**Звіт про науково-дослідну роботу: „ Дослідити механізми формування наноструктури та її впливу на властивості надтвердих магнетронних покриттів і напівпровідникових плазмохімічних плівок ”**

**Мета роботи** - полягає у вивченні механізмів формування наноструктури і її впливу на механічні і оптоелектронні властивості нанокомпозитних покриттів NbN/SiNx NbN/AlN, NbC/SiC, наношаруватих покриттів TiN/SiC, AlN/BNC, напівпровідникових плівок SiCN та перспективних матеріалів, котрі можуть бути використані в надтвердих композитних покриттях – AlMgB14, тверді розчини TiC-SiC. Дослідження проводили в трьох основних напрямках це – тонкі магнетронні покриття (Розділ 1), плазмохімічні та магнетронні SiCN плівки (Розділ 2), перспективні матеріали покриттіві (Розділ 3).

Вперше вивчені: структурні і механічні властивості нанокомпозитних і наношаруватих тонких плівок, отриманих шляхом магнетронного розпилення мішеней із Nb, Si, SiC, AlN, TiN, B4C; структурні, оптоелектронні і механічні властивості аморфних SiCN плівок залежно від параметрів осадження; електронна і фононна структури, фазові діаграми, термодинамічні та механічні властивості перспективних матеріалів покриттів з використанням першопринципних методик.

Проведені дослідження є актуальними, оскільки поглиблюють розуміння закономірностей формування властивостей ряду плівкових і об’ємних структур, котрі перспективні для використання в промисловості, опто- і мікро-електроніці та приладобудуванні, а також для виготовлення нових надтвердих тугоплавких матеріалів і покриттів.

 Терміни виконання наукової роботи: початок І кв. 2012 р.

 закінчення IV кв. 2016 р.

**Керівник роботи**: Іващенко Володимир Іванович, д.ф.-м.н., (Еmail:petro@ipms.kiev.ua)

 **Скорочений зміст висновків рецензентів.**

 Дослідження по темі являють закінчену роботу. Результати і висновки роботи є цілком обґрунтованими і опубліковані в провідних фахових вітчизняних і зарубіжних виданнях і є дуже важливими в плані іх застосування у виробництві.. Запропоновані структурні моделі інтерфейсів у нанокомпозитних і наношаруватих покриттях. Розроблені нові покриття і плівки можуть мати широке застосування в металообробній промисловості та приладобудуванні. Оптимальні теоретичні результати є важливими у розумінні ролі границь розділу у нанокомпозитах. Теоретично запропоновані нові матеріали на основі систем Ai-Mg-B та TiN/SiC можуть бути застосовані у дизайні нових надтвердих покриттів. Основні результати та дані є достовірними, мають високий науковий рівень та перспективу використання у прикладних цілях.

 **Пропозиції про подальше використання результатів роботи.**

 Розроблені матеріали надтвердих магнетронних плівок можуть бути запропоновані для впровадження у машинобудуванні в якості зносостійких захисних покриттів. Зважаючи на оптоелектронні властивості, низьку шорсткість, високу твердість та низький коефіцієнт тертя, аморфні Si-C-N плівки рекомендовано до застосування в напівпровідникових приладах та мікоелектромеханічних системах (МЕМС).

 Теоретичні результати можуть бути використані: при розробці новітніх надтвердих тонких покриттів; для пояснення властивостей гетероструктур та інтерфейсів, із котрих формуються нанокомпозити.

 Дані про реєстрацію роботи: № 0112U002094

**РЕФЕРАТ**

**Об’єкт дослідження** – надтверді покриття та напівпровідникові плівки на основі NbN, NbC, TiN, SiNx SiC, SiCN, AlN, їх структурні, механічні та оптоелектронні властивості, матеріал покриттів.

 **Мета роботи** полягає у вивченні механізмів формування наноструктури і її впливу на структурні, механічні і оптоелектронні властивості плівок на основі зазначених тугоплавких сполук. Методи дослідження: установка для дуального магнетронного розпилення, плазмохімічна установка. Для дослідження зразків використано: рентгеноструктурний аналіз, наноіндентування, трибологічні і адгезійні тести, оптичний профілометр, інфрачервона і рентгенелектронна спектроскопії, установки для дослідження оптоелектронних властивостей, атомний силовий мікроскоп, просвітлювальна електронна мікроскопія. Були синтезовані при різних режимах і всебічно вивчені магнетронні нанокомпозитні: Nb-Si-N (мішені – Nb i Si, змінні параметри – потужність розряду, швидкість потоку азоту, напруга зміщення на підкладці), Nb-Al-N (мішені – Nb i Al, змінний параметр – потужність розряду на мішені із алюмінію), Nb-Si-C (змінний параметр – кількість кремнію на композитній мішені Nb+Si+C) покриття; наношаруваті TiN/SiC (мішені – TiN i SiC, змінний параметр – температура підкладки) і AlN/BNC (мішені – Al і B4C, змінний параметр – потужність розряду на мішені із B4C) покриття; магнетронні Si-C-N плівки (мішень - SiC, змінний параметр – швидкість потоку азоту), плазмохімічні Si-C-N плівки (прекурсори – гексаметилдісилазан, водень, азот, зміні параметри – швидкість потоку азоту, температура підкладки, зміщення на підкладці, потужність розряду). Встановлені оптимальні режими осадження покриттів і плівок. Зокрема, встановлено, що нанотвердість і твердість по Кнупу наноструктурованих покриттів сягають 35-40 ГПа та понад 56 ГПа, відповідно. Нанотвердість Si-C-N плівок складає понад 36 ГПа. Ці плівки є напівпровідними з енергетичною щілиною в межах 2.1-2.4 еВ. На основі першопринципних розрахунків запропоновано матеріали для покриттів систем Al-Mg-B, Ti-Si-C. Запропоновано структурні моделі інтерфейсів у нанокомпозитних і наношаруватих покриттях. Результати досліджень показують, що магнетронні плівки можуть бути використані як зносостійкі і захисні покриття. Зважаючи на оптоелектронні властивості, низьку шорсткість, високу твердість та низький коефіцієнт тертя, аморфні Si-C-N плівки рекомендовано до застосування в напівпровідникових приладах та мікроелектромеханічних системах (МЕМС). **Ключові слова**: НАНОкомпозитні і наношаруваті ПОКРИТТЯ, АМОРФНІ напівпровідникові ПЛІВКИ, першопринципні розрахунки, Гетероструктури, стабільність фаз, структурА, механічні І оптоелектронні властивості.

 **Публікації**

 1. Ivashchenko V. I. Comparative first-principles study of TiN/SiNx/TiN interfaces / V. I. Ivashchenko, S. Veprek, P. E. A. Turchi, V. I. Shevchenko // Phys. Rev. B. – 2012. – v. 85. – P. 195403-15.

 2. Ivashchenko V. I. First-principles study of TiN/SiC/TiN interfaces in superhard nanocomposites / V. I. Ivashchenko, S. Veprek, P. E. A. Turchi, V. I. Shevchenko, // Phys. Rev. B. – 2012. – v. 86. – P. 014110-8.

 3. Abadias G. Structure, phase stability and elastic properties in the Ti1-xZrxN thin-film system: Experimental and computational studies / G. Abadias, V. I. Ivashchenko, L. Belliard, Ph. Djemia // Acta Materialia. – 2012. – v. 60. – P. 5601–5614.

4. Сукач А. В. Електричні та фотоелектричні властивості гетеропереходів α‑SiCN/c-Si / А. В. Сукач, В. В. Тетьоркін, В. І. Іващенко, О. К. Порада, А. О. Козак, A. I. Ткачук, А. Т. Ворощенко // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. – 2013. – Вип. 48, – С.115–123.

5. Ivashchenko V. I. Models of the Interfaces in Superhard TiN-Based Heterostructures and Nanocomposites from First-Principles / [V. I. Ivashchenko](http://link.springer.com.sci-hub.org/search?facet-author=%22Volodymyr+Ivashchenko%22), [S. Veprek](http://link.springer.com.sci-hub.org/search?facet-author=%22Stan+Veprek%22), [P. Turchi](http://link.springer.com.sci-hub.org/search?facet-author=%22Patrice+Turchi%22), [J. Leszczynski](http://link.springer.com.sci-hub.org/search?facet-author=%22Jerzy+Leszczynski%22) // [Practical Aspects of Computational Chemistry III](http://link.springer.com.sci-hub.org/book/10.1007/978-1-4899-7445-7) / [ed. by [J. Leszczynski](http://link.springer.com.sci-hub.org/search?facet-author=%22Jerzy+Leszczynski%22) and [M. K. Shukla](http://link.springer.com.sci-hub.org/search?facet-author=%22Manoj+K.+Shukla%22)]. – Springer US, 2014. – p. 45– 91.

6. Ivashchenko V. I. First-principles quantum molecular dynamics study of TixZr1−xN(111)/SiNy heterostructures and comparison with experimental results / V. Ivashchenko, S. Veprek, A. Pogrebnjak and B. Postolnyi // Sci. Technol. Adv. Mater. – 2014. – v. 15. – P. 025007–11.

7. Ivashchenko V. I. First-principles molecular dynamics investigation of thermal and mechanical stability of the TiN(001)/AlN and ZrN(001)/AlN heterostructures / V. I. Ivashchenko, S. Veprek, P. E. A. Turchi,V. I. Shevchenko, J. Leszczynski, L. Gorb, F. Hill // Thin Solid Films. – 2014. – v. 564. – P. 284–293.

8. Ivashchenko V. I. Characterization of SiCN thin films: experimental and theoretical investigations / V. I. Ivashchenko, A. O. Kozak, O. K. Porada, L. A. Ivashchenko, O. K. Sinelnichenko, O. Lytvyn, T. V. Tomila, V. J. Malakhov // Thin Solid Films. – 2014. – v. 569. – P. 57–63.

9. Ivashchenko V. I. First-principles Quantum Molecular Dynamics Study of TixZr1-xN(111)/SiNy Heterostructures / V. I. Ivashchenko, S. Veprek, A.D. Pogrebnjak // Nanomaterials: Applications and Properties: the International Conf., September 17-22, 2012 y.: proceedings. – Crimea, 2012. – V. 1, №. 3. – P. 03PCSI (5p.)

10. Porada O. K. Effect of added nitrogen on properties of SiCN films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition using hexamethyldisilazane / O. K. Porada, A. O. Kozak, L. A. Ivashchenko, V. I. Ivashchenko, T. V. Tomila // Nanomaterials: Applications and Properties: the International Conf., September 16-20, 2013 y.: proceedings. – Crimea, 2013. – V. 2, №. 2. – P. 02FNC11 (4p.)

11. Козак А. О. Оптоелектронні властивості плазмохімічних SiCN плівок / А. О. Козак, О. К. Порада, Л. А. Іващенко, В. І. Іващенко, Т. В. Томіла, В. Я. Малахов // Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка: ІІ міжнар. наук.-практ. конф., 22-24 травня 2013 р.: матеріали. – Кременчук, 2013. – С. 108-109.

12. Ivashchenko V. I. Structural and Mechanical Properties of Nanocomposite Nb-Al-N Films / V. I. Ivashchenko, P. L. Skrynskyy, A. O. Kozak, A. D. Pogrebnjak, I. I. Timofeyeva, S. N. Dub // Nanomaterials: Applications and Properties: the International Conf., September 21-23, 2014 y.: proceedings. – Lviv 2014. – V. 3, №.1. – P. 01NTF17 (3p.).

13. Porada O. K. Effect of Substrate temperature on the Properties of PECVD SiCN Films / O. K. Porada, A. O. Kozak, V. I. Ivashchenko, L. A. Ivashchenko, T. V. Tomila // Nanomaterials: Applications and Properties: the International Conf., September 21-23, 2014 y.: proceedings. – Lviv 2014. – V. 3, №.1. – P. 01NTF22 (4p.)

14. Ivashchenko V. I. Structure and Properties of NbN and Nb-Si-N Deposited by Magnetron Sputtering / V. I. Ivashchenko, P. L. Skrynskyy, O. S. Lytvyn, V. M. Rogoz, O. V. Sobol, A. P. Kuzmenko // Nanomaterials: Applications and Properties: the International Conf., September 21-23, 2014 y.: proceedings. – Lviv 2014. – V. 3, №.1. – P.01NTF22 (4p.).

 15. V. I. Ivashchenko, S. Veprek, A.S. Argon, P. E.A. Turchi,Leonid Gorb, Frances Hill, Jerzy Leszczynski, First-principles quantum molecular calculations of structural and mechanical properties of TiN/SiNx heterostructures, and the achievable hardness of the nc-TiN/SiNx nanocomposites, Thin Solid Films 578 (2015) 83-92.

 16. V.I. Ivashchenko, A.D. Pogrebnjak, O.V. Sobo’, P.L. Scrynskii, V.N. Rogoz, A.A. Meilekhov, S.N. Dub, A.I. Kupchishin, Structure and Properties of Nanocomposite Nb-Al-N Films, Physics of the Solid State 57 (2015) 1642-1646.

 17. V. I. Ivashchenko, P. L. Skrynskii, O. S. Litvin, A. D. Pogrebnjak, V. N. Rogoz,

G. Abadias, O. V. Sobol’, and A. P. Kuz’menko, Structure and Properties of Nanostructured NbN and Nb–Si–N Films Depending on the Conditions of Deposition: Experiment and Theory The Physics of Metals and Metallography, 2015, Vol. 116, No. 10, pp. 1015–1028.

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

 19. V.I. Ivashchenko, P.L. Scrynskyy, O.S. Lytvyn, V.M. Rogoz, O.V. Sobol, A.P. Kuzmenko, H. Komsta, C. Karvat, Investigation of NbN and Nb–Si–N Coatings Deposited by Magnetron Sputtering, Acta Physica Polonica A, 128 (2015) 949-952.

 20. A. O. Kozak, V. I. Ivashchenko, O. K. Porada, L. A. Ivashchenko, O. K. Sinelnichenko, S. N. Dub, O. S. Lytvyn, I. I. Tymofeeva, G. N. Tolmacheva, Effect of the nitrogen flow on the properties of Si-C-N amorphous thin films produced by magnetron sputtering, [Journal of Superhard Materials](http://link.springer.com/journal/11961), 37, [Issue 5,](http://link.springer.com/journal/11961/37/5/page/1) pp 300-309 (2015).

 21. V.I. Ivashchenko, P.L. Scrynskyy, S.N. Dub, I.I. Tomofeeva, O.O. Butenko, A.O. Kozak, AlMgB14-Based Films Prepared by Magnetron Sputtering at Various Substrate Temperatures Proceedings of the International Conference “Nanomaterials: Applications and Properties”, Vol. 4, No.1, 01NTF07 (2pp.), Lviv, Ukraine, September 16-23, 2015.

 22. O.K. Porada, A.O. Kozak, V.I. Ivashchenko, S.M Dub, A.D. Pogrebnjak,

Hard Si-C-N chemical vapor deposited films, Proceedings of the International Conference “Nanomaterials: Applications and Properties”, Vol. 4, No.1, 01NTF09 (3pp.), Lviv, Ukraine, September 16-23, 2015.

 23. V.I. Ivashchenko, P.L. Skrynskiy, V.N. Rogoz, A.I. Kupchishin, P. Weigierek, Analisis of the Influence of Deposition Condition on the Structure of the Coatings Nb-Al-N, “Nanomaterials: Applications and Properties”, Vol. 4, No.1, 01NTF13 (3pp.), Lviv, Ukraine, September 16-23, 2015.

 24. А.О. Козак, В.І. Іващенко, О.К. Порада, Л.А. Іващенко, В.Я. Малахов, Т.В. Томіла, Оптичні властивості плазмохімічних гідрогенізованих Si-C-N плівок, Ж. Нано- та Електронної Фізики, Т. 7, No.3 (2015) С. 03040-6.

 25. V.I. Ivashchenko, A.D. Pogrebnjak, P.L. Skrynsckii, V.N. Rogoz, S.V. Plotnikov, N.K. Erdybaeva, E.O. Tleukenov, The structure and Properties of the Nanocomposite Nb-Al-N Films, Proceedings of the 9th International Conference “New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation”, p. 25, Zakopane, Poland, June 23-26, 2015.

 26. V.I. Ivashchenko, V.N. Rogoz, P.L. Skrynskiy, K.Piotrovska, Structure and Mechanical Properties of Nanocomposite Films Nb-Al-N as a Function of Deposition Parameters, p. 53, Proceedings of the 9th International Conference “New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation”, p. 25, Zakopane, Poland, June 23-26, 2015..

 27. V.I. Ivashchenko, P.L. Scrynskyy, O.O. Butenko, A.O. Kozak, S.N. Dub, I.I. Timofeeva, Characterization of Al-Mg-B films prepared by magnetron sputtering, Proceedings of the International Conference HighMat Tech-15, p 140, Kyiv, Ukraine, October 5-8, 2015.

 28. Козак А.А., Порада А.K., Иващенко В.И., Иващенко Л.A., Малахов В.Я., Томила Т.В., ХАРАКТЕРИСИКА ПЛАЗМОХИМИЧКСКИХ a-SiCN:H ПЛЕНОК: ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОДЛОЖКИ, Proceedings of the International Conference HighMat Tech-15, p. , Kyiv, Ukraine, October 5-8, 2015.

 29. Volodymyr Ivashchenko, Vladyslav Rogoz, Pavlo Skrynskiy, Czeslaw Kozak, Marek Opielak, STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF Nb−Al−N NANOCOMPOSITE FILMS AS A FUNCTION OF THE DEPOSITION PARAMETERS, High Temperature Material Processes, 19 (2015) 179-187.

 30. V.I. Ivashchenko, P.L. Scrynskyy, S.N. Dub, O.O. Butenko, A.O. Kozak, O.K. Sinelnichenko, Structural and mechanical properties of Al-Mg-B films: Experimental study and first-principles calculations, Thin Solid Films 599 (2016) 72–77

#####  31. Z. J. He, Z. H. Fu, D. Legut, X. H. Yu, Q. F. Zhang, V. I. Ivashchenko, S. Veprek, and R. F. Zhang, Tuning lattice stability and mechanical strength of ultraincompressible tungsten carbides by varying the stacking sequence, Phys. Rev. B 93, 184104 (2016).

 32. [A.A. Onoprienko](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897216303693), [V.I. Ivashchenko](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897216303693), [I.I. Timofeeva](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897216303693), [А.К. Sinelnitchenko](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897216303693), [О.А. Butenko](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897216303693), Experimental and theoretical investigation of Nb-Si-C films, [Surface and Coatings Technology](http://www.sciencedirect.com/science/journal/02578972), [300](http://www.sciencedirect.com/science/journal/02578972/300/supp/C) (2016) 35–41.

 33. [V. I. Ivashchenko](http://scitation.aip.org/search?value1=V.+I.+Ivashchenko&option1=author&option912=resultCategory&value912=ResearchPublicationContent), [P. E. A. Turchi](http://scitation.aip.org/search?value1=P.+E.+A.+Turchi&option1=author&option912=resultCategory&value912=ResearchPublicationContent), [S. Veprek](http://scitation.aip.org/search?value1=S.+Veprek&option1=author&option912=resultCategory&value912=ResearchPublicationContent), [V. I. Shevchenko](http://scitation.aip.org/search?value1=V.+I.+Shevchenko&option1=author&option912=resultCategory&value912=ResearchPublicationContent), [Jerzy Leszczynski](http://scitation.aip.org/search?value1=Jerzy+Leszczynski&option1=author&option912=resultCategory&value912=ResearchPublicationContent), [Leonid Gorb](http://scitation.aip.org/search?value1=Leonid+Gorb&option1=author&option912=resultCategory&value912=ResearchPublicationContent) and [Frances Hill](http://scitation.aip.org/search?value1=Frances+Hill&option1=author&option912=resultCategory&value912=ResearchPublicationContent), First-principles study of crystalline and amorphous AlMgB14-based materials, J. Appl. Phys. 119 (2016) 205105-205120.

#  34. [Alexander D. Pogrebnjak](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884216305004), [Oleksandr V. Bondar](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884216305004), [Gregory Abadias](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884216305004), [Volodymyr Ivashchenko](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884216305004), [Oleg V. Sobol](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884216305004), [Stefan Jurga](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884216305004), [Emerson Coy](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884216305004), Structural and mechanical properties of NbN and Nb-Si-N films: Experiment and molecular dynamics simulations, [Ceramics International](http://www.sciencedirect.com/science/journal/02728842) 42 (2016) 11743–77756.

 35. V. I. Ivashchenko, S. N. Dub, P. L. Scrynskii, A. D. Pogrebnjak, O. V. Sobol’, G. N. Tolmacheva, V. M. Rogoz, and A. K. Sinel’nichenko, Journal of Superhard Materials, 38 (2016) 103–113.

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