

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Сумський державний університет
Факультет Електроніки та інформаційних технологій

(повна назва інституту/факультету)

Кафедра наноелектроніки та модифікації поверхні

(повна назва кафедри)

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

_____ **О.Д.Погребняк** _____

(підпис)

(Ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

_____ **23 червня** _____ **2023** р.

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

на здобуття освітнього ступеня бакалавр

(бакалавр / магістр)

зі спеціальності 153 «Мікро- та наносистемна техніка»,

(код та назва)

Освітньо-професійної програми «Нанотехнології та біомедичні системи»

(освітньо-професійної / освітньо-наукової)

(назва програми)

на тему: «Дослідження структури, механічних і термодинамічних властивостей плівок (TiZrNbHfTa)B₂»

Здобувача (ки) групи ФЕ-91 Полтавцева Владислава Олександровича

(шифр групи)

(прізвище, ім'я, по батькові)

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

_____ (підпис)

_____ **В. О. Полтавцев** _____

(Ім'я та ПРІЗВИЩЕ здобувача)

Керівник _____ **д.ф.-м.н, проф. О.Д. Погребняк** _____

(посада, науковий ступінь, вчене звання Ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

(підпис)

Сумський державний університет

(назва вузу)

Факультет Електроніки та інформаційних технологій Кафедра Нанoeлектроніки та модифікації поверхні

Спеціальність 153 – «Мікро та наносистемна техніка»

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Зав. кафедрою Нанoeлектроніки та модифікації поверхні

О.Д. Погребняк

« 20 » березня 2023 р.

ЗАВДАННЯ

НА БАКАЛАВРСЬКУ РОБОТУ СТУДЕНТОВІ

Полтавцеву Владиславу Олександровичу

1. Тема проекту (роботи): «Дослідження структури, механічних і термодинамічних властивостей плівок (TiZrNbHfTa)B₂»

Затверджена наказом по університету від «__» ____ 2023 р. № ____

2. Термін здачі студентом закінченої роботи: 23.06.2023р.

3. Вихідні дані для роботи.

1. Осадження плівки
2. Характеристика фільмів
3. Обчислювальні аспекти
4. XRD структурний аналіз
5. Хімічний зв'язок і коливальні спектри
6. Твердість і трибологічні властивості
7. Першоосновне дослідження

Дата видачі завдання: 20.03.2023р.

Прийняв до виконання студент:

(підпис)

Календарний план

№ п/п	Перелік етапів виконання кваліфікаційної роботи	Термін виконання	Примітки
1	Огляд літератури за вибраним напрямком проектування	20.03.2023 р.	
2	Дослідження осадження плівки та характеристика фільмів	10.04.2023 р.	
3	Обчислювальні аспекти дослідження структури, механічних і термодинамічних властивостей плівок (TiZrNbHfTa) B2	15.04.2023 р.	
4	Здійснення XRD структурного аналізу та хімічного зв'язку і коливальних спектрів	20.04.2023 р.	
5	Оформлення пояснювальної записки	30.04.2023 р.	
6	Розробка та оформлення креслення та презентації	15.05.2023 р.	
7	Представлення роботи на рецензування	30.05.2023 р.	
8	Представлення кваліфікаційної роботи для захисту	10.06.2023 р.	

Студент-дипломник

(підпис)

Керівник проекту

(підпис)

АНОТАЦІЯ

В бакалаврській роботі було проведено дослідження структури, механічних і термодинамічних властивостей плівок (TiZrNbHfTa) B2 та їх осадження методом магнетронного розпилення постійного струму під дією ефекту зміщення підкладки. Час напилення, товщина, електричний опір або інші параметри контролюються в процесі нанесення залежно від функціонального призначення фольги. Коли задане значення параметра досягнуто, клапан знову блокує потік матеріалу, і процес осадження припиняється. Нагрівання підкладки за допомогою нагрівача перед напиленням сприяє десорбції атомів, адсорбованих на її поверхні, і створює умови, які покращують структуру плівки в процесі осадження. Насосна система підтримує розрідження близько 10^{-4} Па і працює безперервно. Випаровувані матеріали також можуть нагріватися іншими енергетичними впливами, такими як високочастотне випромінювання, інтенсивні світлові промені, особливо лазери. Отримання плівок з тугоплавких металів вимагає використання електронно-променевих гармат і плазмової апаратури. Використовували відомий метод визначення твердості матеріалів за Кнупом. Ця техніка була обрана з огляду на те, що піраміда Кнупа ідеально підходить для пресування крихких або твердих матеріалів, оскільки дозволяє отримувати відбитки з мінімальним руйнуванням навіть при великих навантаженнях. Для зменшення впливу змінних значень неврахованої роботи пружної деформації на значення твердості при зміні умов випробування слід збільшити навантаження на індентор.

Ключові слова: плівка, постійний струм, товщина, плазмова апаратура, насосна система.

ABSTRACT

In the bachelor's thesis, the structure, mechanical and thermodynamic properties of (TiZrNbHfTa) B2 films and their deposition by magnetron sputtering under the effect of substrate displacement were studied. Spraying time, thickness, electrical resistance or other parameters are controlled during the application process depending on the functional purpose of the foil. When the set parameter value is reached, the valve blocks the material flow again and the deposition process stops. Heating the substrate with a heater before sputtering promotes the desorption of atoms adsorbed on its surface and creates conditions that improve the structure of the film during the deposition process. The pumping system maintains a vacuum of about 10^{-4} Pa and works continuously. Vaporized materials can also be heated by other energetic influences, such as high-frequency radiation, intense light rays, especially lasers. Obtaining films from refractory metals requires the use of electron beam guns and plasma equipment. The well-known Knoop method of determining the hardness of materials was used. This technique was chosen due to the fact that the Knoop pyramid is ideal for pressing fragile or hard materials, as it allows to obtain prints with minimal destruction even under heavy loads. To reduce the influence of variable values of the unaccounted work of elastic deformation on the hardness value when the test conditions are changed, the load on the indenter should be increased.

Key words: film, direct current, thickness, plasma equipment, pumping system.

ЗМІСТ

ВСТУП	7
РОЗДІЛ 1. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ПРОЦЕДУРА.....	10
1.1. Осадження плівки.....	10
1.2. Характеристика фільмів.....	16
1.3. Обчислювальні аспекти.....	23
РОЗДІЛ 2. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.....	28
2.1. XRD структурний аналіз.....	28
2.2. Хімічний зв'язок і коливальні спектри.....	32
2.3. Твердість і трибологічні властивості.....	37
РОЗДІЛ 3. ПЕРШООСНОВНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	43
ВИСНОВКИ.....	52
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	56

ВСТУП

Промислова революція, що сталася у провідних державах світу у XVIII-XIX ст., висунула вимогу створення матеріалів із різноманітними функціональними властивостями. Історично склалося так, що сплави розроблялися відповідно до концепції, яка базується на використанні одного з основних елементів і кількох легуючих. Прикладом можуть бути різні сталі, в яких специфічні властивості досягаються завдяки правильно підібраним легуючим елементам, доданим до основи заліза. Нещодавно був запропонований новий підхід до дизайну сплаву, який передбачає змішування кількох елементів. Ці багатоконпонентні сплави, які утворюються шляхом змішування кількох елементів перехідного металу (М), Yeh et al. назвали «високоентропійними сплавами» (HEAs).

Актуальність теми. Поряд з насипними матеріалами дослідження проводяться з плівками або покриттями ВОЕ. До теперішнього часу для виготовлення плівок і покриттів ВОЕ застосовуються різні технології, у тому числі магнетронне розпилення, лазерне плакування, плазмове напилення, електроосадження та деякі інші. Крім «чистих» металевих ВЕА досліджуються леговані неметалічними елементами (кисень, азот, вуглець, бор). Порівняно з нелегованим HEA, додавання навіть невеликої кількості цих легуючих добавок може призвести до істотного покращення механічних властивостей HEA. Можуть легко утворювати прості фази твердого розчину з гранецентрованою кубічною, об'ємноцентричною кубічною або гексагональною щільною структурою, а не інтерметалевими сполуками. Було вивчено низку HEA, і було виявлено багато привабливих властивостей, таких як висока твердість і міцність, висока стійкість до втоми і в'язкість руйнування, стійкість до високотемпературного окислення, висока корозійна стійкість, надпровідність [10] та інші електричні та магнітні

властивості, дифузійні бар'єри. Завдяки цим властивостям ВЕС є дуже перспективними для використання в багатьох галузях промисловості.

Метою дослідження є дослідження структури, механічних і термодинамічних властивостей плівок (TiZrNbHfTa) B2 та їх осадження методом магнетронного розпилення постійного струму під дією ефекту зміщення підкладки.

Відповідно до мети дослідження сформульовано наступний комплекс **завдань**:

- описати осадження плівки;
- навести характеристику фільмів;
- розглянути обчислювальні аспекти;
- здійснити XRD структурний аналіз;
- описати хімічний зв'язок і коливальні спектри;
- вивчити твердість і трибологічні властивості;
- здійснити першоосновне дослідження.

Об'єктом дослідження є структура, механічні і термодинамічні властивості плівок (TiZrNbHfTa) B2.

Предметом дослідження є інформаційно-аналітичне забезпечення дослідження структури, механічних і термодинамічних властивостей плівок (TiZrNbHfTa) B2 та їх осадження методом магнетронного розпилення постійного струму під дією ефекту зміщення підкладки.

Методи дослідження. Для виконання роботи використовувався системний підхід, який базувався на історичному та логічному аналізі визначення здобутків науковців у питаннях структури, механічних і термодинамічних властивостей плівок (TiZrNbHfTa) B2. Під час розробки інформаційної комплексної системи побудови інформаційного ресурсу використано: положення Загальної теорії систем, дедуктивний і індуктивний методи аналізу для формування основного аналітичного принципу; методи групування і узагальнень - для критеріїв оцінки

програм і проектів, а під час дослідження застосування аналітичних методів інформаційно-аналітичного забезпечення – порівняльний метод.

Достовірність отриманих результатів ґрунтується на системному підході в дослідженні розглянутих проблем і застосуванні загальнонаукових методів опрацювання результатів (аналіз і синтез, індукція і дедукція, кількісний і якісний аналіз тощо.), прийомах і способах аналітичного аналізу інформаційних даних (порівняння, угруповання, синтез та ін.).

Наукова новизна дослідження. Отримані в результаті дослідження висновки та розроблені практичні рекомендації мають важливе значення для інформаційно-аналітичного забезпечення дослідження структури, механічних і термодинамічних властивостей плівок (TiZrNbHfTa) B2 та їх осадження методом магнетронного розпилення постійного струму під дією ефекту зміщення підкладки.

Структура роботи. Робота складається із вступу, трьох розділів, висновків, списку використаних джерел із 17 найменувань. Загальний обсяг роботи 57 сторінок.

РОЗДІЛ 1

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ПРОЦЕДУРА

1.1. Осадження плівки

Плівки отримували магнетронним напиленням мішені Ti-Zr-Nb-Hf-Ta-B діаметром 72 мм і товщиною 4 мм, виготовленої методом гарячого пресування порошків TiB₂, ZrB₂, HfB₂, NbB₂ і TaB₂, змішаних з еквіатомне співвідношення. Порошки змішували в етанолі разом з розмелювальними тілами, виготовленими з WC-Co, з подальшим висушуванням і просіюванням для отримання частинок розміром 1-2 мкм. Після гарячого пресування мішень піддавалася механічній обробці з метою видалення шару дефектів з її поверхні. За даними рентгеноспектрального мікроаналізу мішень складалася з твердого розчину високоентропійного дибориду (TiZrHfNbTa)B₂ (94,7 ат. %) та оксиду (Zr,Hf)O₂ (5,3 ат. %). На рис. 1.1 показано рентгенограму мішені, яка використовується для осадження плівок HED.

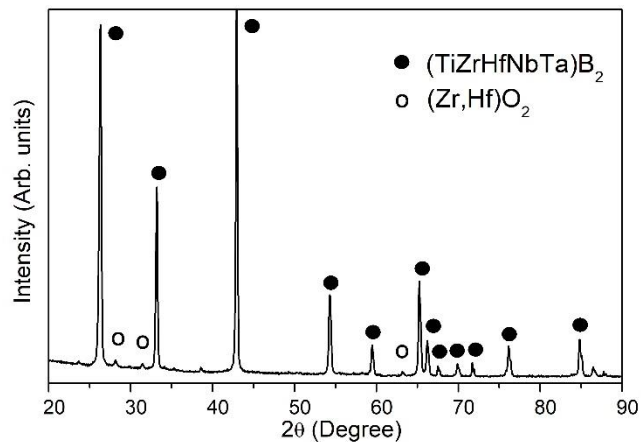


Рис. 1.1. Рентгенограма мішені Ti-Zr-Nb-Hf-Ta-B

Як підкладки використовували пластинки Si (100). Підкладки попередньо обробляли ультразвуком у ванні із суміші етанолу та ацетону (50:50) і висушували. Робочу камеру спочатку відкачували до залишкового тиску $1,3 \times 10^{-3}$

Па, а потім заповнювали газоподібним аргоном через витратомір до заданого тиску 0,16 Па. Перед осадженням плівки підкладки та мішені протравлювали напиленням Ar іонів (для підкладок при негативній напрузі зсуву 200 В) протягом 15 хв для видалення поверхневих забруднень і стабілізації магнетронного розряду. Плівки осаджувалися при різній негативній напрузі зсуву, $U_{bias} = 0$ (зразок S0), -50 В (зразок S50), -100 В (зразок S100), -150 В (зразок S150) і -200 В (зразок S200,) наносять на підкладки, попередньо нагріті до 400 оС. Магнетрон працював у режимі постійного струму з такими робочими параметрами: напруга 320 В та сила струму 200 мА. Час осадження для всіх плівок становив 60 хв.

Електромагнітні хвилі по хвилеводу подаються в циліндричний кварцовий реактор, в якому утворюється магнітна пастка з напруженістю магнітного поля 0,05-0,2Тл. В електромагнітних хвилях вектор електричного поля перпендикулярний вектору магнітного поля. Плазма, що утворюється в реакторі, притягується до мішені ослабленим магнітним полем уздовж осі системи, розпилюючи матеріал мішені. Електрони плазми, що досягають пластини, сигналізують про негативний потенціал, який надійно прискорює іони до пластини.

Робота при певному парціальному тиску кисню утворює на поверхні підкладки оксидний шар, робота в середовищі азоту утворює шар нітриду, а робота з ацетиленом або сумішшю метану та водню утворює шар вуглецю, що містить алмаз. На поверхні підкладки утворюється структура, подібна до. Швидкість і якість плівки визначаються температурою підводного човна і контролюються потужністю мікрохвиль, швидкість росту плівки досягає 30 нм/хв, а зміна товщини плівки по діаметру становить не більше 5%.

Загалом осадження плівок за допомогою плазми електронного циклотронного резонансу забезпечує кращі властивості плівки для металів та їх оксидів порівняно з методами вакуумного термічного випаровування та іонного

розпилення, незважаючи на те, що пластини не нагріваються до помітних температур.

Термічне випаровування або термовакуумний метод отримання тонких плівок заснований на нагріванні речовини у вакуумі до активного випаровування і конденсації атомів пари на поверхні підкладки. Метод осадження тонких плівок термічним напарюванням має наступні переваги [3].

а) висока чистота конденсованої речовини (процес ведуть у високому та надвисокому вакуумі);

б) універсальність (застосовується до металевих, сплавних, напівпровідникових і діелектричних плівок);

в) відносно проста реалізація.

Речовина, що розпилюється, поміщається в нагрівальний пристрій (випарник), де відбувається її інтенсивне випаровування при досить високій температурі. У вакуумі, створюваному вакуумним насосом всередині камери, молекули випарованої речовини вільно і швидко поширюються в навколишній простір і досягають поверхні підкладки. Якщо температура підкладки не перевищує критичного значення, речовини будуть конденсуватися на підкладці, тобто рости плівка. Клапан використовується для тимчасового блокування потоку матеріалу, щоб уникнути забруднення плівки домішками, адсорбованими на поверхні випаровуваного матеріалу на початкових стадіях випаровування, і для підвищення робочої температури випарника на дощі.

Час наплення, товщина, електричний опір або інші параметри контролюються в процесі нанесення залежно від функціонального призначення фольги. Коли задане значення параметра досягнуто, клапан знову блокує потік матеріалу, і процес осадження припиняється. Нагрівання підкладки за допомогою нагрівача перед напленням сприяє десорбції атомів, адсорбованих на її поверхні, і створює умови, які покращують структуру плівки в процесі осадження. Насосна система підтримує розрідження близько 10^{-4} Па і працює безперервно.

Випаровувані матеріали також можуть нагріватися іншими енергетичними впливами, такими як високочастотне випромінювання, інтенсивні світлові

промені, особливо лазери [2]. Отримання плівок з тугоплавких металів вимагає використання електронно-променевих гармат і плазмової апаратури.

Декілька випарників використовуються, коли потрібні багатокомпонентні плівки. Дуже важко забезпечити відтворюваність хімічного складу отриманих багатокомпонентних плівок через різну швидкість випаровування різних компонентів. Тому процес термічного випаровування в основному використовується для чистих металів.

Весь процес термічного випаровування можна розділити на три фази. Випаровування атомів речовини, перенесення на підкладку та конденсація. Випаровування речовини з поверхні зазвичай відбувається при температурах, відмінних від абсолютного нуля.

Якщо припустити, що процес пароутворення молекул (атомів) речовини відбувається в камері, стінки якої достатньо нагріті і пара не конденсується (молекули відбиваються), то процес пароутворення є збалансованим. Число молекул, що виходять з поверхні матеріалу, дорівнює числу молекул, які повертаються в матеріал, а тиск пари, що відповідає рівноважному стану системи, називається тиском насиченої пари або його пружністю [4].

На практиці показано, що процес осадження плівок на підкладки відбувається при виробничо допустимих швидкостях і тиску насиченої пари близько $p_H = 1,3 \text{ Па}$. Температуру речовини, при якій $p_H = 1,3 \text{ Па}$ (p_H – тиск насиченої пари при температурі випаровування), називають умовною температурою T_{um} . Для деяких речовин умовна температура вища за температуру плавлення T_{pl} , а для деяких – нижча. $T_{um} < T_{pl}$ Це означає, що цей матеріал може бурхливо випаровуватися з твердої фази (сублімація). В іншому випадку з рідкої фази буде відбуватися випаровування. Температурну залежність тиску насиченої пари всіх речовин, які використовуються для напилення тонких шарів.

Другим кроком у процесі тонкоплівкового напилення є перенесення молекул матеріалу з випарника на підкладку. Високе використання матеріалу може бути досягнуто шляхом забезпечення лінійної та спрямованої міграції

молекул до підкладки. Це особливо важливо при укладанні дорогих матеріалів. За інших рівних умов це також збільшує швидкість росту плівки на підкладці.

Під час випаровування речовини у більшості типів випарників відбувається поступова зміна сили та напрямку потоку. У цих умовах безперервна обробка стаціонарних підкладок призводить до мінливості значень параметрів плівки в партіях, оброблених вакуумними циклами. Щоб підвищити відтворюваність, субстрати встановлені на обертовому «диску-каруселі». Обертаючись, «субстратна карусель» по черзі багаторазово проходить над випарниками, гомогенізуючи умови осадження для кожної підкладки та усуваючи вплив перехідних нестабільностей у випарниках.

Третій етап процесу тонкоплівкового наплення — це конденсація атомів і молекул речовини на поверхні підкладки. Цей етап можна розділити на два етапи залежно від умов. Початкова стадія – від моменту адсорбції перших атомів (молекул) на підкладку до моменту утворення суцільної плівки і кінцева стадія, коли плівка рівномірно зростає до певної товщини.

Принцип роботи магнетронних розпилювачів заснований на розпиленні матеріалу катодної мішені при бомбардуванні іонами робочого газу, що утворюється в плазмі аномального тліючого розряду. Результуюча вторинна емісія сприяє електричному розряду, який розпилює матеріал мішені на катоді. Система магнетронного розпилення (MSS) є різновидом методу діодного розпилення.

Ключові елементи IRS: катод, анод і магнітна система для локалізації плазми на поверхні мішені (катоді).

Найбільш поширеними є планарні магнетрони. Мета полягає в тому, щоб катод розпилюваного матеріалу охолоджувався проточною водою, що тече по трубопроводу. Постійна напруга (300 ... 800 В) подається на катод через підключення від джерела живлення. Під катодом розташована магнітна система, що складається з центрального і периферійного постійних магнітів, які розміщені на підставці з магнітом'якого матеріалу. Всі елементи змонтовані в корпус і з'єднані з вакуумною камерою ізоляційною вакуумно-герметичною прокладкою.

Основними перевагами методу магнетронного напилення є висока швидкість осадження та можливість точного відтворення складу напилюваного матеріалу. Магнетронне розпилення можна використовувати для покриття практично будь-якого металу, сплаву або напівпровідникового матеріалу без порушення стехіометрії. Залежно від складу робочої атмосфери (кисень, азот, частинки вуглекислого газу, сірковмісні газоподібні сполуки) можна отримати оксидні, нітритні, карбідні та сульфідні плівки з різних матеріалів. Процес термічного випаровування.

Швидкість конденсації при магнетронному розпиленні залежить від величини розрядного струму або потужності і тиску робочого газу, що висуває жорсткі вимоги до джерела живлення. Щоб забезпечити повторюваність і стабільність процесу, струм розряду повинен підтримуватися з точністю $\pm 2\%$. Якщо потужність розряду стабілізує процес, джерело живлення має підтримуватися з точністю $\pm 2\%$ 20 Вт у діапазоні налаштування від 0 до 10 кВт. При магнетронному розпиленні в якості робочого середовища використовується суміш інертних і реактивних газів.

Підбираючи парціальні тиски компонентів газової суміші з точністю $\pm 5\%$ при постійному загальному тиску, можна в широких межах варіювати оптичні та електричні властивості покриття. Тому вакуумні системи повинні бути оснащені насосами, які гарантують постійну швидкість перекачування в діапазоні робочого тиску. Склад отриманих сполук (оксидів, карбідів, нітритів) залежить від використовуваних газів і чистоти розпилюваного матеріалу, що вимагає складних систем газових насосів і розпилюваних матеріалів високої чистоти.

У методі магнетронного розпилення з постійним струмом окислення цільового катода є серйозним, тому швидкість розпилення оксидної плівки не можна збільшити. У таких випадках доцільніше використовувати височастотне магнетронне розпилення. Це дає можливість розпилення діелектричних матеріалів у магнітному полі без зміни стехіометрії зі збільшенням швидкості випаровування.

Хоча пряме наплення діелектриків ВЧ магнетронами має ряд переваг, цей метод характеризується низькою швидкістю конденсації і, як наслідок, низькою продуктивністю. При роботі на високих частотах стає важко узгодити джерело живлення магнетрона з навантаженням. Крім того, джерело живлення повинно бути оснащено системою гасіння дугового розряду, що викликає нестабільні робочі параметри систем магнетронного наплення.

1.2. Характеристика фільмів

Плівка – це світлочутлива плівка, яка використовується для зйомки та друку кінофільмів. Різновид фотоплівки. Виготовляється у вигляді стрічки з перфорацією на кінцях. Доступні шириною 8, 16, 35 і 70 мм. Фільми бувають кольорові, чорно-білі, негативи та позитиви. Плівки шириною 35 мм і 70 мм перфоровані з обох сторін, плівка шириною 8 мм – з одного боку, а плівка шириною 16 мм – з обох сторін.

За принципом функціонування вакуумні системи з джерелами іонно-плазмового розпилення можна класифікувати на системи з періодичним і безперервним впливом. В установках циклічної дії розпилювач розміщують уздовж осі циліндричної камери або за її генератором. У першому випадку використовуються циліндричні розпилювачі, у другому – плоскі. Субстрати транспортуються через плазмову зону.

Основні формати кіноплівки з параметрами наведено в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1

Основні формати кіноплівки з параметрами

Ширина плівки	Формат	Розміри кадру		Крок		Розміри перфорації		Ширина фонограми
		ширина	висота	кадру	перфорації	ширина	висота	
8	8	4,4	3,25	3,81	3,81	1,83	1,27	0,69
	8С	5,36	4,01	4,23	4,23	0,91	1,41	
16	з фотографічною фонограмою	10,26	7,49	7,62	7,62	1,83	1,27	1,5
	з магнітною фонограмою							2,35
	Super-16	12,52	7,41					нет
35	звичайна	21,77	16	19	4,75	2,8	1,98	1,9
	широкоекранна		18,6					
	з кашетованим кадром 1:85		12,8					
70	широкоформатна	49,7	23	23,75	4,75	2,8	1,98	6×1,6

Історично плівка шириною 35 мм була першою. Спочатку він мав круглі отвори, які згодом замінили на прямокутні. В епоху німого кіно розмір зображення становив 18 x 24 мм, але після появи звуку зображення довелося зменшити до 16 x 21,77 мм, щоб звільнити місце для звукової доріжки. Широкоформатний фільм також знімають на 35-мм плівку, де зображення горизонтально стискається під час зйомки та кріплення на об'єктиві (рис. 1.2).

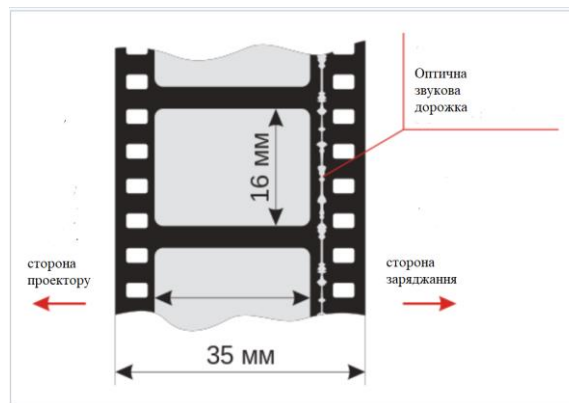


Рис. 1.2. Схема кадру звукової 35-міліметрової кіноплівки

Для зйомки широкоформатного фільму використовується плівка шириною 70 мм. Великий розмір рамки забезпечує хорошу якість зображення навіть на великих екранах. Позитивний фільм був оснащений шістьма магнітними звуковими доріжками, п'ять із яких записували сигнали п'яти гучномовців за екраном і одного з кількох гучномовців навколо кінозалу.

Наприклад, на 70-міліметрову плівку знятий музичний фільм «Пісня залишається тією ж» за участю рок-групи «Led Zeppeлин», а також фільм Блейка Едвардса «Великі перегони». нашими глядачами. Лише кілька широкоформатних кінотеатрів в СРСР мали повний 6-канальний стереозвук. Багато фільмів було знято на 70-міліметрову плівку з 6-канальним звуком, але вони були зроблені на 35-міліметрових широкоформатних відбитках із анаморфізмом зображення для якнайширшого кінопрокату.

Прийнявши ширину кіноплівки 16 мм, можна зменшити розмір відеокамери. Його часто використовували для запису сцен, призначених для показу по телебаченню (якість зображення телевізійної та 16-міліметрової плівки майже однакова. У цьому випадку частота кадрів під час запису встановлена на рівні 25 кадрів за секунду).

Крім того, співвідношення сторін стандартної 16-мм плівки наближене до телевізійного. 16-міліметрова плівка випускалася у двох варіантах. Звукового супроводу немає – перфорована з двох сторін, «Тонна» – перфорована з одного боку. На його другому кінці знаходився моно- або стереомагнітний або оптичний звуковий супровід. Кінопроектори радянського виробництва не підтримували стереозвуконосій, а кіновідбитки виконувалися тільки на монофонічних носіях.

Є ще один тип плівки 16 мм Super 16. Ця плівка збільшує ширину кадру за рахунок відсутності перфорації з одного боку плівки зі звуковим супроводом. Цей стандарт ніколи не використовувався в СРСР.

16-мм плівка має деякі інші незвичайні стандарти. Вони створені на основі стандартного фотоматеріалу з перфорацією з одного або обох боків і мають різні розміри рамок. Наприклад, один стандарт визначає, що рамка повинна використовувати всю ширину плівки, вертикально зменшену, щоб не впливати на перфорацію. При цьому збільшується і ширина між рамами. Інший стандарт визначає вертикальне чергування кадрів звукового фільму для збереження співвідношення сторін кадрів, подібно до 35-міліметрової плівки (рис. 1.3).

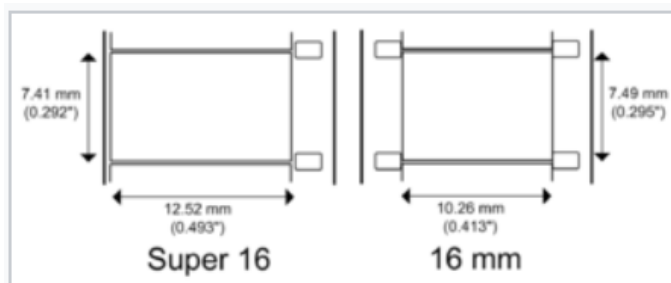


Рис. 1.3. Стандарти Super 16 и 16 мм

Плівка шириною 8 мм використовується для аматорської фотозйомки. Якість зображення погана. Розмір кадру таких плівок всього 4,4 x 3,25 мм. Перфорація одностороння, розмір вікна перфорації та його напрямок такі ж, як у плівки 16 мм (1,83 · 1,27 мм), але фізично частота кроків перфорації на плівці точно вдвічі. Цей стандарт отримав назву N8 або просто 8 мм. Існують фільми з частотою проектування 24 кадри в секунду і 16 кадрів в секунду (останнє особливо поширене в аматорських фільмах). Зовсім недавно формат Super 8 або S8 став популярним і фактично замінив стандарт N8. Розмір кадру S8 збільшено шляхом зменшення розміру перфорації (5,36 · 4,01 мм і 0,91 · 1,41 мм відповідно), щоб отвори для перфорації були зосереджені в кадрі, а довгі сторони були паралельні краям плівки. Швидкість проектування, яка використовується в стандарті S8, зазвичай становить 16 кадрів на секунду (рис. 1.4).

Плівкові відбитки намотуються на котушки ємністю 30, 60 і (дуже рідко) 120 метрів. В аматорській сфері часто використовуються котушки магнітної плівки для магнітофона. Тривалість 60-метрової кінопрезентації становить приблизно 10 хвилин при частоті проекції 24 кадри в секунду.

Подвійна (2 × 8) 8-міліметрова плівка також виготовлялася для аматорського кіно, і багато моделей плівкових камер, розроблених для цього стандарту, виготовлялися відповідно. Така плівка експонується двічі і після першої експозиції плівку перевертають і запускають у зворотному напрямку (без перемотування). У той же час зображення з першої експозиції з'являється на одному краї плівки, а зображення з другої експозиції – на іншому краї. Ролики мають механічний захист від повторних навантажень і мають чотири фіксуючі

зуби (замість трьох) з кожного боку несучого ролика. Після експонування розріжте плівку уздовж на дві частини. Це дозволяє підтримувати подвійну подачу плівки на катушку одного діаметра в кіноапараті, а також значно підвищує продуктивність хімічної та фотообробки матеріалів.

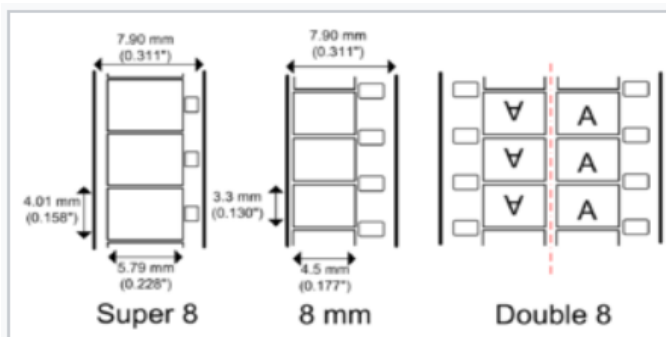


Рис. 1.4. Стандарти S8, N8 і 2x8

Товщину плівки визначали за допомогою оптичного профілометра «Мікрон-Альфа» (Україна) за сходиною, що утворюється в плівках внаслідок маскування поверхні підкладки перед осадженням плівки, і знаходилася в діапазоні 1,2-1,4 мкм. Кристалічну структуру плівок досліджували методом рентгенівської дифракції (РД) на дифрактометрі ДРОН-3 у конфігурації θ - 2θ з випромінюванням Cu K – ($\lambda = 0,1541$ нм). Статус хімічного зв'язку плівок аналізували за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (XPS) з використанням UHV-Analysis System ES-2401 з випромінюванням Mg K – ($E=1253,6$ еВ). Базовий тиск у сублімаційній камері становив менше 10^{-8} мбар. Перед XPS-аналізом проводили травлення поверхні плівки аргоном при енергії падіння 1,5 кеВ і густині струму 11 мкА/см². Спектри XPS були враховані при постійній енергії проходження 20 еВ. Піки Au 4f_{7/2} та Cu 2p_{3/2} з енергією зв'язку 84,0 ± 0,05 еВ та 932,66 ± 0,05 еВ відповідно використовували як еталон. Елементний склад плівок оцінювали за спектрами XPS. Топографію поверхні отримували в умовах навколишнього середовища (вологість 37 – 47% і температура 21 ± 1°C) за допомогою атомно-силового мікроскопа (АСМ) MultiMode 8 (Bruker, США) у режимі постукування. Для отримання якісної топографічної карти застосована система активної віброізоляції. Зображення характеризуються впорядкованими візерунками. Щоб

підтвердити, що цей ефект пов'язаний із вимірюваною поверхнею, але не з дрейфом під час вимірювань, для кожного зразка було виконано кілька зображень з різною роздільною здатністю та в різних напрямках сканування. Спектри КРС були отримані в атмосферному повітрі за допомогою мікроскопа КРС Alpha 300R (WiTec, Німеччина). Спектри збуджували лазером потужністю 1 мВт 532 нм.

Твердість плівок за Кнупом визначали методом індентування за допомогою мікротвердомера Micromet 2103 (Bluehler Ltd., Японія-Німеччина) з навантаженням 100 мН. Це значення навантаження було обрано для того, щоб забезпечити помітну пластичну деформацію плівки, уникаючи впливу матеріалу підкладки. На кожному зразку робили десять вдавлень. Коефіцієнт тертя визначали на фрикційній машині цапфа з диском при кімнатній температурі без мастила в навколишньому повітрі та відносній вологості близько 50%. Вертикально навантажена кулька з нітриду кремнію діаметром 4 мм слугувала штифтом і ковзала по обертовій кремнієвій пластині з покриттями. Нормальна сила на кульку Si₃N₄ становила 0,5 Н, а швидкість обертання зразка становила 60 об/хв. Лінійна швидкість ковзання становила близько 0,02 м/с. Тривалість тестів 20 хв. Під час дослідів безперервно реєстрували силу тертя, що дозволило розрахувати коефіцієнт тертя.

Щоб забезпечити високу продуктивність і якість плівки, було розроблено кілька варіантів системи магнетронного напилення:

- має плоский катод-мішень і кільцевий анод, конічний катод.
- напівсферичний катод і магнітне поле;
- наприклад коаксіальний катод і анод.

Під катодом знаходиться блок з постійними магнітами. Основа знаходиться над анодом. Коли між катодом і анодом мішені прикладається постійна напруга (позитивний або нульовий потенціал), утворюється електричне поле зі складовою, перпендикулярною до площини катода. Це створює електромагнітне перехресне поле біля катода. Магнітна пастка утримує високоенергетичні вторинні електрони від попадання на основу. Основною причиною нагрівання основи є передача

енергії через частинки осадженого матеріалу, тому температура основи не перевищує 100-200°C.

Основні параметри процесу одержання плівок магнетронним розпиленням:

- тиск робочого газу у вакуумній камері;
- напруга катод-анод, струм розряду;
- індукція магнітного поля;
- час розпилення.

Магнітне поле знижує напруга при якій виникає розряд. Робоча напруга становить 300 ... 700 В, тиск у камері 0,1 ... 0,5 Па, струм розряду близько 200 мА/см², індукція 0,02 ... 0,05 Т. Швидкості росту плівок досягає десятки нанометрів в секунду на відміну від 0,5 нм / с при звичайному розпиленні.

Основним недоліком розглянутої системи з плоским катодом і кільцевим анодом є нерівномірність електричного і магнітного полів і відповідно щільності розрядної струму, що призводить до низького коефіцієнта використання матеріалу мішені, близько 25%. Розпилюється тільки вузька кільцеподібна область поверхні мішені.

Магнетронне розпилення широко використовується в промисловому виробництві для отримання як одно, та і багат шарових систем металізації, резистивних, ізолюючих, захисних шарів. Для отримання діелектричних плівок використовуються високочастотні системи магнетронного розпилення.

1.3. Обчислювальні аспекти

Методом спеціальних квазівипадкових структур (SQS) було створено 81-атомні зразки хімічно неупорядкованих високоентропійних диборидів (TiZrHfMTa)B₂, M=Sc, V, Nb, Mo [30]. Для цього використовували початкову структуру MB₂ (прост. група P6/mmm). Суперкомірки SQS Ti₅Zr₅Hf₅M₆Ta₆B₅₄, в яких атоми були випадково розподілені в металевій підгратці, були створені за допомогою коду «mcsqs» автоматизованого набору інструментів Alloy Theoretic (ATAT) [31]. Молярна ентропія змішування зразків Ti₅Zr₅Hf₅M₆Ta₆B₅₄

становить 1,59 R (13,202 Дж/моль/К), що свідчить про те, що вони є високоентропійними сплавами [32].

Для виконання першоосновних розрахунків використовувався код Quantum ESPRESSO на основі теорії функціоналу густини (DFT) [33]. Використовувалися надм'які псевдопотенціали Вандербільта. Для обмінно-кореляційної енергії та потенціалу було використано узагальнене градієнтне наближення Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) [34]. Енергія відсікання плоскої хвилі була встановлена на 490 еВ. Сітки k-точок (444) і $(12 \times 12 \times 12)$ були застосовані до всіх зразків SQS і структур MB2 відповідно. Алгоритм Бройдена-Флетчера-Голдфарба-Шенно [35] використовувався для повної релаксації як векторів комірки, так і атомних координат. Критерій конвергенції встановлювався наступним чином: атомні сили були меншими за 25,7 меВ/Å, напруга була меншою за 0,05 ГПа, а загальна варіація енергії була меншою за 1,36 меВ/комірку. Для дослідження впливу вакансій бору на положення власного методу тетраедра, реалізованого в програмі Quantum ESPRESSO [33], було використано розрахунок електронної густини станів (EDOS).

Для розрахунку пружних констант C_{ij} використовувався код «ElaStic» [36]. Для полікристалічних матеріалів об'єм Хілла (B), модулі зсуву (G) і Юнга (E), співвідношення B/G і коефіцієнт Пуассона (ν) були досліджені з використанням розрахункових значень C_{ij} [36]. Існує кілька емпіричних моделей для оцінки твердості за Віккерсом (HV), і їх огляд було зроблено в Ref. [37]. Було виявлено, що жодна модель не здатна передбачити твердість досліджених диборидів [37]. Після ретельного аналізу ми використали емпіричну модель $G = 8,35 HV$, запропоновану в Ref. [38], який правильно описав твердість TiB₂ за Віккерсом. Використано емпіричну формулу для оцінки в'язкості руйнування ковалентних та іонних кристалів $KIC = V^{1/6}(B \cdot G)^{1/2}$, де V – об'єм комірки [39]. Температуру Дебая (D) визначали на основі розрахованих модулів пружності [40,41].

Диборид титану TiB₂ (31,12%) - сірий металевий порошок. Електролітичний диборид - тонкокристалічний, пластинчастий продукт із жовтуватим металевим блиском.

Диборид не розчиняється в соляній та плавиковій кислотах і легко розчинний у суміші азотної кислоти з перекисом водню або із сірчаною кислотою. Остання реагує з диборидом під час нагрівання. Диборид розкладається у розплавлених гідрооксидах, карбонатах та бісульфатах лужних металів; з перекисом свинцю та натрію реагує дуже бурхливо.

Диборид титану має гексагональні грати типу AlB_2 (C32). Періоди грат: $a = 3,026-3,030$ А, $c = 3,213-3,228$ А. Розрахункова щільність $4,53$ г/см³. Пікнометрична питома вага $4,38$ г/см³.

Моноборид титану TiB має кубічну структуру типу ZnS (B3) з постійними гратами $a = 4,202$ А. Розрахункова щільність $5,26$ г/см³, пікнометрична питома вага $5,09$ г/см³. За іншими даними, грати монобориду кубічні гранецентровані ($a = 4,24$ А). За тими ж даними, борид Ti_2B_3 має гексагональну решітку (ізоморфну сполуку W_2B_5) з періодами $a = 2,98$ А; $c = 13,98$ А, а борид Ti_2B -тетрагональний ($a = 6,11$ А; $c = 4,56$ А).

Диборид титану дряпає корунд та карборунд; твердість за шкалою Мооса більше 9. Мікротвердість при навантаженні 50 г становить 3400 кг/мм². Температура плавлення дибориду титану $2900 \pm 80^\circ$. Теплопровідність при 200° спеченого штабика з 15%-ною пористістю - $0,0624$ кал/см·сек·град, а питомий електричний опір при 20° - $28,4$ мком·см; за іншими даними, при 20° - $15,2$ мком·см; при температурі рідкого повітря $3,7$ мком.

Відношення Відемана - Франца вказує на металевий характер з'єднання, що розглядається. До $1,26^\circ$ К до дибориду не виявляє надпровідність. Моноборид має питомий опір 40 мком·см.

Мікрохвильовий розряд ініціювався у порошковій суміші $Ti-B$ в атмосфері азоту при інтенсивності мікрохвильового випромінювання до 8 кВт/см² (довжина хвилі 4 мм, тривалість імпульсу 1-4 мс). На відміну від [1,2] верхня поверхня порошку залишалася відкритою. Таким чином, перебіг реакції $Ti+B$ з синтезом нітриду бору і дибориду титану відбувався у всьому обсязі реактора [3] з осадженням продуктів реакції як на стінках циліндра, так і на інших ділянках

реактора, включаючи верхню кварцову пластину і верхній штуцер, через який прокачувався азот. Концентрація Ti у суміші становила 10%, 20% та вище.

Після декількох серій імпульсів бралися проби речовини, що випарувалася і осіла на стінках реактора, і проводився аналіз його складу і структури. Для аналізу були використані метод раманівської спектроскопії, метод мікрорентгенофазного аналізу (рентгенівський дифрактометр D8DISCOVER with GADDS, $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання) та енергодисперсійного мікроаналізу (ЕДМА, SEM JSM5910-LV с аналітичною системою INCA ENERGY) (JEOL 2100). Спектр випромінювання розряду в діапазоні 350-800 нм реєструвався спектрометром Avantes (Ava-Spec 3480).

За даними рентгенофазового аналізу, отримані зразки, напилені як у верхній, так і в нижній частині реактора, мають складний фазовий склад. Основними фазами в них є диборид титану TiB_2 (гексагональний, $a = 3,03$, $b = 3,23$, ін. гр. $\text{P6}/\text{mm}$) і кубічна модифікація оксиду бору B_2O_3 . При цьому фаза TiB_2 виявлена у сферолітоподібних частинках мікронних розмірів.

Сферолітоподібні частинки дибориду титану сформовані з наноструктурних частинок розмірів, що ілюструються електронними мікрофотографіями.

У меншій кількості у зразках міститься гексагональний нітрид бору. Його освіта встановлена також спектроскопічними методами. На спектрограмі, отриманої методом раманівської спектроскопії у виділеному інтервалі довжин хвиль, видно яскраву лінію, що відповідає характерній довжині хвилі для молекули нітрид бору з гексагональною кристалічною структурою. Встановлено синтез нітриду бору та дибориду титану, ініційований мікрохвильовим розрядом у суміші порошку титану з бором в атмосфері азоту.

Коли іони потрапляють на поверхню мішені, імпульс матеріалу передається. Падаючі іони спричиняють серію зіткнень усередині матеріалу. Після кількох зіткнень його імпульс досягає атомів поверхні матеріалу, залишає мішень і приземляється на поверхню підкладки. Середня кількість атомів, викинутих на один іон аргону, що падає, називається ефективністю процесу і визначається кутом падіння, енергією та масою іонів, масою випарованого матеріалу та

енергією зв'язку атомів усередині матеріал. При випаровуванні кристалічних матеріалів ефективність також залежить від положення кристалічної решітки.

Для ефективної іонізації аргону помістіть розпилюваний матеріал (мішень) на магніт. В результаті випущені електрони, що циркулюють навколо магнітних силових ліній, локалізуються в просторі і неодноразово стикаються з атомами аргону, перетворюючись на іони.

Враховуючи фіксовану геометрію системи магнетронного розпилення, основною передумовою рівномірної товщини шару є правильний вибір відстані мішень-підкладка.

Слід зазначити, що при виготовленні плівок необхідно виконувати вимогу щодо максимально можливої питомої поверхні, а цьому повністю відповідають плівки з найменшим розміром кристалітів. Аналіз за допомогою атомно-силової мікроскопії (АСМ) зразків, отриманих при різних потужностях розпилення (Wđ.m.) (рис. 3), показав збільшення Wđ.m. Під час синтезу частинки в плівці розширюються від 5–6 нм при 80 Вт до 60 нм при 250 Вт.

При виготовленні фольги для газових сенсорів слід мати на увазі, що повинна виконуватися вимога максимально великої питомої поверхні, а фольга з найменшим розміром кристалітів цілком задовольняє цій вимозі. Аналіз зразків за допомогою атомно-силової мікроскопії (АСМ), отриманих при різних потужностях розпилення (Wđ.m.), показав збільшення Wđ.m. Під час синтезу частинки в плівці розширюються від 5–6 нм при 80 Вт до 60 нм при 250 Вт.

Дослідження спектру пропускання в діапазоні довжин хвиль від 230 до 1100 нм показало, що максимальне значення коефіцієнта пропускання у видимій частині спектру для плівки, отриманої з цільовим складом $(\text{SnO}_2)_{0,1}(\text{In}_2\text{O}_3)$, становить 90-95% рисове поле. $0,9$, $W_{r.m.} = 80\text{W}$ і $T_{pid.} = 400^\circ\text{C}$. Спектри поглинання були розраховані для подальшого графічного визначення прийнятних оптичних переходів плівки, синтезовані за різними технічними параметрами. Це вказувало на існування дозволеного переходу при енергіях між 2,9 і 3,0 еВ, який був визначений як перехід, що відповідає недоокисленому олову (SnO).

Визначено переходи з енергіями 3,6–3,9 eV, які відповідають вищому оксиду олова SnO₂.

Зазначимо, що отримані дані свідчать про наявність другої фази в плівках, отриманих за допомогою Tpid. Від 80 до 250°C (наше визначення як SnO). З іншого боку, плівка, отримана при Tpid.=400°C, не демонструє подібного переходу. Ця обставина підтверджує припущення, засновані на результатах аналізу АСМ-зображень і гістограм розподілу частинок за розмірами при вrostанні частинок при Tpid. < 400°C.

РОЗЛІ 2

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

2.1. XRD структурний аналіз

XRF та XRD є двома поширеними рентгенівськими методами. У кожного є свої переваги та недоліки по відношенню до певного методу сканування та вимірювання. Хоча ці методи мають безліч застосувань, XRF та XRD в основному використовуються у наукових галузях для вимірювання сполук. Тип сполуки та її молекулярна структура визначають, який метод буде ефективнішим.

Рентгенівська порошкова дифракція - або дифракція рентгенівських променів - використовується для вимірювання кристалічних сполук та забезпечує кількісний та якісний аналіз сполук, які не можуть бути виміряні іншими способами. Знімаючи рентгенівський знімок з'єднання, XRD може вимірювати дифракцію променя від різних ділянок з'єднання. Цей вимір можна використовувати для розуміння складу з'єднання на атомному рівні, оскільки всі з'єднання по-різному розсіюють пучок. Вимірювання XRD показують структурний склад, зміст та розмір кристалічних структур.

Рентгенівська флуоресценція – або XRF – це метод, який використовується для вимірювання відсоткового вмісту металів у неорганічних матрицях, таких як цемент та металеві сплави. XRF є особливо корисним інструментом досліджень та розробок у будівельній галузі. Цей метод надзвичайно корисний для визначення складу цих матеріалів, що дозволяє розробляти якісніші цемента та сплави.

XRD також має обмеження за розміром. Це набагато точніше для виміру великих кристалічних структур, ніж маленьких. Невеликі структури, які присутні лише у слідових кількостях, часто залишаються непоміченими під час читання XRD, що може призвести до спотворених результатів.

На рис. 2.1 показано рентгенограми нанесених плівок. Штриховими лініями на рис. 2.1 позначені положення піків для диборидів з найменшим і найбільшим параметром ґратки (TiB_2 і ZrB_2 відповідно). Піки на рентгенограмах XRD, отриманих з нанесених плівок, не можна віднести до будь-якого диборидного компонента розпиленої мішені. Отже, цей факт дозволяє припустити утворення однофазних твердих розчинів диборидів перехідних металів MB_2 . З рис. 2 видно, що плівки є нанокристалічними. На малюнку 3 показано розмір зерна, розрахований Шеррером як функцію U_{bias} . Розмір зерен збільшується від 9,5 нм до 40 нм зі збільшенням напруги зсуву від 0 до -200 В.

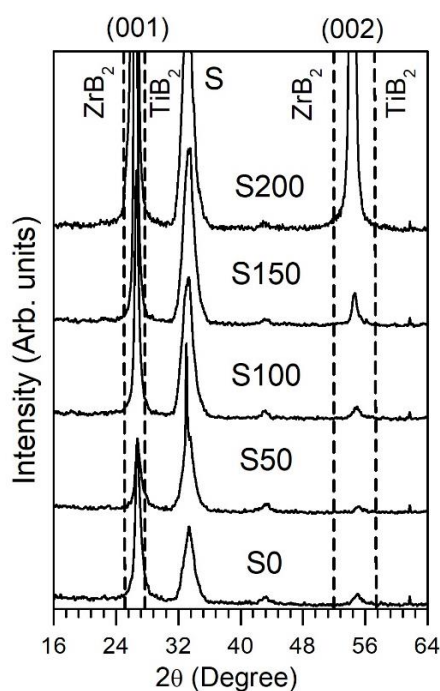


Рис. 2.1. Рентгенограми нанесених плівок (S позначає підкладку)

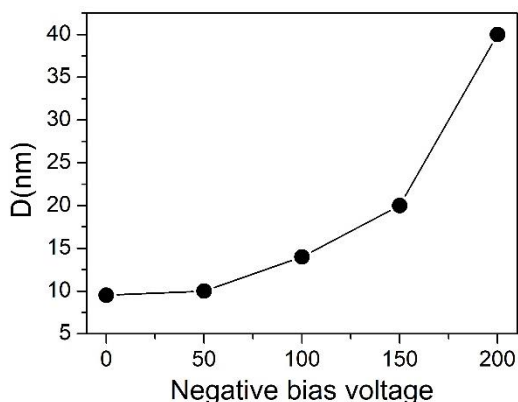


Рис. 2.2. Залежність розміру зерна плівок від негативної напруги зсуву

Рентгеноструктурний аналіз (рентгенодифракційний аналіз) - один з дифракційних методів дослідження структури речовини. В основі даного методу лежить явище дифракції рентгенівських променів на тривимірній кристалічній решітці.

Явище дифракції рентгенівських променів на кристалах відкрито Лауе, теоретичне обґрунтування явища дали Вульф і Брег (умова Вульфа-Брег). Як метод, рентгеноструктурний аналіз розроблений Дебаєм та Шеррером.

Метод дозволяє визначати атомну структуру речовини, що включає просторову групу елементарного осередку, її розміри і форму, а також визначити групу симетрії кристала.

Рентгеноструктурний аналіз і до сьогодні є найпоширенішим методом визначення структури речовини в силу його простоти та відносної дешевизни (вікіпедія).

Кристалічна решітка – це регулярне тривимірне розподілення атомів у просторі, що має різну симетрію. Кристалічна решітка в заданому напрямку може розглядатися як серія паралельних площин, що віддаляються один від одного на відстані d . Будь-яка кристалічна речовина характеризується певним набором міжплощинних відстаней d з різними орієнтаціями площин. Коли

монохроматизований рентгенівський промінь з довжиною хвилі λ падає на систему кристалічних площин під кутом φ , дифракція виникає, тільки якщо шляхи, що проходять променями, відбитими від різних кристалічних площин, розрізняються на ціле число довжин хвиль. Це явище описано законом Брегга: $n \lambda = 2 d \sin \varphi$.

При зміні кута φ , умови закону Брегга задовольняються по чергово для різних систем площин у полікристалічному матеріалі, внаслідок чого на дифрактограмі досліджуваної речовини послідовно, зі зміною кута, з'являються рентгенівські рефлекси – піки (лінії дифрактограми) з явним максимумом. Координати та висота піків характеризують досліджувану речовину. Ці дані передаються програмне забезпечення, де обробляються залежно від виду досліджень.

Вони розміщуються на гоніометрі (система точної установки та відстеження кута випромінювання по відношенню до поверхні зразка). Одне плече гоніометра задає кут опромінення зразка рентгенівською трубкою, інше визначає кут брегівського відображення випромінювання від зразка (тобто сигнал, що детектується). Детектор під час руху (при зміні кута φ) безперервно реєструє інтенсивність рентгенівського випромінювання. Інші частини оптичної схеми дифрактометра надають випромінюванню такі властивості, щоб оптимізувати його для вирішення тих чи інших завдань дифрактометричних досліджень.

Метастабільна фаза $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ виявляється лише за допомогою мішеней із складом $x = 0,3$. Згідно з літературними даними, поява фази $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ спровокована синтезом або температурою відпалу ($1000\text{-}1200^\circ\text{C}$) плівок Sn-O-In . Враховуємо те, що синтез зразків у даній роботі виконувався за $T_{\text{під}}$. До 400°C поява метастабільної фази $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ пов'язана з властивостями процесів плазмового осадження, що протікають у сильно нерівноважних умовах. Оцінка мікроструктури отриманих плівок за даними ІЧ спектрів пропускання показала

наступне: підвищений Γ пік спектра, що відповідає молекулярному коливанню SnO_2 , зміщується до значення 670 cm^{-1} власної частоти коливань, характерної для монокристала SnO_2 , і стає вужчим.

Основними перевагами методу магнетронного напилення є висока швидкість осадження та можливість точного відтворення складу напилюваного матеріалу. Магнетронне розпилення можна використовувати для покриття практично будь-якого металу, сплаву або напівпровідникового матеріалу без порушення стехіометрії. Залежно від складу робочої атмосфери (кисень, азот, частинки вуглекислого газу, сірковмісні газоподібні сполуки) можна отримати оксидні, нітритні, карбідні та сульфідні плівки з різних матеріалів. Процес термічного випаровування.

2.2. Хімічний зв'язок і коливальні спектри

Елементний склад XPS плівки S0 представлено в таблиці 2.1. На рисунку 2.3 показано, як приклад, спектри XPS плівки, виготовленої без напруги зміщення на підкладці під час осадження плівки (S0). Ми провели ідентифікацію піків у спектрах і результати представлені в таблиці 2. Ці результати свідчать про утворення таких зв'язків у плівках: Ti-B, Ti-B-O, Zr-B, Nb-B, Hf-B, Hf -O, Ta-B. Тут ми зауважимо, що досить широкий пік приблизно при $188,0 \text{ eV}$ у спектрі B 1s охоплює значення енергії зв'язку, характерні для фаз TiB_2 , ZrB_2 , NbB_2 , HfB_2 , TaB_2 та кисню, ймовірно, у матриці M-B. Таким чином, ці дані та результати рентгенофазових досліджень дозволяють зробити висновок, що нанесені плівки являють собою високоентропійні тверді розчини дибориду $(\text{TiZrHfNbTa})\text{B}_2$ (плівки HED). З таблиці 2.2 видно, що виміряні в нашій роботі енергії зв'язку для зв'язків Ta-B суттєво відрізняються від опублікованих у літературі. Нижче це питання буде детально розглянуто на основі результатів першопринципних розрахунків. Забігаючи наперед, скажемо лише, що можливою причиною цієї

невідповідності можуть бути вакансії бору, які можуть оточувати атоми танталу в плівках.

Ми також бачимо, що наші плівки містять до 7,6 ат. % кисню. Оскільки рентгенограми не виявили жодних оксидних фаз у плівках, ми припускаємо, що атоми кисню розподілені по межах зерен і можуть займати деякі вакансії бору. Дані XPS показують, що кисень взаємодіє переважно з титаном і гафнієм: у спектрах основних рівнів цих елементів чітко видно смуги, пов'язані зі зв'язками Ti-O і Hf-O відповідно (див. рис. 2.3).

Таблиця 2.1

Елементний склад плівки, нанесеної при $U_{bias} = 0$ (ат. %).

Ti	Zr	Nb	Hf	Ta	B	O
4.8	3.3	7.6	4.4	11.5	60.8	7.6

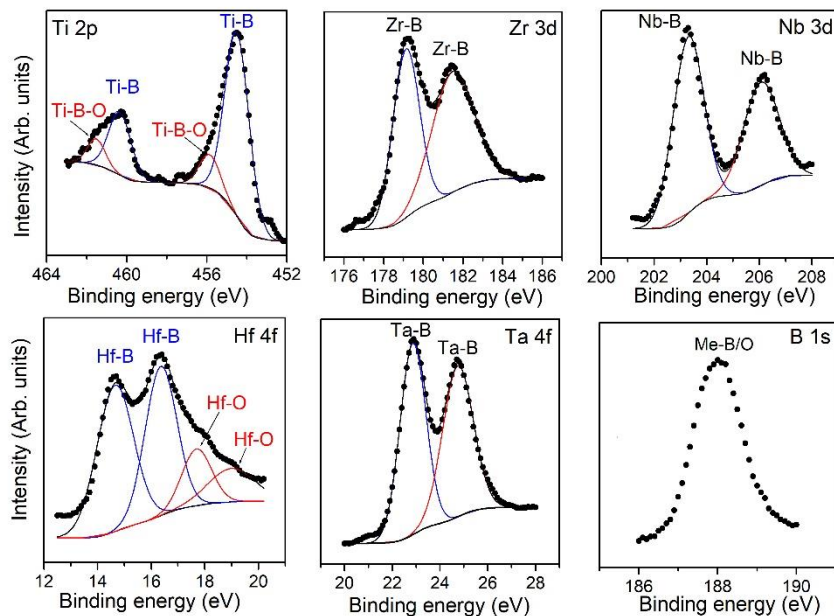


Рис. 2.3. Типові XPS-спектри основного рівня плівки S0.

Таблиця 2.2

Ідентифікація піків у спектрах XPS. Положення піку (eV). Ідентифікація.

Довідкові дані (eV)

XPS спектр	Положення піку (eV)	Ідентифікація	Довідкові дані (eV)
Ta 4f _{5/2}	22.9	TaB ₂	24.3 [42]
Ta 4f _{7/2}	24.7	TaB ₂	25.8 [42]
Ti 2p _{3/2}	454.5	TiB ₂	454.6 [43]
Ti 2p _{1/2}	460.2	TiB ₂	460.0 [44]
Ti 2p _{3/2}	455.9	TiB _{2-x} O _x	456.3 [45]
Ti 2p _{1/2}	461.5	TiB _{2-x} O _x	461.2 [45]
Zr 3d _{5/2}	179.3	ZrB ₂	179.2 [46]
Zr 3d _{3/2}	181.6	ZrB ₂	181.6 [46]
Nb 3d _{5/2}	203.3	NbB ₂	203.4 [47]
Nb 3d _{3/2}	206.2	NbB ₂	206.2 [48]
Hf 4f _{7/2}	14.6	HfB ₂	14.7 [49]
Hf 4f _{5/2}	16.3	HfB ₂	16.3 [49]
Hf 4f _{7/2}	17.7	HfO ₂	17.7 [50]
Hf 4f _{5/2}	19.0	HfO ₂	19.3 [50]
B 1s	188.0	TiB ₂	187.5 [51]
		ZrB ₂	187.8 [52]
		NbB ₂	188.0 [53]
		HfB ₂	188.3 [51]

Щоб краще зрозуміти мікроструктуру плівок, ми виміряли спектри комбінаційного розсіювання плівок і порівняли їх із фононними густинами станів зразка випадкового твердого розчину Ti₁₈₅Zr₁₈₅Hf₁₈₅M_{0.222}Ta_{0.222}B₂, розрахованими в нашій попередній статті [27]. Результати представлені на рис. 5. Розраховані PHDOS досить добре відтворюють експериментальні спектри, незважаючи на відмінності в складах, що підтверджує надійність наших розрахункових схем. Максимальні частоти оптичних коливань у спектрах КРС дещо вищі, ніж у PHDOS, що може бути пов'язано з тим, що в експериментальних спектрах присутні лише активні моди КРС. Порівнюючи розрахунковий та експериментальний спектри, ми прийшли до висновку, що два низькоенергетичні піки в діапазоні до 350 см⁻¹ у спектрах КРС пов'язані з акустичними коливаннями, а наступні два піки між 350 см⁻¹ і 900 см⁻¹ можна віднести до оптичних коливань. Ми також зауважимо, що всі експериментальні

спектри дуже схожі, що вказує на те, що зміна U_{bias} від нуля до -200 В не призводить до помітних змін у спектрах КРС осаджених плівок.

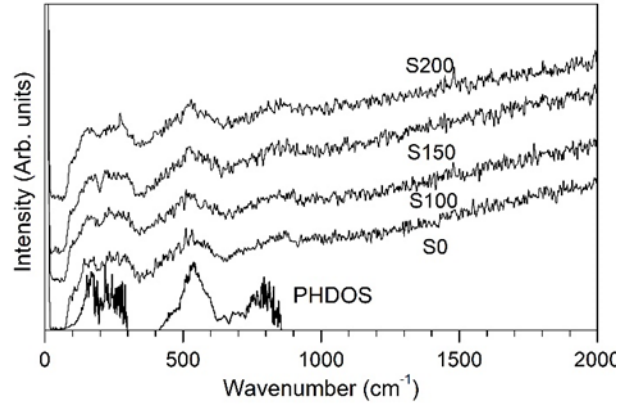


Рис. 2.4. Спектри КРС нанесених плівок у порівнянні з розрахованою густиною фононних станів (PHDOS)

Структура плівки сильно залежить від параметрів конденсації, таких як температура та матеріал підкладки, швидкість осадження, ступінь вакууму та дефекти на поверхні підкладки. З усіх згаданих факторів температура основи, природно, має найбільший вплив. Як і в роботах наших фізиків Л. С. Паратніка, Ю. Ф. Комника, В. М. Косевича, М. Т. Градківа відбуваються зміни морфології та кінетики утворення, які призводять до зміни структурно-фізичних властивостей.

При конденсації плівок на нейтральні (аморфні) підкладки експериментально спостерігався наступний механізм конденсації:

$$\begin{aligned} \text{НАСИЧЕНА ПАРА} &= \text{КРИСТАЛ (П=К)} \text{ при } T_p < Q_1, \\ \text{НАСИЧЕНА ПАРА} &= \text{РІДИНА(= КРИСТАЛ)(П= Р(=К))} \\ &\text{при } T_p > Q_1. \end{aligned}$$

Температура Q_1 становить приблизно $(2/3) T_s$, де T_s — температура плавлення матеріалу підкладки. При переході через критичну температуру Q_1 оптична щільність плівки зменшується в рази, а також змінюється вигляд конденсату. Якщо $T_p > Q_1$, вони спаровуються. Електронна мікроскопія та

оптичні дослідження показали, що плівки, отримані з $T_p < Q_1 > Q_1$, складаються зі сферичних частинок (рис. 2.5). Ці спостереження свідчать про те, що великі сферичні частинки є краплями, кристалізованими в полікристалічні частинки.

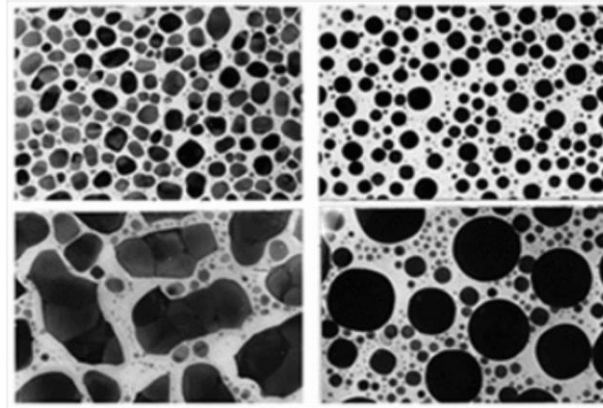


Рис. 2.5. Мікроструктура плівок

Фізична інтерпретація ефекту Q_1 спочатку ґрунтувалася на ідеї двовимірного плавлення плівки, для чого потрібна витрата енергії близько $(2/3)Q_{p1}$ (де Q_{p1} — теплота плавлення), але Ю. Ф. Комник показав, що причини появи рідкої фази дещо інші. Він пов'язує температуру плавлення малих кристалів із їх розміром (радіусом, якщо кристал сферичний).

Тому розподіл атомів на підкладці абсолютно випадковий, і плівка має неупорядковану структуру (цей тип структури виникає при конденсації тугоплавких металів). У екстремальних випадках плівки стають дуже дрібнодисперсними (квазіаморфними або нанокристалічними) з розміром кристалітів менше 1 нм (цей тип структури виникає при конденсації благородних металів і металів із середньою температурою плавлення). Оскільки ці два типи структур є рентгенівськоаморфними, за допомогою дифрактометрії неможливо відрізнити переохоложені рідини від аморфних або квазіаморфних фаз.

2.3. Твердість і трибологічні властивості

Тест на твердість за Кнупом – це метод вимірювання механічної твердості, який використовується для дуже крихких або тонких матеріалів, особливо скла та кераміки, де для вимірювання твердості можна зробити лише невелике поглиблення [1]. Цей метод був розроблений у 1939 році Фредеріком Кнупом та його колегами з Національного інституту стандартів США (нині NIST) [2]. Це подібно до випробування на твердість за Віккерсом, але використовує ромбоєдричні точки замість ромбоподібних пірамід (інденторів).

На рис. 2.6 представлено залежність твердості за Кнупом плівок (TiZrNbHfTa)B₂ від негативної напруги зміщення на підкладці. Значення твердості являють собою усереднений результат 10 різних вдавлень, виконаних на кожному із зразків. Як видно, твердість зростає при напрузі зміщення в діапазоні 0÷ -150 В, а потім зменшується при подальшому збільшенні напруги зміщення. Отримані результати чітко показують, що нанесені плівки HED демонструють істотно вищу твердість порівняно з основною масою, що складається з бінарних диборидів (35 ГПа, 23 ГПа, 18 ГПа, 28 ГПа і 26 ГПа для TiB₂, ZrB₂, NbB₂, HfB₂ і TaB₂ відповідно [55]).

Підвищена твердість плівок HED може бути частково зумовлена нанокристалічною структурою плівок (ефект Холла-Петча [56]). Зміцнення твердого розчину, що спостерігається в потрійних боридних плівках перехідного металу [57,58], як буде показано нижче, не є вирішальним фактором підвищення твердості нанесених плівок HED. Збільшення U_{bias} призводить до посилення іонного бомбардування зростаючої плівки, що призводить до створення напруги стиску в плівках, що також впливає на твердість плівки [57,59].

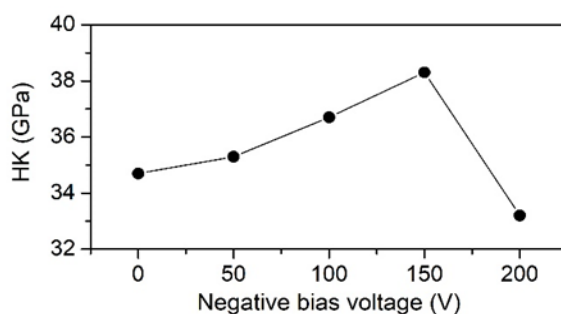


Рис. 2.6. Твердість за Кнупом плівок (TiZrNbHfTa)B₂ як функція негативної напруги зміщення

Однак збільшення розміру кристалів після певного значення зміщення підкладки сприяє ініціації та зростанню дислокацій у великих зернах, які є причиною зниження твердості. Очевидно, що існують конкурентні механізми, які керують поведінкою твердості, і існує оптимальне значення напруги зміщення, при якому твердість плівки є максимальною.

Трибологічні випробування проводили на плівках, нанесених на Si (100) пластинки. Результати експериментів представлені у вигляді зміни коефіцієнта тертя μ від часу ковзання (рис. 2.7). У таблиці 2.3 наведені середні значення коефіцієнта тертя μ , визначені при випробуваннях на диску. Плівка, нанесена з $U_{bias} = -200$ В, мала найменше значення коефіцієнта тертя. Цей факт узгоджується з радикальним зниженням твердості плівок, наплавлених за таких умов. В результаті поверхневі шари плівки, нанесеної при -200 В, будуть руйнуватися швидше, ніж шари інших плівок під час трибологічних випробувань. Виділяється бор буде служити твердим мастилом. Іншим фактором, який може викликати зниження коефіцієнта тертя, є низька шорсткість поверхні плівки. Методом АСМ досліджували морфологію поверхонь нанесених плівок. АСМ-зображення високої роздільної здатності поверхонь плівок S1 і S5 з розмірами сканування $l = 1\text{ м}$ і $5 = 5\text{ м}$ наведено на рис. 2.8. Видно, що поверхні плівок гладкі та однорідні. Ми оцінили середньоквадратичну шорсткість (RMS, Rq) і середню шорсткість (Ra) поверхонь плівки. Ці значення наведені в табл. 4. Видно, що зсув підкладки слабо впливає на морфологію поверхонь нанесених плівок. З цього випливає, що роль морфології поверхні в терті буде незначною.

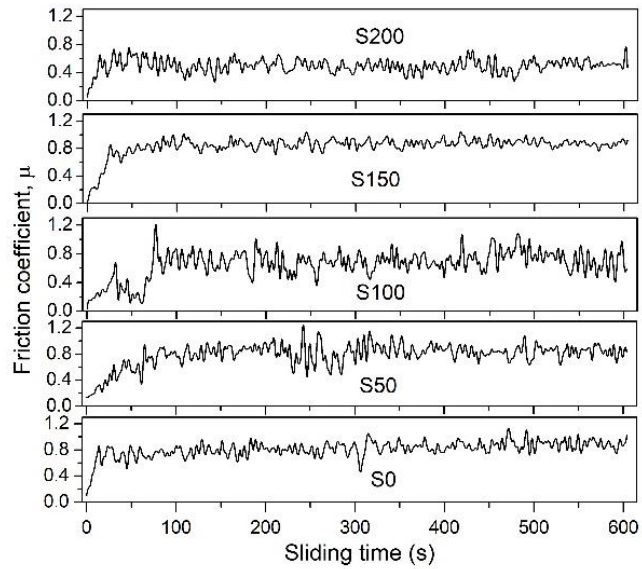


Рис. 2.7. Коефіцієнти тертя плівок HED як функція часу ковзання

Таблиця 2.3

Коефіцієнт тертя (μ) плівок HED

Sample	μ
S0	0.85
S50	0.83
S100	0.70
S150	0.84
S200	0.49

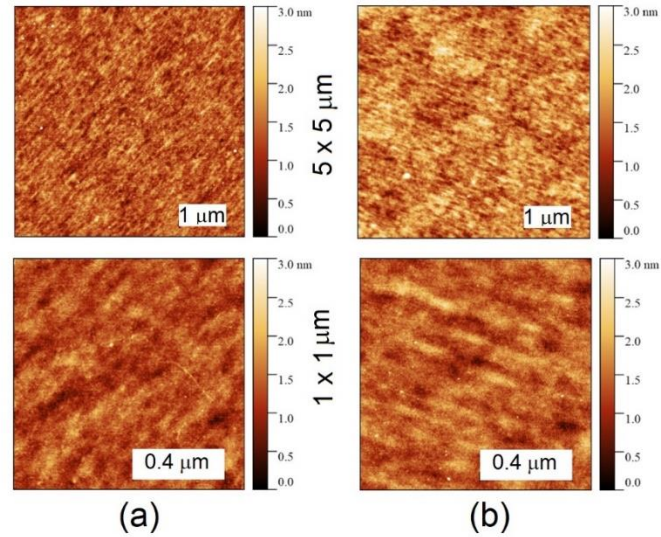


Рис. 2.8. АСМ зображення поверхні плівок S0 (а) та S200 (б)

Таблиця 2.4

Середньоквадратична шорсткість (RMS, R_q) і середня шорсткість (R_a)
поверхонь плівки (в нм)

Sample	$5 \times 5 \mu\text{m}$		$1 \times 1 \mu\text{m}$	
	S_q	S_a	S_q	S_a
S0	0.33	0.25	0.27	0.22
S10	0.32	0.25	0.26	0.20
S15	0.37	0.29	0.32	0.25
S20	0.37	0.29	0.32	0.25

Використовували відомий метод визначення твердості матеріалів за Кнупом. Ця техніка була обрана з огляду на те, що піраміда Кнупа ідеально підходить для пресування крихких або твердих матеріалів, оскільки дозволяє отримувати відбитки з мінімальним руйнуванням навіть при великих навантаженнях. Для зменшення впливу змінних значень неврахованої роботи пружної деформації на значення твердості при зміні умов випробування слід

збільшити навантаження на індентор. При високих навантаженнях понад 5 Н цей ефект незначний для алмазу та інших крихких матеріалів.

Багатоелементні $(\text{TiZrNbHfTa})\text{N}$ і $(\text{TiZrNbHfTa})\text{C}$ тонкі плівки з майже еквіатомними концентраціями металів були отримані магнетронним спільним розпиленням елементних мішеней Ti, Zr, Nb, Hf і Ta в Ar^+ Атмосфері суміші N_2 та $\text{Ar}+\text{CH}_4$ відповідно. Вибір цих типів покриттів зумовлений наступними причинами. Кожен метал у складі плівки є перехідним металом, який легко утворює тверді нітриди або карбіди, тому система, що містить усі ці метали та має дуже тонку мікроструктуру, повинна була бути твердим або надтвердим покриттям.

Ці ж міркування щодо мікроструктури та властивостей боридів перехідних металів були взяті за основу при виборі об'єкта для нашого дослідження. Відомо, що дибориди MB_2 , $\text{M}=\text{Ti, Zr, Hf, Nb}$ і Ta, належать до класу високотемпературної кераміки, перспективної для використання як різальний інструмент, добавки до розплавлених металевих сплавів, мікроелектроніки. Кімбауер та ін. [21] досліджували плівки $(\text{HfTaVWZr})\text{B}_2$, нанесені неактивним магнетронним розпиленням мішені, що складається з диборидів еквімолярного складу, і показали високі механічні властивості (модуль індентування $E \sim 580$ ГПа і твердість $H \sim 45$ ГПа) фільмів.

Багатокомпонентні $(\text{Zr, Ti, Hf, V, Ta})\text{B}_2$ покриття були виготовлені шляхом розміщення стехіометричних пластинок TiB_2 , HfB_2 , VB_2 і TaB_2 на доріжці мішені ZrB_2 та напилення неактивним магнетронним методом. . Було показано, що твердість і термостабільність проти структурних перебудов і розкладання в бік складових диборидів можна покращити шляхом утворення твердого розчину високоентропійних диборидів.

Добре відомо, що енергія частинок, які конденсуються на підкладці та утворюють плівку (або покриття), сильно впливає на структуру та властивості останнього через посилене іонне бомбардування та рухливість частинок по

поверхні підкладки. Найпростіший спосіб забезпечити процес осадження з вищевказаним впливом полягає в застосуванні напруги зміщення підкладки.

У [23] покриття $\text{Cr}_{0,69}\text{Ta}_{0,20}\text{V}_{0,11}\text{N}$ вирошено методом катодно-дугового випаровування та досліджено вплив прикладеної напруги зміщення на мікроструктуру та механічні властивості покриттів, і показано, що збільшення негативного зміщення напруга призвела до зменшення шорсткості поверхні, більшої залишкової напруги при стиску та покращеної твердості. Фрутос та ін. [24] нанесли покриття $\text{Ti}_{-22}\text{Nb}_{-10}\text{Zr}$ магнетронним розпиленням і виявили, що застосування зміщення підкладки призвело до збільшення твердості покриття через зростаюче накопичення дислокацій на межах розділу фаз β/α і α''/α , а також на наявність нано-двійників α'' нанозерен.

Сю та ін. [25] досліджували вплив напруги зміщення на мікроструктуру, морфологію та механічні властивості $(\text{AlCrTiVZr})\text{N}$ високоентропійних нітридних плівок сплаву, синтезованих за допомогою високопотужного імпульсного магнетронного розпилення. Було помічено, що плівки, осаджені при -150 В, мали компактну структуру без особливостей із переважною орієнтацією (111), найменшим розміром зерна $11,3$ нм, високою залишковою напругою стиску $-1,67$ ГПа, таким чином демонструючи найвищу твердість $48,3$ ГПа. У роботі [26] покриття CrNbTiMoZr синтезовано методом магнетронного напилення постійного струму.

Завдяки налаштуванню напруги зміщення підкладки в покриттях відбулося безперервне перетворення структури з аморфної фази в гранецентровану кубічну фазу. Залишкова напруга і твердість монотонно зростали зі збільшенням напруги зміщення підкладки.

Поряд з насипними матеріалами дослідження проводяться з плівками або покриттями ВОЕ. До теперішнього часу для виготовлення плівок і покриттів ВОЕ застосовуються різні технології, у тому числі магнетронне розпилення.

РОЗДІЛ 3

ПЕРШООСНОВНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ

Оптимізовані постійні ґратки (a , c), модулі пружності B , G , E та ентальпія утворення (H_f) для структур ScB_2 , VB_2 , MoB_2 та HEd разом із доступними теоретичними та експериментальними результатами наведено в таблиці 5. У нашій попередній статті у роботі [27] розрахункові характеристики інших диборидів, TiB_2 , ZrB_2 , HfB_2 , NbB_2 і TaB_2 , порівнювалися з характеристиками, отриманими іншими авторами, і виявлено хорошу збіг між ними. З таблиці 2.5 видно, що розраховані параметри ґратки для всіх диборидів близькі до визначених в інших експериментальних і теоретичних дослідженнях. Наявні відмінності в параметрах a і c експериментальних і теоретичних зразків HEd можна віднести до різниці в їх складах. Спостерігається добре узгодження експериментальних і розрахункових значень ентальпії утворення (H_f). Значення H_f усіх диборидів негативні, що свідчить про їх термодинамічну стабільність. Дещо гірше узгодження модулів пружності, отриманих у різних дослідженнях, пов'язане переважно з використанням різних схем розрахунку пружних сталей. Тим не менш, наші результати досить узгоджуються з наявними теоретичними та експериментальними даними інших авторів. Щодо характеристик, які не увійшли до таблиці 5, то температура Дебая для $HEd-Nb$ та $HEd-Mo$ у наших розрахунках становила 812 К та 782 К відповідно, тоді як у теоретичних дослідженнях [28] значення D було 820 К і 767 К відповідно. Твердість $HEd-Nb$ і $HEd-Mo$ 38 ГПа і 30 ГПа відповідно [28] вища порівняно з 27,3 ГПа і 25,4 ГПа відповідно, отриманими в цій роботі. Така розбіжність пов'язана з тим, що автори [28] використовували емпіричну формулу, яка сильно завищувала твердість диборидів: її застосування до TiB_2 дає значення ~ 50 ГПа, тоді як в експериментах $HV < 35$ ГПа, а в наших розрахунках $HV = 31,6$ ГПа [27].

Для порівняння також наведено відповідні експериментальні та теоретичні значення.

aRef.[60], Exp;

bRef. [61]. DFT-GGA;

cRef. [62], DFT-GGA;

dExp. PDF [38-1463]

eRef. [63], Exp.;

fRef. [28], DFT-GGA;

gRef. [29], DFT-GGA;

hRef. [22], Exp.;

iRef. [64], Exp.;

jRef. [65], DFT-GGA.

Енергії змішування, оцінені на основі загальних різниць енергії між HED і складовими бінарними диборидами, становили $-0,0378$, $+0,0180$, $-0,0088$ і $-0,0240$ еВ/атом для HED-Sc, HED-V, HED-Nb і HED-Mo, відповідно. Це означає, що бінарні дибориди, які утворюють HED-V, є нерозчинними (позитивна енергія змішування). Однак вже для температур вище ~ 180 К член ентропії змішування переважає над енергією змішування HED-V, що вказує на те, що цей сплав має бути стійким проти розкладання на бінарні дибориди, що утворюють їх. Ідеальним твердим розчином можна вважати сплав HED-Nb (його енергія змішування близька до нуля). Бінарні дибориди, які утворюють сплави HED-Sc і HED-Mo, є розчинними (негативні енергії змішування).

Таблиця 2.5

Параметри решітки (a, c), концентрація валентних електронів (VEC), модулі пружності B, G, E та ентальпія утворення (HF) для MB₂ (M=Sc, V, Mo) і HED

Phase	EC	a (Å)	c (Å)	B (GPa)	G (GPa)	E (GPa)	H ^F (eV/atom)	Ref.
ScB ₂	.00	3.141	3.523	186.0	202.0	444.9	-0.8394	a b c
		3.148	3.515			480		
		3.15	3.54	191	194	435	-0.839	
		3.126	3.488	212.5	200.2	457.0	-0.84433	
VB ₂	1.00	2.994	3.024	290.8	239.6	563.9	-0.7380	d b c
		2.998						
		2.998	3.056	286	241	564	-0.739	
		2.983	3.030	303.2	249.5	587.3	-0.7367	
MoB ₂	2.00	3.022	3.341	306.3	172.5	435.6	-0.3069	e f b g c
		3.005	3.173					
		3.048	3.307					
		3.030	3.350				-0.276	
		3.035	3.315	304	180	451	-0.288	
		3.022	3.267	307.3	176.9	445.2	-0.3067	
HED- Sc	0.00	3.111	3.413	250.8	238.4	543.1	-0.9398	
HED- V	0.44	3.083 3.090	3.334 3.330	267.4	234.0	543.5	-0.8614	h
HED- Nb	0.44	3.109	3.378	271.3	227.5	533.4	-0.8867	i f j
		3.101	3.361					
		3.116	3.391	266.1	231.2	537.8		
		3.104	3.364	301.3	197.8	486.8		
HED- Mo	0.67	3.094	3.371	268.4	211.9	503.3	-0.7877	i f
		3.080	3.316					
		3.098	3.391	267.0	204.9	489.6		

Ми виявили, що різниця в об'ємі клітини $V_i = V_{av} - V_i$, де $V_{av} = \frac{1}{4}(V_{TiB2} + V_{ZrB2} + V_{HfB2} + V_{TaB2})$ і $i = ScB2, VB2, NbB2$ і $MoB2$, становила 0,5455, 1,6635, 0,2905 і 0,6805 Å³/ атом, відповідно. З цього випливає, що позитивна енергія змішування HED-V може бути приписана великому відхиленню V_{VB2} від V_{av} .

Розраховані щільності станів (DOS) HED показані на рис. 9. Аналіз локальних часткових DOS (тут не представлених) показує, що смуга I складається зі станів В 2s. Зона II містить В р-стани та зв'язувальні М d – В р-стани. Нарешті, смуга III являє собою суміш металевих d-станів і антизв'язуючих М d-В р-станів [66,67]. Зі збільшенням VEC рівень Фермі зміщується від мінімуму DOS до смуги III. Твердість, термічна стабільність і пружні властивості походять від міцних зв'язків В–В і М-В, які є найбільш значущими для диборидів з VEC=10 [67].

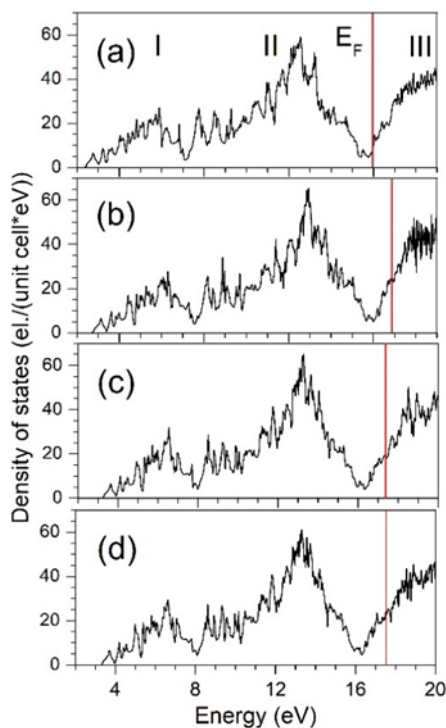


Рис. 2.9. Щільність станів HED-Sc (а), HED-V (б), HED-Nb (в) і HED-Mo (г). Вертикальні лінії позначають рівень Фермі

На рис. 2.10 ми порівнюємо розрахункові значення B , G , E , H_V , D і K_{IC} для HED з тими для TiB_2 і відповідними середніми значеннями складових бінарних диборидів. Усі характеристики HEDs нижчі порівняно з середніми значеннями MB_2 . Винятком є HED-Sc: значення G , H_V і K_{IC} цього високоентропійного сплаву вищі, ніж середні значення компонента MB_2 . Також зауважимо, що TiB_2 має вищі значення модулів зсуву та Юнга, твердості, температури Дебая та в'язкості руйнування, ніж HED. Те, що твердість HED-Nb і HED-Mo не перевищує твердість TiB_2 , а середня твердість складових бінарних диборидів узгоджується з результатами експериментальних досліджень [64]. Відзначимо, що твердість HED-Sc вища серед інших HED. Для цього сплаву всі зв'язувальні стани $M d - B r$ зайняті, а антизв'язувальні стани незайняті, як у TiB_2 (див. рис. 2.9).

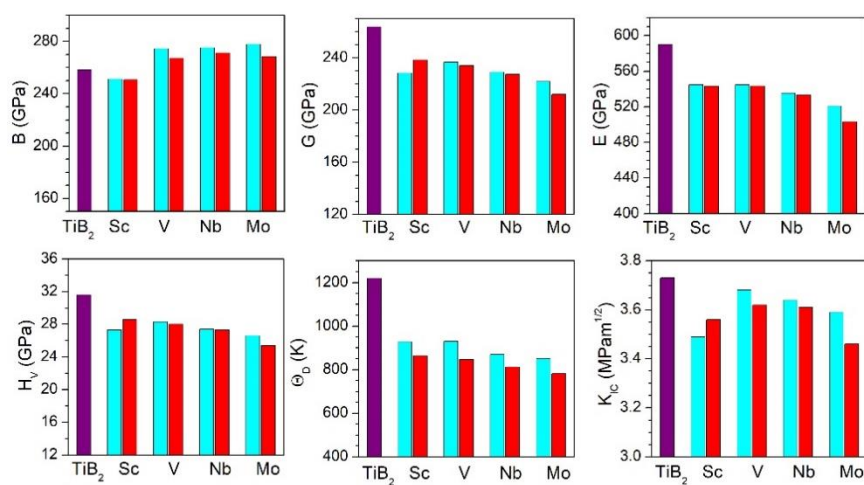


Рис. 2.10. Об'єм Хілла (B), модулі зсуву (G), модулі Юнга (E), твердість за Віккерсом (H_V), температура Дебая (D) і в'язкість до руйнування (K_{IC}) для TiB_2 (фіолетовий стовпчик), HED-Sc (Sc), HED-V (V), HED-Nb (Nb) і HED-Mo (Mo) (червоні стовпці) і середня характеристика складових бінарних диборидів (блакитні стовпці)

Модуль об'ємної пружності TiB_2 нижчий порівняно з модулем об'ємної пружності HED з $\text{VEC} > 10$. Це можна пояснити тим, що дибориди з частковим заповненням металевої смуги ($\text{VEC} > 10$) мають вищі об'ємні модулі, ніж дибориди з незайнята металева смуга ($\text{VEC} = 10$). Такі дибориди демонструватимуть високу стабільність і високу твердість. Отже, з точки зору електронної структури, для досягнення найвищої твердості ГЕД їх оптимальний склад слід вибирати за умови $\text{VEC} \sim 10$.

На рис. 2.11 показано співвідношення B/G MB_2 і HED. Цей коефіцієнт є показником пластичності ($B/G > 1,75$) або крихкості ($B/G < 1,75$) матеріалу. Ми бачимо, що всі дибориди демонструватимуть крихкість, і їх крихкість зменшується зі збільшенням VEC і середньої маси атомів перехідного металу. Значення B/G дибориду молібдену досягає межі крихкості, і, як наслідок, MoB_2 буде проявляти пластичну поведінку.

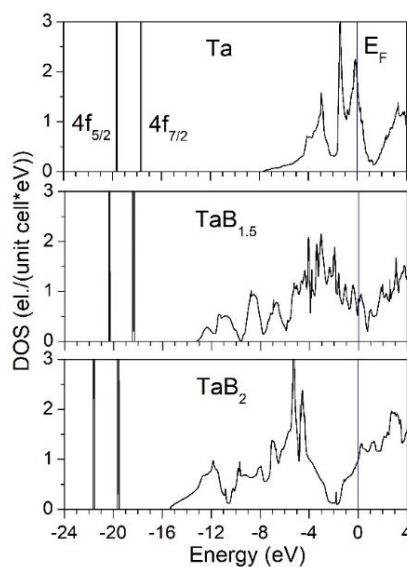


Рис. 2.11. Співвідношення B/G для бінарних диборидів і HED-Sc (Sc), HED-V (V), HED-Nb (Nb) і HED-Mo (Mo)

Повернемося до аналізу властивостей нанесених плівок (TiZrHfNbTa)B₂. Ми порівняли твердість цих плівок із твердістю плівок TiB₂ [68-70] і виявили, що високоентропійні диборидні плівки мають нижчі значення H_v (до 38 ГПа), ніж плівки TiB₂ (вище 50 ГПа [68-70]), що узгоджується з даними першоосновних досліджень. Виходячи з наших розрахунків, ми припускаємо, що значне підвищення твердості інших п'ятикомпонентних ГЕД відносно середньої твердості складових бінарних диборидів [64] може бути зумовлене в основному структурними факторами (розміром зерен, різними дефектами тощо).

Далі ми досліджували вплив вакансій бору на стабільність бінарних диборидів, які утворюють плівки НЕД. Для цього були розглянуті структури M₄B₈(MB₂) і M₄B₇ (MB_{1.5}), де M= Ti, Zr, Hf, Nb, Ta. Це дозволило оцінити енергію утворення 12,5% вакансій бору (EV) у бінарних диборидах. Значення EV були 3,324, 3,261, 3,091, 0,890 і 0,192 еВ для TiB₂, ZrB₂, HfB₂, NbB₂ і TaB₂ відповідно. Значення EV TaB₂ найнижче серед усіх бінарних диборидів. Як було показано вище, нанесені плівки НЕД можуть демонструвати відсутність атомів бору в оточенні Zr, Nb і Ta, оскільки атоми кисню розташовані на межі зерен і навколо атомів Ti і Hf. Враховуючи значення EV у бінарних диборидах, ми припускаємо, що в плівках дефіцит атомів B може бути здебільшого в найближчому оточенні атомів Ta. Це відкриття буде використано для інтерпретації спектрів XPS нанесених плівок. Зокрема, було виявлено, що піки XPS у спектрі основного рівня Ta 4f осадженої плівки розташовані при менших енергіях зв'язку порівняно з такими в спектрах стехіометричного TaB₂ [42]. Ми розрахували DOS для Ta, TaN_{1.5} і TaB₂, показаних на рис. 12, і виявили, що енергії зв'язку рівнів 4f_{5/2} і 4f_{7/2} зменшилися в послідовності TaB₂ – TaN_{1.5} – Ta. Звідси випливає, що низькоенергетичний зсув XPS Ta 4f спектра плівки порівняно з відповідним спектром TaB₂ може бути пов'язаний з дефіцитом

атомів бору в оточенні атомів танталу в осадженій плівці. Ми також проаналізували вплив конфігурації інших атомів металу навколо атома Та на положення рівнів $4f_{5/2}$ і $4f_{7/2}$ і виявили, що цей ефект був незначним порівняно з впливом вакансій бору. Було також встановлено, що заміщення атомів бору атомами кисню навколо атомів танталу призводило до збільшення енергії зв'язку $4f$ -рівня кора.

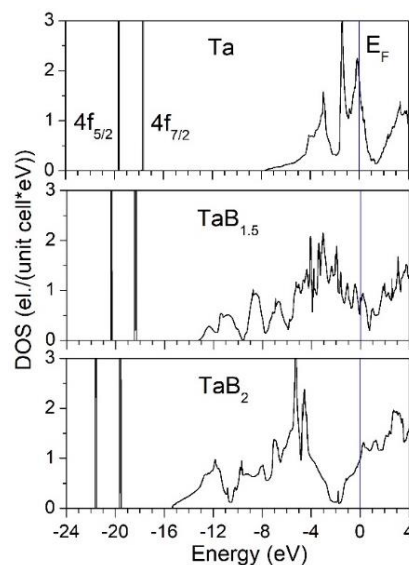


Рис. 2.12. Щільність станів ОЦК-Та, субстехіометричного $TaB_{1.5}$ і стехіометричного TaB_2 . Нульовою енергією є рівень Фермі

Розробка сучасних оптоелектронних виробів, таких як фотоелектричні перетворювачі сонячної енергії, фотодіоди, фототранзистори та активні елементи відображення, використовує прозорі електроди, які являють собою плівки, виготовлені з вироджених широкозонних напівпровідникових матеріалів. Такі плівки повинні мати високу видиму пропускну здатність (Т400-800) і мінімальний поверхневий електричний опір (R). Через велику складність одночасного досягнення цих властивостей в якості коефіцієнта якості прозорого електрода (Φ) обрано таке співвідношення:

$$\Phi = T400-80010 / R \quad (2.1)$$

Одним з найбільш часто використовуваних матеріалів для формування прозорих електродів є легований шар оксиду цинку. Ось чому багато дослідників отримали плівки оксиду цинку з високими значеннями добротності в лабораторних умовах високотехнологічними методами, такими як реактивне та нереактивне магнетронне напилення на постійному струмі та високочастотне нереактивне магнетронне напилення. Факт, що в даний час для кожного типу магнетронного напилення визначені ключові технічні параметри, які можуть давати прозорі леговані плівки оксиду цинку з оптимальними оптичними та електричними властивостями, але значення цих параметрів знаходяться у великих інтервалах.

Як наслідок, оптимізація фізичних і технологічних режимів, яка була зроблена досі, більше не доступна для широкомасштабного розвитку промислових технологій. Тому початковим етапом розробки промислової технології виготовлення прозорих електродів є встановлення фізичного механізму впливу параметрів технології магнетронного напилення на оптичні та електричні властивості легованих плівок оксиду цинку.

ВИСНОВКИ

Плівки високоентропійного дибориду $(\text{TiZrNbHfTa})\text{B}_2$ були отримані магнетронним розпиленням постійного струму мішені Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-B при зміщеннях підкладки 0, -50, -100, -150, -200 В. Плівки були охарактеризовані за допомогою XRD, XPS, AFM, рамановської спектроскопії, індентування та трибологічних тестів. Виявлено нанокристалічну структуру однофазних твердих розчинів диборидів, що входять до складу плівок. Твердість була при максимальному значенні близько 38 ГПа для плівки, нанесеної при -150 В, однак це значення не перевищувало значення плівок TiB_2 . Спостережувана залежність твердості від зсуву підкладки є результатом конкурентної дії ефекту Холла-Петча, напруги стиснення через іонне бомбардування зростаючої плівки, а також ініціювання та зростання дислокацій у великих зернах. Найменше значення коефіцієнта тертя (0,49) мала плівка, нанесена при $U_{\text{bias}} = -200$ В. Цей факт узгоджується з радикальним зниженням твердості плівок, наплавлених за таких умов. Як середньоквадратична шорсткість, так і середня шорсткість поверхні плівки не перевищують 0,37 нм. Спектри комбінаційного розсіювання характеризуються двома низькоенергетичними піками в діапазоні до 350 см^{-1} і двома високоенергетичними піками між 350 см^{-1} і 900 см^{-1} , викликаними акустичними та оптичними коливаннями відповідно.

Порівняльне першоосновне дослідження стабільності, електронних структур і механічних властивостей випадкових високоентропійних диборидів $(\text{TiZrHfMTa})\text{B}_2$, $M = \text{Sc, V, Nb, Mo}$, (HED-Sc, HED-V, HED-Nb, HED-Mo сплави, відповідно) і складові бінарні дибориди. Усі HED є механічно стабільними, а також стійкими проти розкладання на складові бінарні дибориди, за винятком HED-V. Цей сплав можна стабілізувати при низьких температурах, оскільки його енергія змішування позитивна. Розраховані модулі пружності, твердість за

Віккерсом, в'язкість руйнування і температура Дебая HED-V, HED-Nb і HED-Mo дещо нижчі за середні значення відповідних характеристик складових диборидів. Твердість HED-Sc, що має концентрацію валентних електронів рівну 10, вища серед інших HED, але нижча, ніж у TiB₂. Ці результати узгоджуються з даними нинішніх досліджень плівок (TiZrNbHfTa)B₂. Розрахунки перших принципів показують, що утворення п'ятикомпонентних HED, у яких TiB₂ є складовим диборидом, не призводить до покращення їхніх механічних характеристик (модулі зсуву та Юнга, твердість за Віккерсом, в'язкість до руйнування, температура Дебая) порівняно з характеристиками дибориду титану. Показано, що розрахункове значення енергії утворення вакансій бору в TaB₂ є найнижчим серед усіх бінарних диборидів. Як наслідок, передбачається, що вакансії бору оточують переважно атоми Ta в осаджених плівках, викликаючи таким чином низькоенергетичний зсув XPS Ta 4f-спектру плівок порівняно з відповідним спектром TaB₂.

Далі ми досліджували вплив вакансій бору на стабільність бінарних диборидів, які утворюють плівки HED. Для цього були розглянуті структури M₄B₈(MB₂) і M₄B₇(MB_{1.5}), де M= Ti, Zr, Hf, Nb, Ta. Це дозволило оцінити енергію утворення 12,5% вакансій бору (EV) у бінарних диборидах. Значення EV були 3,324, 3,261, 3,091, 0,890 і 0,192 eV для TiB₂, ZrB₂, HfB₂, NbB₂ і TaB₂ відповідно. Значення EV TaB₂ найнижче серед усіх бінарних диборидів. Як було показано вище, нанесені плівки HED можуть демонструвати відсутність атомів бору в оточенні Zr, Nb і Ta, оскільки атоми кисню розташовані на межі зерен і навколо атомів Ti і Hf. Враховуючи значення EV у бінарних диборидах, ми припускаємо, що в плівках дефіцит атомів B може бути здебільшого в найближчому оточенні атомів Ta. Це відкриття буде використано для інтерпретації спектрів XPS нанесених плівок. Зокрема, було виявлено, що піки XPS у спектрі основного рівня Ta 4f осадженої плівки розташовані при менших

енергіях зв'язку порівняно з такими в спектрах стехіометричного TaB₂ [42]. Ми розрахували DOS для Ta, TaN_{1.5} і TaB₂, показаних на рис. 12, і виявили, що енергії зв'язку рівнів 4f_{5/2} і 4f_{7/2} зменшилися в послідовності TaB₂ – TaN_{1.5} – Ta. Звідси випливає, що низькоенергетичний зсув XPS Ta 4f спектра плівки порівняно з відповідним спектром TaB₂ може бути пов'язаний з дефіцитом атомів бору в оточенні атомів танталу в осадженій плівці. Ми також проаналізували вплив конфігурації інших атомів металу навколо атома Ta на положення рівнів 4f_{5/2} і 4f_{7/2} і виявили, що цей ефект був незначним порівняно з впливом вакансій бору. Було також встановлено, що заміщення атомів бору атомами кисню навколо атомів танталу призводило до збільшення енергії зв'язку 4f-рівня кора.

Одним з найбільш часто використовуваних матеріалів для формування прозорих електродів є легований шар оксиду цинку. Ось чому багато дослідників отримали плівки оксиду цинку з високими значеннями добротності в лабораторних умовах високотехнологічними методами, такими як реактивне та нерективне магнетронне напилення на постійному струмі та високочастотне нерективне магнетронне напилення. Факт, що в даний час для кожного типу магнетронного напилення визначені ключові технічні параметри, які можуть давати прозорі леговані плівки оксиду цинку з оптимальними оптичними та електричними властивостями, але значення цих параметрів знаходяться у великих інтервалах.

Основними перевагами методу магнетронного напилення є висока швидкість осадження та можливість точного відтворення складу напилюваного матеріалу. Магнетронне розпилення можна використовувати для покриття практично будь-якого металу, сплаву або напівпровідникового матеріалу без порушення стехіометрії. Залежно від складу робочої атмосфери (кисень, азот, частинки вуглекислого газу, сірковмісні газоподібні сполуки) можна отримати

оксидні, нітритні, карбідні та сульфідні плівки з різних матеріалів. Процес термічного випаровування.

Магнітне поле знижує напругу при якій виникає розряд. Робоча напруга становить 300 ... 700 В, тиск у камері 0,1 ... 0,5 Па, струм розряду близько 200 мА/см², індукція 0,02 ... 0,05 Т. Швидкості росту плівок досягає десятки нанометрів в секунду на відміну від 0,5 нм / с при звичайному розпиленні.

Основним недоліком розглянутої системи з плоским катодом і кільцевим анодом є нерівномірність електричного і магнітного полів і відповідно щільності розрядної струму, що призводить до низького коефіцієнта використання матеріалу мішені, близько 25%. Розпилюється тільки вузька кільцеподібна область поверхні мішені.

Магнетронне розпилення широко використовується в промисловому виробництві для отримання як одно, та і багат шарових систем металізації, резистивних, ізолюючих, захисних шарів. Для отримання діелектричних плівок використовуються високочастотні системи магнетронного розпилення.

Як наслідок, оптимізація фізичних і технологічних режимів, яка була зроблена досі, більше не доступна для широкомасштабного розвитку промислових технологій. Тому початковим етапом розробки промислової технології виготовлення прозорих електродів є встановлення фізичного механізму впливу параметрів технології магнетронного напилення на оптичні та електричні властивості легованих плівок оксиду цинку.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Каців С. Ш., Ведміцький Ю. Г., Кухарчук В.В. Теоретичні основи електротехніки. Комп'ютерні розрахунки та моделювання нелінійних електричних кіл та кіл з розподіленими параметрами. Київ: Знання, 2019. 148 с.
2. Ларина Є. Т. Теоретичні основи електротехніки. Київ: Знання, 2022. 325 с.
3. Матвієнко М. Основи електротехніки. Київ: Ліра-К, 2016. 412 с.
4. Науково-технічна конференція «Проблеми телекомунікацій»: Матеріали конференції. Київ: НТУУ КПІ, 2013. 85 с.
5. Новгородцев А. І., Симоненко І. С. Магнетронне напилення. Тези. Фізика, електроніка, електротехніка ФЄЕ: 2023 матеріали та програма міжнародної наукової конференції молодих вчених (Суми, 24-28 квітня 2023 року). Суми: СумДУ, 2023. 91 с.
6. Роберт Твіггер. Мікромайстерність. Київ: Фабула, 2022. 256 с.
7. Трегуб В. Г. Проектування систем автоматизації. Київ: Знання, 2020. 344 с.
8. С.М. Liu, Н.М. Wang, S.Q. Zhang, Н.В. Tang, А.Л. Zhang, Microstructure and oxidation behavior of new refractory high entropy alloys J. Alloy. Compd., 583 (2014) 162-169. doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.08.102
9. Y.-J. Hsu, W.-C. Chiang, J.-K. Wu, Corrosion behavior of FeCoNiCrCu_x high-entropy alloys in 3.5% sodium chloride solution, Mater. Chem. Phys. 92 (2005) 112-117. doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.01.001
10. N. Ishizu, J. Kitagawa, New high-entropy alloy superconductor Hf₂₁Nb₂₅Ti₁₅V₁₅Zr₂₄, Results in Physics, Volume 13, June 2019, 102275doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102275

11. Y.-F. Kao, S.-K. Chen, T.-J. Chen, P.-C. Chu, J.-W. Yeh, S.-J. Lin, Electrical, magnetic, and Hall properties of $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ high-entropy alloys, *J. Alloys and Compounds*, 509 (2011) 1607-1614 doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.210
12. M.-H. Tsai, J.-W. Yeh, J.-Y. Gan, Diffusion barrier properties of AlMoNbSiTaTiVZr high-entropy alloy layer between copper and silicon, *Thin Solid Films* 516 (2008) 5527–5530. doi:10.1016/j.tsf.2007.07.109
13. C. Cheng, X. Zhang, M.J.R. Haché, Y. Zou, Magnetron co-sputtering synthesis and nanoindentation studies of nanocrystalline $(\text{TiZrHf})_x(\text{NbTa})_{1-x}$ high-entropy alloy thin films. *Nano Res.* (2021). doi.org/10.1007/s12274-021-3805-1
14. A.D. Pogrebnjak, A.A. Bagdasaryan, I.V. Yakushchenko, V.M. Beresnev, The structure and properties of high-entropy alloys and nitride coatings based on them. *Russian Chemical Reviews* 83, Issue 11, (2014) 1027 – 1061
15. A.D. Pogrebnjak, I.V. Yakushchenko, A.A. Bagdasaryan, O.V. Bondar, R. Krause-Rehberg, G. Abadias, P. Chartier, K. Oyoshi, Y. Takeda, V.M. Beresnev, O.V. Sobol Microstructure, physical and chemical properties of nanostructured $(\text{Ti-Hf-Zr-V-Nb})\text{N}$ coatings under different deposition conditions *Materials Chemistry and Physics* 147, Issue 3 (2014) 1079 – 1091.,
16. A.D. Pogrebnjak, I.V. Yakushchenko, O.V. Bondar, V.M. Beresnev^a; K. Oyoshi, O.M. Ivasishin, A. Hiroshi, Y. Takeda, M. Opielak, Cz. Kozak Irradiation resistance, microstructure and mechanical properties of nanostructured $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}$ coatings *Journal of Alloys and Compounds* 679, (2016) 155 - 163
17. Y. Yang, L. Ma, G.-Y. Gan, W. Wang, B.-Y. Tang, Investigation of thermodynamic properties of high entropy $(\text{TaNbHfTiZr})\text{C}$ and $(\text{TaNbHfTiZr})\text{N}$, *Journal of Alloys and Compounds* 788 (2019) 1076-1083. doi:10.1016/j.jallcom.2019.02.254