. Gotoh Y. Ion beam assisted deposition of niobium nitride thin films for vacuum microelectronics devices / Y. Gotoh, M. Nagao, T. Ura[et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. — 1999. — Vol. 148, No. 1–4. — P. 925–929.
17. Mamun M. A. Nanomechanical properties of NbN films prepared by pulsed laser deposition using nanoindentation / M. A. Mamun, A. H. Farha, A. O. Er[et al.] // Applied Surface Science. — 2012. — Vol. 258, No. 10. — P. 4308–4313.
18. Bendavid A. The deposition of NbN and NbC thin films by filtered vacuum cathodic arc deposition / A. Bendavid, P. J. Martin, T. J. Kinder, E. W. Preston // Surface and Coatings Technology. — 2003. — Vol. 163–164. — P. 347–352.
19. Zhitomirsky V. N. Structure and mechanical properties of vacuum arc-deposited NbN coatings / V. N. Zhitomirsky, I. Grimberg, L. Rapoport[et al.] // Thin Solid Films. — 1998. — Vol. 326, No. 1–2. — P. 134–142.
20. Cansever N. The effect of nitrogen pressure on cathodic arc deposited NbN thin films / N. Cansever, M. Danışman, K. Kazmanlı // Surface and Coatings Technology. — 2008. — Vol. 202, No. 24. — P. 5919–5923.
21. Gao J. R. Monocrystalline NbN nanofilms on a 3C-SiCSi substrate / J. R. Gao, M. Hajenius, F. D. Tichelaar[et al.] // Applied Physics Letters. — 2007. — Vol. 91, No. 6. — P. 3–6.
22. Ohshima S. NbN formation on carbon fibers with a duo magnetron sputtering system / S. Ohshima, M. Dietrich, G. Linker // Journal of Applied Physics. — 1985. —

Vol. 57, No. 3. — P. 890.

23. Dietrich M. Continuous production of NbN on carbon fibres by magnetron sputtering / M. Dietrich, L. J. Paterok // *Cryogenics*. — 1984. — Vol. 24, No. 11. — P. 636–638.
24. Svechnikov S. I. 2.5 THz NbN Hot Electron Mixer With Integrate / S. I. Svechnikov, O. V Okunev, P. A. Yagoubov[et al.] // 1997. — Vol. 7, No. 2. — P. 3548–3551.
25. Marsili F. High quality superconducting NbN thin films on GaAs / F. Marsili, A. Gaggero, L. H. Li[et al.] // *Superconductor Science and Technology*. — 2009. — Vol. 22, No. 9. — P. 1–7.
26. Hotovy I. Reactively sputtered NbN Schottky contacts on GaAs and their thermal stability / I. Hotovy, J. Huran, S. Hascik, T. Lalinsky // *Vacuum*. — 1998. — Vol. 50, No. 3–4. — P. 403–406.
27. Hotovy I. Study of niobium nitride films produced by DC reactive magnetron sputtering / I. Hotovy, D. Buc, J. Brcka, R. Srnanek // *Physica Status Solidi (a)*. — 1997. — Vol. 160. — P. 97–104.
28. Hotovy I. Properties of NbN Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering / I. Hotovy // *Physica Status Solidi (a)*. — 1993. — Vol. 137, No. K25. — P. 25–28.
29. Hotovy I. Thermal stability of NbN films deposited on GaAs substrates / I. Hotovy, J. Huran, D. Buc, R. Srnanek // *Vacuum*. — 1998. — Vol. 50, No. 1–2. — P. 45–48.
30. Torche M. Non-stoichiometric niobium nitrides: Structure and properties / M. Torche, G. Schmerber, M. Guemmaz[et al.] // *Thin Solid Films*. — 2003. — Vol. 436, No. 2. — P. 208–212.
31. Iosad N. N. Reactive magnetron sputter-deposition of NbN and (Nb, Ti)N films related to sputtering source characterization and optimization / N. N. Iosad, B. D. Jackson, S. N. Polyakov[et al.] // *Journal of Vacuum Science & Technology A*: — 2001. — Vol. 19, No. 2001. — P. 1840–1845.
32. Du X. K. Microstructure and optical characterization of magnetron sputtered NbN thin films / X. K. Du, T. M. Wang, C. Wang[et al.] // *Chinese Journal of Aeronautics*. — 2007. — Vol. 20, No. 2. — P. 140–144.

33. Deen M. J. NbN thin films reactively sputtered with a high-field direct-current magnetron / M. J. Deen, D. Landheer, J. D. Wade[et al.] // *Journal of Vacuum Science & Technology A*: — 1988. — Vol. 6, No. 4. — P. 2299–2303.
34. Alfonso J. E. Crystallographic structure and surface composition of NbN_x thin films grown by RF magnetron sputtering / J. E. Alfonso, J. Buitrago, J. Torres[et al.] // *Microelectronics Journal*. — 2008. — Vol. 39, No. 11. — P. 1327–1328.
35. Alfonso J. E. Influence of fabrication parameters on crystallization, microstructure, and surface composition of NbN thin films deposited by rf magnetron sputtering / J. E. Alfonso, J. Buitrago, J. Torres[et al.] // *Journal of Materials Science*. — 2010. — Vol. 45, No. 20. — P. 5528–5533.
36. Myoren H. Properties of NbTiN Thin Films Prepared by Reactive DC Magnetron Sputtering / H. Myoren, T. Shimizu, T. Iizuka, S. Takada // 2001. — Vol. 11, No. 1. — P. 3828–3831.
37. Miki S. NbN superconducting single-photon detectors prepared on single-crystal MgO substrates / S. Miki, M. Fujiwara, M. Sasaki, Z. Wang // *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. — 2007. — Vol. 17, No. 2. — P. 285–288.
38. Maung W. N. Fabrication of NbN thin films by reactive sputtering / W. N. Maung, D. P. Butler, C. Huang // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. — 1993. — Vol. 11, No. 3. — P. 615–620.
39. Marsili F. High efficiency NbN nanowire superconducting single photon detectors fabricated on MgO substrates from a low temperature process / F. Marsili, D. Bitauld, A. Fiore[et al.] // *Optics express*. — 2008. — Vol. 16, No. 5. — P. 3191–3196.
40. Leoni R. Characterization of superconducting single photon detectors fabricated on MgO substrates / R. Leoni, A. Gaggero, F. Mattioli[et al.] // *Journal of Low Temperature Physics*. — 2008. — Vol. 151, No. 1–2. — P. 580–584.
41. Hultman L. Characterization of misfit dislocations in epitaxial (001)-oriented TiN, NbN, VN, and (Ti,Nb) N film heterostructures by transmission electron microscopy / L. Hultman, M. Shinn, P. B. Mirkarimi, S. A. Barnett // *Journal of Crystal Growth*. — 1994. — Vol. 135, No. 1–2. — P. 309–317.
42. Chockalingam S. P. Superconducting properties and Hall effect of epitaxial NbN

- thin films / S. P. Chockalingam, M. Chand, J. Jesudasan[et al.] // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. — 2008. — Vol. 77, No. 21. — P. 214503–8.
43. Chockalingam S. P. Evolution of superconducting properties with disorder in epitaxial NbN films / S. P. Chockalingam, M. Chand, J. Jesudasan[et al.] // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2009. — Vol. 150, No. 52035. — P. 1–4.
44. Bitauld D. Spatially resolving characterisation of NbN nanowire superconducting single photon detectors fabricated on MgO / D. Bitauld, F. Marsili, A. Fiore[et al.] // *Journal of Modern Optics*. — 2008. — Vol. 56, No. 2–3. — P. 395–400.
45. Villégier J.-C. Fabrication of High-Speed Single Photon Detectors in NbN for Quantum Information Processing / J.-C. Villégier, B. Delaet, P. Feautrier[et al.] // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2006. — Vol. 43. — P. 1373–1376.
46. Villegier J.-C. Epitaxial Growth of Sputtered Ultra-Thin NbN Layers and Junctions on Sapphire / J.-C. Villegier, S. Bouat, P. Cavalier[et al.] // *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. — 2009. — Vol. 19, No. 3. — P. 3375–3378.
47. Dover R. B. van Preparation of NbN by Reactive Magnetron Sputtering Using Ne and Kr Inert Diluents / R. B. van Dover, D. D. Bacon, W. R. Sinclair // *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films*. — 1984. — Vol. 2, No. 3. — P. 1257–1260.
48. Rall D. Energy relaxation time in NbN and YBCO thin films under optical irradiation / D. Rall // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2010. — Vol. 234. — P. 1–7.
49. Herzog R. Low-temperature neutron irradiation of magnetron-sputtered NbN films / R. Herzog, H. W. Weber, R. T. Kampwirth[et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 1991. — Vol. 69, No. 5. — P. 3172–3175.
50. Gregshammer P. The effects of high-fluence neutron irradiation on the superconducting properties of magnetron sputtered NbN films / P. Gregshammer, H. W. Weber, R. T. Kampwirth, K. E. Gray // *Journal of Applied Physics*. — 1988. — Vol. 64, No. 3. — P. 1301–1308.
51. Akune T. NbN Films Prepared by Magnetron Sputtering / T. Akune // *Japanese journal of applied physics*. — 1982. — Vol. 21, No. 5. — P. 772–775.

52. Wen M. Thermal Stability of Microstructure and Mechanical Properties of NbN hard Films / M. Wen, T. An, S. X. Du[et al.] // *Materials Science Forum*. — 2015. — Vol. 817. — P. 137–142.
53. Arslan E. Structural, mechanical and corrosion properties of NbN films deposited using dc and pulsed dc reactive magnetron sputtering / E. Arslan // *Surface Engineering*. — 2010. — Vol. 26, No. 8. — P. 615–619.
54. Totik Y. Investigation of the adhesion of NbN coatings deposited by pulsed dc reactive magnetron sputtering using scratch tests / Y. Totik // *Journal of Coatings Technology Research*. — 2010. — Vol. 7, No. 4. — P. 485–492.
55. Wen M. Effects of nitrogen flow rate on the preferred orientation and phase transition for niobium nitride films grown by direct current reactive magnetron sputtering / M. Wen, C. Q. Hu, Q. N. Meng[et al.] // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2009. — Vol. 42, No. 35304. — P. 1–8.
56. Schneider R. Structural, microchemical and superconducting properties of ultrathin NbN films on silicon / R. Schneider, B. Freitag, D. Gerthsen[et al.] // *Crystal Research and Technology*. — 2009. — Vol. 44, No. 10. — P. 1115–1121.
57. Wen M. Effects of substrate bias on the preferred orientation, phase transition and mechanical properties for NbN films grown by direct current reactive magnetron sputtering / M. Wen, C. Q. Hu, C. Wang[et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 2008. — Vol. 104, No. 23527. — P. 1–7.
58. Olaya J. J. Superconducting niobium nitride films deposited by unbalanced magnetron sputtering / J. J. Olaya, L. Huerta, S. E. Rodil, R. Escamilla // *Thin Solid Films*. — 2008. — Vol. 516, No. 23. — P. 8768–8773.
59. Olaya J. J. Comparative study of niobium nitride coatings deposited by unbalanced and balanced magnetron sputtering / J. J. Olaya, S. E. Rodil, S. Muhl // *Thin Solid Films*. — 2008. — Vol. 516, No. 23. — P. 8319–8326.
60. Rodil S. E. The influence of the magnetic field configuration on plasma parameters and microstructure of niobium nitride films / S. E. Rodil, J. J. Olaya, S. Muhl[et al.] // *Surface and Coatings Technology*. — 2007. — Vol. 201, No. 13. — P. 6117–6121.
61. Fujii R. Work function measurement of transition metal nitride and carbide thin

films / R. Fujii, Y. Gotoh, M. Y. Liao[et al.] // *Vacuum*. — 2006. — Vol. 80. — P. 832–835.

62. Rodil S. E. Unbalanced magnetic field configuration: plasma and film properties. / S. E. Rodil, J. J. Olaya // *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*. — 2006. — Vol. 18, No. 32. — P. S1703–S1719.

63. Sanjinés R. Electronic states and physical properties of hexagonal β -Nb₂N and δ' -NbN nitrides / R. Sanjinés, M. Benkahoul, C. S. Sandu[et al.] // *Thin Solid Films*. — 2006. — Vol. 494, No. 1–2. — P. 190–195.

64. Sandu C. S. Morphological, structural and mechanical properties of NbN thin films deposited by reactive magnetron sputtering / C. S. Sandu, M. Benkahoul, M. Parlinska-Wojtan[et al.] // *Surface and Coatings Technology*. — 2006. — Vol. 200. — P. 6544–6548.

65. Benkahoul M. Structural and mechanical properties of sputtered cubic and hexagonal NbN thin films / M. Benkahoul, E. Martinez, A. Karimi[et al.] // *Surface and Coatings Technology*. — 2004. — Vol. 180–181. — P. 178–183.

66. Cavalleri A. Characterization of niobium nitride thin films prepared by ion-assisted deposition / A. Cavalleri, F. Giacomozzi, L. Guzman[et al.] // *Thin Solid Films*. — 1991. — Vol. 201, No. 1. — P. 147–154.

67. Dawson-Elli D. F. DC Reactive Magnetron Sputtered NbN Thin Films Prepared With And Without Hollow Cathode Enhancement / D. F. Dawson-Elli, C. A. Fung, J. E. Nordman // *IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS*. — 1991. — Vol. 27, No. 2. — P. 1592–1595.

68. Kim S. K. Deposition of NbN thin films by DC magnetron sputtering process / S. K. Kim, B. C. Cha, J. S. Yoo // *Surface and Coatings Technology*. — 2004. — Vol. 177–178. — P. 434–440.

69. Havey K. S. The chemistry, structure, and resulting wear properties of magnetron-sputtered NbN thin films / K. S. Havey, J. S. Zabinski, S. D. Walck // *Thin Solid Films*. — 1997. — Vol. 303, No. 1–2. — P. 238–245.

70. Han Z. Magnetron sputtered NbN thin films and mechanical properties / Z. Han, X. Hu, J. Tian[et al.] // *Surface and Coatings Technology*. — 2004. — Vol. 179. —

P. 188–192.

71. Fontalvo G. A. High-temperature tribological behaviour of sputtered NbN_x thin films / G. A. Fontalvo, V. Terziyska, C. Mitterer // *Surface and Coatings Technology*. — 2007. — Vol. 202, No. 4–7. — P. 1017–1022.

72. Fenker M. Deposition of NbN thin films onto high-speed steel using reactive magnetron sputtering for corrosion protective applications / M. Fenker, M. Balzer, R. Büchi[et al.] // *Surface and Coatings Technology*. — 2003. — Vol. 163–164. — P. 169–175.

73. Fenker M. Corrosion behaviour of decorative and wear resistant coatings on steel deposited by reactive magnetron sputtering - Tests and improvements / M. Fenker, M. Balzer, H. Kappl // *Thin Solid Films*. — 2006. — Vol. 515, No. 1. — P. 27–32.

74. Wang S. S. Effect of NbN and ZrN films formed by magnetron sputtering on Ti and porcelain bonding / S. S. Wang, Y. Xia, L. B. Zhang[et al.] // *Surface and Coatings Technology*. — 2010. — Vol. 205, No. 7. — P. 1886–1891.

75. Fontalvo G. High-temperature tribological behaviour of sputtered NbN_x thin films / G. Fontalvo, V. Terziyska, C. Mitterer // *Surface and Coatings Technology*. — 2007.

76. Singh K. Magnetron sputtered NbN films with Nb interlayer on mild steel / K. Singh, A. C. Bidaye, A. K. Suri // *International Journal of Corrosion*. — 2011. — Vol. 2011.

77. Holec D. Structure and stability of phases within the NbN–AlN system / D. Holec, R. Franz, P. H. Mayrhofer, C. Mitterer // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2010. — Vol. 43, No. 14. — P. 145403.

78. Toth L. E. Transition metal carbides and nitrides / L. E. Toth. — New York and London : Academic press, 1971. — 279 p.

79. Benkahoul M. Niobium nitride based thin films deposited by dc reactive magnetron sputtering : NbN, NbSiN and NbAlN / M. Benkahoul. — Lausanne : EPFL, 2005.

80. Vepřek S. A concept for the design of novel superhard coatings / S. Vepřek, S. Reiprich // *Thin Solid Films*. — 1995. — Vol. 268, No. 1–2. — P. 64–71.

81. Musil J. Hard and superhard nanocomposite coatings / J. Musil // *Surface and coatings technology*. — 2000. — Vol. 125. — P. 322–330.

82. Cahn R. W. *Physics of New Materials* / R. W. Cahn, F. E. Fujita, H. Fujita[et al.] // *Springer Series in Materials Science* / F. E. Fujita. — Berlin : Springer, 2012. — P. 320.
83. Mckenzie D. R. *Electron diffraction from polycrystalline materials showing stress induced preferred orientation* *Electron diffraction from polycrystalline materials showing stress induced preferred orientation* / D. R. Mckenzie, M. M. M. Bilek // 2010. — Vol. 230, No. 1999. — P. 230–236.
84. Mckenzie D. R. *Thermodynamic theory for preferred orientation in materials prepared by energetic condensation* / D. R. Mckenzie, M. M. M. Bilek // *Thin Solid Films*. — 2006. — Vol. 382. — P. 280–287.
85. Barshilia H. C. *Structure and properties of reactive direct current magnetron sputtered niobium aluminum nitride coatings* / H. C. Barshilia, B. Deepthi, K. S. Rajam[et al.] // *J. Mater. Res.* — 2008. — Vol. 23, No. 5. — P. 1258–1268.
86. Villegier J. C. *NbN tunnel junctions* / J. C. Villegier, L. Vieux-Rochaz, M. Goniche[et al.] // *IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS*,. — 1985. — Vol. MAG-21, No. 2. — P. 498–504.
87. Aoyagi M. *An integration of all refractory josephson logic LSI circuit* / M. Aoyagi, S. Kosaka, A. Shoji[et al.] // *IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS*. — 1980. — Vol. 3, No. 6. — P. 451–453.
88. Shoji A. *Temperature-dependent properties of niobium nitride josephson tunnel junctions* / A. Shoji, M. Aoyagi, S. Kosaka, F. Shinoki // *IEEE Transactions on Magnetism*. — 1987. — Vol. 23, No. 2. — P. 1464–1471.
89. Leduc H. *All refractory NbN/MgO/NbN tunnel junctions* / H. Leduc // *IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS*,. — 1987. — Vol. Mag-23, No. 2. — P. 863–865.
90. Leung M. *NbN/BN granular films - a novel broadband bolometric detector for pulsed far infrared radiation* / M. Leung, U. Strom, J. C. Culbertson[et al.] // *IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS*. — 1987. — Vol. 23, No. 2. — P. 714–716.
91. Wolf S. A. *Superconducting granular NbN bolometer ultrafast for spectroscopy* / S. A. Wolf, U. Strom, J. C. Culbertson, D. Paget // *IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS*. — 1985. — Vol. 21, No. 2. — P. 920–923.

92. Vachtomin Y. B. Gain bandwidth of phonon-cooled HEB mixer made of NbN thin film with MgO buffer layer on Si / Y. B. Vachtomin, M. Finkel, S. V Antipov[et al.]. — 2002.
93. Hajenius M. Low noise NbN superconducting hot electron bolometer mixers at 1.9 and 2.5 THz / M. Hajenius, J. J. A. Baselmans, J. R. Gao[et al.] // *Superconductor Science & Technology*. — 2004. — Vol. 17, No. 5. — P. S224–S228.
94. Khosropanah P. Low noise NbN hot electron bolometer mixer at 4.3 THz / P. Khosropanah, J. R. Gao, W. M. Laauwen[et al.] // *Applied Physics Letters*. — 2007. — Vol. 91, No. 221111. — P. 1–3.
95. Kooi J. W. IF impedance and mixer gain of NbN hot electron bolometers / J. W. Kooi, J. J. A. Baselmans, M. Hajenius[et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 2007. — Vol. 101, No. 44511. — P. 1–8.
96. Korneev A. GHz counting rate NbN single-photon detector for IR diagnostics of VLSI CMOS circuits / A. Korneev, A. Lipatov, O. Okunev[et al.] // *Microel. Eng.* — 2003. — Vol. 69, No. 2–4. — P. 274–278.
97. Senapati K. Normal-state transport and vortex dynamics in thin films of two structural polymorphs of superconducting NbN / K. Senapati, N. Pandey, R. Nagar, R. Budhani // *Physical Review B*. — 2006. — Vol. 74, No. 104514. — P. 1–8.
98. Słysz W. Fiber-coupled single-photon detectors based on NbN superconducting nanostructures for practical quantum cryptography and photon-correlation studies / W. Słysz, M. Węgrzecki, J. Bar[et al.] // *Applied Physics Letters*. — 2006. — Vol. 88, No. 261113. — P. 1–3.
99. Zhang J. Response time characterization of NbN superconducting single-photon detectors / J. Zhang, W. Słysz, A. Verevkin[et al.] // *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. — 2003. — Vol. 13, No. 2. — P. 180–183.
100. Gol'tsman G. N. Picosecond superconducting single-photon optical detector / G. N. Gol'tsman, O. Okunev, G. Chulkova[et al.] // *Applied Physics Letters*. — 2001. — Vol. 79, No. 6. — P. 705–707.
101. Kitaygorsky J. Origin of Dark Counts in Nanostructured NbN Single-Photon Detectors / J. Kitaygorsky, J. Zhang, A. Verevkin[et al.] // *IEEE Transactions on*

- Applied Superconductivity. — 2005. — Vol. 15, No. 2. — P. 545–548.
102. Kitaygorsky J. Dark Counts in Nanostructured NbN Superconducting Single-Photon Detectors and Bridges / J. Kitaygorsky, I. Komissarov, A. Jukna[et al.] // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. — 2007. — Vol. 17, No. 2. — P. 275–278.
103. Yu L. S. An All-Niobium Eight Level Process for Small and Medium Scale Application / L. S. Yu, C. J. Berry., R. E. Drake[et al.] // IEEE Transactions on Magnetics. — 1987. — Vol. MAG-23, No. 2. — P. 1476–1479.
104. Hunt B. D. NbN/MgO/NbN edge-geometry tunnel junctions / B. D. Hunt, H. G. LeDuc, S. R. Cypher[et al.] // Applied Physics Letters. — 1989. — Vol. 55, No. 1. — P. 81–83.
105. Yano S. Fabrication and Characteristics NbN-based of Josephson Junctions for Logic LSI Circuits / S. Yano, Y. Tarutani., H. Mori[et al.] // IEEE Transactions on Magnetics. — 1987. — Vol. MAG-23, No. 2. — P. 1472–1475.
106. Gavalier J. R. High-Tc superconducting films / J. R. Gavalier // Journal of Vacuum Science and Technology. — 1981. — Vol. 18, No. 2. — P. 247–252.
107. Cukauskas E. J. Superconducting and structure properties of niobium nitride prepared by rf magnetron sputtering / E. J. Cukauskas, W. L. Carter, S. B. Qadri // Journal of Applied Physics. — 1985. — Vol. 57, No. 7. — P. 2538–2542.
108. Thakoor S. Room temperature deposition of superconducting NbN for superconductor--insulator--superconductor junctions / S. Thakoor, H. G. LeDuc, A. P. Thakoor[et al.] // J. Vac. Sci. & Technol. A. — 1986. — Vol. 4, No. 3. — P. 528–531.
109. Hatano M. Effects of thermal annealing on superconducting Nb and NbN films / M. Hatano, T. Nishino, U. Kawabe // 1988. — Vol. 6, No. 4. — P. 2381–2385.
110. Talvacchio J. Tunnel junctions fabricated from coherent NbN/MgO/NbN and NbN/Al₂O₃/NbN structures / J. Talvacchio, A. I. Braginski // IEEE Transactions on Magnetics. — 1987. — Vol. MAG-23, No. 2. — P. 859–862.
111. Deen M. J. NbN_x-NbO_y-PbIn_z josephson junctions with RF oxidised tunneling barriers / M. J. Deen, E. D. Thompson // IEEE Transactions on Magnetics. — 1983. — Vol. MAG-19, No. 3. — P. 954–956.

112. Larkins G. L. Josephson tunnel junctions with monomolecular barriers / G. L. Larkins, E. D. Thompson, M. J. Deen // IEEE Transactions on Magnetics. — 1983. — Vol. MAG-19, No. 3. — P. 980–982.
113. Dietrich M. High field NbN superconductor on a fiber basis / M. Dietrich, D. May, V. Windte, W. Schauer // IEEE Transactions on Magnetics. — 1987. — Vol. MAG-23, No. 2. — P. 991–994.
114. Kampwirth R. T. High field properties of NbN conductors on practical substrates / R. T. Kampwirth, D. W. Capone, K. E. Gray[et al.] // IEEE Transactions on Magnetics. — 1987. — Vol. MAG-23, No. 2. — P. 995–998.
115. Moodera J. S. Upper critical field measurement and penetration depth determination for superconducting NbCN films / J. S. Moodera, T. L. Francavilla, S. A. Wolf // IEEE Transactions on Magnetics. — 1987. — Vol. MAG-23, No. 2. — P. 1003–1006.
116. Barshilia H. A comparative study of reactive direct current magnetron sputtered CrAlN and CrN coatings / H. Barshilia, N. Selvakumar, B. Deepthi // Surface and Coatings. — 2006. — Vol. 201. — P. 2193–2201.
117. Bouzakis K. D. Ambient and elevated temperature properties of TiN, TiAlN and TiSiN PVD films and their impact on the cutting performance of coated carbide tools / K. D. Bouzakis, G. Skordaris, S. Gerardis[et al.] // Surface and Coatings Technology. — 2009. — Vol. 204, No. 6–7. — P. 1061–1065.
118. Chim Y. C. Oxidation resistance of TiN, CrN, TiAlN and CrAlN coatings deposited by lateral rotating cathode arc / Y. C. Chim, X. Z. Ding, X. T. Zeng, S. Zhang // Thin Solid Films. — 2009. — Vol. 517, No. 17. — P. 4845–4849.
119. Ding X.-Z. Structural, mechanical and tribological properties of CrAlN coatings deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering / X.-Z. Ding, X. T. Zeng // Surface and Coatings Technology. — 2005. — Vol. 200, No. 5. — P. 1372–1376.
120. Hasegawa H. Effects of second metal contents on microstructure and microhardness of ternary nitride films synthesized by cathodic arc method / H. Hasegawa, T. Suzuki // Surface and Coatings Technology. — 2004. — Vol. 188–189. — P. 234–240.

121. Höling A. Mechanical properties and machining performance of Ti_{1-x}Al_xN-coated cutting tools / A. Höling, L. Hultman, M. Odén[et al.] // *Surface and Coatings Technology*. — 2005. — Vol. 191, No. 2–3. — P. 384–392.
122. Knotek O. On structure and properties of sputtered Ti and Al based hard compound films / O. Knotek // *Journal of Vacuum Science & Technology A*: — 1986. — Vol. 4, No. 6. — P. 2695–2700.
123. Lin J. A study of the oxidation behavior of CrN and CrAlN thin films in air using DSC and TGA analyses / J. Lin, B. Mishra, J. J. Moore, W. D. Sproul // *Surface and Coatings Technology*. — 2008. — Vol. 202, No. 14. — P. 3272–3283.
124. McIntyre D. Oxidation of metastable single-phase polycrystalline Ti_{0.5}Al_{0.5}N films: Kinetics and mechanisms / D. McIntyre, J. E. Greene, G. Håkansson[et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 1990. — Vol. 67, No. 3. — P. 1542–1553.
125. Münz W.-D. Titanium aluminum nitride films: A new alternative to TiN coatings / W.-D. Münz // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. — 1986. — Vol. 4, No. 6. — P. 2717–2725.
126. Reiter A. E. Investigation of the properties of Al_{1-x}Cr_xN coatings prepared by cathodic arc evaporation / A. E. Reiter, V. H. Derflinger, B. Hanselmann[et al.] // *Surface and Coatings Technology*. — 2005. — Vol. 200, No. 7. — P. 2114–2122.
127. Veprek S. Industrial applications of superhard nanocomposite coatings / S. Veprek, M. J. G. Veprek-Heijman // *Surface and Coatings Technology*. — 2008. — Vol. 202, No. 21. — P. 5063–5073.
128. Wuhrer R. A comparative study of magnetron co-sputtered nanocrystalline titanium aluminium and chromium aluminium nitride coatings / R. Wuhrer, W. Y. Yeung // *Scripta Materialia*. — 2004. — Vol. 50, No. 12. — P. 1461–1466.
129. Benkahoul M. Effect of Si incorporation on the properties of niobium nitride films deposited by DC reactive magnetron sputtering / M. Benkahoul, C. S. Sandu, N. Tabet[et al.] // *Surface and Coatings Technology*. — 2004. — Vol. 188–189. — P. 435–439.
130. Diserens M. Improving the properties of titanium nitride by incorporation of silicon / M. Diserens, J. Patscheider, F. Lévy // *Surface and Coatings Technology*. —

1998. — Vol. 108–109. — P. 241–246.

131. Wen M. Structure and mechanical properties of δ -NbN/SiN_x and δ' -NbN/SiN_x nano-multilayer films deposited by reactive magnetron sputtering / M. Wen // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2009. — Vol. 486, No. 1–2. — P. 227–232.

132. Letendu F. TaSiN diffusion barriers deposited by reactive magnetron sputtering / F. Letendu, M. C. Hugon, B. Agius[et al.] // *Thin Solid Films*. — 2006. — Vol. 513, No. 1–2. — P. 118–124.

133. Veprek S. Recent search for new superhard materials: Go nano! / S. Veprek // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. — 2013. — Vol. 31, No. 50822. — P. 1–33.

134. Cabral C. Optimization of Ta–Si–N thin films for use as oxidation-resistant diffusion barriers / C. Cabral, K. L. Saenger, D. E. Kotecki, I. Introduction // *Journal of Materials Research*. — 2000. — Vol. 15, No. 1. — P. 194–198.

135. Jeong J. J. Effects of post-deposition annealing on the mechanical and chemical properties of the Si₃N₄/NbN multilayer coatings / J. J. Jeong, C. M. Lee // *Applied Surface Science*. — 2003. — Vol. 214, No. 1–4. — P. 11–19.

136. Pilloud D. Structural changes in Zr-Si-N films vs. their silicon content / D. Pilloud, J. F. Pierson, A. P. Marques, A. Cavaleiro // *Surface and Coatings Technology*. — 2004. — Vol. 180–181. — P. 352–356.

137. Martinez E. Epitaxial growth of anatase by reactive sputter deposition using water vapor as the oxidant / E. Martinez // *Thin Solid Films*. — 2004. — Vol. 446, No. 1. — P. 18–22.

138. Suh Y. S. Fabrication and evaluation of devices containing high K gate dielectrics and metal gate electrodes for the 70 and 50nm technology nodes of ITRS / Y. S. Suh. — Raleigh, North Carolina : 2003. — 142 p.

139. Lee Y.-J. Barrier properties and failure mechanism of Ta–Si–N thin films for Cu interconnection / Y.-J. Lee, B.-S. Suh, M. S. Kwon, C.-O. Park // *Journal of Applied Physics*. — 1999. — Vol. 85, No. 3. — P. 1927–1934.

140. Jung K. M. Electrical and structural properties of TaSiN electrode for phase change random access memory / K. M. Jung, M. S. Jung, Y. B. Kim, D. K. Choi // *Thin Solid*

Films. — 2009. — Vol. 517, No. 14. — P. 3837–3840.

141. Olowolafe J. O. Effect of composition on thermal stability and electrical resistivity of Ta-Si-N films / J. O. Olowolafe, I. Rau, K. M. Unruh[et al.] // *Thin Solid Films*. — 2000. — Vol. 365. — P. 19–21.

142. Zhou M. Influence of sputtering conditions on microstructure and mechanical properties of Zr–Si–N films prepared by radio-frequency-reactive sputtering / M. Zhou, M. Nose, Y. Deguchi[et al.] // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. — 2003. — Vol. 21, No. 5. — P. 1791–1795.

143. Kim D. J. Nanostructured Ta-Si-N diffusion barriers for Cu metallization / D. J. Kim, Y. T. Kim, J. W. Park // *Journal of Applied Physics*. — 1997. — Vol. 82, No. 10. — P. 4847–4851.

144. Sandu C. S. A unique approach to reveal the nanocomposite nc-MN/SiN-layer architecture of thin films via electrical measurements / C. S. Sandu, S. Harada, R. Sanjines, A. Cavaleiro // *Surface and Coatings Technology*. — 2010. — Vol. 204, No. 12–13. — P. 1907–1913.

145. Ramírez G. TaSiN nanocomposite thin films: Correlation between structure, chemical composition, and physical properties / G. Ramírez, D. Oezer, M. Rivera[et al.] // *Thin Solid Films*. — 2014. — Vol. 558. — P. 104–111.

146. Alén P. ALD of Ta(Si)N Thin Films Using TDMAS as a Reducing Agent and as a Si Precursor / P. Alén, T. Aaltonen, M. Ritala[et al.] // *Journal of The Electrochemical Society*. — 2004. — Vol. 151, No. 8. — P. G523–G527.

147. Chang C. L. Mechanical and corrosion properties of (Ti,Si)N coating synthesized by cathodic arc plasma evaporation / C. L. Chang, C. Te Lin, P. C. Tsai[et al.] // *Surface and Coatings Technology*. — 2008. — Vol. 202, No. 22–23. — P. 5516–5520.

148. Hoornick N. Van Evaluation of Atomic Layer Deposited NbN and NbSiN as Metal Gate Materials / N. Van Hoornick, H. De Witte, T. Witters[et al.] // *Journal of The Electrochemical Society*. — 2006. — Vol. 153, No. 5. — P. G437–G442.

149. Murakami T. Microstructure, mechanical properties and oxidation behavior of powder compacts of the Nb–Si–B system prepared by spark plasma sintering / T. Murakami, C. N. Xu, A. Kitahara[et al.] // *Intermetallics*. — 1999. — Vol. 9. —

P. 621–627.

150. Sandu C. S. Model for the evolution of Nb-Si-N thin films as a function of Si content relating the nanostructure to electrical and mechanical properties / C. S. Sandu, M. Benkahoul, R. Sanjinés, F. Lévy // *Surface and Coatings Technology*. — 2006. — Vol. 201. — P. 2897–2903.

151. Wang J. Influence of sputtering bias on the microstructure and properties of Nb-Si-N films / J. Wang, Z. Song, K. Xu // *Surface and Coatings Technology*. — 2007. — Vol. 201. — P. 4931–4934.

152. Sanjinés R. Relationship between the physical and structural properties of Nb_zSi_yN_x thin films deposited by dc reactive magnetron sputtering / R. Sanjinés, M. Benkahoul, C. S. Sandu[et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 2005. — Vol. 98, No. 123511. — P. 1–6.

153. Song Z. X. The effect of N₂ partial pressure on the properties of Nb-Si-N films by RF reactive magnetron sputtering / Z. X. Song, Y. Wang, C. J. F. Wang[et al.] // *Surface and Coatings Technology*. — 2007. — Vol. 201. — P. 5412–5415.

154. Jiang Y. J. A Model for the Films Formation of Nb–Si–N Ternary Compound Deposited / Y. J. Jiang // *Advanced Materials Research*. — 2012. — Vol. 476–478. — P. 475–479.

155. Dong Y. Superhard Nb-Si-N composite films synthesized by reactive magnetron sputtering / Y. Dong, Y. Liu, J. Dai, G. Li // *Applied Surface Science*. — 2006. — Vol. 252, No. 14. — P. 5215–5219.

156. Vepřek S. The search for novel, superhard materials / S. Vepřek // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. — 1999. — Vol. 17, No. 5. — P. 2401–2420.

157. Boxman R. L. Structure and hardness of vacuum arc deposited multi-component nitride coatings of Ti, Zr and Nb / R. L. Boxman, V. N. Zhitomirsky, I. Grimberg[et al.] // *Surface and Coatings Technology*. — 2000. — Vol. 125, No. 1–3. — P. 257–262.

158. Sandu C. S. Structure, morphology and electrical properties of sputtered Zr-Si-N thin films: From solid solution to nanocomposite / C. S. Sandu, F. Medjani, R. Sanjinés // *Surface and Coatings Technology*. — 2006. — Vol. 15. — P. 173–178.

159. Sandu C. S. Formation of composite ternary nitride thin films by magnetron

sputtering co-deposition / C. S. Sandu, R. Sanjines, M. Benkahoul[et al.] // *Surface and Coatings Technology*. — 2006. — Vol. 201. — P. 4083–4089.

160. Patscheider J. Structure – performance relations in nanocomposite coatings / J. Patscheider, T. Zehnder, M. Diserens // *Surface and Coatings Technology*. — 2001. — Vol. 147. — P. 201–208.

161. Nicolet M. Reactively sputtered ternary " lms of the type TM-Si-N and their properties (TM = early transition metal) / M. Nicolet // *Vacuum*. — 2000. — Vol. 59. — P. 716–720.

162. Reid J. S. Amorphous (Mo, Ta, or W)–Si–N diffusion barriers for Al metallizations / J. S. Reid, E. Kolawa, C. M. Garland[et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 1996. — Vol. 79. — P. 1109–1115.

163. Kimura A. Effects of Al content on hardness, lattice parameter and microstructure of $Ti_{1-x}Al_xN$ films / A. Kimura, H. Hasegawa, K. Yamada, T. Suzuki // *Surface and Coatings Technology*. — 1999. — Vol. 120–121. — P. 438–441.

164. Man B. Y. Microstructure, oxidation and H_2 -permeation resistance of TiAlN films deposited by DC magnetron sputtering technique / B. Y. Man, L. Guzman, A. Miotello, M. Adami // *Surface and Coatings Technology*. — 2004. — Vol. 180–181. — P. 9–14.

165. Vaz F. Thermal oxidation of $Ti_{1-x}Al_xN$ coatings in air / F. Vaz, L. Rebouta, M. Andritschky[et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. — 1997. — Vol. 17, No. 15–16. — P. 1971–1977.

166. Chen L. Thermal stability and oxidation resistance of Ti-Al-N coatings / L. Chen, J. Paulitsch, Y. Du, P. H. Mayrhofer // *Surface and Coatings Technology*. — 2012. — Vol. 206, No. 11–12. — P. 2954–2960.

167. Goldschmidt V. M. Die Gesetze der Krystallochemie / V. M. Goldschmidt // *Die Naturwissenschaften*. — 1926. — Vol. 14, No. 21. — P. 477–485.

168. Thompson C. V Structure evolution during processing of polycrystalline films / C. V Thompson // *Annu. Rev. Mater. Sci.* — 2000. — Vol. 30. — P. 159–190.

169. Miki M. Preparation of nanocrystalline NbN and (Nb, Al)N powders by mechanical alloying / M. Miki, T. Yamasaki, Y. Ogino. — 1992.

170. Selinder T. I. Phase formation and microstructure of $Nb_{1-x}Al_x$ alloy films grown

on MgO (001) by reactive sputtering: a new ternary phase / T. I. Selinder, D. J. Miller, K. E. Gray[et al.] // *Vacuum*. — 1995. — Vol. 46, No. 12. — P. 1401–1406.

171. Makino Y. Prediction of phase change in pseudobinary transition metal aluminum nitrides by band parameters method / Y. Makino // *Surface and Coatings Technology*. — 2005. — Vol. 193. — P. 185–191.

172. Makino Y. Phase Change of Zr-Al-N and Nb-Al-N Films Prepared by Magnetron Sputtering Method / Y. Makino, K. Saito, Y. Murakami, K. Asami // *Solid State Phenomena*. — 2007. — Vol. 127. — P. 195–200.

173. Nieto J. Influence of bias voltage on the corrosion resistance of Al-Nb-N thin films / J. Nieto, J. Caicedo, H. Moreno[et al.] // *Medellín*. — 2010. — Vol. 77, No. 162. — P. 161–168.

174. Wang Z. High-quality epitaxial NbN/AlN/NbN tunnel junctions with a wide range of current density / Z. Wang, H. Terai, W. Qiu[et al.] // *Applied Physics Letters*. — 2013. — Vol. 102, No. 142604. — P. 1–4.

175. Makise K. Superconductor–insulator transition in two-dimensional NbN/MgO and NbN/AlN/MgO films / K. Makise, T. Odou, S. Ezaki[et al.] // *Materials Research Express*. — 2015. — Vol. 2, No. 106001. — P. 1–9.

176. Kang L. Fabrication and characterization of NbN, AlN and NbN/AlN/NbN on MgO substrates / L. Kang, P. H. Wu, J. R. Sh[et al.] // *Superconductor Science and Technology*. — 2003. — Vol. 16, No. 12. — P. 1417–1421.

177. Wu P. H. Fabrication and Characterization of NbN/AlN/NbN Junction on MgO(001) and AlN/NbN Bilayer on MgO(111) Substrates / P. H. Wu, L. Kang, Y. J. Chen[et al.] // *Science And Technology*. — 2005. — Vol. 15, No. 2. — P. 209–211.

178. Lucci M. Electron spectroscopy study in the NbN growth for NbN/AlN interfaces / M. Lucci, S. Sanna, G. Contini[et al.] // *Surface Science*. — 2007. — Vol. 601, No. 13. — P. 2647–2650.

179. Lucci M. Electron spectroscopy analysis on NbN to grow and characterize NbN/AlN/NbN Josephson junction / M. Lucci, H. N. Thanh, I. Davoli // *Superlattices and Microstructures*. — 2008. — Vol. 43, No. 5–6. — P. 518–523.

180. Wen M. Effects of modulation periodicity on microstructure , mechanical and tribological properties of NbN/AlN nanostructured multilayer films / M. Wen, H. Huang, K. Zhang[et al.] // *Applied Surface Science*. — 2013. — Vol. 284. — P. 331–339.
181. Wen M. The AlN layer thickness dependent coherent epitaxial growth, stress and hardness in NbN/AlN nanostructured multilayer films / M. Wen, H. Huang, K. Zhang[et al.] // *Surface & Coatings Technology*. — 2013. — Vol. 235. — P. 367–375.
182. Sun R. Epitaxial NbN/AlN/NbN tunnel junctions on Si substrates with TiN buffer layers / R. Sun, K. Makise, L. Zhang[et al.] // *AIP Advances*. — 2016. — Vol. 6, No. 65119. — P. 1–6.
183. Ljungcrantz H. Ion induced stress generation in arc-evaporated TiN films / H. Ljungcrantz, L. Hultman, J.-E. Sundgren, L. Karlsson // *Journal of Applied Physics*. — 1995. — Vol. 78, No. 2. — P. 832–837.
184. Perry A. J. Residual stress in physically vapor deposited films: A study of deviations from elastic behavior / A. J. Perry, M. Jagner // *Thin Solid Films*. — 1989. — Vol. 171, No. 1. — P. 197–216.
185. Sundgren J.-E. Mechanisms of reactive sputtering of titanium nitride and titanium carbide III: Influence of substrate bias on composition and structure / J.-E. Sundgren, B.-O. Johansson, S.-E. Karlsson // *Thin Solid Films*. — 1983. — Vol. 105, No. 4. — P. 385–393.
186. Shen Y. G. Composition, residual stress, and structural properties of thin tungsten nitride films deposited by reactive magnetron sputtering / Y. G. Shen, Y. W. Mai, D. R. McKenzie[et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 2000. — Vol. 88, No. 3. — P. 1380–1388.
187. Vaz F. Influence of nitrogen content on the structural, mechanical and electrical properties of TiN thin films / F. Vaz, J. Ferreira, E. Ribeiro[et al.] // *Surface and Coatings Technology*. — 2005. — Vol. 191, No. 2–3. — P. 317–323.
188. Franz R. Surface & Coatings Technology Structure , mechanical properties and oxidation behaviour of arc-evaporated NbAlN hard coatings / R. Franz, M. Lechthaler, C. Polzer, C. Mitterer // *Surface & Coatings Technology*. — 2010. — Vol. 204, No. 15.

— P. 2447–2453.

189. Kawate M. Oxidation resistance of $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ and $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ films / M. Kawate, A. K. Hashimoto, T. Suzuki // *Surface and Coatings Technology*. — 2003. — Vol. 165. — P. 163–167.

190. Banakh O. High-temperature oxidation resistance of $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ thin films deposited by reactive magnetron sputtering / O. Banakh, P. E. Schmid, R. Sanjinés // *Surface and Coatings Technology*. — 2003. — Vol. 163–164. — P. 57–61.

191. Agarwal G. Study of surface morphology and optical properties of Nb_2O_5 thin films with annealing / G. Agarwal, G. B. Reddy // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. — 2005. — Vol. 16. — P. 21–24.

192. Sproul W. D. Reactive direct current magnetron sputtering of aluminum oxide coatings / W. D. Sproul, M. E. Graham, M. S. Wong[et al.] // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. — 1995. — Vol. 13, No. 3. — P. 1188–1191.

193. Arnell R. Recent advances in magnetron sputtering / R. Arnell, P. Kelly // *Surface and Coatings Technology*. — 1999. — Vol. 112. — P. 170–176.

194. Musil J. Chapter 3 – Magnetron Discharges for Thin Films Plasma Processing / J. Musil, J. Vlcek, P. Baroch // *Materials Surface Processing by Directed Energy Techniques*. — 2006. — P. 67–110.

195. Кузьмичев А.И. Магнетронные распылительные системы / Кузьмичев А.И. — Киев : “Аверс,” 2008. — 246 p.

196. Kelly P. J. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications / P. J. Kelly, R. D. Arnell // *Vacuum*. — 2000. — Vol. 56, No. 3. — P. 159–172.

197. Petrov I. Microstructural evolution during film growth / I. Petrov, P. B. Barna, L. Hultman, J. E. Greene // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. — 2003. — Vol. 21, No. 5. — P. S117.

198. Gall D. Pathways of atomistic processes on $\text{TiN}(001)$ and (111) surfaces during film growth: An ab initio study / D. Gall, S. Kodambaka, M. A. Wall[et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 2003. — Vol. 93, No. 11. — P. 9086–9094.

199. Zhao J. P. Overall energy model for preferred growth of TiN films during filtered arc deposition / J. P. Zhao, X. Wang, Z. Y. Chen[et al.] // *J. Phys. D: Appl. Phys.* —

1997. — Vol. 30. — P. 5–12.
200. Pelleg J. Reactive-sputter-deposited TiN films on glass substrates / J. Pelleg, L. Z. Zevin, S. Lungo, N. Croitoru // *Thin Solid Films*. — 1991. — Vol. 197, No. 1–2. — P. 117–128.
201. Bhushan M. Analysis of reactive sputtering mechanisms for NbN film deposition / M. Bhushan // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. — 1987. — Vol. 5, No. 5. — P. 2829.
202. Drüsedau T. P. Texturing effects in molybdenum and aluminum nitride films correlated to energetic bombardment during sputter deposition / T. P. Drüsedau, K. Koppenhagen, J. Bläsing, T.-M. John // *Applied Physics A*. — 2001. — Vol. 72, No. 5. — P. 541–550.
203. Li T. Q. Initial growth stage of nanoscaled TiN films: Formation of continuous amorphous layers and thickness-dependent crystal nucleation / T. Q. Li, S. Noda, H. Komiyama[et al.] // *J. Vac. Sci. Technol. A*. — 2003. — Vol. 21, No. 2003. — P. 1717–1723.
204. Кларк Э. Р. Микроскопические методы исследования материалов / Э. Р. Кларк, К. Н. Эберхардт. — Москва : Техносфера, 2007. — 236 p.
205. Миронов В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В. Л. Миронов. — Нижний Новгород : Российская академия наук, 2004. — 114 p.
206. Martin Y. Atomic force microscope-force mapping and profiling on a sub 100 Å scale / Y. Martin, C. C. Williams, H. K. Wickramasinghe // *Journal of Applied Physics*. — 1987. — Vol. 61, No. 10. — P. 4723–4729.
207. Оура К. Введение в физику поверхности / К. Оура, В. Г. Лившиц, А. А. Саранин[et al.]. — Москва : Наука, 2006. — 490 p.
208. Троян В. И. Физические основы методов исследования наноструктур и поверхности твердого тела / В. И. Троян, М. А. Пушкин, Б. В.Д., В. Н. Тронин. — Москва : Московский инженерно-физический институт, 2008.
209. Rhodes E. W. T. Optical Sciences / E. W. T. Rhodes, B. Monemar, H. Venghaus[et al.]. — 2005. — 232 p.
210. Fultz B. Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials /

- B. Fultz, J. M. Howe. — Berlin : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013. — 761 p.
211. Welzel U. Stress analysis of polycrystalline thin films and surface regions by X-ray diffraction / U. Welzel, J. Ligot, P. Lamparter[et al.] // Journal of Applied Crystallography. — 2005. — Vol. 38, No. 1. — P. 1–29.
212. Kamminga J. On the origin of stress in magnetron sputtered TiN layers / J. Kamminga, T. H. De Keijser, R. Delhez[et al.] // 2000. — Vol. 88, No. 11. — P. 6332–6345.
213. Welzel U. Diffraction stress analysis of macroscopically elastically anisotropic specimens: On the concepts of diffraction elastic constants and stress factors / U. Welzel, E. J. Mittemeijer // Journal of Applied Physics. — 2003. — Vol. 93, No. 11. — P. 9001–9011.
214. Reuss A. Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle / A. Reuss // ZAMM - Journal of Applied Mathematics and Mechanics / Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik. — 1929. — Vol. 9, No. 1. — P. 49–58.
215. J. Ferraro, K. Nakamoto C. B. Introductory Raman Spectroscopy / C. B. J. Ferraro, K. Nakamoto. — Amsterdam : Elsevier, 1994. — 406-421 p.
216. Reed S. J. B. Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology / S. J. B. Reed. — 1993. — 190 p.
217. Байдакова М. В. Физические основы рентгеноспектрального микроанализа / М. В. Байдакова. — Санкт-Петербург : 2010. — 27 p.
218. Ирхин В. Ю. Электронная структура, физические свойства и корреляционные эффекты в d- и f-металлах и их соединениях / В. Ю. Ирхин, Ю. П. Ирхин. — Екатеринбург : УрО РАН, 2004.
219. Slater J. C. A Simplification of the Hartree-Fock Method / J. C. Slater // Physical Review. — 1950. — Vol. 81, No. 3. — P. 6.
220. Гольдштейн Р. В. Механика микро- и наноструктур. Наноиндентирование / Р. В. Гольдштейн. — Москва : Московский физико-технический институт, 2011. — 160 p.
221. Головин Ю. И. Наноиндентирование и его возможности / Ю. И. Головин. —

Москва : Машиностроение, 2009.

222. Кавалейро А. Наноструктурные покрытия / А. Кавалейро. — Москва : Техносфера, 2011.

223. Giannozzi P. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials / P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini[et al.] // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2009. — Vol. 21, No. 39. — P. 395502.

224. Perdew J. P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Physical Review Letters*. — 1996. — Vol. 77, No. 18. — P. 3865–3868.

225. Billeter S. R. Efficient linear scaling geometry optimization and transition-state search for direct wavefunction optimization schemes in density functional theory using a plane-wave basis / S. R. Billeter, A. Curioni, W. Andreoni // *Computational Materials Science*. — 2003. — Vol. 27, No. 4. — P. 437–445.

226. Ivashchenko V. Comparative first-principles study of TiN/SiN x/TiN interfaces / V. Ivashchenko, S. Veprek, P. Turchi, V. Shevchenko // *Physical Review B*. — 2012. — Vol. 85, No. 195403. — P. 1–15.

227. Wang S. First-principles calculations for the elastic properties of nanostructured superhard TiN/SixNy superlattices / S. Wang, R. Gudipati, A. S. Rao[et al.] // *Applied Physics Letters*. — 2007. — Vol. 91, No. 8. — P. 81916.

228. Monkhorst H. Special points for Brillouin-zone integrations / H. Monkhorst, J. Pack // *Physical review B*. — 1976. — Vol. 13, No. 12. — P. 5188–5192.

229. Isaev E. I. Phonon related properties of transition metals, their carbides, and nitrides: A first-principles study / E. I. Isaev, S. I. Simak, I. A. Abrikosov[et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 2007. — Vol. 101, No. 12. — P. 123519.

230. Veprek S. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites / S. Veprek, M. G. J. Veprek-Heijman, P. Karvankova, J. Prochazka // *Thin Solid Films*. — 2005. — Vol. 476, No. 1. — P. 1–29.

231. Audronis M. The effect of pulsed magnetron sputtering on the structure and mechanical properties of CrB₂ coatings / M. Audronis, A. Leyland, P. J. Kelly, A. Matthews // *Surface and Coatings Technology*. — 2006. — Vol. 201, No. 7 SPEC.

ISS. — P. 3970–3976.

232. Chauhan M. Phase stability, ductility, electronic, elastic and thermo-physical properties of TMNs (TM=V, Nb and Ta): An ab initio high pressure study / M. Chauhan, D. C. Gupta // *Computational Materials Science*. — 2014. — Vol. 90. — P. 182–195.

233. Asvini Meenaatci A. T. Electronic structure, structural stability, mechanical and superconducting properties of group VB nitrides: A first principles study / A. T. Asvini Meenaatci, R. Rajeswarapalanichamy, K. Iyakutti // *Solid State Sciences*. — 2013. — Vol. 19. — P. 36–44.

234. Fulcher B. D. Hardness analysis of cubic metal mononitrides from first principles / B. D. Fulcher, X. Y. Cui, B. Delley, C. Stampfl // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. — 2012. — Vol. 85, No. 18. — P. 1–9.

235. Holec D. Trends in the elastic response of binary early transition metal nitrides / D. Holec, M. Friák, J. Neugebauer, P. H. Mayrhofer // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. — 2012. — Vol. 85, No. 6.

236. Brik M. G. First-principles studies of the electronic and elastic properties of metal nitrides XN (X=Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb) / M. G. Brik, C.-G. Ma // *Computational Materials Science*. — 2012. — Vol. 51, No. 1. — P. 380–388.

237. Amriou T. FP-LAPW investigations of electronic structure and bonding mechanism of NbC and NbN compounds / T. Amriou, B. Bouhafs, H. Aourag[et al.] // *Physica B: Condensed Matter*. — 2003. — Vol. 325. — P. 46–56.

238. Kim J. O. Elastic constants of single-crystal transition-metal nitride films measured by line-focus acoustic microscopy / J. O. Kim, J. D. Achenbach, P. B. Mirkarimi[et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 1992. — Vol. 72, No. 5. — P. 1805–1811.

239. Chen X. J. Electronic stiffness of a superconducting niobium nitride single crystal under pressure / X. J. Chen, V. V. Struzhkin, Z. Wu[et al.] // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. — 2005. — Vol. 72, No. 9. — P. 1–5.

240. Abadias G. Stress and preferred orientation in nitride-based PVD coatings / G. Abadias // *Surface and Coatings Technology*. — 2008. — Vol. 202, No. 11. — P. 2223–2235.

241. Darlinski A. On the identification of interface oxides and interface serration by ARXPS / A. Darlinski, J. Halbritter // *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie.* — 1987. — Vol. 329, No. 2–3. — P. 266–271.
242. Beamson G. High resolution monochromated X-ray photoelectron spectroscopy of organic polymers: A comparison between solid state data for organic polymers and gas phase data for small molecules / G. Beamson, D. Briggs // *Molecular Physics.* — 1992. — Vol. 76, No. 4. — P. 919–936.
243. Johansson L. I. Electronic and structural properties of transition-metal carbide and nitride surfaces / L. I. Johansson // *Surface Science Reports.* — 1995. — Vol. 21, No. 5–6. — P. 177–250.
244. Jouve G. XPS study of NbN and (NbTi)N superconducting coatings / G. Jouve, C. Séverac, S. Cantacuzène // *Thin Solid Films.* — 1996. — Vol. 287, No. 1–2. — P. 146–153.
245. Christensen A. N. Phonon anomalies in transition metal nitrides: δ -NbN / A. N. Christensen, O. W. Dietrich, W. Kress[et al.] // *Solid State Communications.* — 1979. — Vol. 31, No. 11. — P. 795–799.
246. Ivashchenko V. I. Phase stability and mechanical properties of niobium nitrides / V. I. Ivashchenko, P. E. A. Turchi, E. I. Olifan // *Physical Review B.* — 2010. — Vol. 82, No. 54109. — P. 1–9.
247. Musil J. Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness / J. Musil // *Surface and Coatings Technology.* — 2012. — Vol. 207. — P. 50–65.
248. Veprek S. Limits to the preparation of superhard nanocomposites: Impurities, deposition and annealing temperature / S. Veprek, M. G. J. Veprek-Heijman // *Thin Solid Films.* — 2012. — Vol. 522. — P. 274–282.
249. Vegard L. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumffüllung der Atome / L. Vegard // *Journal of Materials Science.* — 1921. — Vol. 1, No. 1. — P. 17–26.
250. Уманский Я. С. Физика металлов / Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков. — Москва : Атомиздат, 1978. — 352 p.
251. Ivashchenko V. I. Comparative investigation of NbN and Nb-Si-N films:

- Experiment and theory / V. I. Ivashchenko, P. L. Scrynskyy, O. S. Lytvyn[et al.] // *Journal of Superhard Materials*. — 2014. — Vol. 36, No. 6. — P. 381–392.
252. Rosenberger L. XPS analysis of aluminum nitride films deposited by plasma source molecular beam epitaxy / L. Rosenberger, R. Baird, E. McCullen[et al.] // *Surface and Interface Analysis*. — 2008. — Vol. 40, No. 9. — P. 1254–1261.
253. Jiang N. Nanocomposite Ti–Si–N films deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering at room temperature / N. Jiang, Y. G. Shen, Y.-W. Mai[et al.] // *Materials Science and Engineering: B*. — 2004. — Vol. 106, No. 2. — P. 163–171.
254. Palasantzas G. Roughness spectrum and surface width of self-affine fractal surfaces via the K-correlation model / G. Palasantzas // *Physical review B*. — 1993. — Vol. 48, No. 19. — P. 14472–14478.
255. Sinha S. K. X-ray and neutron scattering from rough surfaces / S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff // *Physical Review B*. — 1988. — Vol. 38, No. 4. — P. 2297–2311.
256. Diserens M. Mechanical properties and oxidation resistance of nanocomposite TiN–SiN_x physical-vapor-deposited thin films / M. Diserens, J. Patscheider, F. Lévy // *Surface and Coatings Technology*. — 1999. — Vol. 120–121. — P. 158–165.
257. Pogrebnyak A. D. Structural and mechanical properties of NbN and Nb-Si-N films: Experiment and molecular dynamics simulations / A. D. Pogrebnyak, O. V. Bondar, G. Abadias[et al.] // *Ceramics International*. — 2016. — Vol. 42, No. 10. — P. 11743–11756.
258. Leyland A. On the significance of the H/E ratio in wear control: A nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour / A. Leyland, A. Matthews // *Wear*. — 2000. — Vol. 246, No. 1–2. — P. 1–11.
259. Abadias G. Reactive magnetron cosputtering of hard and conductive ternary nitride thin films: Ti-Zr-N and Ti-Ta-N / G. Abadias, L. E. Koutsokeras, S. N. Dub[et al.] // *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*. — 2010. — Vol. 28, No. 4. — P. 541–551.

ДОДАТОК А

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА
ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ

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. Pogrebnyak, 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. Pogrebnyak, 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. Pogrebnyak, 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. Plyushchik // *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. Pogrebnyak, **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. Plyushchik // Proc. Conf. «Nanomaterials: Applications and Properties», (Lviv, 21–27 September, 2016). – London, 2016. – Vol. 3. – P. 01NTF11 (5p.) (форма участі - секційна доповідь).

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 (форма участі - заочна).

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. Karwat // 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 (форма участі - стендова доповідь).

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.) (форма участі - стендова доповідь).

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 (форма участі - стендова доповідь).

16. Structure and Mechanical Properties of Nanocomposite Films Nb-Al-N as a Function of the Deposition Parameters / V. I. Ivaschenko, **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 (форма участі - стендова доповідь).