

Abstrakt

VISKUPOVÁ, Katarína: Vplyv znižovania obsahu bóru na štruktúru a vlastnosti tenkých vrstiev diboridov prechodových kovov [Dizertačná práca], Univerzita Komenského v Bratislave, Fakulta matematiky, fyziky a informatiky, Centrum nanotechnológií a pokročilých materiálov; školiteľ: RNDr. Branislav Grančič, PhD., Bratislava, 2025, 56 s.

Cieľom predloženej dizertačnej práce je preskúmať vplyv bórovej podstechiometrie na štruktúru a mechanické vlastnosti tenkých vrstiev diboridov prechodových kovov (TMB_2). Tieto materiály sú v súčasnosti výrazne skúmané kvôli vynikajúcim fyzikálnym vlastnostiam, medzi ktoré patrí vysoká tvrdosť, odolnosť voči opotrebeniu a vysokoteplotná stabilita, čo ich predurčuje na aplikáciu v podobe ochranných povlakov pre extrémne podmienky. Súčasný výskum sa zameriava najmä na zlepšenie húževnatosti a oxidačnej odolnosti, ktoré patria medzi hlavné nedostatky TMB_2 vrstiev. Štúdie ukazujú, že sľubnou cestou k zlepšeniu týchto vlastností je znížiť koncentráciu bóru a zamerať sa na prípravu podstechiometrických vrstiev s pomerom B/TM menším ako 2. Keďže funkčné vlastnosti úzko súvisia s mikroštruktúrou, je dôležité porozumieť ako sa diboridové systémy vyrovnávajú s nedostatkom bóru.

Jeden z možných spôsobov znižovania pomeru B/kov vo vrstvách pripravených magnetronovým naprašovaním je použitie kodepozície z TMB_2 a kovového terča. V tejto práci využívame túto metódu na rast ternárnych $\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x\text{B}_{2-\Delta}$ a $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{B}_{2-\Delta}$ vrstiev, ktoré sú následne žíhané vo vákuu s cieľom študovať štruktúrny vývoj vplyvom teploty. Analýza pomocou transmisnej elektrónovej mikroskopie s vysokým rozlíšením ukazuje, že mierna podstechiometria vedie k heteroštruktúrnej dekompozícii na oblasti obohatené o V s vyšším obsahom B a hexagonálnou $P6/mmm$ štruktúrou, zatiaľ čo ortorombická $Cmcm$ fáza sa formuje v oblastiach obohatených o W (Mo), kde je nižšia koncentrácia B. Dekompozícia súvisí so vznikom antifázových rozhraní APB-2i, ktoré umožňujú koherentné zakomponovanie ortorombických oblastí do hexagonálnej mriežky. Výsledky sú podporené výpočtami s využitím teórie funkcionálu hustoty (DFT), ktoré naznačujú, že pozorovaná dekompozícia je energeticky výhodná kvôli rôznej afinite príslušných binárnych systémov k formovaniu bórových vakancií. Zistenia ukazujú, že obsah bóru zohráva kľúčovú úlohu pri určovaní štruktúrnej stability ternárnych diboridových systémov.

Bórová podstechiometria sa dá dosiahnuť aj pri depozícii z jedného TMB_2 terča, pokiaľ obsahuje kov s vysokou atómovou hmotnosťou, čo spôsobuje spätné odprašovanie B z rastúcej vrstvy. V ďalšej časti tejto práce sa venujeme príprave vysoko podstechiometrických $\text{TaB}_{1,2}$ vrstiev pomocou naprašovania z TaB_2 terča, v ktorých výrazné zníženie obsahu bóru vedie k vzniku štruktúry s nízkou úrovňou usporiadania. Vysoká teplota počas žihania vedie ku kryštalizácii ortorombickej $Cmcm$ fázy s vysokou hustotou plošných defektov, vrátane dvojčatenia. Pomocou DFT výpočtov ukazujeme, že dvojčatenie vzniká prirodzene ako dôsledok konkurencie medzi $Cmcm$ a ďalšou ortorombickou fázou $Pnma$, ktoré majú veľmi blízke formačné energie. Výpočty na supercelách s rôznym usporiadaním vrstevných chýb ukazujú, že v TaB_{1+x} systémoch s Ta vakanciami dvojčatenie spôsobuje pokles formačnej energie, pričom tento pokles závisí od šírky dvojčatových lamiel. Žihanie TaB_x vrstiev je sprevádzané nárastom tvrdosti, čo podľa výpočtov môže do istej miery súvisieť so spevnením štruktúry v dôsledku dvojčatenia.

Avšak, formovanie kryštalickej štruktúry vplyvom vákuového žihania spôsobuje nežiadúce zdrsnenie povrchu vrstiev. Z tohto hľadiska by bolo zaujímavé pripraviť kryštalické monoboridové vrstvy priamo počas depozície. Jeden zo sľubných prístupov bez použitia veľmi vysokých depozičných teplôt je využitie technológie HiPIMS (high-power impulse magnetron sputtering). Posledná časť tejto práce sa zaoberá vrstvami $\text{Ti}_{1-y}\text{W}_y\text{B}_x$ rastenými pomocou hybridnej TiB_2 -Ti-DCMS/ W_2B_5 -HiPIMS kodepozície bez použitia externého ohrevu substrátov. S využitím synchronizovaného predpätia je zabezpečené bombardovanie rastúcej vrstvy $\text{W}^{+}/^{2+}$ iónmi, ktoré efektívne nahrádza teplotou indukovanú mobilitu deponovaných častíc generovaním kaskád kolízií v dôsledku veľkého hmotnostného rozdielu medzi W a ostatnými časticami tvoriacimi vrstvu. Demonštrujeme, že táto metóda umožňuje prípravu kryštalických $\text{Ti}_{1-y}\text{W}_y\text{B}_x$ vrstiev so zahustenou štruktúrou v širokom rozsahu pomeru B/kov, s excelentnými mechanickými vlastnosťami, s dodatočným benefitom zníženia spotreby energie.

Kľúčové slová: diboridy prechodových kovov, monoboridy, tenké vrstvy, magnetronové naprašovanie, HiPIMS, podstechiometria, znížený obsah B, chemické odmiešanie, plošné defekty, antifázové rozhrania, dvojčatenie, iónové bombardovanie, nízkoteplotný rast, mechanické vlastnosti, teória funkcionálu hustoty