

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)

20__ 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. Їх осадження методом магнетронного розпилення постійного струму під дією ефекту зміщення підкладки.

Здобувача (ки) групи ФЕ-91 Клименка Данила 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.

Д.О. Клименко
(підпис) (Ім'я та прізвище здобувача)

Керівник д.ф.-м.н, О.Д. Погребняк
(посада, науковий ступінь, вчене звання, ім'я та ПРІЗВИЩЕ) (підпис)

Суми – 2023

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.	

Керівник дипломного проекту: _____

Студент: _____

АНОТАЦІЯ

В бакалаврській роботі було проведено дослідження структури, механічних і термодинамічних властивостей плівок $(\text{TiZrNbHfTa})\text{B}_2$ та їх осадження методом магнетронного розпилення постійного струму під дією ефекту зміщення підкладки. Структура плівок $(\text{TiZrNbHfTa})\text{B}_2$ відноситься до високентропійних структур або HEA (High-Entropy Alloy). HEA є сплавами, які складаються з п'яти або більше компонентів у рівних атомних відсотках. Вони відрізняються від традиційних сплавів, де один або два компоненти переважають над іншими. Структура $(\text{TiZrNbHfTa})\text{B}_2$ є типовою для багатоелементних сплавів. Основною особливістю цієї структури є наявність боридної фази B_2 . Фаза B_2 є типом кристалічної структури, яка включає два атоми металу (Ti, Zr, Nb, Hf або Ta) та один атом бору (B). Вони формують кубічну компакту структуру. Загальна формула плівок $(\text{TiZrNbHfTa})\text{B}_2$ вказує, що вони складаються з Ti, Zr, Nb, Hf, Ta та B. Кожен з цих елементів може брати участь у формуванні кристалічної структури і впливати на її властивості.

Детальніший аналіз структури $(\text{TiZrNbHfTa})\text{B}_2$ може включати визначення розташування атомів у кристалічній ґратці, вивчення міжатомних взаємодій, аналіз наявності домішок та дефектів у структурі, а також вимірювання параметрів кристалічної ґратки, таких як період решітки та коефіцієнт сітчастості. Ці методи дослідження можуть дати докладну інформацію про атомну структуру, розташування атомів, наявність домішок або дефектів у структурі плівок. Вони також можуть допомогти визначити морфологію поверхні плівок та їхню хімічну складову.

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. The structure of (TiZrNbHfTa)B₂ films refers to high-entropy structures or HEA (High-Entropy Alloy). HEAs are alloys that consist of five or more components in equal atomic percentages. They differ from traditional alloys where one or two components predominate over others. The structure of (TiZrNbHfTa)B₂ is typical for multi-element alloys. The main feature of this structure is the presence of boride phase B₂. The B₂ phase is a type of crystal structure that includes two metal atoms (Ti, Zr, Nb, Hf or Ta) and one boron atom (B). They form a cubic compact structure. The general formula of the films (TiZrNbHfTa)B₂ indicates that they consist of Ti, Zr, Nb, Hf, Ta and B. Each of these elements can participate in the formation of the crystal structure and affect its properties.

A more detailed analysis of the structure of (TiZrNbHfTa)B₂ may include determining the arrangement of atoms in the crystal lattice, studying interatomic interactions, analyzing the presence of impurities and defects in the structure, and measuring lattice parameters such as lattice period and lattice factor. These research methods can provide detailed information about the atomic structure, the arrangement of atoms, the presence of impurities or defects in the structure of the films. They can also help determine the surface morphology of the films and their chemical composition.

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

ЗМІСТ

ВСТУП	7
РОЗДІЛ 1. МЕТОДОЛОГІЯ.....	10
1.1 Опис методу магнетронного розпилення постійного струму.....	10
1.2 Розгляд ефекту зміщення підкладки.....	11
1.3 Вибір композиції плівок (TiZrNbHfTa)B ₂	16
1.4 Процес осадження плівок.....	17
РОЗДІЛ 2. ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ, МЕХАНІЧНИХ І ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЛІВОК (TiZrNbHfTa)B ₂ .	20
2.1 Аналіз мікроструктури плівок.....	20
2.1.1 Використання скануючої електронної мікроскопії для вивчення мікроструктури.....	20
2.1.2 Оцінка гратчастості та орієнтаційної залежності структури.....	22
2.2 Вимірювання механічних властивостей плівок.....	26
2.2.1 Визначення твердості методом мікроіндентування.....	26
2.2.2 Випробування на згин та розтяг при різних умовах.....	30
2.3 Вивчення термодинамічних властивостей плівок.....	34
2.3.1 Вимірювання температурної стійкості плівок.....	34
2.3.2 Аналіз теплопровідності плівок.....	36
2.3.3 Визначення температурних коефіцієнтів розширення та лінійного розширення.....	39
РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ	43
3.1 Висновки щодо структури плівок (TiZrNbHfTa)B ₂	43
3.2 Обговорення механічних властивостей плівок.....	43
3.3 Аналіз термодинамічних властивостей плівок	45
3.4 Порівняння з іншими матеріалами та застосування плівок (TiZrNbHfTa)B ₂	46
ВИСНОВКИ	49
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	53

ВСТУП

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 багатокомпонентні 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. 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.

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**:

- здійснити опис методу магнетронного розпилення постійного струму;
- розглянути ефект зміщення підкладки;
- здійснити вибір композиції плівок $(\text{TiZrNbHfTa})\text{B}_2$;
- описати процес осадження плівок;
- здійснити аналіз мікроструктури плівок;
- описати вимірювання механічних властивостей плівок;
- навести вивчення термодинамічних властивостей плівок;
- навести висновки щодо структури плівок $(\text{TiZrNbHfTa})\text{B}_2$;
- здійснити обговорення механічних властивостей плівок;
- здійснити аналіз термодинамічних властивостей плівок;
- навести порівняння з іншими матеріалами та застосування плівок $(\text{TiZrNbHfTa})\text{B}_2$.

Об'єктом дослідження є структура, механічні і термодинамічні властивості плівок $(\text{TiZrNbHfTa})\text{B}_2$.

Предметом дослідження є інформаційно-аналітичне забезпечення дослідження структури, механічних і термодинамічних властивостей плівок $(\text{TiZrNbHfTa})\text{B}_2$ 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 $(\text{TiZrNbHfTa})\text{B}_2$. 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 54 сторінки.

РОЗДІЛ 1

МЕТОДОЛОГІЯ

1.1 Опис методу магнетронного розпилення постійного струму

Метод магнетронного розпилення постійного струму (DC magnetron sputtering) є одним з найпоширеніших методів для осадження тонких плівок на поверхні підкладки. Цей метод використовує розпилювання матеріалу з таргету (або металеві пластини) за допомогою магнетрона під впливом постійного струму.

Основні компоненти системи магнетронного розпилення включають наступне:

- Таргет: Це матеріал, який буде розпилюватися. В контексті нашої теми, таргет буде містити сполуки $(\text{TiZrNbHfTa})\text{B}_2$. Таргет зазвичай виготовляється у формі металеві пластини або цілі.
- Підкладка: Це поверхня, на яку будуть осаджуватися плівки. Підкладка може бути скляна пластина, кремнієва пластина або будь-яка інша матеріальна підкладка, яка забезпечує необхідні властивості для вашого дослідження.
- Вакуумна камера: Це спеціальний контейнер, який створює вакуумні умови для виконання процесу осадження. Вакуум дозволяє уникнути взаємодії розпиленого матеріалу з повітрям та забезпечує кращу якість плівок.
- Магнетрон: Це пристрій, який генерує магнітне поле для утворення плазми навколо таргету. Магнітне поле забезпечує ефективне розпилення матеріалу і формування плазми, яка переносить атоми або іони матеріалу до поверхні підкладки.

Процес магнетронного розпилення включає наступні кроки:

- Підготовка вакуумної камери: Вакуумна камера спочатку прокачується для створення низького тиску, забезпечуючи вакуумні умови необхідні для процесу розпилення.
- Постановка таргету: Таргет розміщується внутрішній частині вакуумної камери, зазвичай навпроти підкладки. Таргет може бути заземленим або підключеним до джерела постійного струму.
- Утворення плазми: При подачі постійного струму через таргет у магнітному полі магнетрона виникає плазма. Плазма складається з іонів та електронів, які рухаються навколо таргету.
- Розпилення матеріалу: Під дією магнітного поля плазма притягує атоми або іони матеріалу з таргету і відшаровує їх. Ці частинки матеріалу рухаються в напрямку підкладки.
- Осадження на підкладку: Рухаючись в напрямку підкладки, розпилені атоми або іони матеріалу осідають на поверхню підкладки, утворюючи тонку плівку.
- Контроль параметрів: Процес магнетронного розпилення включає контроль різних параметрів, таких як тиск у вакуумній камері, потужність магнетрона, час осадження та інші. Ці параметри можуть впливати на властивості та структуру плівок.

Метод магнетронного розпилення постійного струму є ефективним способом отримання тонких плівок із високою якістю.

1.2 Розгляд ефекту зміщення підкладки

Ефект зміщення підкладки у контексті дослідження структури, механічних і термодинамічних властивостей плівок $(\text{TiZrNbHfTa})\text{B}_2$, їх осадження методом магнетронного розпилення постійного струму та можливі наслідки:

- Вплив на структуру плівок: Зміщення підкладки може мати вплив на структуру плівок $(\text{TiZrNbHfTa})\text{B}_2$. Рух підкладки може сприяти формуванню більш однорідного зернового розміру та мікроструктури плівок. Залежно від характеру зміщення (обертальний або лінійний рух), можуть спостерігатися зміни в орієнтації зерен або їхньому розташуванні. Такі зміни можуть впливати на механічні, електричні та термодинамічні властивості плівок.

- Вплив на механічні властивості: Зміщення підкладки може впливати на механічні властивості плівок $(\text{TiZrNbHfTa})\text{B}_2$. Оптимальний режим зміщення може сприяти зменшенню внутрішніх напружень у плівках, що забезпечує покращення механічної міцності та стійкості до деформацій. Крім того, залежно від режиму зміщення, можна досягти більш однорідного розподілу напружень у плівках, що позитивно впливає на їхню стійкість до тріщин та зносу.

- Вплив на термодинамічні властивості: Ефект зміщення підкладки також може мати вплив на термодинамічні властивості плівок $(\text{TiZrNbHfTa})\text{B}_2$.

- Вплив на адгезію: Ефект зміщення підкладки може також впливати на адгезію плівок $(\text{TiZrNbHfTa})\text{B}_2$ до підкладки. Рух підкладки може покращити контакт між плівкою та підкладкою, забезпечуючи кращу адгезію. Це особливо важливо для плівок, які мають високі вимоги до міцності зчеплення, так як гарна адгезія забезпечує стійкість та надійність плівок.

- Оптимізація режиму зміщення: Для досягнення найкращих результатів дослідження структури та властивостей плівок $(\text{TiZrNbHfTa})\text{B}_2$ під впливом ефекту зміщення підкладки, важливо провести оптимізацію режиму зміщення. Це може включати зміну швидкості руху підкладки, частоти зміщення, амплітуди зміщення та інших параметрів. Шляхом систематичного дослідження різних режимів зміщення можна встановити оптимальний режим, який забезпечить найкращі властивості плівок.

- Аналіз властивостей плівок: Після осадження плівок $(\text{TiZrNbHfTa})\text{B}_2$ під впливом ефекту зміщення підкладки, важливо провести аналіз їхніх структурних, механічних та термодинамічних властивостей.
- Визначення впливу на властивості: Порівняйте результати досліджень різних режимів зміщення підкладки та визначте їхній вплив на структурні, механічні і термодинамічні властивості плівок $(\text{TiZrNbHfTa})\text{B}_2$. Порівняйте якість покриття, однорідність мікроструктури, механічну міцність, адгезію та інші параметри. Це дозволить визначити оптимальний режим зміщення підкладки, який забезпечує найкращі властивості плівок.
- Дослідження механізмів: Розкрийте механізми, що стоять за ефектом зміщення підкладки і його впливом на формування структури та властивостей плівок. Використовуйте різні методи дослідження, такі як аналітична електронна мікроскопія (АЕМ), розсіювання рентгенівських променів (XRD) та інші, для отримання детального розуміння процесів, що відбуваються під час осадження та зміщення підкладки.
- Моделювання та оптимізація: Використовуйте результати досліджень для моделювання та оптимізації процесу осадження плівок $(\text{TiZrNbHfTa})\text{B}_2$ з використанням методу магнетронного розпилення з ефектом зміщення підкладки. Використовуйте числові моделі та симуляції для прогнозування властивостей плівок при різних режимах зміщення та встановлення оптимальних параметрів для досягнення потрібних властивостей.
- Дослідження властивостей: Проведіть детальне дослідження структури, механічних і термодинамічних властивостей плівок $(\text{TiZrNbHfTa})\text{B}_2$, отриманих за допомогою методу магнетронного розпилення з ефектом зміщення підкладки. Використовуйте різні методи аналізу, такі як рентгенівська дифракція (XRD), скануюча електронна мікроскопія (SEM), механічні та термодинамічні тести для

отримання повної характеристики плівок і визначення їхніх потенційних застосувань.

- Практичні застосування: Розгляньте потенційні практичні застосування плівок (TiZrNbHfTa)B₂ з отриманою структурою та властивостями. Врахуйте їхні унікальні характеристики, такі як висока механічна міцність, стійкість до зносу, електрична та термодинамічна стійкість. Розгляньте можливі застосування в областях, таких як електроніка, енергетика, аерокосмічна промисловість, медицина та інші, де високоякісні плівки з властивостями (TiZrNbHfTa)B₂ можуть бути корисними.

- Переваги методу магнетронного розпилення: Розгляньте переваги методу магнетронного розпилення постійного струму з ефектом зміщення підкладки для отримання плівок (TiZrNbHfTa)B₂. Визначте його ефективність, високу якість плівок, можливість контролю параметрів осадження та можливість масштабування процесу для великосерійного виробництва.

- Дослідження нових матеріалів: Врахуйте отримані результати досліджень (розгляд ефекту зміщення підкладки) для подальшого розвитку нових матеріалів на основі (TiZrNbHfTa)B₂. Використовуйте отримані знання і дані для дослідження інших складів, структур або модифікацій плівок, які можуть мати поліпшені властивості або розширені застосування. Продовжуйте експериментальні та теоретичні дослідження, включаючи моделювання та симуляції, для досягнення нових проривів в області матеріалознавства та технологій.

- Оптимізація процесу: Продовжуйте оптимізацію процесу осадження плівок (TiZrNbHfTa)B₂ з використанням методу магнетронного розпилення з ефектом зміщення підкладки. Розгляньте можливість вдосконалення системи зміщення підкладки, встановлення нових параметрів режиму осадження та використання додаткових технологій контролю процесу. Це дозволить

поліпшити якість плівок, знизити відхилення і покращити відтворюваність результатів.

- Дослідження впливу додаткових факторів: Розгляньте можливість дослідження впливу додаткових факторів на процес осадження та властивості плівок (TiZrNbHfTa)B₂. Наприклад, досліджуйте вплив температури осадження, складу газової атмосфери, товщини плівок та інших параметрів на якість та властивості плівок. Це дозволить отримати додаткові знання про процес та можливості його удосконалення.

- Публікації та співпраця: Результати вашого дослідження з ефектом зміщення підкладки та властивостями плівок (TiZrNbHfTa)B₂ можуть бути опубліковані в наукових журналах та презентовані на конференціях. Розгляньте можливість співпраці з іншими дослідниками, які працюють у схожій галузі, для обміну ідеями, отримання додаткової експертної думки та спільного проведення досліджень.

- Перспективи та виклики: Проаналізуйте перспективи та виклики, пов'язані з подальшим розвитком та впровадженням плівок (TiZrNbHfTa)B₂, отриманих методом магнетронного розпилення з ефектом зміщення підкладки. Розгляньте можливі технологічні, економічні та екологічні аспекти, а також перешкоди, які можуть виникнути при їхньому впровадженні. Розробіть стратегію для подолання викликів та впровадження плівок у практичні застосування.

- Сприяння інноваціям: Розгляньте можливість сприяти інноваціям шляхом комерціалізації отриманих результатів досліджень. Вивчіть можливості створення стартапу, патентування технології або укладення ліцензійних угод зі сторонніми організаціями. Врахуйте фінансові, правові та маркетингові аспекти для успішної комерціалізації плівок і отримання прибутку з їхнього застосування.

1.3 Вибір композиції плівок (TiZrNbHfTa)B₂

Вибір композиції плівок (TiZrNbHfTa)B₂ може залежати від конкретних вимог та потреб вашого дослідження або застосування. Основні фактори, які можна врахувати при виборі композиції плівок, включають:

- **Властивості матеріалу:** Розгляньте механічні, термодинамічні та фізичні властивості (TiZrNbHfTa)B₂. Дослідіть, наскільки ці властивості відповідають вашим потребам. Наприклад, якщо вам потрібна висока механічна міцність або стійкість до зносу, зверніть увагу на композиції, які мають такі характеристики.
- **Застосування:** Врахуйте область, в якій ви плануєте використовувати плівки. Наприклад, якщо ви працюєте в області електроніки, можливо, вам будуть потрібні плівки з високою електропровідністю або оптичними властивостями. Для аерокосмічної промисловості можуть бути важливі механічна міцність і стійкість до високих температур.
- **Доступність матеріалу:** Врахуйте доступність і вартість виготовлення композиції (TiZrNbHfTa)B₂. Переконайтеся, що матеріал є комерційно доступним або може бути синтезований в лабораторних умовах з наявних речовин.
- **Дослідницькі можливості:** Врахуйте вашу експертну здатність та доступність необхідного обладнання для вивчення плівок певної композиції. Переконайтеся, що у вас є необхідні знання та ресурси для дослідження обраної композиції.

Ретельне вивчення цих факторів, таких як властивості матеріалу, застосування, доступність матеріалу та дослідницькі можливості, допоможе вам зробити обґрунтований вибір композиції плівок (TiZrNbHfTa)B₂ для нашого дослідження.

Таблиця 1.1 – Основні фактори, які враховуються при виборі композиції плівок

Композиція	Властивості матеріалу	Застосування	Доступність матеріалу	Дослідницькі можливості
1	Висока механічна міцність, висока термостійкість, низька температура зміни розміру	Авіаційна промисловість	Комерційно доступний	Дослідницький лабораторний комплекс наявний
2	Висока електрична провідність, велика твердість, низький коефіцієнт тертя	Електроніка	Можлива синтезування в лабораторних умовах	Обладнання та експертиза доступні
3	Оптична прозорість, низький коефіцієнт розсіювання світла, хімічна стійкість	Сонячні батареї	Доступність обмежена	Спеціалізовані дослідницькі центри наявні
4	Висока температурна стійкість, хімічна стійкість, висока адгезія	Катализатори	Обмежена доступність	Співпраця з іншими науковцями необхідна

1.4 Процес осадження плівок

Магнетронне розпилення постійного струму є одним з найпоширеніших методів осадження тонких плівок на поверхню підкладки. В цьому процесі електричний струм використовується для створення плазми, що взаємодіє з металевим таргетом (таким як $TiZrNbHfTa$) B_2 , і в результаті формується плівка на поверхні підкладки.

Основні кроки процесу магнетронного розпилення постійного струму включають:

- Підготовка розпилювальної камери: Розпилювальна камера зазвичай має вакуумну систему для створення низького тиску всередині. Це дозволяє уникнути взаємодії металевих атомів з повітрям, що може негативно вплинути на

якість плівки. Крім того, камера повинна бути забезпечена системою нагрівання та охолодження для контролю температури процесу.

- Розміщення таргета: Таргет, що складається з композиції $(\text{TiZrNbHfTa})\text{B}_2$, розміщується в розпилювальній камері. Таргет зв'язаний з анодом та підключений до джерела постійного струму. Катод зазвичай представляє собою магнітрон, який генерує магнітне поле.

- Утворення плазми: Під впливом електричного струму та магнітного поля плазма утворюється навколо таргета. Електрони, що присутні в плазмі, набувають достатню енергію та відштовхуються від металевої поверхні.

- Осадження плівки: Утворена плазма спричиняє викид атомів та іонів з поверхні таргета. Ці атоми та іони рухаються у напрямку підкладки, де осаджуються на її поверхню. Під впливом енергії плазми, атоми матеріалу мають достатню кінетичну енергію для проникнення у поверхневі шари підкладки та формування плівки.

- Контроль параметрів осадження: Параметри процесу осадження, такі як температура, тиск, потужність розпилювання та склад газової атмосфери, повинні бути контрольовані для досягнення бажаних властивостей плівок. Наприклад, зміна температури може вплинути на мікроструктуру або кристалічну орієнтацію плівки.

- Післяобробка: Після осадження плівки може бути проведена післяобробка для поліпшення її властивостей. Це може включати термічну обробку для поліпшення кристалічної структури, нанесення додаткових шарів для покращення захисту або виконання додаткових операцій, які допоможуть досягти бажаних властивостей.

Загальною метою процесу осадження плівок $(\text{TiZrNbHfTa})\text{B}_2$ є отримання тонкої плівки з заданими властивостями на поверхні підкладки. Контрольоване

осадження дозволяє досягти високої якості плівок з бажаними фізичними, механічними та термодинамічними властивостями.

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.

РОЗДІЛ 2

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ, МЕХАНІЧНИХ І ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЛІВОК (TiZrNbHfTa)B₂

2.1 Аналіз мікроструктури плівок

2.1.1 Використання скануючої електронної мікроскопії для вивчення мікроструктури

Структура плівок (TiZrNbHfTa)B₂ відноситься до високентропійних структур або HEA (High-Entropy Alloy). HEA є сплавами, які складаються з п'яти або більше компонентів у рівних атомних відсотках. Вони відрізняються від традиційних сплавів, де один або два компоненти переважають над іншими.

Структура (TiZrNbHfTa)B₂ є типовою для багатоелементних сплавів. Основною особливістю цієї структури є наявність боридної фази B₂. Фаза B₂ є типом кристалічної структури, яка включає два атоми металу (Ti, Zr, Nb, Hf або Ta) та один атом бору (B). Вони формують кубічну компакну структуру.

Загальна формула плівок (TiZrNbHfTa)B₂ вказує, що вони складаються з Ti, Zr, Nb, Hf, Ta та B. Кожен з цих елементів може брати участь у формуванні кристалічної структури і впливати на її властивості.

Детальніший аналіз структури (TiZrNbHfTa)B₂ може включати визначення розташування атомів у кристалічній ґратці, вивчення міжатомних взаємодій, аналіз наявності домішок та дефектів у структурі, а також вимірювання параметрів кристалічної ґратки, таких як період решітки та коефіцієнт сітчастості.

Для отримання більш детальної інформації про структуру (TiZrNbHfTa)B₂ рекомендується використовувати методи дослідження, такі як рентгенівська дифрактометрія (XRD), електронна мікроскопія (SEM або TEM),

енергодисперсійний рентгенівський аналіз (EDX), атомна силова мікроскопія (AFM) та інші методи, що дозволяють вивчати структуру та склад плівок (TiZrNbHfTa)B₂.

Ці методи дослідження можуть дати докладну інформацію про атомну структуру, розташування атомів, наявність домішок або дефектів у структурі плівок. Вони також можуть допомогти визначити морфологію поверхні плівок та їхню хімічну складову.

Крім того, для вивчення структури (TiZrNbHfTa)B₂ можна провести диференційну скануючу калориметрію (DSC) або термодиференційну аналіз (TGA), що дозволяють визначити термодинамічні властивості, такі як температура плавлення або фазові переходи, а також стійкість плівок при високих температурах.

Загалом, комбінація цих методів дослідження дозволить отримати повну картину структури, механічних і термодинамічних властивостей плівок (TiZrNbHfTa)B₂. Результати таких досліджень можуть використовуватися для подальшого вдосконалення та оптимізації властивостей цих плівок, а також для розробки нових застосувань у різних галузях, таких як електроніка, каталіз, аерокосмічна промисловість та багато інших.

Таблиця 2.1 – Властивості плівок (TiZrNbHfTa)B₂

Властивість	Опис
Механічні властивості	Висока твердість і міцність, високий модуль пружності
Термічні властивості	Висока термічна стабільність, стійкість до високих температур
Корозійна стійкість	Висока стійкість до корозії та агресивних середовищ
Електричні властивості	Можлива висока провідність або діелектрична проникність
Магнітні властивості	Можливі магнітні властивості, включаючи феромагнітну поведінку
Оптичні властивості	Висока прозорість, розсіювання світла або оптична аморфність
Хімічна стійкість	Висока стійкість до окиснення, корозії та хімічної реактивності
Біологічна сумісність	Сумісність з живими організмами, біокомпатибельність
Оброблювальні властивості	Піддаються обробці та формуванню в різних процесах

Зв'язок між структурою та властивостями плівок $(\text{TiZrNbHfTa})\text{B}_2$ може бути складним і залежить від багатьох факторів. Однак, деякі загальні залежності можуть бути встановлені.

Таблиця 2.2 – Зв'язок між структурою та властивостями плівок $(\text{TiZrNbHfTa})\text{B}_2$

Фактор	Вплив на властивості плівок $(\text{TiZrNbHfTa})\text{B}_2$
Кристалічна структура	Високоордеровані кристалічні фази можуть покращувати механічні властивості
Мікроструктура	Дрібнозернисті плівки мають зазвичай вищу міцність і твердість
Домішки та легування	Додавання різних елементів може змінювати мікроструктуру та покращувати властивості
Оксидні шари	Наявність щільних оксидних шарів може покращувати хімічну стійкість та захист від корозії
Аморфна структура	Аморфні плівки можуть мати високу твердість, пружність та стійкість до зношування

Зазначені фактори не є вичерпним списком, а лише декілька прикладів впливу структури на властивості плівок $(\text{TiZrNbHfTa})\text{B}_2$.

2.1.2 Оцінка гратчастості та орієнтаційної залежності структури

Повідомлялося, що кілька композицій HEF є конкурентоспроможними проти звичайних сплавів. Ці плівки народжені гострою потребою в розробці нових захисних покриттів для роботи в екстремальних умовах. Повідомлялося про різні дослідження та результати з моменту винаходу цих HEF. На рисунку 1 показано кількість дослідницьких статей, опублікованих про HEF, виготовлених за допомогою техніки магнетронного розпилення, у рецензованих журналах з 2006 року. Номер цитування включено на основі даних Scopus. На малюнку 2 представлено огляд різних елементів, які використовуються для розробки HEF з магнетронним розпиленням. Al і Cr широко використовуються в різних композиціях. Було проведено багато досліджень для покращення характеристик плівок, таких як стійкість до окислення вогнетривких сплавів, шляхом додавання

елементів, включаючи Al і Cr [35,36]. Ці елементи дозволяють утворювати оксидні шари (Al_2O_3 , Cr_2O_3), які діють як захисні покриття.

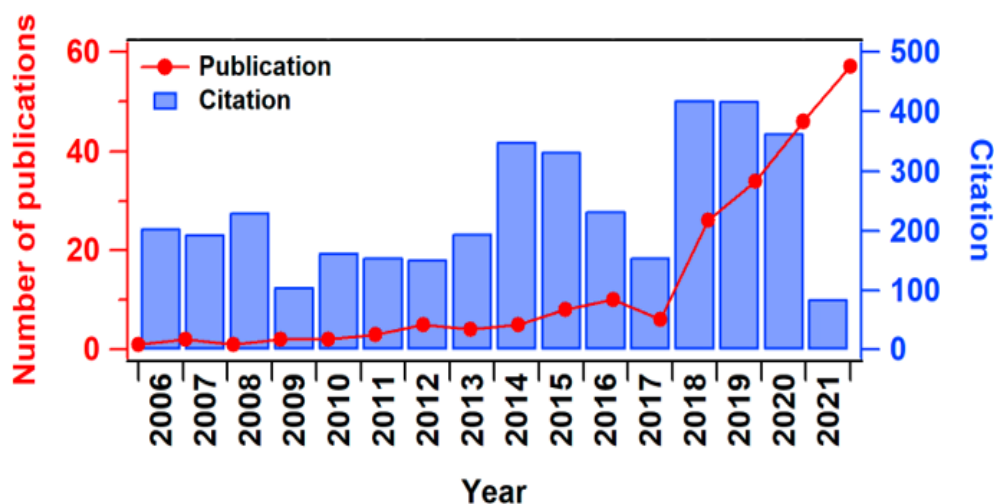


Рисунок 2.1 – Кількість зареєстрованих публікацій про HEF з магнетронним розпиленням. Гістограма показує кількість статей з 2006 року по грудень 2021 року. Червона крива відображає кількість цитувань статей за рік. Результати нанесено на графік відповідно до статистичного аналізу з веб-сайту Scopus.

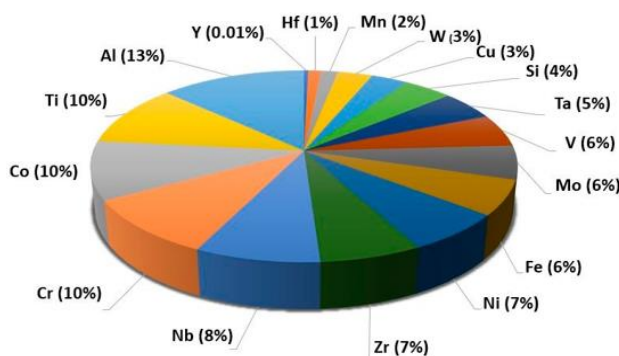


Рисунок 2.2 – Вибрані елементи, що використовуються як вихідна сировина для HEF, нанесених методом магнетронного розпилення

Перш ніж обговорювати зв'язок між параметрами магнетрона та властивостями HEF, необхідно згадати внесок конфігураційної ентропії ΔS_{conf} в енергію Гіббса. Висока конфігураційна ентропія, яка, як передбачається, є домінуючим елементом вільної енергії, може призвести до зменшення енергії

Гіббса, сприяючи утворенню твердих розчинів, а не інтерметалічних сполук. Про вплив конфігураційної ентропії ΔS_{conf} повідомлялося в літературі, але для дуже обмежених досліджень, і згадувалося лише у випадку масивних HEA [37,38]. Отто та ін. повідомив, що максимізація конфігураційної ентропії не може бути достатньою умовою для утворення твердого розчину. При виході з CoCrFeMnNi та додаванні інших елементів єдиної фази не було отримано [38]. Лоран-Брок та ін. [39] порівнювали високоентропійні сплави та звичайні розбавлені багатоелементні сплави, досліджуючи $Co_xCr_xFe_xMn_xNi_{100-x}$, причому x змінювався від 2 до 25%. Дослідження показало, що розбавлені сплави мають єдиний твердий розчин, тоді як деякі з концентрованих сплавів містять декілька фаз.

У випадку HEFs, і наскільки нам відомо, жодне дослідження чітко не повідомляло про цей аспект. Ми провели огляд літератури, що стосується плівок AlCrTaTiZr [40] і AlCrTaTiZrMo [41], які були покриті за допомогою радіочастотного магнетронного розпилення. Еквімолярні склади цих плівок мають різну конфігураційну ентропію. Обидві плівки мають аморфну структуру, але мають різні механічні властивості. Твердість і модуль Юнга AlCrTaTiZr становлять 9,3 ГПа і 140 ГПа, а AlCrTaTiZrMo – 11,2 і 193 ГПа. З іншого боку, Braeckman et al. досліджували вплив двох різних (Ge або In) розчинених елементів на фазоутворення плівок CoCrCuFeNi [42]. Вони повідомили, що якщо розчинені речовини перевищують певний поріг, то кристалічний твердий розчин не є стабільним, і перевага віддається аморфній структурі. Що стосується чотирьох основних ефектів HEA/HEF, враховуючи, що існує дуже обмежена кількість звітів про вплив ΔS_{conf} на їхні властивості, у цій галузі потрібні додаткові зусилля, щоб прояснити це питання.

Традиційно більшість фільмів засновані на одному або двох основних елементах. Їх розробка складається з вибору основного елемента та додавання другорядних елементів, іноді у великих кількостях, для покращення їхніх

фізичних, хімічних та механічних властивостей. Стандартні плівки фізичного осадження з парової фази (PVD), такі як суперсплави Ni, Al, Ti та Cu, були досліджені та повідомлені про них. Стандартні нітридні плівки демонструють цікаві властивості порівняно зі звичайними матеріалами. Наприклад, TiN і TiAlN мають температури окиснення близько 700 °C і 900 °C відповідно [16]. Інші подібні плівки демонструють добру корозійну стійкість, наприклад ZrN [43–46], що робить їх потенційними покриттями для різних застосувань.

Порівняно з ними, нещодавно були вироблені різні HEF, які демонструють чудові властивості, як зазначено вище. Наприклад, повідомляється, що нітриди HEF, як функція швидкості потоку азоту, є потенційними кандидатами на заміну суперсплавів Ni. Встановлено, що складові елементи сильно впливають на їх мікроструктуру і, відповідно, на властивості. Мікроструктура HEF може бути предметом чотирьох основних ефектів. Ці характеристики відсутні у випадку стандартних плівок PVD, що підкреслює важливість розробки нових плівок із кращими характеристиками. (AlCrNbSiTi)N HEF

досліджено Shen та ін. [16] має вищу температуру окиснення порівняно зі стандартними (TiN, TiAlN). (AlCrNbSiTi)N має температуру окиснення близько 1100 °C. Крім того, аморфна структура може бути більш антикорозійною через відсутність у неї меж. Однак утворення твердих розчинів, які є дуже популярними в різних HEF, може покращити корозійну стійкість матеріалів [47,48]. Тому HEFs мають потенціал мати чудову продуктивність порівняно зі стандартними плівками PVD і може використовуватися в екстремальних умовах.

В основному, для підготовки HEFs можна використовувати два методи: розпилення всіх елементів з однієї композитної мішені або спільне розпилення чистих елементарних мішеней. Можна використовувати мішень HEA, яка забезпечує хороший контроль стехіометрії різних елементів, доки зберігається композиція мішені. HEF можна осадити шляхом спільного розпилення чисті металеві мішені, а склад плівки регулюється з кожною потужністю розряду.

Режим реактивного розпилення може бути реалізований шляхом введення реактивних газів (N_2 , CH_4 , C_2H_2 або O_2) у вакуумну камеру з метою синтезу нітридів ($HNiF$; відомих як високоентропійні супергратчасті нітридні плівки [4]), карбідів ($HECF$).) або оксиди ($HEOF$).

2.2 Вимірювання механічних властивостей плівок

2.2.1 Визначення твердості методом мікроіндентування

Основний процес напилення відомий протягом багатьох років, і за допомогою цієї техніки було нанесено декілька матеріалів покриття. У цьому процесі катод бомбардується енергійними іонами, що утворюються в плазмі. Процес бомбардування призводить до розпилення, за допомогою якого атоми мішені можуть конденсуватися на підкладці. Процес здійснюється в закритій камері, де перед осадженням накачується низький тиск. Однак основний процес обмежений кількома ефектами, такими як низька швидкість осадження, низький коефіцієнт іонізації в плазмі та ефект нагрівання підкладки. Щоб подолати ці обмеження, було розроблено магнетронне розпилення. Магнетрони використовують магнітне поле, паралельне поверхні мішені, яке може стримувати рух вторинних електронів поблизу мішені. Магніти розташовані на центральній осі з протилежною орієнтацією, щоб створити кільця магнітів між краєм і центром мішені. Це було розроблено для захоплення електронів поблизу мішені та збільшення ймовірності іонізуючих зіткнень між електронами та атомами. Підвищена іонізація призводить до утворення щільної плазми поблизу мішені. Іонне бомбардування мішені в цьому випадку призводить до вищої швидкості розпилення та збільшення швидкості осадження. Крім того, висока іонізація в цьому магнетронному режимі означає, що розряд можна підтримувати при низьких робочих тисках порівняно з основним режимом.

Технологія високопотужного імпульсного магнетронного розпилення (HiPIMS) дозволяє користувачеві генерувати дуже високі миттєві струми, утримуючи мішень при низьких температурах за допомогою використання коротких імпульсів (від кількох мікросекунд до кількох сотень мікросекунд). Короткі імпульси дозволяють підтримувати розряд, уникаючи створення небажаних дуг, якщо тривалість імпульсів достатньо скорочена (менше 50 мс). У разі довгих імпульсів джерела живлення часто з'єднані з дугогасником. HiPIMS, який створює високоіонізовані розряди, має низку переваг. Наприклад, використання високої напруги виробляє високоенергетичні іони. Це часто призводить до отримання більш щільних плівок порівняно з тими, що виготовляються звичайними методами. Енергійні іони металу дозволяють шару бути компактним під час росту плівки, або через передачу імпульсу атомам плівки, що росте, або шляхом посилення дифузії атомів іонів металу на поверхні. Крім того, іонне травлення перед етапом осадження дозволяє оптимізувати поверхню розділу для кращої адгезії.

У літературі повідомляється про декілька досліджень щодо вивчення HEF за допомогою HiPIMS [5]. Сю та ін. досліджували вплив азоту на мікроструктуру та механічні властивості ГВП AlCrTiVZr [57]. Вміст металічного елемента та швидкість осадження зменшувалися зі збільшенням потоку азоту, що було пов'язано з отруєнням мішені. Аморфна структура утворювалася при низьких рівнях азоту (<4 sccm), а однофазний ГЦК твердий розчин з'являвся після підвищення рівня азоту понад 4 sccm. Твердість була виміряна на рівні 41,8 ГПа, що означало, що цю плівку можна класифікувати як надтвердий матеріал порівняно з іншими HEF. Це може бути пов'язано з ущільненням плівки за допомогою процесу HiPIMS. Та ж група повідомила про синтез іншого HEF (AlCrTiVZrN), нанесеного за допомогою HiPIMS і процесу магнетронного розпилення постійного струму (DCMS). Вони виявили, що плівка демонструє більш щільну мікроструктуру, ніж та, що отримана за допомогою DCMS (рис. 3)

[56]. Бачані та ін. також повідомили, що плівка (TiZrNbTFe)N, яка містить 32 ат.% азоту, має дуже щільну мікроструктуру [58]. Твердість вимірювалася при 36,2 ГПа. Це показує, як ущільнення плівок впливає на їхні механічні властивості. Крім того, та сама плівка має чудову стійкість до корозії порівняно з іншими, отриманими з іншим вмістом азоту, головним чином через компактну морфологію [8].

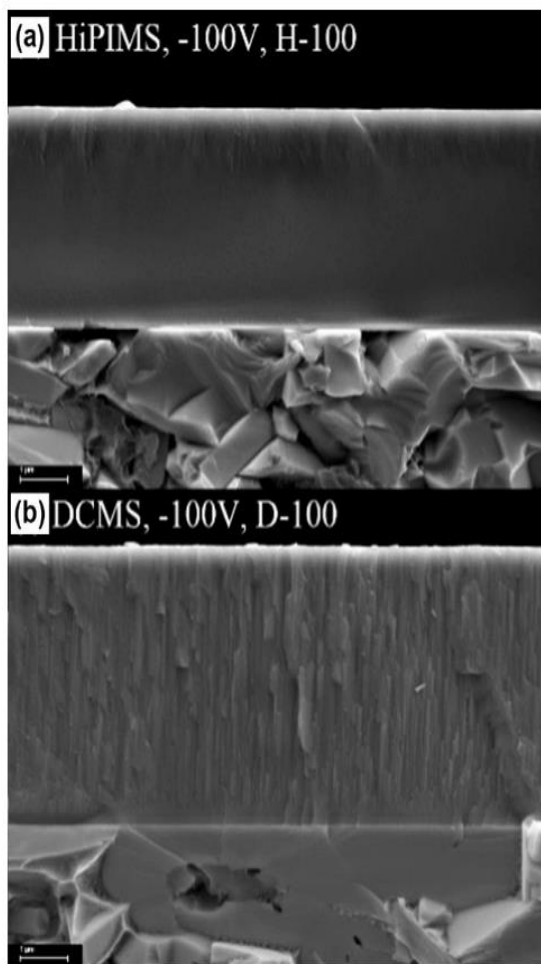


Рисунок 2.3 – Морфологія поперечного перерізу (а) плівок, осаджених методом HiPIMS, і (б) плівок, нанесених магнетронним розпиленням постійного струму (AlCrTiVZr)N

Було виявлено, що на швидкість осадження HEF, отриманих за допомогою магнетронного розпилення, впливають різні параметри, такі як температура підкладки, зсув підкладки, робочий тиск і швидкість потоку реактивного газу

(N₂, CH₄/C₂H₂, O₂). Shen та ін. досліджували нітриди (Al_{1,5}CrNb_{0,5}Si_{0,5}Ti)₅₀N₅₀ шляхом зміни зсуву підкладки [2]. Швидкість осадження зменшилася на 20%, коли зміщення змінювалося від 0–200 В, що відображає збільшення явища повторного розпилення навіть у слабо іонізованому розряді. Було також виявлено, що потоки газу, такі як N₂, CH₄/C₂H₂ та O₂, зменшують швидкість осадження плівок. Під час приготування HEF введення газу призвело до утворення нітридів, карбідів та оксидів, що є результатом отруєння мішені [6]. Chang та ін. показали, що швидкість осадження зменшується зі збільшенням температури підкладки (швидке зниження спостерігалось при температурах вище 300°C). Зниження відбувається за рахунок випаровування елементів плівки при високих температурах [61]. Було також виявлено, що тиск впливає на властивості HEF [7]. Як повідомили Кім та ін., швидкість осадження AlCoCrNi зменшується зі зміною тиску від $1,33 \cdot 10^{-1}$ до $1,33$ Па. Таким чином, підвищуючи тиск, зіткнення між атомами, випущеними з мішені, і газами збільшується у вакуумі. палата. Зіткнення впливає на середній шлях різних елементів HEF і сповільнює їх надходження на поверхню підкладки. Це відоме явище для звичайних сплавів, але у випадку HEF ефект важливий через наявність кількох елементів. Цей ефект пояснюється зменшенням довжини вільного пробігу випущених атомів з мішені через їх зіткнення з газами в камері.

Твердість плівки покриття значною мірою залежить від внутрішньої структури плівки покриття. Як уже зазначалося, різна консистенція (еластичність і пластичність) може впливати на твердість плівки.

Методи випробувань, за допомогою яких можна зробити висновки щодо твердості плівки, дають лише відносні значення, коли точніші методи випробувань недоступні. Д. Ваплер [6] і В. Ван [3].

Тестування та порівняння подібних плівок за однакових умов дає надійні та порівнювані дані. Виходячи з цього, результати вимірювань твердості різних

целюлозних фарб слід порівнювати між собою, оскільки основні принципи побудови таких фарб однакові.

2.2.2 Випробування на згин та розтяг при різних умовах

Більшість зареєстрованих НЕФ, отриманих за допомогою магнетронного розпилення, характеризуються стовпчастою, щільною, дендритоподібною та волокнистою морфологією. Повідомляється, що на зміну морфології впливають такі параметри осадження, як зміщення підкладки, температура підкладки, тиск і реактивні гази. Ущільнення плівок відбувається за рахунок високої рухливості адатомів на поверхні підкладки.

Морфологічно НЕФ можна контролювати, змінюючи багато параметрів розпилення. Стовпчаста структура формується при зміщенні в діапазоні від 50 В до 100 В, тоді як дуже тонкі лінії смугастості з відстанню спостерігалися на плівках AlCrTiWNbTa при 150 В [6]. Ю та ін. повідомили про три морфології плівки CrNbSiTiZr : стовпчаста форма виходить при 0 В, вона рухається між стовпчастими та тонкими волокнами при 50 В і стає компактною при 200 В [6]. Явище ущільнення плівок є результатом високої енергії бомбардування зростаючих плівок, яка збільшується відповідно до зростання зсуву. Wang та ін. повідомили, що плівка CrNbTiMoZr , нанесена без напруги зміщення, демонструє острівну структуру поверхні [4]. Усі плівки були нанесені при різних зміщеннях підкладки, і морфологія поверхні ставала більш щільною та гладкою зі збільшенням зміщення. Що стосується поперечного перерізу плівок, результати виявили зміни від стовпчастої структури до тонковолокнистої структури за рахунок збільшення зсуву. Дослідження плівки $(\text{Al}_{1,5}\text{CrNb}_{0,5}\text{Si}_{0,5}\text{Ti})_{50}\text{N}_{50}$ виявляє поверхню з морфологією, схожою на цвітну капусту, отриману при 0 В, яка змінюється на гладку морфологію, як показано на малюнку 4b, і поверхню без особливостей, отримано при 150 В [9]. Додатковий аналіз, представлений у

тому ж довіднику, показує, що мікрофотографії поперечних перерізів SEM (тут не представлені) демонструють зміну морфології: стовпчаста форма формується при 0 В, вона стає щільною при 50 В, тоді як при 150 В з'являється невиразний вигляд спостерігається.

Інші дослідження показали залежність морфології NEF від температури підкладки. При підвищенні температури морфологія стає щільною. Острови спостерігалися у випадку FeCoCrNiMoO NEF, як показано на малюнку 4 [5]. Завдяки підвищенню температури субстрату розмір острівців зменшувався, що призводило до щільної морфології. Це пов'язано зі збільшенням енергії поверхневих адатомів при підвищенні температури. Гладкі зерна формували при кімнатній температурі у вигляді листів. А

Плівка FeCoNiAlMnW, нанесена при 200°C, показала два типи зерен, багатогранні з розміром 100-150 нм та інші дрібні зерна розміром 20-30 нм [6]. З підвищенням температури ультрадрібні зерна стали більшими з розміром від 60 до 100 нм.

Бехраван та ін. повідомили про отримання оксиду AlSiTiCrMo з використанням незбалансованої DCMS під впливом тиску, який змінювався між 1 і 8 мТорр. Плівка, отримана при 1 мТорр, демонструє морфологію без дефектів. Поверхня, нанесена при тиску 4 мТорр, містить кілька вузликових зерен. Ця морфологія пов'язана з низькою енергією атомів на поверхні, спричиненою підвищенням тиску. При 8 мТорр розмір поверхні вузликових зерен збільшується.

Плівка AlCoCrCu_{0,5}FeNi, осаджена при різних частках потоку кисню, показала поверхню із зернами різного розміру [26]. При низькому потоці кисню поверхня плівки показала агломеровані зерна із середнім розміром кластера 88-200 нм. Коли потік O₂ збільшився, зерна стали рівновісними з розміром 35-100 нм. Чен та ін. повідомили про зміну морфології поверхні плівки VAlTiCrMo після введення азоту [4]. Металева композиція являла собою поверхню правильних

тетраедричних частинок. Розмір частинок збільшувався, коли збільшувався вміст азоту, що призводило до гладкої та компактної поверхні.

Плівка (AlCrNbYZr) була досліджена шляхом зміни швидкості потоку азоту. Металева плівка мала дендритоподібну мікроструктуру, як показано на малюнку 4d [5]. Однак із збільшенням вмісту азоту морфологія змінилася. V-подібна стовпчаста морфологія була сформована при 46 ат.% N із зернами тригональної форми, утвореними на поверхні плівки (рис. 4e). При 51 ат.% N морфологія стала більш гладкою з дрібними округлими зернами

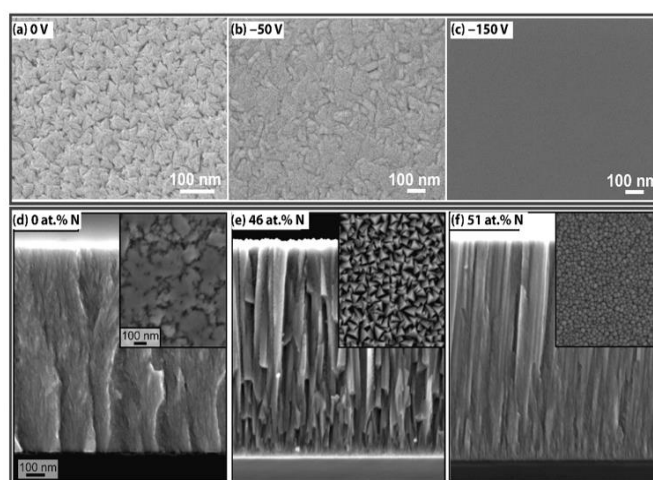


Рисунок 2.4 – Плівка (Al_{1,5}CrNb_{0,5}Si_{0,5}Ti)₅₀N₅₀ при 0 В (а), –50 В (б) та –150 В (в). Плівки (AlCrNbYZr)N з різним вмістом азоту при 0 ат.% (г), 46 ат.% (д) та 51 ат.% (е)

З іншого боку, для плівки FeCoNiCuVZrAl повідомлялося про наночастинки з різною геометрією як функцію вмісту азоту [68]. Без азоту наночастинки мали розмір приблизно 10–25 нм, а поверхня стала гладкою за рахунок збільшення вмісту азоту.

Повідомлені HEF, осаджені шляхом магнетронного розпилення, є кристалічними або аморфними. Під ефектом зміщення підкладки деякі HEF показали кристалічну фазу [29, 30, 64], тоді як інші плівки не зазнали впливу [63]. Наприклад, (AlCrSiNbZr)N HEF показав фазу NaCl-ГЦК зі зміщенням підкладки

0 В, 25 В, 50 В і 75 В [3]. Проте у випадку плівки CrNbSiTiZr впливу на її кристалічну структуру не спостерігалось [63]. Behraven та ін. узагальнив деякі НЕФ, отримані з різними параметрами осадження, виявляючи утворення аморфної структури [6]. Згідно з різними повідомленнями, температура підкладки, зміщення підкладки та робочий тиск не впливають на фазу різних НЕФ, за винятком дослідження, повідомленого Ханом та ін., де відбулося фазове перетворення AlCoCrCu_{0,5}FeNi з неупорядкованої структури в кристалічну шляхом зміни тиску.

У таблиці 2.3 узагальнено різні кристалічні структури НЕФ, отриманих методом магнетронного розпилення за останні 10 років. Найбільш зареєстровані плівки демонструють ГЦК структуру твердого розчину. Це виявляє вплив газів на фазове перетворення плівок. У випадку НЕСF Jhon et al. повідомили про формування ГЦК структури CrNbSiTiZr в результаті утворення бінарних карбідів NbC, TiC і ZrC [2]. Зі збільшенням вмісту вуглецю плівки ставали аморфними. Така ж поведінка спостерігалася у випадку деяких НЕОФ. ОЦК фаза твердого розчину утворювалася з плівки (NbMoTaWV)O при 16 ат.% O₂. Однак при підвищенні вмісту O плівка ставала аморфною. Крім того, AlCoCrCu_{0,5}FeNi та FeCrCoNiAl_{0,1} НЕО виявили утворення ГЦК структури твердого розчину при низьких ат.% O зі структурою шпінелі при високому вмісті O [2].

Таблиця 2.3 – Повідомлення про кристалічну структуру NECF, НЕOF і HENF, отриманих методом магнетронного розпилення за останні 10 років.

Composition	Gas	Structure		[Refs.]
		Without Gas	With Gas	
CrNbSiTiZr	CH ₄	unmentioned	fcc	[21]
FeCrCoNiAl _{0.1}	O ₂	fcc	fcc (spinel)	[69]
AlCoCrCu _{0.5} FeNi	O ₂	unmentioned	fcc (spinel)	[26]
NbMoTaWV	O ₂	bcc	amorphous	[70]
Al _{0.19} Cr _{0.13} Nb _{0.19} Ta _{0.30} Ti _{0.19}	O ₂	unmentioned	rutile-type (r-TiO ₂)	[19]
AlCrTiVZr	N ₂	amorphous	fcc	[57]
NbTaMoW	N ₂	bcc	fcc	[71]
MoNbTaWV	N ₂	bcc	fcc	[72]
CrNbTiAlV	N ₂	amorphous	fcc	[73]
Cr _{0.35} Al _{0.25} Nb _{0.12} Si _{0.08} V _{0.20}	N ₂	amorphous	B1-NaCl	[74]
MoNbTaWV	N ₂	bcc	fcc	[13]
AlTiTaZrHf	N ₂	amorphous	fcc	[75]
VAlTiCrMo	N ₂	bcc	fcc	[24]
AlCrTiZrV	N ₂	amorphous	fcc	[76]
AlCrNbYZr	N ₂	nanocomposite	fcc	[77]
AlCoCrCu _{0.5} FeN	N ₂	unmentioned	fcc + fcc	[78]
AlCrTiZrHf	N ₂	amorphous	fcc	[59]
NbTiAlSiZr	N ₂	amorphous	amorphous	[79]
AlCoCrNi	N ₂	amorphous	amorphous	[27]
Al _{0.5} CrFeNiTi _{0.25}	N ₂	amorphous	fcc	[80]
FeCoNiCuVZrAl	N ₂	amorphous	amorphous	[68]
ZrTaNbTiW	N ₂	amorphous	bcc + fcc	[81]
AlCrMoNiTi	N ₂	amorphous	bcc	[82]
AlCrMoZrTi	N ₂	amorphous	bcc	[82]
TiZrNbHfTa	N ₂	fcc + intermetallic	fcc	[83]
AlCrMoTaTiZr	N ₂	amorphous	fcc	[20]

2.3 Вивчення термодинамічних властивостей плівок

2.3.1 Вимірювання температурної стійкості плівок

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 (TiZrNbHfTa)N і (TiZrNbHfTa)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 N₂ та Ar+CH₄ 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 , $M=Ti, Zr, Hf, Nb$ 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 $(HfTaVWZr)B_2$, нанесені неактивним магнетронним розпиленням мішені, що складається з диборидів еквімолярного складу, і показали високі механічні властивості (модуль інденування $E \sim 580$ ГПа і твердість $H \sim 45$ ГПа) фільмів.

Багатокомпонентні $(Zr, Ti, Hf, V, Ta) B_2$ 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 $Cr_{0,69}Ta_{0,20}V_{0,11}N$ вирощено 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 Ti-22Nb-10Zr 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 (AlCrTiVZr)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.

2.3.2 Аналіз теплопровідності плівок

Більшість методів, які використовуються при вимірюванні теплопровідності напівпровідників, принципово не відрізняється високими термоелектричними властивостями [2].

Методи вимірювання теплопровідності поділяються на стаціонарні і динамічні [3]. В першому випадку вимірювання проводяться після встановлення рівноваги. Це істотно для досягнення високого ступеня точності, проте встановлення рівноваги, особливо для неякісних провідників тепла, може виявитися дуже тривалим процесом. При цьому час, необхідний для вимірювань на даному зразку при декількох різних температурах, буде дуже великим. При використуванні динамічного методу, в якому потоки тепла вимірюються залежно від температури, можна набагато швидше і детальніше провести вимірювання в широкому інтервалі температур. Проте динамічні вимірювання мають свої недоліки, оскільки з їх допомогою важко досягти високого рівня точності [4, 5].

Слід розрізняти вимірювання абсолютні і порівняльні [4]. В абсолютному методі безпосередньо вимірюється тепло, яке проходить через зразок. Звичайно тепло передається зразку через один його кінець у вигляді електричної енергії. У порівняльному методі одна і та ж кількість тепла проходить через досліджуваний зразок і через зразок з відомою теплопровідністю, розташований послідовно з досліджуваним. Потік тепла обчислюється за градієнтом температури на еталонному зразку. Теплопровідності еталонного і досліджуваного матеріалів повинні бути величинами одного порядку. Абсолютні методи звичайно застосовуються при температурах нижче кімнатної, проте внаслідок малих розмірів звичайних напівпровідникових зразків при більш високих температурах краще використовувати порівняльний метод. При цьому розсіювання тепла шляхом випромінювання в оточуючий простір виявляється не таким істотним.

Розмір і форма зразка, призначеного для вимірювань, залежать від його теплопровідності [4, 5]. При виборі оптимальних розмірів слід мати на увазі різні джерела похибок, що виникають при вимірюванні теплопровідності. При вимірюванні теплопровідності завжди є можливість витоку тепла через оточуюче

середовище. Якщо таким середовищем є повітря, то тепло може відводитися шляхом теплопровідності і конвекції. Якщо зразок розміщений у глибокий вакуум, то тепло може відводитися ще і випромінюванням. Щоб такі втрати тепла зробити порівняно малими, краще всього використовувати зразки малої висоти із значною площею поперечного перетину.

Абсолютний метод. Для реалізації цього методу автори [7] запропонували наносити на вимірювальний зразок (непровідну плівку або вільну поверхню підкладки) S-подібний металевий або напівпровідниковий допоміжний шар (рис. 2.5). Коли струм I протікає через смугу 1 довжиною L , смуга 1 нагрівається. Це залежить від потужності, що подається, і теплового потоку, що поширюється від смуги 1 до ізотермічного електрода 4. Форма S-подібної структури вибирається такою, щоб співвідношення $L \gg l$, $l \gg d$, $t \gg b$.

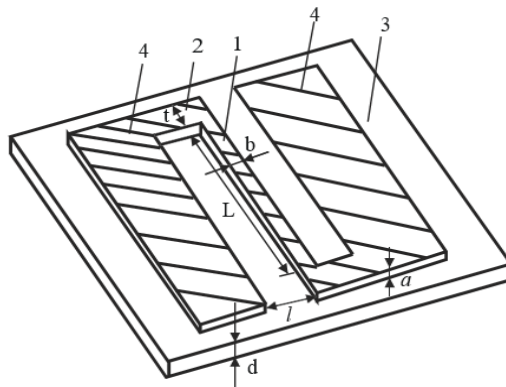


Рисунок 2.5 – Схема тонкоплівкової структури для вимірювання теплопровідності тонких плівок

1 – вузька провідна смужка; 2 – перемичка; 3 – підкладка; 4 – ізотермічні електроди; L – довжина провідної смужки; l – ширина зазору; b – ширина провідної смужки; a – товщина провідного шару; d – товщина підкладки; t – ширина перемички

Використання S-подібного допоміжного шару дозволяє уникнути шунтування теплового потоку в вимірюваній плівці. Відносно невеликі втрати

тепла через перемичку 2 враховуються поправочним членом у формулі для визначення теплопровідності.

Значення теплопровідності тонких плівок важливі як при конструюванні елементів мікроелектронних схем, плівкових приймачів і тепловипромінювачів, так і при дослідженні їх фізичного стану [6]. Вимірювання теплопровідності тонких плівок ускладнюється тим, що мала площа поперечного перерізу спотворює температурне поле в тонкій плівці через неконтрольоване розсіювання тепла через термодроти або термометри опору для вимірювання температури [7].

2.3.3 Визначення температурних коефіцієнтів розширення та лінійного розширення

Матеріалом для провідного шару є платина, яка наноситься на підкладку катодним напиленням під тиском 5×10^{-2} торр. Інший матеріал з досить високим температурним коефіцієнтом опору (Ni, Fe та ін.) також може бути використаний для формування провідного шару.

У описаному методі [7] товщина платинового провідного шару становила (0,1-0,2) мкм. Опір при товщині провідної смужки становив 0,1 мкм ~ 300 Ом, температурний коефіцієнт опору $(1,3-1,4) \cdot 10^{-3}$ К⁻¹. Для ефективного нагріву провідного шару теплопровідністю (9-10) К поліамідної плівки товщиною 13 мкм при кімнатній температурі необхідний струм нагріву $2 \cdot 10^{-3}$ А.

Вимірювання проводять в ізотермічній камері у вакуумному кріостаті (рис. 2.6). Тут плівки, які підлягають перевірці, напилюються, покращуючи точність вимірювання та зменшуючи ймовірність забруднення основи.

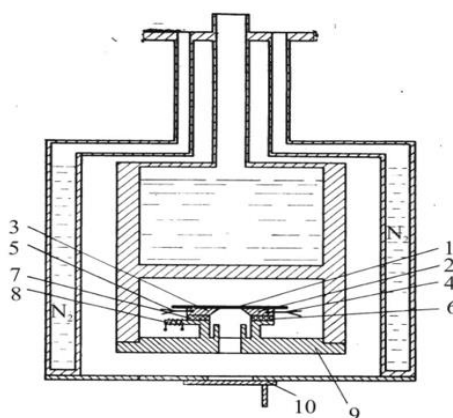


Рисунок 2.6 – Схема ізотермічної камери вакуумного кріостата для визначення теплопровідності тонких плівок

1 - зразок; 2 і 3 - електроди; 4 і 5 - термопари; 6 і 7 - теплопереходи із BeO; 8 - нагрівник; 9 - плита; 10 – заслінка

У цьому випадку теплопровідність розраховується наступним чином [7].

$$\chi = \left(\frac{I^2 R_0^2 \beta l}{2Ld\Delta R} - k \right) \left(1 - \frac{2}{nL} \right), \quad (2.1)$$

де R_0 – опір смужки 1 при відсутності струму нагріву; β – температурний коефіцієнт опору провідного шару; ΔR – зміна опору смужки 1 під дією струму I ; k – поправка на випромінювання $k=2(12+1b)\alpha/d$; α – коефіцієнт тепловіддачі за рахунок випромінювання; $(1-2/(nL))$ – поправка на крайові ефекти $n^2 = (2\chi d + 2l2\alpha)/bl(\chi n\alpha + \chi d)$; χn – теплопровідність провідного шару; α – коефіцієнт теплопровідності за рахунок випромінювання. Величини l , L , b , d вказані на рис. 1, а α визначається по відхиленню температури провідної смужки при заданій зміні температури камери від температури ізотермічних електродів 4.

Похибка вимірювання коефіцієнта теплопровідності визначається похибками вимірювання $R - 0,05 \%$; $I - 0,1 \%$; $T - 0,5 \%$; $\Delta H - 0,5 \%$; $b - 1 \%$ та геометричних розмірів зразка d , L , l , b .

При вимірюванні коефіцієнта теплопровідності тонких металічних або напівпровідникових плівок на підкладці попередньо визначають

теплопровідність χ_d підкладки, а після напилення плівки – системи «плівка–підкладка» і за різницею між ними розраховується коефіцієнт теплопровідності плівки. При дослідженні залежностей теплопровідності від товщини і температури систематична похибка, яка викликана точністю у визначенні геометричних розмірів, виключається.

Запропонований метод дозволяє вимірювати питому теплоємність тонкоплівкових зразків. Для цього зразок нагрівають до стаціонарного стану, потім вимикають і реєструють експоненціальне спадання ΔR з часом. Теплопровідність і теплоємність визначаються постійною часу.

3 ω метод. Цей метод спочатку був розроблений для вимірювання теплопровідності ізотропних сипких тіл з низькими значеннями теплопровідності. Пізніше цей метод був успішно застосований для вимірювання теплопровідності тонких плівок, нанесених на високотеплопровідні підкладки [8].

Геометрія зразка для вимірювання теплопровідності плівок у 3- ω методі схематично зображено на рис. 2.7. На поверхню тонкої досліджуваної плівки наносять термічним напиленням вузьку металеву смужку завширшки $2b$, товщини h , завдовжки L і опором R_0 (рис. 2.7).

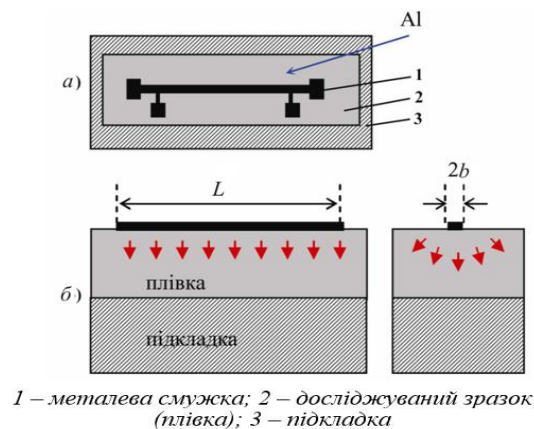


Рисунок 2.7 – Схема досліджуваної структури для вимірювання теплопровідності тонких плівок (а) та розподіл теплового поля (б)

У цьому методі використовують змінний струм напругою U_{ω} та частотою ω , який нагріває металеву смужку–нагрівач нанесену на зразок (рис. 2.7, а). Джоулевий нагрів зумовлює коливання температури частотою 2ω з амплітудою $\omega T_{2\omega}$ [9]:

$$\Delta T_{2\omega} = \frac{Ph}{2\chi bL}, \quad (2.2)$$

де P – потужність, що витрачається для нагріву металевої смужки.

Оскільки опір чистих металів зростає лінійно з температурою, то коливання температури створює осциляції опору металевої смужки і напруги також з частотою 2ω . Ця осцилююча напруга частотою 2ω разом із джерелом струму частотою ω і створюють у металевій смужці невеликі сигнали напруги.

$$U_{3m} = \frac{4R^2 I^3 \alpha}{\pi^4 \chi \sqrt{+(2\omega\gamma)^2}}, \quad (2.3)$$

де χ – теплопровідність досліджуваної плівки; R – опір смужки; I – струм, що пропускається через смужку; α – температурний коефіцієнт опору; γ – характеристичний термічний час релаксації системи.

Температурний коефіцієнт опору визначається за формулою:

$$\alpha = \frac{1}{R} \cdot \frac{\partial R}{\partial T}. \quad (2.4)$$

За низьких частот $\omega \ll 1/\gamma$ система перебуває у квазірівноважному режимі і величина напруги третьої гармоніки повністю визначається теплопровідністю плівки.

РОЗДІЛ 3

АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ

3.1 Висновки щодо структури плівок (TiZrNbHfTa)B₂

Структура плівок (TiZrNbHfTa)B₂ відноситься до високентропійних структур або HEA (High-Entropy Alloy). HEA є сплавами, які складаються з п'яти або більше компонентів у рівних атомних відсотках. Вони відрізняються від традиційних сплавів, де один або два компоненти переважають над іншими.

Структура (TiZrNbHfTa)B₂ є типовою для багатоелементних сплавів. Основною особливістю цієї структури є наявність боридної фази B₂. Фаза B₂ є типом кристалічної структури, яка включає два атоми металу (Ti, Zr, Nb, Hf або Ta) та один атом бору (B). Вони формують кубічну компактну структуру.

Загальна формула плівок (TiZrNbHfTa)B₂ вказує, що вони складаються з Ti, Zr, Nb, Hf, Ta та B. Кожен з цих елементів може брати участь у формуванні кристалічної структури і впливати на її властивості.

Детальніший аналіз структури (TiZrNbHfTa)B₂ може включати визначення розташування атомів у кристалічній ґратці, вивчення міжатомних взаємодій, аналіз наявності домішок та дефектів у структурі, а також вимірювання параметрів кристалічної ґратки, таких як період решітки та коефіцієнт сітчастості.

3.2 Обговорення механічних властивостей плівок

Основний процес напилення відомий протягом багатьох років, і за допомогою цієї техніки було нанесено декілька матеріалів покриття. У цьому процесі катод бомбардується енергійними іонами, що утворюються в плазмі. Процес бомбардування призводить до розпилення, за допомогою якого атоми

мішені можуть конденсуватися на підкладці. Процес здійснюється в закритій камері, де перед осадженням накачується низький тиск. Однак основний процес обмежений кількома ефектами, такими як низька швидкість осадження, низький коефіцієнт іонізації в плазмі та ефект нагрівання підкладки. Щоб подолати ці обмеження, було розроблено магнетронне розпилення. Магнетрони використовують магнітне поле, паралельне поверхні мішені, яке може стримувати рух вторинних електронів поблизу мішені. Магніти розташовані на центральній осі з протилежною орієнтацією, щоб створити кільця магнітів між краєм і центром мішені. Це було розроблено для захоплення електронів поблизу мішені та збільшення ймовірності іонізуючих зіткнень між електронами та атомами. Підвищена іонізація призводить до утворення щільної плазми поблизу мішені. Іонне бомбардування мішені в цьому випадку призводить до вищої швидкості розпилення та збільшення швидкості осадження. Крім того, висока іонізація в цьому магнетронному режимі означає, що розряд можна підтримувати при низьких робочих тисках порівняно з основним режимом.

Технологія високопотужного імпульсного магнетронного розпилення (HiPIMS) дозволяє користувачеві генерувати дуже високі миттєві струми, утримуючи мішень при низьких температурах за допомогою використання коротких імпульсів (від кількох мікросекунд до кількох сотень мікросекунд). Короткі імпульси дозволяють підтримувати розряд, уникаючи створення небажаних дуг, якщо тривалість імпульсів достатньо скорочена (менше 50 мс). У разі довгих імпульсів джерела живлення часто з'єднані з дугогасником. HiPIMS, який створює високоіонізовані розряди, має низку переваг. Наприклад, використання високої напруги виробляє високоенергетичні іони. Це часто призводить до отримання більш щільних плівок порівняно з тими, що виготовляються звичайними методами. Енергійні іони металу дозволяють шару бути компактним під час росту плівки, або через передачу імпульсу атомам плівки, що росте, або шляхом посилення дифузії атомів іонів металу на поверхні.

Крім того, іонне травлення перед етапом осадження дозволяє оптимізувати поверхню розділу для кращої адгезії.

3.3 Аналіз термодинамічних властивостей плівок

Більшість методів, які використовуються при вимірюванні теплопровідності напівпровідників, принципово не відрізняється високими термоелектричними властивостями.

Методи вимірювання теплопровідності поділяються на стаціонарні і динамічні [3]. В першому випадку вимірювання проводяться після встановлення рівноваги. Це істотно для досягнення високого ступеня точності, проте встановлення рівноваги, особливо для неякісних провідників тепла, може виявитися дуже тривалим процесом. При цьому час, необхідний для вимірювань на даному зразку при декількох різних температурах, буде дуже великим. При використуванні динамічного методу, в якому потоки тепла вимірюються залежно від температури, можна набагато швидше і детальніше провести вимірювання в широкому інтервалі температур. Проте динамічні вимірювання мають свої недоліки, оскільки з їх допомогою важко досягти високого рівня точності.

Слід розрізняти вимірювання абсолютні і порівняльні [4]. В абсолютному методі безпосередньо вимірюється тепло, яке проходить через зразок. Звичайно тепло передається зразку через один його кінець у вигляді електричної енергії. У порівняльному методі одна і та ж кількість тепла проходить через досліджуваний зразок і через зразок з відомою теплопровідністю, розташований послідовно з досліджуваним. Потік тепла обчислюється за градієнтом температури на еталонному зразку. Теплопровідності еталонного і досліджуваного матеріалів повинні бути величинами одного порядку. Абсолютні методи звичайно застосовуються при температурах нижче кімнатної, проте внаслідок

малих розмірів звичайних напівпровідникових зразків при більш високих температурах краще використовувати порівняльний метод. При цьому розсіювання тепла шляхом випромінювання в оточуючий простір виявляється не таким істотним.

Розмір і форма зразка, призначеного для вимірювань, залежать від його теплопровідності. При виборі оптимальних розмірів слід мати на увазі різні джерела похибок, що виникають при вимірюванні теплопровідності. При вимірюванні теплопровідності завжди є можливість витоку тепла через оточуюче середовище. Якщо таким середовищем є повітря, то тепло може відводитися шляхом теплопровідності і конвекції. Якщо зразок розміщений у глибокий вакуум, то тепло може відводитися ще і випромінюванням. Щоб такі втрати тепла зробити порівняно малими, краще всього використовувати зразки малої висоти із значною площею поперечного перетину.

3.4 Порівняння з іншими матеріалами та застосування плівок (TiZrNbHfTa)B₂

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.

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 Zepelin», 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.

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.

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 eV у спектрі B 1s охоплює значення енергії зв'язку, характерні для фаз TiB₂, ZrB₂, NbB₂, HfB₂, TaB₂ 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 (TiZrHfNbTa)B₂ (плівки HED).

ВИСНОВКИ

Під час виконання роботи було встановлено, що метод магнетронного розпилення постійного струму (DC magnetron sputtering) є одним з найпоширеніших методів для осадження тонких плівок на поверхні підкладки. Цей метод використовує розпилювання матеріалу з таргету (або металевій пластини) за допомогою магнетрона під впливом постійного струму.

Було розглянуто можливі наслідки при ефекті зміщення підкладки у контексті дослідження структури, механічних і термодинамічних властивостей плівок $(\text{TiZrNbHfTa})\text{B}_2$, їх осадження методом магнетронного розпилення постійного струму: зміщення підкладки може мати вплив на структуру плівок $(\text{TiZrNbHfTa})\text{B}_2$. Рух підкладки може сприяти формуванню більш однорідного зернового розміру та мікроструктури плівок. Залежно від характеру зміщення (обертальний або лінійний рух), можуть спостерігатися зміни в орієнтації зерен або їхньому розташуванні. Такі зміни можуть впливати на механічні, електричні та термодинамічні властивості плівок; ефект зміщення підкладки також може мати вплив на термодинамічні властивості плівок $(\text{TiZrNbHfTa})\text{B}_2$.

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.

Структура плівок $(\text{TiZrNbHfTa})\text{B}_2$ відноситься до високентропійних структур або HEA (High-Entropy Alloy). HEA є сплавами, які складаються з п'яти або більше компонентів у рівних атомних відсотках. Вони відрізняються від традиційних сплавів, де один або два компоненти переважають над іншими. Структура $(\text{TiZrNbHfTa})\text{B}_2$ є типовою для багатоеlementних сплавів. Основною особливістю цієї структури є наявність боридної фази B_2 . Фаза B_2 є типом

кристалічної структури, яка включає два атоми металу (Ti, Zr, Nb, Hf або Ta) та один атом бору (B). Вони формують кубічну компактну структуру. Загальна формула плівок $(\text{TiZrNbHfTa})\text{B}_2$ вказує, що вони складаються з Ti, Zr, Nb, Hf, Ta та B. Кожен з цих елементів може брати участь у формуванні кристалічної структури і впливати на її властивості.

Ми провели огляд літератури, що стосується плівок $(\text{TiZrNbHfTa})\text{B}_2$, які були покриті за допомогою радіочастотного магнетронного розпилення. Еквімолярні склади цих плівок мають різну конфігураційну ентропію. Обидві плівки мають аморфну структуру, але мають різні механічні властивості. Твердість і модуль Юнга AlCrTaTiZr становлять 9,3 ГПа і 140 ГПа, а AlCrTaTiZrMo – 11,2 і 193 ГПа. Що стосується чотирьох основних ефектів HEA/HEF, враховуючи, що існує дуже обмежена кількість звітів про вплив ΔS_{conf} на їхні властивості, у цій галузі потрібні додаткові зусилля, щоб прояснити це питання.

Було виявлено, що на швидкість осадження HEF, отриманих за допомогою магнетронного розпилення, впливають різні параметри, такі як температура підкладки, зсув підкладки, робочий тиск і швидкість потоку реактивного газу (N_2 , $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_2$, O_2). Швидкість осадження зменшилася на 20%, коли зміщення змінювалося від 0-200 В, що відображає збільшення явища повторного розпилення навіть у слабо іонізованому розряді. Було також виявлено, що потоки газу, такі як N_2 , $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_2$ та O_2 , зменшують швидкість осадження плівок. Під час приготування HEF введення газу призвело до утворення нітридів, карбідів та оксидів, що є результатом отруєння мішені.

Усі плівки були нанесені при різних зміщеннях підкладки, і морфологія поверхні ставала більш щільною та гладкою зі збільшенням зміщення. Що стосується поперечного перерізу плівок, результати виявили зміни від стовпчастої структури до тонковолокнистої структури за рахунок збільшення зсуву. Дослідження плівки $(\text{TiZrNbHfTa})\text{B}_2$ виявляє поверхню з морфологією,

схожою на цвітну капусту, отриману при 0 В і поверхню без особливостей. отримано при 150 В. Додатковий аналіз показує, що мікрофотографії поперечних перерізів SEM демонструють зміну морфології: стовпчаста форма формується при 0 В, вона стає щільною при 50 В, тоді як при 150 В з'являється невиразний вигляд спостереження.

Інші дослідження показали залежність морфології NEF від температури підкладки. При підвищенні температури морфологія стає щільною. Завдяки підвищенню температури субстрату розмір острівців зменшувався, що призводило до щільної морфології. Це пов'язано зі збільшенням енергії поверхневих адатомів при підвищенні температури. Гладкі зерна формували при кімнатній температурі у вигляді листів.

Плівка (TiZrNbHfTa)B₂ була досліджена шляхом зміни швидкості потоку азоту. Металева плівка мала дендритоподібну мікроструктуру. Однак із збільшенням вмісту азоту морфологія змінилася. V-подібна стовпчаста морфологія була сформована при 46 ат.% N із зернами тригональної форми, утвореними на поверхні плівки. При 51 ат.% N морфологія стала більш гладкою з дрібними округлими зернами.

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.

Більшість методів, які використовуються при вимірюванні теплопровідності напівпровідників, принципово не відрізняється високими термоелектричними властивостями. Методи вимірювання теплопровідності поділяються на стаціонарні і динамічні. В першому випадку вимірювання

проводяться після встановлення рівноваги. Це істотно для досягнення високого ступеня точності, проте встановлення рівноваги, особливо для неякісних провідників тепла, може виявитися дуже тривалим процесом. При цьому час, необхідний для вимірювань на даному зразку при декількох різних температурах, буде дуже великим. При використуванні динамічного методу, в якому потоки тепла вимірюються залежно від температури, можна набагато швидше і детальніше провести вимірювання в широкому інтервалі температур. Проте динамічні вимірювання мають свої недоліки, оскільки з їх допомогою важко досягти високого рівня точності.

Значення теплопровідності тонких плівок важливі як при конструюванні елементів мікроелектронних схем, плівкових приймачів і тепловипромінювачів, так і при дослідженні їх фізичного стану. Вимірювання теплопровідності тонких плівок ускладнюється тим, що мала площа поперечного перерізу спотворює температурне поле в тонкій плівці через неконтрольоване розсіювання тепла через термодроти або термометри опору для вимірювання температури.

Ми провели ідентифікацію піків у спектрах. 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 eV у спектрі B 1s охоплює значення енергії зв'язку, характерні для фаз TiB₂, ZrB₂, NbB₂, HfB₂, TaB₂ 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 (TiZrHfNbTa)B₂ (плівки HED).

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Кацев 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 ФЕЕ: 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, A.L. 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, 102275 doi.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. Pogrebnyak, 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. Pogrebnyak, 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. Pogrebnyak, 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