

УДК 539.32, 548.735, 539.531
УКПП
№ держреєстрації 0116U006816
Інв. №

Міністерство освіти і науки України
Сумський державний університет
(СумДУ)
40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, тел. (0542) 334108

ЗАТВЕРДЖУЮ
Проректор з наукової роботи
д-р.фіз.-мат.наук, проф.
_____ А.М. Черноус

ЗВІТ
ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ

Розробка перспективних наноструктурних багатошарових покриттів з покращеними фізико-механічними та трибологічними властивостями
РОЗРОБКА МАТЕМАТИЧНИХ МОДЕЛЕЙ ОТРИМАННЯ
БАГАТОШАРОВИХ ПОКРИТТІВ ІЗ ЗАДАНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ
(остаточний)

Начальник НДЧ
к-т фіз.-мат. наук, с.н.с.

Д.І. Курбатов

Науковий керівник НДР
к-т техн. наук, доц.

О.В. Бондар

2018

Рукопис закінчено 20 липня 2018 р.

Результати роботи розглянуто науковою радою СумДУ протокол від 27 червня 2018 р. № 9

СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР, к-т техн. наук, доц.	_____	О.В. Бондар (підрозділи 1 – 5)
	(2018.07.20)	
Відповідальний виконавець, Мол. наук. співроб.	_____	А.П. Шипиленко (підрозділ 1, 2, 3)
	(2018.07.20)	
Виконавці:		
Мол. наук. співроб. к-т фіз.-мат. наук	_____	В.М. Рогоз (підрозділ 2)
	(2018.07.20)	
Мол. наук. співроб. к-т фіз.-мат. наук	_____	І.В. Якущенко (підрозділ 2)
	(2018.07.20)	
Мол. наук. співроб.	_____	Я.О. Кравченко (підрозділ 3.1 – 3.3)
	(2018.07.20)	
Інженер	_____	К.В. Смирнова (підрозділ 3.4 – 3.6)
	(2018.07.20)	
Інженер	_____	М.О. Лісовенко (підрозділ 4.1)
	(2018.07.20)	
Інженер	_____	К.О. Біловол (підрозділ 4.2)
	(2018.07.20)	
Лаборант	_____	Д.Ю. Юрченко (підрозділ 4.3)
	(2018.07.20)	
Лаборант	_____	І.М. Шахова (підрозділ 4.4)
	(2018.07.20)	

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 89 с., 5 ч., 10 табл., 39 рис., 5 форм., 72 джерела.

НАНОСТРУКТУРНІ ПОКРИТТЯ, БАГАТОШАРОВІ ПОКРИТТЯ, МЕХАНІЧНІ ТА ТРИБОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ, ПАРАМЕТРИ ОСАДЖЕННЯ, ПОТЕНЦІАЛ ЗСУВУ, ПЕРШОПРИНЦИПНІ РОЗРАХУНКИ.

Об'єкт дослідження – керована технологія отримання багатошарових наноструктурних покриттів з комплексом прогнозованих властивостей на основі нітридів та карбідів перехідних металів, а також фізико-хімічні процеси, що обумовлюють формування та зміни фазового стану, структури, субструктури та функціональних властивостей покриттів.

Предмет дослідження – механізми та моделі формування наноструктурних багатошарових покриттів на основі нітридів та карбідів перехідних металів із заданим комплексом фізико-механічних властивостей.

Мета роботи – Мета полягає в розробці технологій отримання перспективних наноструктурних багатошарових покриттів з покращеними трибологічними та фізико-механічними властивостями, а також встановлення основних закономірностей, створення моделей та розвиток фізичних уявлень про процеси, що обумовлюють формування складу, структури, функціональних властивостей багатошарових наноструктурних покриттів. Завданням проекту є дослідження впливу параметрів осадження, товщини та складу бішарів на властивості покриттів, а також розробка технологічних рекомендацій до практичного застосування даних покриттів.

Методи отримання та дослідження зразків – для осадження зразків використано метод вакуумно-дугового випаровування катода та метод магнетронного осадження; для дослідження поверхні та поперечного перерізу використовувалася атомно-силова мікроскопія, растрова електронна мікроскопія з енергодисперсійною приставкою та просвічуюча електронна мікроскопія, рентгенівська дифрактометрія; дослідження розподілу елементного складу зразків виконувалося методами вторинної іонної мас-спектрометрії та резерфордівського зворотнього розсіяння; механічні та трибологічні властивості методами індентування поверхні покриття та взаємодії шляхом тертя з корундовою кулькою.

Звіт складається з п'ятих розділів. У перших двох розділах розглянуто основні аспекти отримання та дослідження багатошарових наноструктурних покриттів. У розділах 3 – 5 представлені результати досліджень багатошарових покриттів CrN/MoN, TiN/ZrN та TiN/SiC відповідно.

На основі результатів НДР розроблено курси лекцій проф., д-р фіз.-мат. наук Погребняка О.Д. «Основи технологій нанесення покриттів» та «Сучасна наноінженерія». Отримано патенти України на корисну модель № 114384 U «Інструмент або виріб з багатокомпонентним наноструктурним покриттям» та № 110987 U «Інструмент або виріб з багатошаровим наномасштабним покриттям».

ЗМІСТ

РЕФЕРАТ	3
ЗМІСТ	4
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	6
1 ВСТУП	7
2 ОБЛАДНАННЯ ТА МЕТОДИКА ВИВЧЕННЯ ПОКРИТТІВ ТА ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ.....	9
3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ БАГАТОШАРОВИХ ПОКРИТТІВ CrN/MoN	14
3.1 Осадження багатошарових покриттів CrN/MoN	14
3.2 Дослідження багатошарової структури покриттів CrN/MoN.....	15
3.3 Дослідження елементного складу покриттів CrN/MoN.....	18
3.4 Дослідження морфології поверхні та мікроструктури покриттів CrN/MoN	21
3.5 Дослідження залишкових напружень у багатошарових покриттях CrN/MoN	29
3.6 Дослідження механічних та трибологічних властивостей багатошарових покриттів MoN/CrN	34
4 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ БАГАТОШАРОВИХ ПОКРИТТІВ TiN/ZrN.....	38
4.1 Осадження багатошарових покриттів TiN/ZrN.....	38
4.2 Дослідження елементного складу та морфології поверхні багатошарових покриттів TiN/ZrN.....	39
4.3 Дослідження структурно-фазового складу багатошарових покриттів TiN/ZrN.....	43
4.4 Механічні та трибологічні властивості багатошарових покриттів TiN/ZrN 45	
4.5 Чисельне моделювання властивостей багатошарових покриттів TiN/ZrN.....	50
4.6 Термічна стабільність багатошарових покриттів TiN/ZrN	53
5 Результати досліджень багатошарових покриттів TiN/SiC	60
5.1 Осадження багатошарових покриттів TiN/SiC	60
5.2 Дослідження елементного складу, морфології поверхні та структурно- фазового складу багатошарових покриттів TiN/SiC	61
5.3 Дослідження механічних властивостей багатошарових покриттів TiN/SiC 72	

5.4 Чисельне моделювання властивостей багат шарових покриттів TiN/SiC	74
ВИСНОВКИ.....	79
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ.....	82

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

- R_f – радіус кривизни покриття підкладки;
- R_s – радіус кривизни підкладки;
- $t_{\text{шару}}$ – час осадження шару, (с);
- $I_{\text{ос.}}$ – сила струму осадження, (А);
- $I_{\text{п.}}$ – сила струму на підкладці, (А);
- $U_{\text{б.}}$ – напруга на підкладці, (В);
- Arc-PVD – Метод вакуумно-дугового нанесення покриттів;
- P_N – робочий тиск (азотовмісної) атмосфери під час осадження, (Па);
- SIMS – Вторинна іонна мас-спектрометрія;
- BSED – Метод дифракції зворотного електронного розсіювання;
- RBS (POP) – Резерфордівське обернене розсіювання;
- SEM (PEM) – Растрова електронна мікроскопія;
- EDX (ЕДС) – Енергодисперсійний аналіз;
- TEM (ПЕМ) – Просвічуюча електронна мікроскопія;
- HR TEM – Просвічуюча електронна мікроскопія з високою розподільчою здатністю;
- XRD – Дифракція рентгенівських променів;
- E – модуль пружності твердого тіла;
- H – твердість твердого тіла;
- AE – акустична емісія;
- Λ – товщина бішару;
- 2θ – кут Вульфа-Брегга;
- μ – коефіцієнт тертя;
- h – товщина покриття;
- $\langle \varepsilon \rangle$ – мікродеформація;
- L – розмір кристалітів;

1 ВСТУП

Проблема створення захисних покриттів із покращеними властивостями в останнє десятиріччя активно обговорюється на багатьох конференціях у різних країнах світу. Її актуальність підтверджується також і наявністю достатньої кількості публікацій у міжнародних наукових журналах з високим імпакт-фактором [1–4]. Вакуумно-дугове та магнетронне осадження покриттів є перспективними методами отримання багатокомпонентних та багатошарових наноструктурних покриттів на основі нітридів або карбонітридів перехідних металів [5–7]. Нанесення багатошарових покриттів сприяє суттєвому покращенню фізико-механічних та трибологічних властивостей захисних покриттів на основі нітридів або карбонітридів перехідних металів завдяки наявності двофазної структури та великій кількості міжфазних границь, що перешкоджають руху дислокацій і, таким чином, запобігають руйнуванню матеріалу покриттів [8–11]. В основу проекту покладено факт, що багатошарові наноструктурні покриття є перспективними для реалізації завдань зі збільшення захисних властивостей різноманітних виробів та покращення таких їх показників, як твердість, зносостійкість, корозійна стійкість та спротив окисленню під впливом високих температур тощо [12–16]. Відомо, що одношарові покриття із нітридів перехідних металів, таких як TiN, MoN, ZrN, CrN тощо забезпечують непоганий захист від зношування та демонструють твердість в діапазоні від 20 до 24 GPa [17–26]. Результати проведених досліджень дозволяють говорити про те, що багатошарові покриття на основі нітридів або карбонітридів перехідних металів, такі як MoN/CrN, TiN/ZrN, TiN/SiC тощо, осаджені при різних керованих умовах нанесення, таких як потенціал зміщення на підкладці, тиск у вакуумній камері, температура підкладки, демонструють суттєво вищі показники твердості до 40 GPa та навіть вище, а також інші фізико-механічні та трибологічні властивості завдяки комбінаціям нанорозмірних шарів із нітридів або карбонітридів різних перехідних металів [27–35], що дозволяє отримати двофазну структуру, досягти зменшення розмірів нанозерен та

формування міжфазних границь, що перешкоджають руху дислокацій, отримати гарну адгезію до підкладки та чітку планарність осаджуваних шарів.

Дана робота присвячена вивченню впливу товщини бішару та параметрів осадження на фазовий склад, мікроструктуру і твердість покриттів, осаджених при різних від'ємних потенціалах зміщення (U_b), що подавалися на підкладку для забезпечення збільшення енергії осаджуваних частинок, та при різних температурах підкладок у процесі осадження. Для пояснення експериментальних результатів було використано чисельне моделювання методами молекулярної динаміки виходячи з перших принципів.

2 ОБЛАДНАННЯ ТА МЕТОДИКА ВИВЧЕННЯ ПОКРИТТІВ ТА ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

Аналіз морфології поверхні та дослідження поперечних перерізів покриттів проводили за допомогою растрової електронної мікроскопії (SEM), використовуючи мікроскоп JEOL JSM-7001F, Schottky Емісійний Растровий Електронний Мікроскоп та FEI Quanta 400 FEG Environmental SEM (ESEM). Поперечні перетини зразків були підготовлені шляхом різання покриттів і підкладки з подальшим монтуванням в епоксидну смолу, шліфуванням та поліруванням.

Елементний аналіз було проведено методом рентгенівської спектроскопії (WDS) з використанням спектрометра Oxford Instruments INCA WAVE WDS, у комплекті з растровим електронним мікроскопом JEOL JSM-7001F і програмним модулем INCA Energy +. Сканування WDS виконувалося послідовно лініями $K\alpha_1$ для елементів Cr, N, O та лінією L_{α_1} для Mo, використовуючи високу прискорюючу напругу 10 кВ, тік зонда складав 20 нА. Ця техніка доповнює енергетично-дисперсійну спектроскопію (EDS), або може працювати незалежно. Спектрометри WDS мають значно вищу роздільну здатність у спектрах та посиленій кількісний потенціал.

Розрахунок глибини проникнення електронного проміння в досліджувані покриття проводився за допомогою рівняння (1) [22]:

$$x = \frac{0,1E_0^{1.5}}{\rho} \quad (1)$$

де E_0 - енергія падаючих електронів в KeV; ρ - щільність матеріалу в г/см³.

Аналіз спектрів рентгенівської дифракції (XRD) проводився в геометрії Бреґга-Брентано ($\theta/2\theta$) за допомогою багатофункціонального дифрактометра Panalytical X'Pert Pro. Спектри були отримані шляхом опромінення зразків рентгенівським випромінюванням $Cu_{K\alpha}$, що має характерну довжину хвилі $\lambda_{K\alpha_1}$

= 1,5405980 Å (переважно) і $\lambda_{K\alpha 2} = 1,5444260$ Å, при цьому співвідношення інтенсивностей складало $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2} = 0,5$. Використовувалася рентгенівська трубка PW3373/00 (Cu LFF DK292308), що працювала при $U_{acc} = 40$ кВ та $I_{emis} = 30$ мА в режимі фокусування лінії з довжиною 12,0 мм та шириною 0,4 мм. Дані були зібрані в діапазоні $2\theta = 10 \div 95^\circ$ з кроком $\Delta = 0,017^\circ$ та швидкістю сканування $2^\circ/\text{хв}$, при цьому використовувався скануючий детектор X'Celerator. Всі сканування проводилися в безперервному режимі.

Використання додаткового ($\theta/2\theta$) сканування та додаткового аналізу XRD в низькоканальному діапазоні (GIXRD та дифракція в площині), а також вимірювання залишкових напружень здійснювалися за допомогою рентгенівського дифрактометра високої роздільної здатності Rigaku SmartLab. Спектри отримували з використанням різної оптики та швидкості сканування, застосовуючи паралельний промінь рентгенівського випромінювання Cu $K\alpha$ з $\lambda_{K\alpha 1} = 1,540593$ Å та $\lambda_{K\alpha 2} = 1,544414$ Å, породжений обертальним мідним анодом при $U_{ac} = 45$ кВ та $I_{emis} = 200$ мА в режимі фокусування з довжиною 8,0 мм та шириною 0,4 мм. Слід зазначити, що на відміну від звичайного сканування $\theta/2\theta$, де вектор розсіювання перпендикулярний до поверхні, в рентгенівському аналізі, такому як XRD, вектор розсіювання спрямований паралельно до поверхні плівки та дифракційні піки спостерігаються з плоских поверхонь, нормальних до поверхні зразків. У асиметричному GIXRD вектор розсіювання нахилений до поверхні плівки під певним кутом і безперервно змінює своє положення разом із зміною значення 2θ . Тому, залежно від положення детектора, різні площини, нормовані до поточного вектора розсіювання в кожній точці часу, сприятимуть отриманню загальної дифракційної структури зразка.

Оцінка розмірів кристалітів проводилася за допомогою рівняння Шеррера (2) [23]

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (2)$$

де d – середній розмір упорядкованих (кристалічних) доменів, який може бути меншим або рівним розміру зерна в \AA ; λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, у \AA ; β – лінія, що розширюється на половину максимальної інтенсивності (FWHM) в радіанах; θ – кут Брегга в радіанах; $K \approx 0,89$ – безрозмірний коефіцієнт форми залежно від індексів Міллера (hkl).

Аналіз EBSD виконувався за допомогою модуля EDAX EBSD для прямого детектування розсіювання та камери DigiView III з високою роздільною здатністю, прикріпленої до приладу FEI Quanta 400 FEG ESEM. Для визначення зерен використовувався кут допуску зерна 5° . Зерна на краях сканування не були включені до остаточних результатів.

Розрахунок залишкових напружень здійснювався методом $\sin^2\psi$ з використанням асиметричних сканувань XRD 2θ для різних фіксованих кутів ω , виходячи з нульових значень кутів ϕ і χ [24–26]. Кут ψ був знайдений шляхом віднімання ω від θ . Схема експерименту представлена на рис. 1.

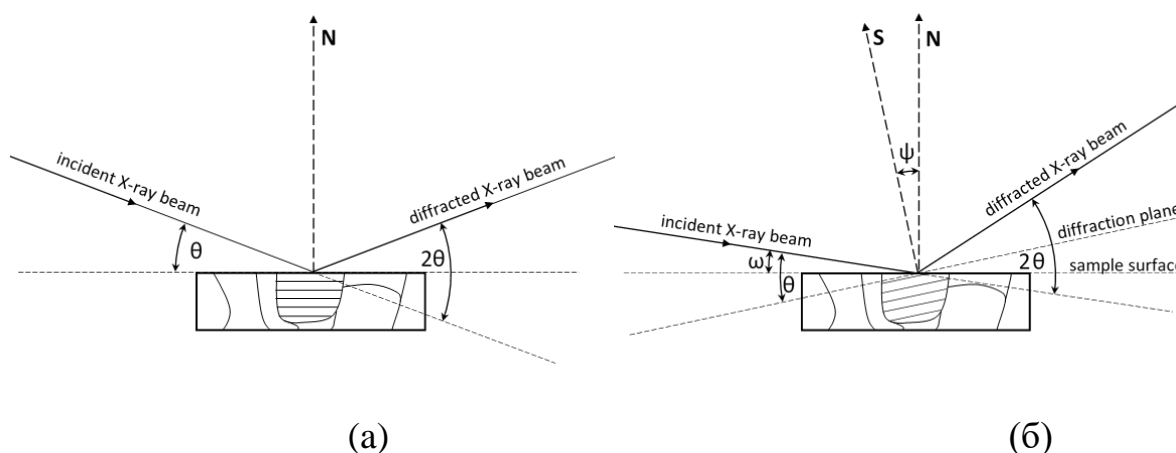


Рисунок 2.1 – Рентгеноструктурний аналіз: (а) звичайне симетричне сканування $\theta/2\theta$, (б) асиметричне сканування 2θ з фіксованим положенням рентгенівського джерела

Для оцінки впливу міжфазних границь на фізико-механічні властивості багатошарових покриттів TiN/ZrN проводилися першопринципні дослідження структур TiN(111), ZrN(111) та TiN(111)/ZrN(111). Було розглянуто первинну гексагональну структуру з 96 атомів типу B1 (space group Fm-3m, No. 225) для

розрахунку повної енергії та розтягуючих деформацій в цих структурах. Всі суперкомірки склалися з 12 шарів перпендикулярних до напрямку (111) в решітці B1. У випадку багат шарової системи TiN(111)/ZrN(111) суперкомірка представлена з 6 шарів TiN(111) та 6 шарів ZrN(111). Причиною такого вибору суперкомірки є переважна кристалічна орієнтація (111) нанесених шарів TiN/ZrN. Першопринципні розрахунки проводилися за допомогою програмного забезпечення Quantum-ESPRESSO [36]. Для опису електронно-іонної взаємодії використовували так званий ультрам'який псевдопотенціал Вендербільта. Напів'ядерні стани розглядалися як валентні стани. Для опису енергії кореляції-обміну використовували узагальнене градієнтне приближення [34] з відповідним критерієм апроксимації. Для прискорення процесу наближення до повної енергії, кожне власне значення було згорнуте по Гаусу з шириною 0,02 Ry (0,272 eV). Енергія відсічення для пласкої хвилі була встановлена рівною 30 Ry (408 eV). Інтеграція в зону Бріллюена відбувалася по спеціальним k-точкам визначених за спеціальною схемою Monkhorst-Pack з використанням сітки (221). Всі початкові структури були оптимізовані шляхом одночасного послаблення базисних векторів супергратки та атомних позицій в середині супергратки з використанням алгоритму Бройдена-Флетчера-Голдфарба-Шанно. Релаксація атомних координат та супергратки вважалася повною коли атомні сили були менший 1,0 mRy/Bohr (25,7 meV/Å), тиск менший 0,05 ГПа, а повна енергія в процесі ітерації структурної оптимізації змінювалася менший ніж на 0,1 mRy (1,36 meV). Для розрахунків великих суперграток було вибрано скорочення енергії та сітки k-точок, щоб скоротити час розрахунків без збитку для точності розрахунків. Такі розрахункові умови виявилися цілком обґрунтованими. Зокрема, розраховані параметри решітки для TiN і ZrN склали 4,238 Å та 4,579 Å відповідно. Дані значення дуже близькі до експериментальних даних решітки 4,240 Å [PDF 065-0715] та 4,575 Å [PDF 065-0972] відповідно.

Відношення розтягуючого напруження та деформації розраховувалися за наступною послідовністю: 1) видовження супергратки вздовж вісі в напрямку (001) в гексагональних супергратках або в напрямку (111) в решітці типу B1, 2)

фіксація вектора базису та 3) одночасне послаблення векторів комірки a - та b - базисів та положення атомів в середині супергратки.

3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ БАГАТОШАРОВИХ ПОКРИТТІВ CrN/MoN

3.1 Осадження багат шарових покриттів CrN/MoN

Багат шарові покриття CrN/MoN були осаджені методом катодно-дугового осадження (Arc-PVD) на сталеві підкладки з використанням вакуумно-дугового блоку «Булат-6М», призначеного для нанесення захисних і декоративних покриттів (рис. 3.1) [37, 38]. Плівки наносились на поліровані підкладки з нержавіючої сталі 12Х18Н9Т з розмірами 20 × 20 мм і товщиною 2 мм. Перед процесом осадження поверхню підкладки очищали та активували іонним бомбардуванням, застосовуючи негативний потенціал -1,3 кВ до підкладок протягом 15 хвилин.

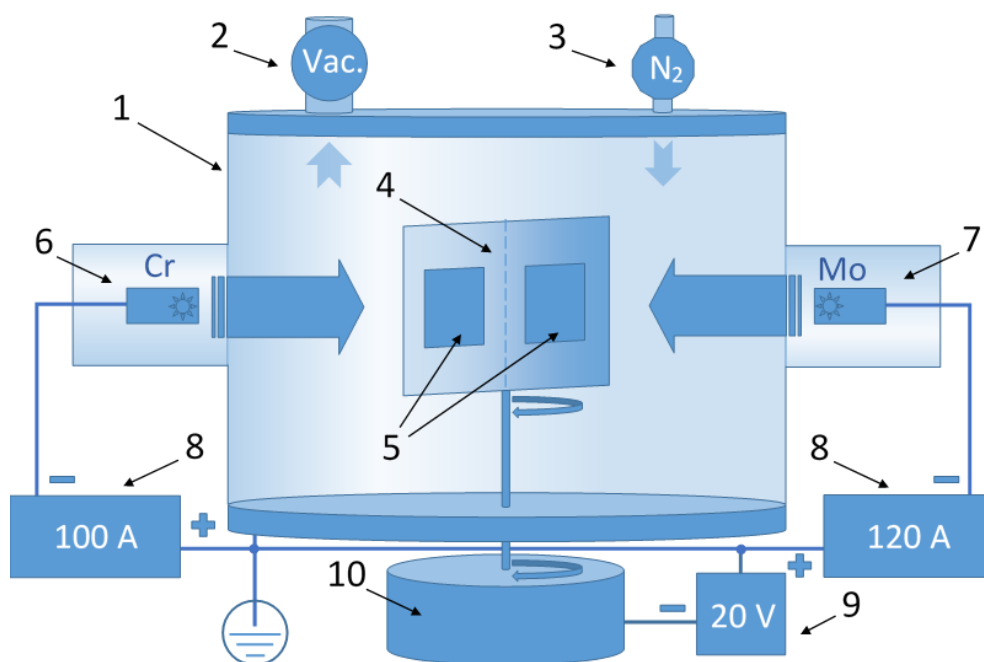


Рисунок 3.1 – Вакуумно-дугова система осадження для багат шарових плівок. 1 – вакуумна камера, 2 – система вакуумного насоса, 3 – подача азоту, 4 – тримач підкладки, 5 – підкладки, 6 – хромовий випарник, 7 – молібденовий випарник, 8 – електроживлення дуги, 9 – електроживлення підкладки, 10 – автоматичне система обертання тримача підкладок

Процес очищення виконувався при безперервному обертанні тримача підкладок, при цьому струм дуги дорівнював I_{arc} 120 А і 100 А для Cr (чистота катоду 99%) і Mo (чистота катоду 99,99%) відповідно. Спочатку на підкладки наносився тонкий прошарок із чистих металів протягом 1 хвилини, а основний процес осадження багат шарових плівок CrN/MoN проводили в атмосфері азоту тривалістю до 1 години. Автоматична система управління поворотом тримача підкладок забезпечує статичне положення підкладок, коли вони орієнтовані до відповідних мішеней і безпосередньо відбувається процес осадження матеріалу катоду, після чого тримач підкладок повертається (катоди в цей час перебувають у вимкненому стані) і після фіксації позиції тримача знов починається процес вакуумно-дугового осадження покриттів.

Час осадження кожного шару варіювався від 300 до 10 секунд від зразка 1 до зразка 6, в той час як інші умови осадження підтримувалися незмінними (Таблиця 3.1). Покриття мають в своєму складі від 12 до 354 шарів в залежності від умов осадження, а товщина одиночного шару варіюється від десятків нанометрів до 1,1 мкм, при цьому загальна товщина плівок становить від 7,8 до 14,7 мкм.

Таблиця 3.1 – Умови осадження покриттів CrN/MoN

Номер зразка	I_{arc} , А		U_b , В	p , Па	Глибина час/шар, s	Кількість шарів
	MoN	CrN				
1	120	100	-20	0,4	300	12
2					150	25
3					80	45
4					40	88
5					20	180
6					10	354

3.2 Дослідження багат шарової структури покриттів CrN/MoN

Дослідження багат шарових покриттів CrN/MoN проводилося методом растрової електронної мікроскопії з полірованих поперечних перерізів зразків.

На рисунку 3.2 представлені зображення зразків 1 та 3 (Рис. 3.2 (а) та (б) відповідно) які були зняті в режимі вторинних електронів (SEI) при збільшенні $\times 5000$ та $\times 15000$ відповідно. Зображення зразка 6 (рис.3.2 (в)) було отримано за допомогою методу зворотного електронного розсіювання з детектором (BSED) в режимі Z (атомний номер), при збільшенні $\times 400000$. Підсумкові товщини бішарів та загальні товщини покриттів представлені в таблиці 3.2.

Оскільки важкі атоми з вищим атомним числом Z дають більш яскраві відтінки сірого на чорно-білих зображеннях SEM, шари MoN з більшим середнім Z призведуть до появи більш світлих шарів. З іншого боку, шари CrN мають нижчий середній атомний номер, що відповідає більш темним шарах. Поперечні зображення SEM підтверджують періодичне розташування шарів MoN/CrN, їх гарну планарність та наявність чітких інтерфейсів між сусідніми шарами, що підтверджує високу якість плівок, нанесених за допомогою метода Arc PVD. Зазначимо також, що дефекти, обумовлені шорсткістю поверхні підкладки або краплями у плівках, легко поглинаються та згладжуються багат шаровою структурою.

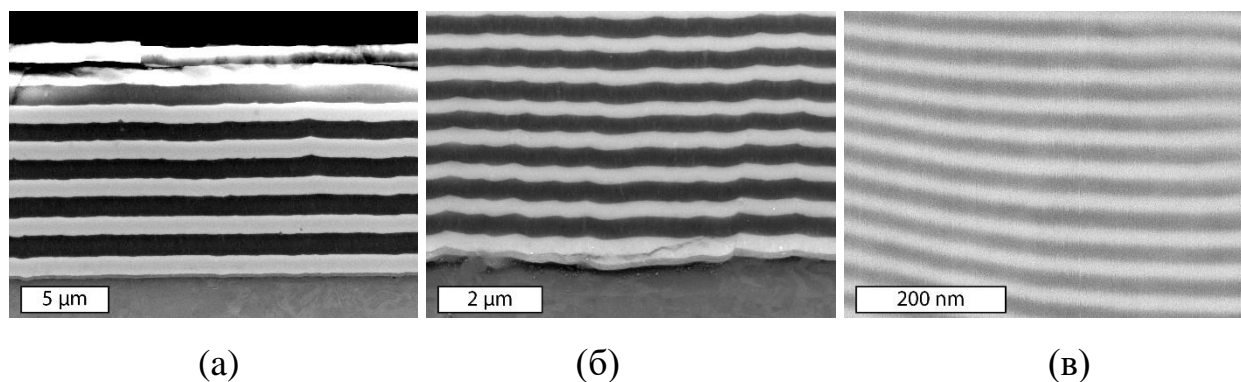


Рисунок 3.2 – SEM-зображення відшліфованих поперечних перерізів зразків 1 (а), 3 (б) та 6 (в) багат шарових покриттів CrN/MoN [37–39]

Швидкості осадження, розраховувалися шляхом ділення величини товщини бішару на відповідний час осадження (таблиця 3.2), представлені на рисунку 3.3.

Таблиця 3.2 – Загальні товщини покриттів і товщини бішарів, отримані за допомогою растрової електронної мікроскопії

Зразок	Час осадження одного шару, с	Товщина бішару Λ , мкм	Загальна товщина, мкм	Швидкість осадження, нм/с
1	300	2,26	13,5	3,8
2	150	1,18	14,7	3,9
3	80	0,60	13,6	3,8
4	40	0,25	11,1	3,2
5	20	0,12	10,8	2,9
6	10	0,044	7,8	2,2

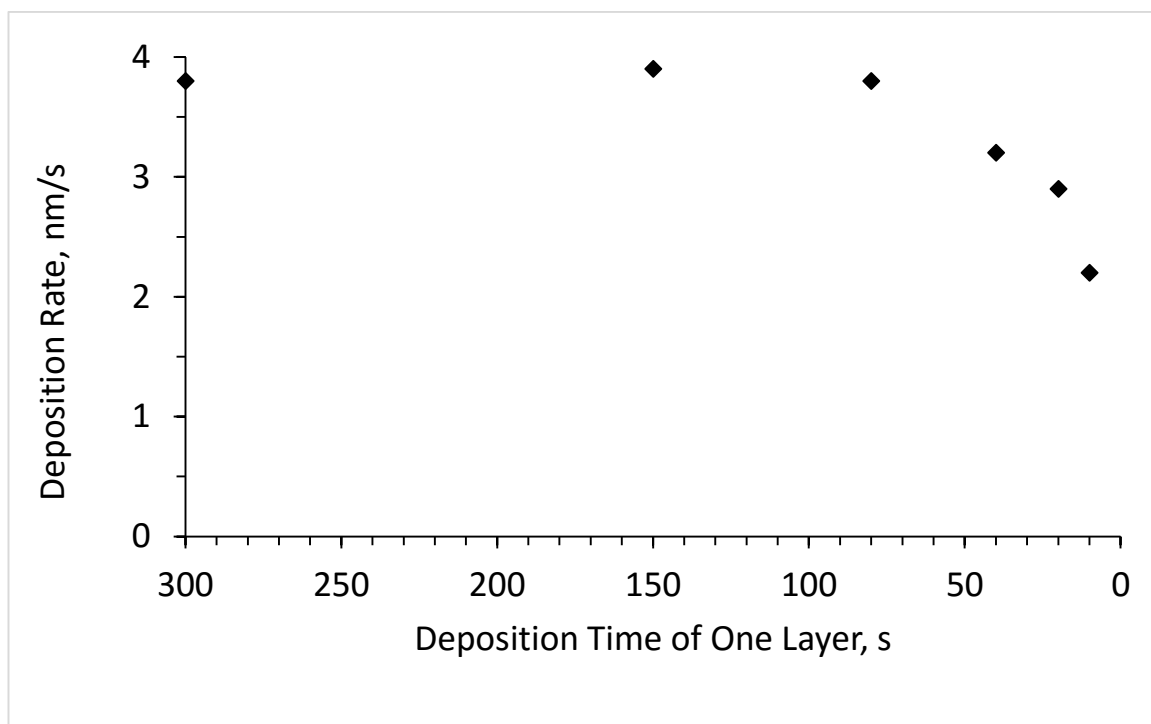


Рисунок 3.3 – Залежність швидкості осадження покриттів від часу осадження шарів [40]

Видно, що для покриттів з меншим часом нанесення шару, реальна товщина бішару є нижчою, ніж передбачалося згідно з часом осадження. Це можна пояснити специфічними особливостями системи осадження з автоматичним регулятором обертання підкладки та джерелами живлення випарників. Чим менший час осадження, що приходить на один шар, тим

частіше тримач підкладки обертається, а випарники відключаються контролером. Тим часом азот постійно постачається в камеру, надлишок реактивного газу викликає збільшення тиску і забруднення катодів, що призводить до зменшення швидкості випаровування. У свою чергу, це також впливає на збільшення тиску реактивного газу на початку процесу нанесення нового шару.

3.3 Дослідження елементного складу покриттів CrN/MoN

Аналіз елементного складу (таблиця 3.3) проводився методом WDS. Процес збору та аналізу даних для елементарного складу та структур розглянутих плівок описаний нижче.

Таблиця 3.3 – Концентрації елементів у багатошарових покриттях CrN/MoN, отримані за допомогою WDS аналізу

Зразок	Елементи (WDS) з поверхні			
	Cr, at.%	Mo, at.%	N, at.%	O, at.%
1	48,1	0,1	50,1	1,8
2	1,1	53,0	41,0	5,0
3	1,8	50,3	43,1	4,8
4	10,2	41,6	43,5	4,7
5	25,5	16,0	56,7	1,8
6	27,6	25,1	44,8	2,5

Лінія кисню $K_{\alpha 1}$, яку використовували для аналізу ($E_{K_{\alpha 1}}(O) = 0,525$ кеВ), розташована дуже близько до лінії $L_{\alpha 1}$ хрому ($E_{L_{\alpha 1}}(Cr) = 0,572$ кеВ). Через це значення вмісту кисню у складі плівок можуть бути не зовсім коректними. Щоб уникнути цього, визначення піку кисню здійснювалось на стороні, протилежній лінії хрому $L_{\alpha 1}$.

Зразок 1 демонструє наявність лише Cr і N, що вказує на те, що тільки перший поверхневий шар CrN потрапив під вплив аналізуючого електронного променя. Це означає, що товщина шарів у зразку 1 набагато більша, ніж глибина

проникнення електронного пучка. Виходячи з рівняння (1), можна оцінити, наскільки глибоко в плівку проникає електронний промінь. Електронний промінь, використаний у даному експерименті, може досягати глибини до 0,34 або 0,54 мкм для плівок MoN та CrN відповідно. Для покриттів з досить тонкими шарами використовується середнє значення глибин проникнення, схематичні зображення яких наведені на рис. 3.4.

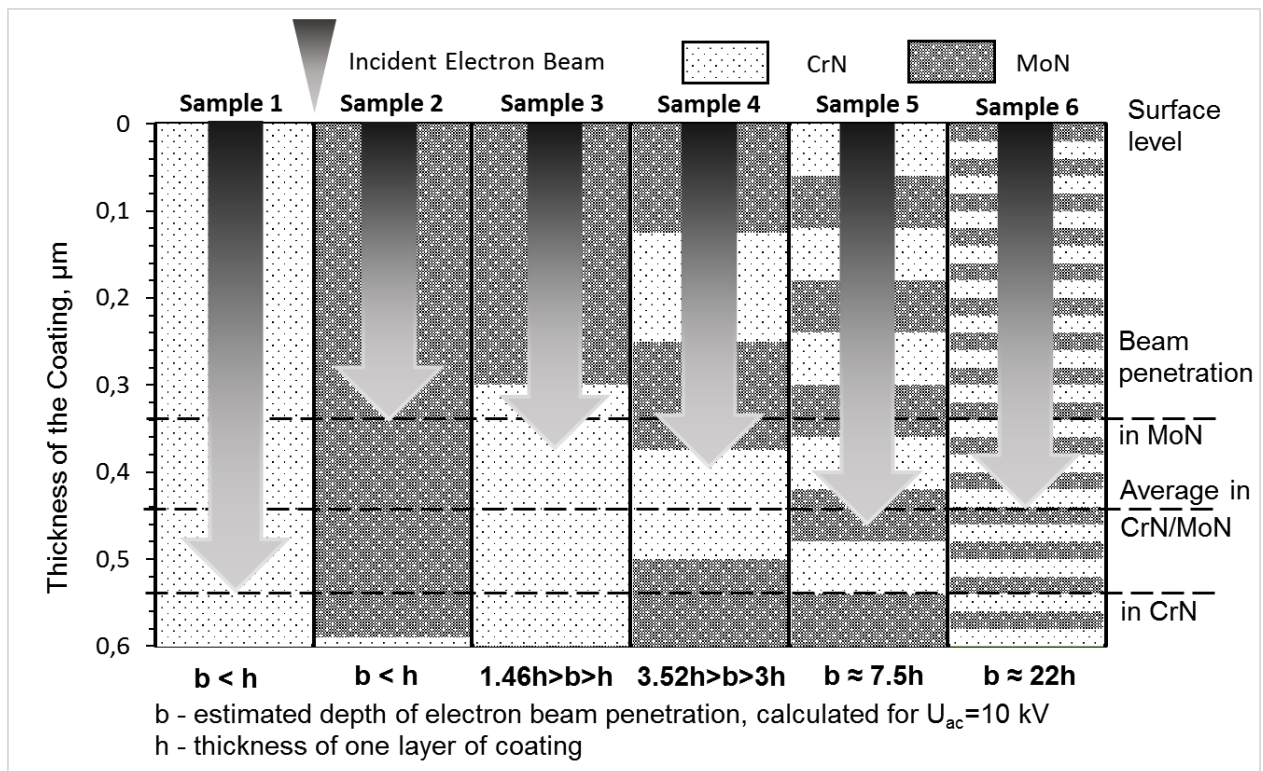


Рисунок 3.4 – Оцінка глибини проникнення електронного пучка (потенціал $U_{ac} = 10$ кВ) у багатошарові покриття CrN/MoN з різною товщиною бішарів [41]

Як вже було вказано вище, було виявлено, що у зразка 1 з товщиною бішару $\Lambda = 2,26$ мкм було оцінено лише поверхневий шар CrN. Елементний склад показав майже по 50% хрому і азоту, тобто відношення цих елементів складало $Cr/N = 1$, що свідчить про отримання стехіометричного шару CrN. Елементний склад MoN у досліджуваних покриттях оцінювали на верхньому шарі зразка 2: співвідношення Mo/N дорівнювало 1,33.

Також, при застосуванні тих же елементних співвідношень, що і для MoN у зразку 2 та CrN у зразку 1, було визначено, що інтегральний елементний склад зразка 6 має наступний вигляд: Cr - 24,3 ат.%, Mo - 26,8 ат.%, N - 45,5 ат.% та O - 3,4 ат.%, що відповідає співвідношенню Mo/Cr = 1,1. У порівнянні з результатами, наведеними в таблиці 3.3 для зразка 6 (з найменшою товщиною шарів, коли електронний промінь проникав на глибину приблизно 22 шарів), елементний склад виявився подібним до решти зразків, але з було зафіксовано незначне зменшення вмісту Mo та збільшення вмісту Cr (співвідношення Mo/Cr = 0.9). Через незбалансованість об'ємів взаємодії шарів CrN та MoN- у зразках 3, 4 та 5 (див. Рис. 3.4), результати проведеного елементного аналізу (WDS) для згаданих плівок не можна вважати повністю надійними. З профілів розподілу елементів видно, що шари нітриду хрому мають більш високу концентрацію азоту, ніж шари нітриду молібдену, про що свідчить збільшення інтенсивності піків азоту, які збігаються з положеннями піків хрому. Причому ці результати добре корелюють з результатами рентгено-фазового аналізу.

ВІМС дослідження демонструють чітку модуляцію в складі багатошарових покриттів. На рисунку 3.5 помітно збільшення та зменшення вмісту азоту в потоці газу, що вказує на часткову конверсію металевого сигналу Cr в з'єднання CrN [42], викликану потоком азоту, утворюючи, таким чином, багатошарові покриття [27].

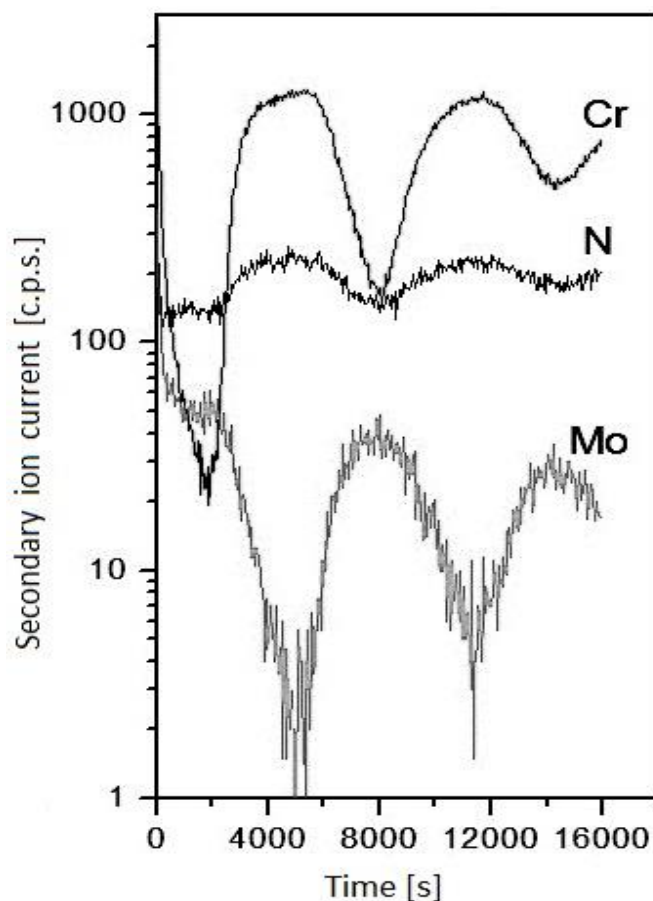


Рисунок 3.5 – Результати досліджень SIMS для покриття MoN / CrN (серія 3 № 5): перші чотири шари у збільшеному масштабі [38].

3.4 Дослідження морфології поверхні та мікроструктури покриттів CrN/MoN

Результати досліджень морфології поверхні покриттів CrN/MoN з різними товщинами бішарів представлені на рисунку 3.6. Морфологія поверхні зразку 1 (рис. 3.6 (а)) є характерною для нітридів хрому, характеризується високим ступенем структурування і шорсткістю поверхні. Поверхня зразка 3 (рис. 3.6 (б)) являє собою шар MoN, який є більш гладким у порівнянні з шаром нітриду хрому. Зразок 6 з тонкими шарами демонструє комбіновану морфологію плівок CrN та MoN, нанесених методом Arc PVD (рис. 3.6 (в)).

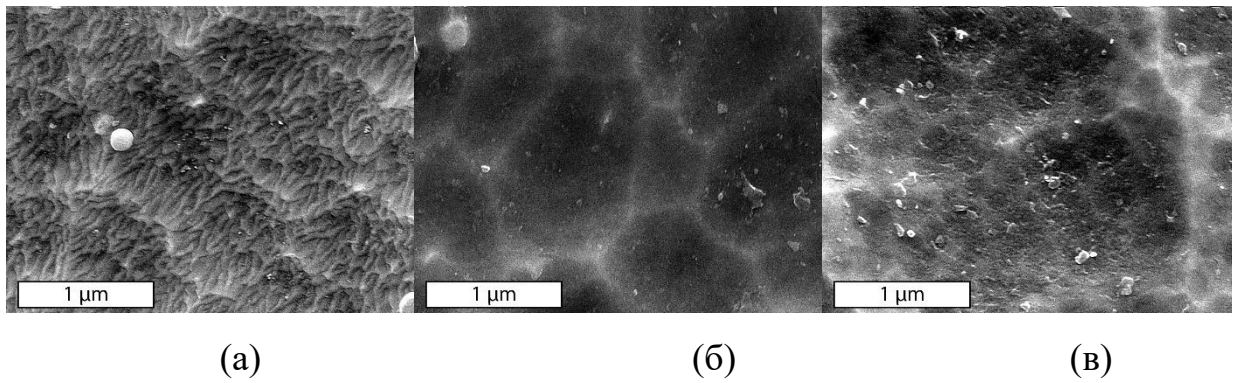


Рисунок 3.6 – SEM-зображення поверхні багатшарових покриттів CrN/MoN для зразків 1 (а), 3 (б) та 6 (в) [39].

На рисунку 3.7 наведено узагальнені спектри рентгеноструктурного аналізу (XRD), знятих для всіх зразків в геометрії $\theta/2\theta$. Отримано чотири основних піка в діапазоні від 35 до 82°.

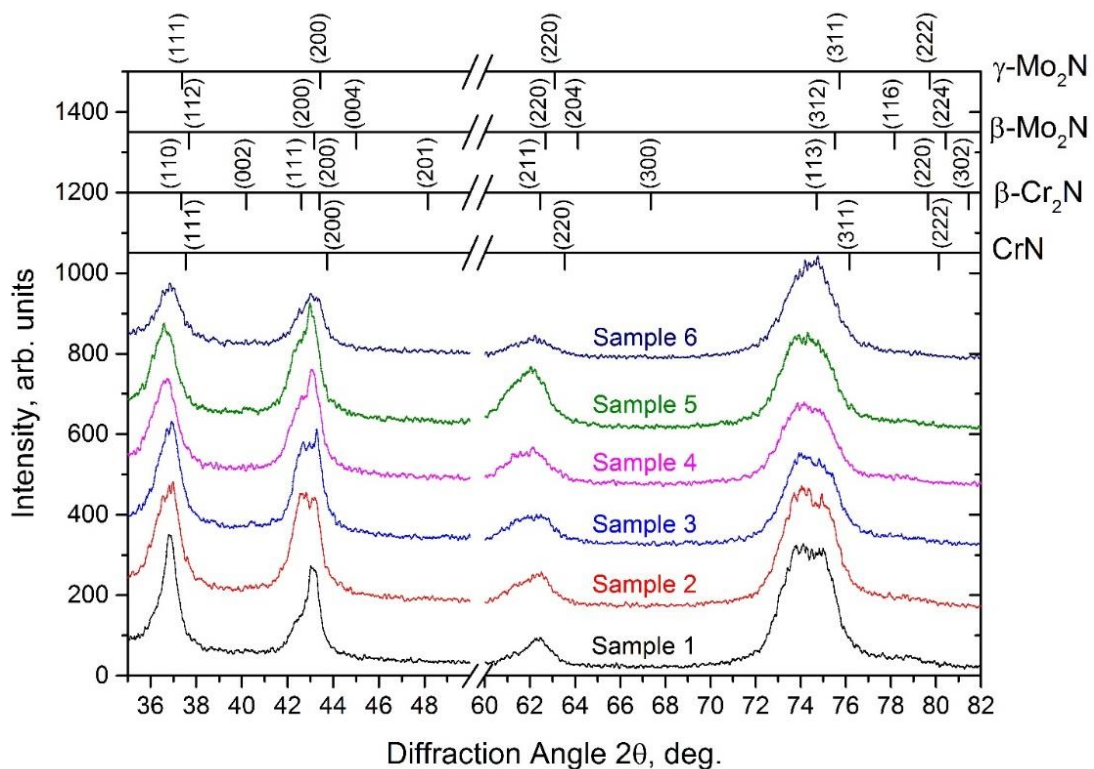
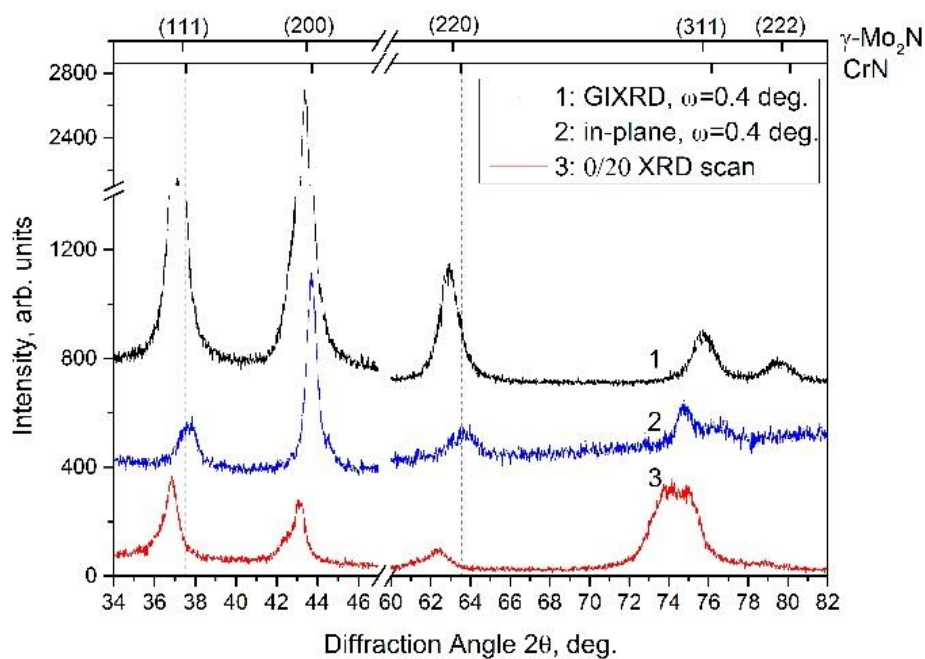


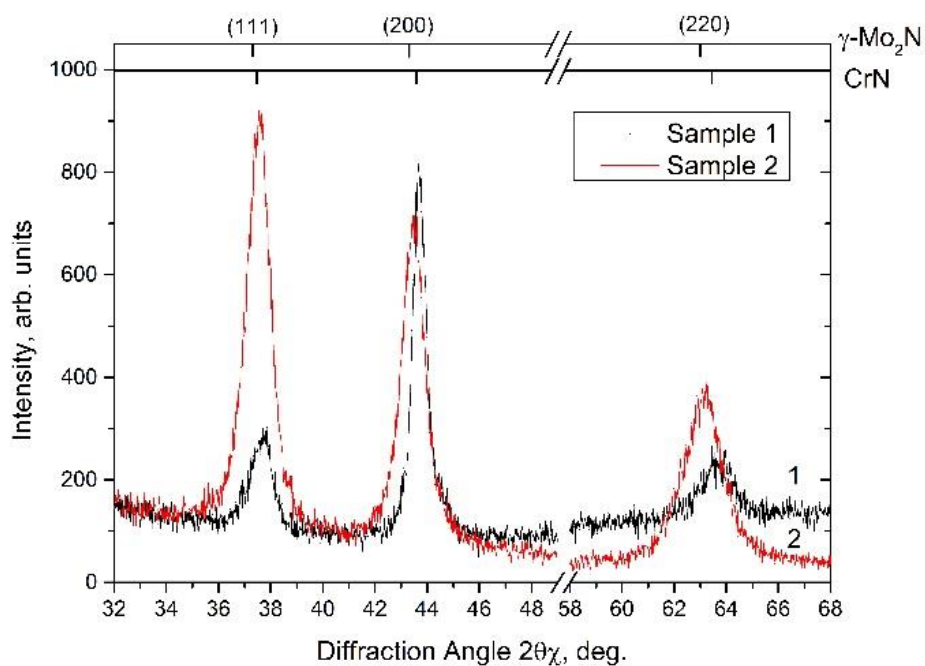
Рисунок 3.7 – XRD-спектри для багатшарових покриттів CrN/MoN в діапазоні 2θ від 35 до 82 градусів з вказаними можливими фазами та орієнтаціями площин. Діапазон 50-60 градусів було скорочено через цілковиту відсутність дифракційних піків [40]

Позиції рентгенівських піків відповідають еталонним порошкам, включаючи в собі кубічні фази γ -Mo₂N і CrN, тетрагональні β -Mo₂N і гексагональні β -Cr₂N. Деякі з спектрів характеризуються подібною структурою кристалів і (або) близькими положеннями піків, що призводить до перекривання та розширення отриманих експериментальних піків, ускладнюючи ідентифікацію отриманих піків. Всі XRD-спектри показують, що покриття CrN/MoN є полікристалічними.

Для відокремлення різних фаз було додатково проведено дифракційний аналіз (GIXRD) в геометрії ковзного падіння дифракційного пучка на товстих зразках – зразок 1 (поверхневий шар – CrN) та зразок 2 (поверхневий шар – MoN). Використання даного методу досліджень дозволяє отримати сигнали лише від поверхневого шару покриття. На рисунку 3.8 (а) представлено порівняння спектрів GIXRD в геометрії ковзного падіння та звичайному режимі $\theta/2\theta$ для зразка 1. Відмічені добре помітні піки походять від кубічної фази CrN. Порівнюючи спектри в геометрії ковзного падіння та у звичайному режимі XRD $\theta/2\theta$, можна зробити висновок, що зміна положення піка Брегга, який відповідає поверхневому шару CrN свідчить про те, що цей шар знаходиться під впливом стискуючих напружень. На рисунку 3.8 (б) показано порівняння дифракції в площині ($\omega = 0,6^\circ$) для зразків 1 (верхній шар CrN) та 2 (верхній шар MoN). Вони чітко демонструють схожі положення піків, що пояснює перекриття XRD ліній на рисунку 3.7 і підтверджує наявність кубічної (типу NaCl) високотемпературної фази γ -Mo₂N і CrN. Дифракційні піки, властиві β -Mo₂N або β -Cr₂N, не були виявлені.



(a)



(б)

Рисунок 3.8 – Експериментальні дифракційні спектри: (а) - зразок 1, отриманий в асиметричному режимі падіння рентгенівського пучка (1), в площині (2) та симетричному режимі $\theta/2\theta$ (3); (б) – зразки 1 і 2, в площині, $\omega = 0,6^\circ$. Видалені частини діапазону дифракційних кутів не містять дифракційних піків

Узагальнюючи всі отримані результати досліджень дифракційних спектрів, можна стверджувати, що досліджувані багат шарові покриття складаються з двох основних фаз: γ -Mo₂N та кубічної CrN (структурного типу NaCl). Дифракційні картини показують переважну орієнтацію кристалітів з напрямком росту [111], [100] та [311] і незначну кількість кристалітів з напрямком росту [220]. Зі зменшенням періоду бішарів дифракційні піки розширюються, що може бути пов'язане зі зменшенням розміру кристалітів в представлених полікристалічних зразках. Результати розрахунків середніх розмірів зерен, розміри кристалітів та їх орієнтації, представлені в таблиці 3.4. Зазначимо, що середній розмір кристалітів розраховувався за допомогою рівняння Шеррера (2). Щоб отримати інформацію про окремі піки та знайти повну ширину на половині висоти піку (FWHM), була виконана деконволюція рентгенівських піків за допомогою програми ідентифікації фази Crystal Impact "Match!". Інші фактори, які можуть впливати на ширини дифракційного піку, окрім безпосередньо розміру кристалітів, такі як інструментальні ефекти, мікронапруження, неоднорідність твердого розчину тощо, не враховувались. Зі зменшенням товщини шару в досліджених багат шарових покриттях CrN/MoN зменшується і розмір кристалітів.

Додаткова інформація про орієнтації кристалів, розміри зерен та їх залежність від товщини шару отримана за допомогою EBSD-аналізу, результати якого приведені на рисунку 3.9. На рисунку 3.9 (а) наведено приклад унікальної картки розподілу зерен для частини CrN-шару для зразка 1. Кольори, використані на рис. 3.9 (а) не відповідають кристалічним орієнтаціям, окремі зерна просто позначені різними кольорами для того, щоб відрізнити їх від сусідніх зерен. Реконструйовані зерна у формі еліпса демонструють стовпчасту структуру зростання плівок.

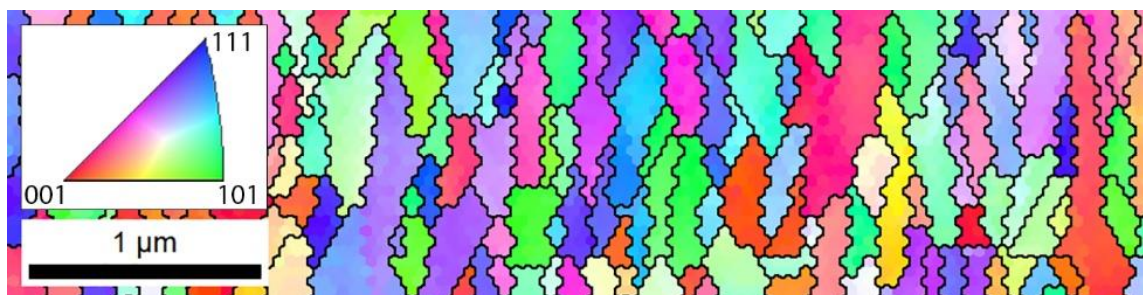
Таблиця 3.4 – Розрахунки кристалітів та розмірів зерен для багатошарових покриттів CrN/MoN

Номер зразка	Розміри кристалітів для вибраної фази та орієнтація площин, нм								Середній розмір зерна EBSD, мкм
	CrN				γ -Mo ₂ N				
	(111)	(200)	(311)	(220)	(111)	(200)	(311)	(220)	
1	17,2	14,3	8,9	-	6,4	11,5	8,1	-	0,16
2	14,0	13,9	8,7	-	5,6	10,4	8,0	-	0,15
3	14,5	13,5	8,4	-	5,6	9,9	8,0	-	0,14
4	14,2	12,1	8,2	-	7,4	9,3	7,4	-	0,11
5	13,7	9,9	7,7	-	9,4	9,0	7,2	-	-
6	9,3	8,3	7,6	-	5,8	8,0	7,0	-	-
1 (в площині)	7,7	14,7	9,7	5,5	-	-	-	-	-
2 (в площині)	-	-	-	-	10,4	9,0	6,5	6,3	-

Для доповнення інформації про структуру плівок, була побудована карта в обернених кольорах, на якій окремий колір відповідає напрямку росту кристала. Рисунок 3.9 (б) побудований для тієї ж частини покриття, що і рисунок 3.9 (а), і з нього видно, що зерна мають частково неправильну просторову орієнтацію. Сусідні зерна можуть мати як подібні орієнтації кристалів, так і відмінні.



(
а)



(
б)

Рисунок 3.9 – EBSD зображення для шару CrN (серія 1, №1): (а) – кольорова карта зерен еліпсоїдної форми; (б) – обернене відображення полюсних фігур [311] [37]

Аналіз EBSD показує стовпчасте зростання осаджених багатошарових покриттів CrN/MoN, а також переважне формування текстури. На рисунку 3.10 представлено одне з польових зображень для зразка 1 з найбільш яскраво вираженою текстурою з орієнтацією (311). Ці результати добре узгоджуються з результатами досліджень спектрів XRD, де висока інтенсивність текстури (311) була виявлена для зразка 1 (рис. 3.7 та 3.8).

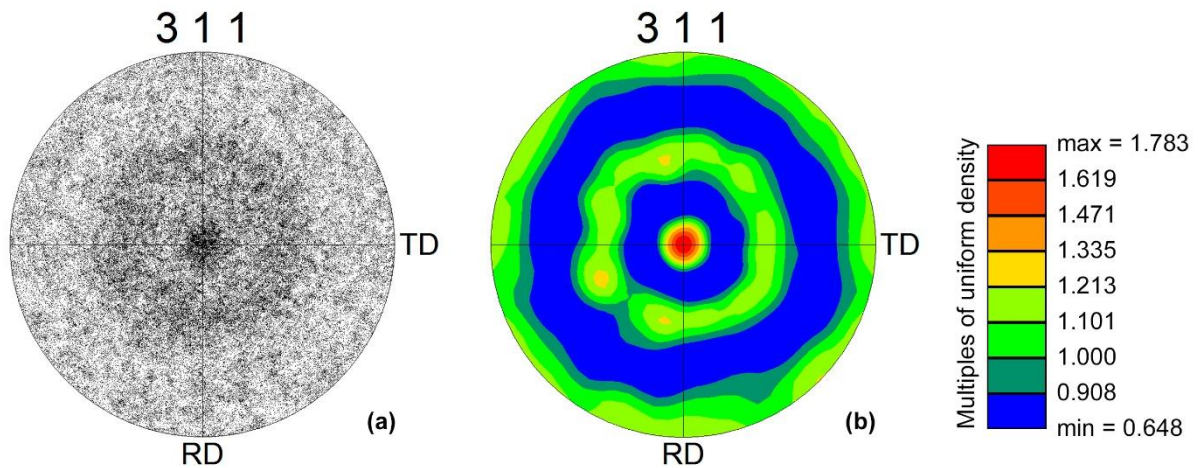


Рисунок 3.10 – Обернене польове зображення та розрахунки текстури для зразка 1 [37].

Використаний нами для досліджень метод EBSD також дозволяє оцінити розмір зерен в покриттях та побудувати графіки їх розподілу. З рисунка 3.11 видно, що покриття з меншою товщиною шарів мають менший розмір зерна. Видно, що зразок 4 (з найтоншими шарами з усіх чотирьох проаналізованих) має найменшу кількість самих великих зерен, і найбільшу кількість самих малих зерен. Обернена картина спостерігається для зразка 1 з найтовстішими шарами. Зразки 2 і 3 демонструють градієнтний перехід між двома описаними станами. Детальна інформація про розмір зерен досліджених зразків представлена в останньому стовпчику таблиці 3.4. Слід також зазначити, що вісь ординат на рис. 3.11 подана у відносних одиницях, а не в абсолютних, з метою уникнення відхилень через можливі невеликі відмінності у розмірах або діапазоні досліджуваної зони поперечних перерізів зразків.

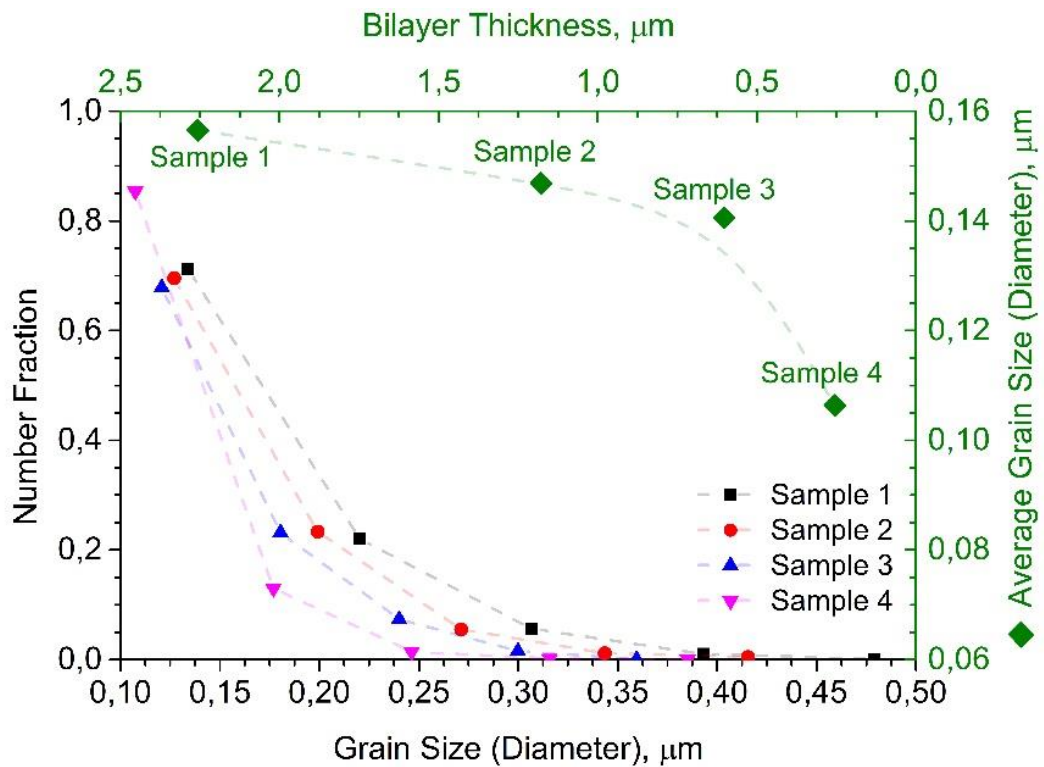


Рисунок 3.11 – Розподіл розмірів зерен та середні значення розмірів зерен у багатошарових покриттях CrN/MoN з різною товщиною бішарів [38].

3.5 Дослідження залишкових напружень у багатошарових покриттях CrN/MoN

Залишкові напруження визначались на зразках 1 та 2, демонструючи напружений стан верхніх шарів MoN та CrN відповідно. Для кожного зразка було записано кілька відображень hkl з використанням асиметричного сканування XRD 2θ, значення напружень було визначено за допомогою метода $\sin^2\psi$. Як видно з рисунка 3.12, обидва шари знаходяться під стискаючою напругою, що проявляється у від'ємних нахилах графіків $\sin^2\psi$. Детально результати оцінки приведені в таблиці 3.5.

Для обох фаз CrN і γ -Mo₂N параметри решітки в площині a_{||} (відповідно поза площиною a_⊥) нижче (відповідно більше), від еталонних значень з літератури, що узгоджується з існуванням двовісного стискаючого напруження. Наприклад параметр a₀ був розрахований по формулі (3) [24]

$$a_0 = a_{\perp} \left(\frac{1-\nu}{1+\nu} \right) + a_{\parallel} \left(\frac{2\nu}{1+\nu} \right), \quad (3)$$

де ν - коефіцієнт Пуассона, взятий 0,29 як для CrN, так і для MoN [28, 29, 43]. Було виявлено більшу стискуючу напруженість для шару MoN по відношенню CrN (див. табл. 3.5), що може бути пов'язано з більшим включенням атомів азоту в кристалічну решітку та корелює з результатами аналізу елементного складу. З тієї причини спостерігається збільшення параметрів решітки без напружень a_0 по відношенню з літературними a_{ref} даними.

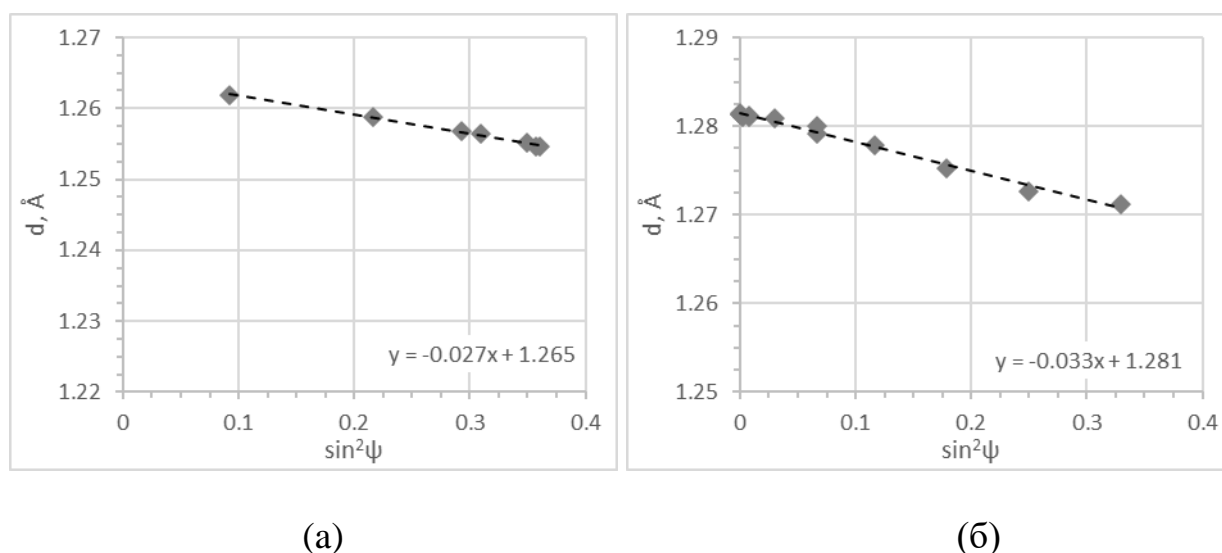


Рисунок 3.12 – Залежність $\text{Sin}^2\psi$ для 311 відображення для CrN (а) та γ -Mo₂N (б) бішарів [40].

Таблиця 3.5 – Результати розрахунку залишкових напружень для багат шарових тонких покриттів CrN/MoN.

Фази	Залишкове напруження σ , ГПа						Параметри решітки, Å				ϵ , %	
	Орієнтація площин						Середні значення	a_{\perp}	a_{\parallel}	a_0		a_{ref} [44]
	11	20	22	31	22	40						
	1	0	0	1	2	0						
CrN	7,1	4,6	5,7	5,0	6,3	3,1	5,3	4,19 6	4,13 4	4,16 8	4,14 9	1,5

γ -Mo ₂ N	8,8	4,6	8,2	5,8	-	-	6,9	4,24	4,15	4,20	4,16	2,3
N								8	3	5	3	

Напруженість та деформація розраховані для шару MoN мають відносно більші значення в порівнянні CrN, крім того, розрахований параметр решітки a_0 значно вище, від еталонного γ -Mo₂N, що також можна пояснити наявністю кубічної, нестехіометричної метастабільної фази MoN_x. Ця метастабільна кубічна фаза MoN_x має більш стабільну решітку ніж Mo₂N в результаті заповнення незайнятих ділянок азоту [31].

Як було відмічено в роботах Linker та ін. [32] та Perry та ін. [33], збільшення параметра решітки (0,419-0,427 нм) відбувається з збільшенням вмісту азоту (MoN_x, 0,9 < x < 1,3). Атоми азоту в надлишку можуть займати 50% вакантних октаедричних ділянок фази γ Mo₂N, і додатково вони можуть також займати проміжні ділянки, що приводить до розширення решітки [34]. Цей висновок також підтверджується вмістом N (і вмістом кисню), що може разом виправдовувати наявність цієї фази [35].

Результати виміру механічних властивостей покриттів, отриманих при найменшому потенціалі -20 В (серія 1) представлені на рис. 3.13. Для цієї серії було виявлено, що зменшення товщини бішарів збільшує значення твердості та модуля Юнга. Слід зауважити, що значення вимірної твердості вище 40 ГПа спостерігаються в деяких моделях (№ 4-6) до 42,3 ГПа, такі покриття вже переходять у категорію надтвердих.

Можлива причина підвищення твердості покриттів пов'язана з переважним зростанням кристалів в напрямку (111), що поліпшує механічні властивості системи, забезпечуючи високу щільність границь розділу наномасштабних багатшарових структур. Внаслідок цього відбувається перешкоджання руху дислокацій та їх переміщенню по границях розділу, завдяки різниці модуля пружного зміщення матеріалів окремих шарів [27, 28]. Границі розділу функціонують за механізмом Холла-Петча [2], в якому дислокації, що виникають на границі розділу, відображають розповсюдження

тріщин, і в такий спосіб укріплюють покриття. Попередні роботи підтверджують поліпшення механічних властивостей з зменшенням товщини бішарів [31–34].

Для додаткового опису захисних властивостей покриттів вводиться співвідношення твердості та модуля пружності, а саме параметри H/E і H^3/E^2 [3, 45]. На рис. 3.13 (b) площа умовно розділена на дві зони по лінії $H/E = 0,1$. В результаті, три зразка виявилися в області $H/E > 0,1$ (зона пластичності), що характеризує їх як покриття з підвищеною зносостійкістю. Співвідношення H^3/E^2 є ще одним важливим параметром характеристик механічних властивостей, який дозволяє визначити і розділити покриття відповідно до протидії пластичної деформації. Поведінка співвідношення H^3/E^2 по товщині бішарів описано на рис. 3.13 (b) (права вісь Y). З представлених графіків очевидний ріст розглянутих механічних параметрів, таких як твердість, модуль пружності та співвідношення H/E , H^3/E^2 з зменшенням товщини бішарів розглянутих багат шарових покриттів CrN/MoN. Така тенденція може бути пов'язана з відповідним зменшенням розмірів зерен, що призводить до збільшення обсягу міжфазних границь та посилення ефекту Холла-Петча, що перешкоджає переміщенню дислокацій. При цьому більш сильного підвищення твердості не відбувається через виникнення когерентного напруження, описаного в [46].

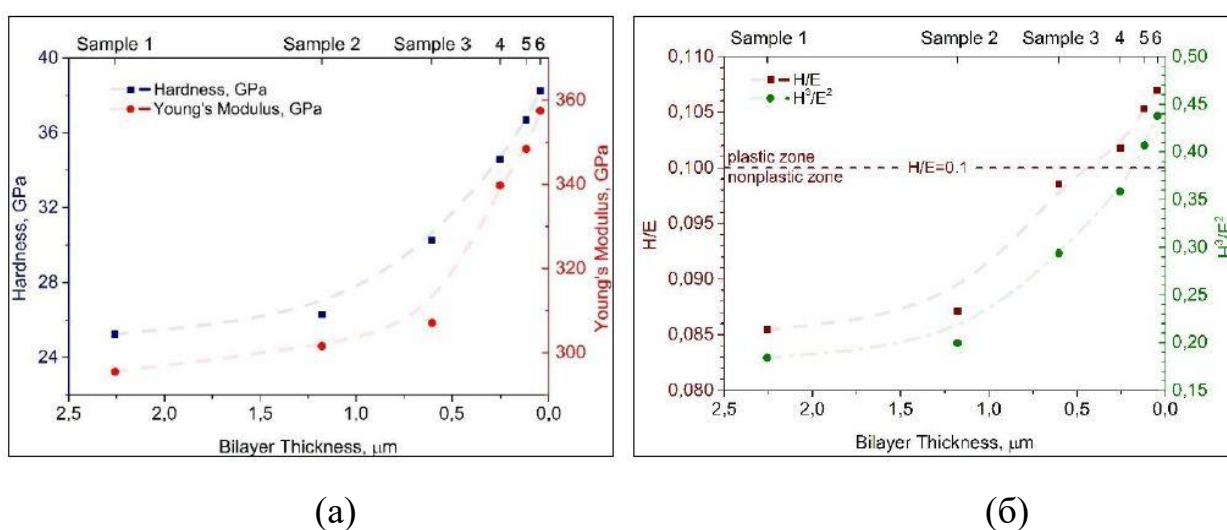


Рисунок 3.13 – Результати механічних випробувань: (а) - вимірювання твердості та модуля Юнга; (б) - залежності співвідношень H/E та H^3/E^2 від товщин бішарів покриттів CrN/MoN (серія 1) [40].

Результати порівняння твердості покриттів при різній товщині бішару, показані на рис. 3.14. Можна відзначити, що при низькому тиску ($U_b = -20$ В) зменшення товщини бішару призводить до підвищення твердості багат шарової структури. При більшому потенціалі зміщення ($U_b = -150$ В) така тенденція зберігається до товщини шарів близько 40 нм, в той час, як при менших товщинах спостерігається падіння твердості. З огляду на проведений XRD аналіз покриттів (рис. 3.7) можна припустити, що причиною такого падіння є втрата бар'єрних властивостей в результаті перемішування високоенергетичних частинок на кордонах окремих шарів через утворення твердого розчину $(Mo,Cr)N$. Найбільша твердість покриттів досягається при наявності в шарах фази CrN з кубічною решіткою і порівняно малою областю гомогенності за складом.

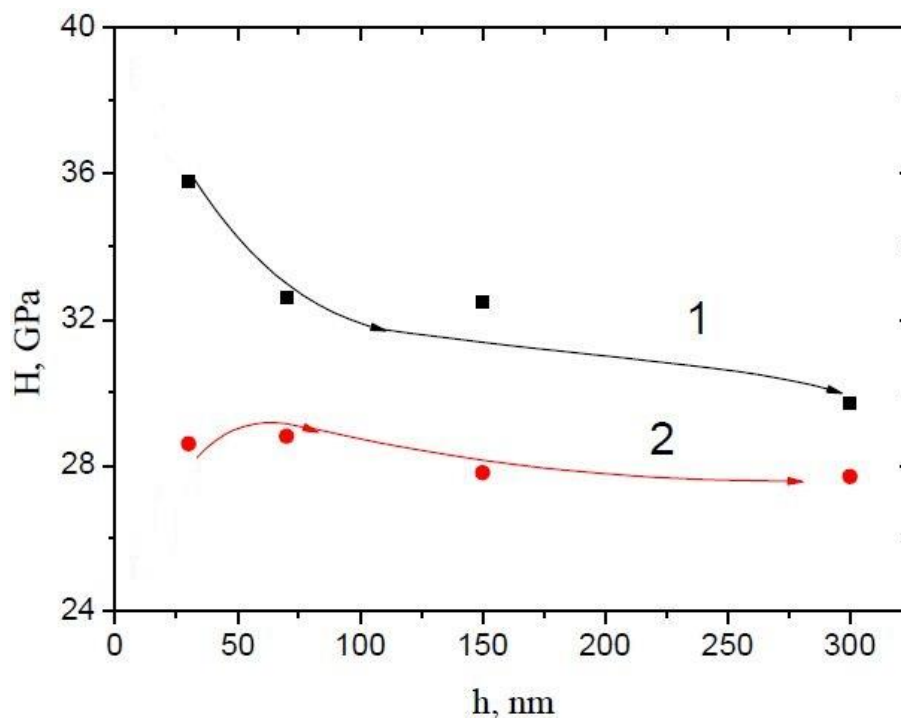


Рисунок 3.14 – Залежність мікротвердості (H) від товщини бішару для покриттів, отриманих при $U_b = -20$ В (крива 1) і $U_b = -150$ В (крива 2) [39].

3.6 Дослідження механічних та трибологічних властивостей багат шарових покриттів MoN/CrN

Результати трибологічних випробувань покриттів, отриманих при різних тисках, на основі MoN/CrN наведені в таблиці 3.6. При сухому терті покриттів сферичним контртілом з корунду (Al_2O_3) спостерігається значні відмінності величини зносу для покриттів, сформованих при різних тисках азоту.

Таблиця 3.6 – Трибологічні характеристики покриттів MoN/CrN, отриманих при різних тисках реакційного газу

Тиск при отриманні	Коефіцієнт тертя, μ		інтенсивність зносу, $v, \text{мм}^3 \times \text{Н}^{-1} \times \text{м}^{-1}$		$R_a, \text{мкм}$
	Начальний	При випробуваннях	Контртіло (Al_2O_3)	Покриття	
0,1 Па	0,381	0,586	$0,25 \times 10^{-7}$	$13,45 \times 10^{-7}$	0,47
0,4 Па	0,535	0,579	$0,86 \times 10^{-7}$	$6,36 \times 10^{-7}$	0,28

З таблиці 3.6 випливає, що при низькому тиску ($P_N = 0,1$ Па), коли в шарах MoN і CrN відбувається формування різних за типом кристалічних решіток і фаз, можна відзначити підвищену крихкість покриття і більш сильний знос на відміну від контртіла. Зі збільшенням тиску ($P_N = 0,4$ Па) і появою сполучення кубічних ґраток в шарах (111) CrN/(111) γ -Mo₂N зносостійкість підвищується майже в 2 рази.

Швидкість зносу оцінювали на основі досліджень, проведених з випробуванням куля на диску, в умовах сухого тертя на відстані 1000 м (кульку з оксиду алюмінію (статичний елемент) діаметром 10 мм і R_a 0,03 мкм, з навантаженням 20 Н і швидкістю ковзання близько 0,2 м/с). Швидкість зносу визначалася як обсяг зносу, розділений на відстань ковзання і нормального навантаження [43].

Напружений стан покриття оцінювалися з використанням формули

Стоуні [31]:
$$\sigma = \frac{E}{1-\nu} \frac{t_s^2}{6t_f} \left(\frac{1}{R_f} - \frac{1}{R_s} \right)$$
 де E – модуль Юнга підкладки, ν - коефіцієнт Пуассона підкладки, t_f -товщина покриття, R_f - радіус кривизни покриття підкладки, R_s - радіус кривизни підкладки.

На рис. 3.15 представлені зображення поверхні після впливу контртіла, доріжка зносу, а також отримані профілограми. З порівняння результатів зображень отриманих в процесі випробувань покриттів MoN/CrN, а також значень, наведених в таблиця 6, можна відзначити адгезійне зношування при високому тиску $P_N = 0,4$ Па, обумовлене переносом матеріалу з однієї поверхні на іншу, і виявляється в однорідному зносі покриття з профілем зносу симетричної форми і подібною формою контртіла (рис. 3.15 (в)). У цьому випадку, згідно з літературними даними [3, 45], кількість перенесеного матеріалу залежить від міцності адгезійного зв'язку, яка безпосередньо пов'язана з електронною структурою контртіла на основі Al_2O_3 і покриття MoN/CrN і їх сумісності для утворення твердих розчинів або інтерметаллідних з'єднань один з другим [47–49].

Для випадку, коли покриття отримано при низькому тиску $P_N = 0,1$ Па приводить в дію механізм абразивного зношування що, на нашу думку, пов'язано як з процесом формування покриттів, так і з лінійною невідповідністю різних за типом кристалічних решіток в нітридних шарах. Саморуїнування носить досить однорідний характер, що проявляється у відсутності виражених відколів на всіх стадіях зносу.

Поліпшення зчеплення можливо завдяки мікротріщинам, що розвиваються головним чином поблизу поверхні, і в свою чергу, межі розділу між шарами можуть істотно змінити напрямок росту початкової тріщини, коли вона проникає глибоко в покриття. Внаслідок цього багат шарові, а також багатокомпонентні структури покращують механічні властивості поверхні, так як границі розділу перешкоджають поширенню дислокацій, а деформація тільки в межах поверхні [28, 29].

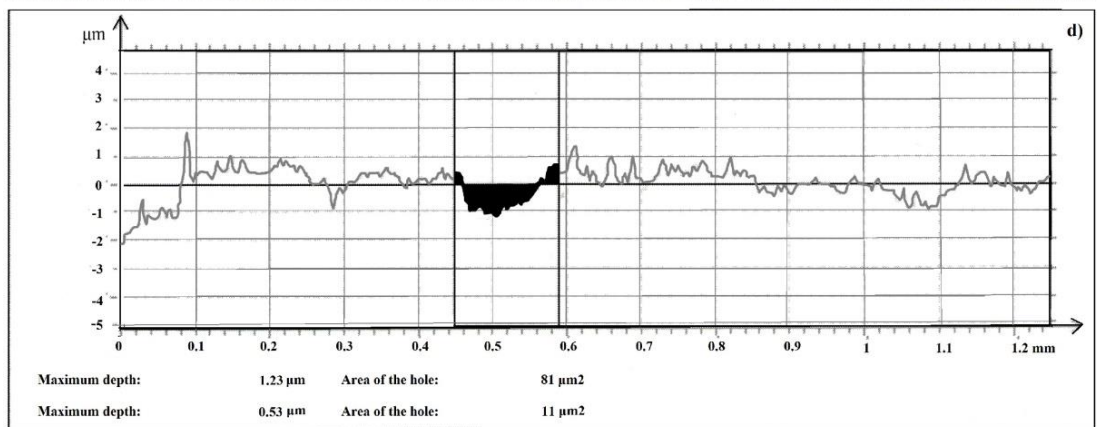
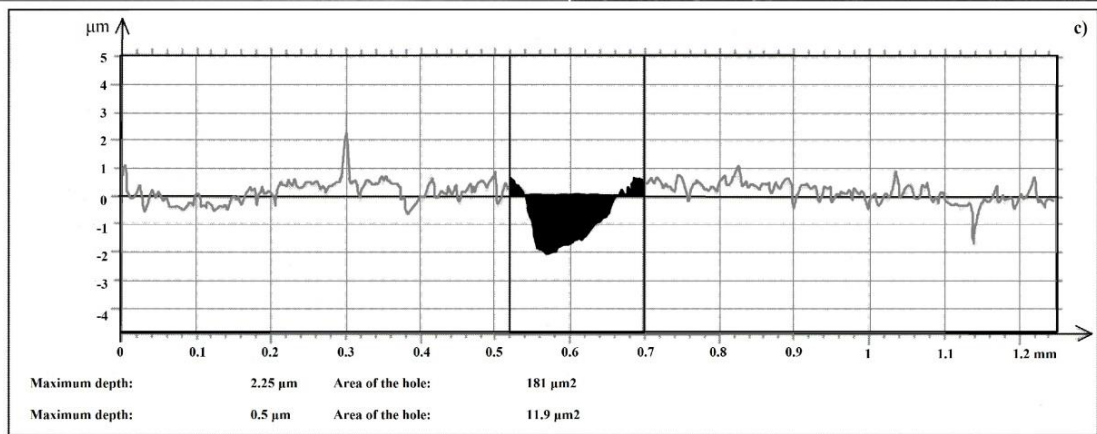
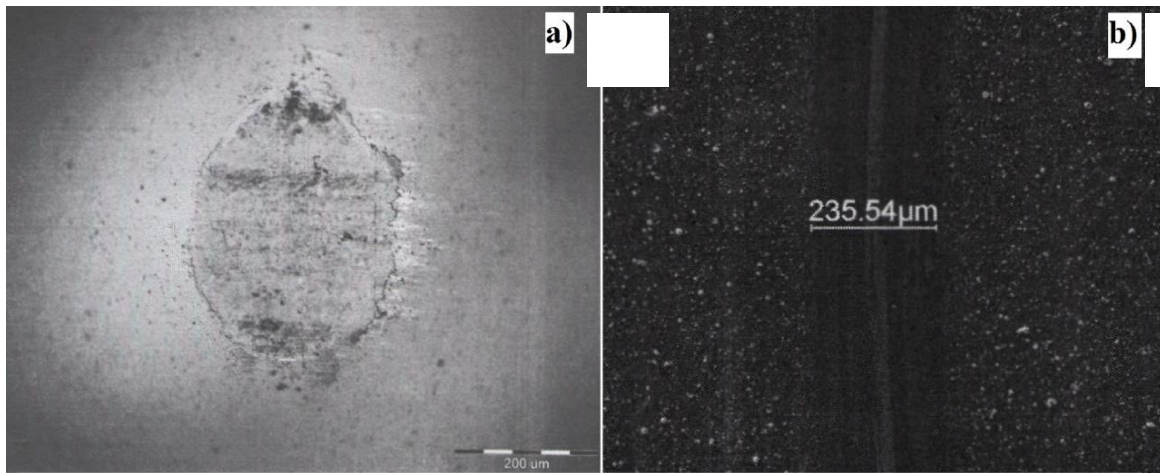


Рисунок 3.15. Зображення відбитка контртіла (а), доріжка зносу (б), профілограми для покриття серії 3, №5 (в, г) [38].

На рис. 3.16 представлені додатково зняті параметри трибологічних дослідження покриття, отриманого при високому тиску $P_N = 0,4$ Па.

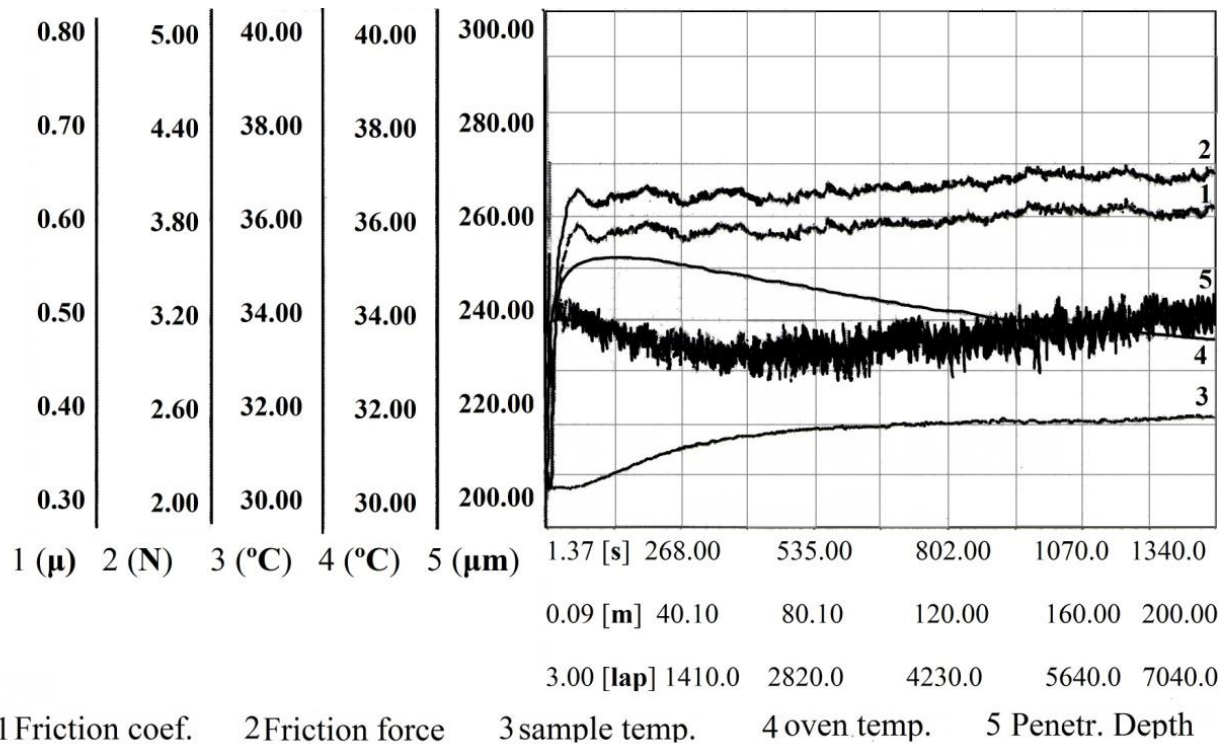


Рисунок 3.16 – Реєстровані параметри під час трибологічних випробувань покриття № 5 сферичним контртілом з Al_2O_3 .

Можна оцінити швидкість зносу щодо обсягу зношеного матеріалу по рисунку 3.16. Більш висока швидкість зносу вказує на те, що покриття більш ефективно протистоїть руйнуванню, викликаному пластичною деформацією або мікротріщинами при різанні. Швидкість зносу збільшується зі зменшенням товщини бішару. В результаті, можна відзначити плавне зростання коефіцієнта тертя ($0,62 \div 0,65$) пропорційно зростанню прикладеному навантаженню ($3,65 \div 3,82$ Н) із зануренням контртіла вглиб покриття, де максимальне збільшення коефіцієнта досягається в кінці шляху (200 м). Згодом і збільшенням глибини занурення спостерігається невелике перенесення матеріалу з покриття на контртіло, тобто спостерігається адгезійний механізм зносу.

4 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ БАГАТОШАРОВИХ ПОКРИТТІВ

TiN/ZrN

4.1 Осадження багатощарових покриттів TiN/ZrN

Багатощарові покриття TiN/ZrN осаджувалися вакуумно-дуговим методом на обладнанні «Булат-6» (рис. 2.4) із двох випарників, перший з яких складався з титану марки VT1-00 ($Fe < 0,12\%$, $C < 0,05\%$, $Si < 0,08\%$, $N < 0,04\%$, $O < 0,1$, $H < 0,008$, Ti у діапазоні 99,5 – 99,9), другий – з цирконію, що був отриманий методом плавлення електронним пучком. Покриття осаджувалися на поліровані сталеві підкладки з сталі марки 12X18H9T ($R_a = 0,09 \mu m$) при різних режимах осадження.

Розмір підкладок складав 15x15x2,5 мм. Ток дуги під час осадження дорівнював 100 А, тиск азоту в камері складав 0,13 Па, відстань від випарників до підкладок дорівнювала 250 мм, температура підкладок складала 250 – 350°C, швидкість осадження шарів ZrN та TiN дорівнювала 3 нм/с та 2 нм/с відповідно. Від'ємний потенціал зміщення -150 В та -200 В подавався на підкладки. Відносно низька температура підкладок сприяла осадженню однорідних покриттів з гарною планарністю шарів. Усього було отримано чотири серії зразків з різною товщиною бішарів та загальною товщиною покриттів. Параметри осадження покриттів наведені в таблиці 4.1

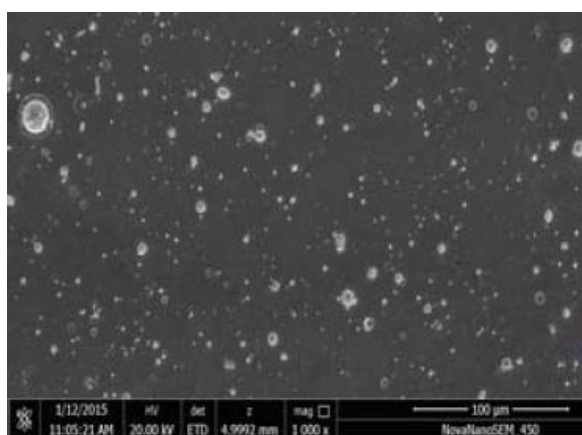
Таблиця 4.1 – Параметри осадження багатощарових покриттів TiN/ZrN

Серія	P_N , Па	U_p , В	Ток дуги, I_A , А	Період, λ , нм	Загальна товщина, мкм	Кількість шарів
1	0,4	-150	100	40	13	533
2				70	14	233
3				250	14	134
4		-200		39	19	1000

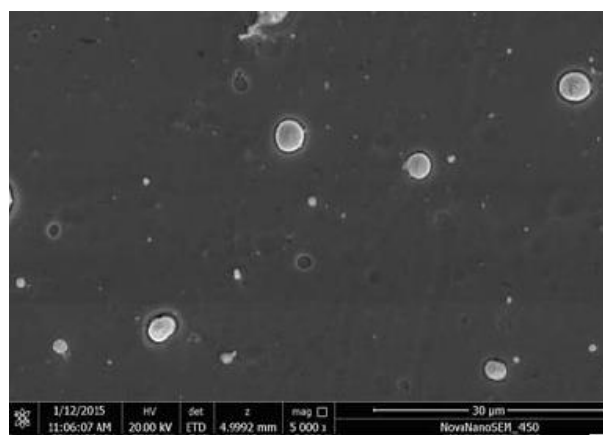
4.2 Дослідження елементного складу та морфології поверхні багат шарових покриттів TiN/ZrN

Типові РЕМ-зображення поверхні покриттів другої та третьої серій представлені на рис. 4.1. Відмітимо, що поверхня покриттів досить гладка, кількість та розмір крапельних фракцій незначні, що дозволяє зробити припущення щодо наявності гарних механічних та трибологічних властивостей покриттів. Діаметр крапельних включень складає від 30 до 50 нм, їх висота не перевищує 50 нм. У невеликій кількості утворюються крапельні включення, діаметр основи яких досягає 3 мкм та більше, однак їх сумарна площа не перевищує 1-2% площі досліджуваних частин поверхні покриттів. Варто відзначити, що крапельні фракції у покриттях третьої серії дещо перевищують за своїми розмірами крапельні фракції покриттів другої серії.

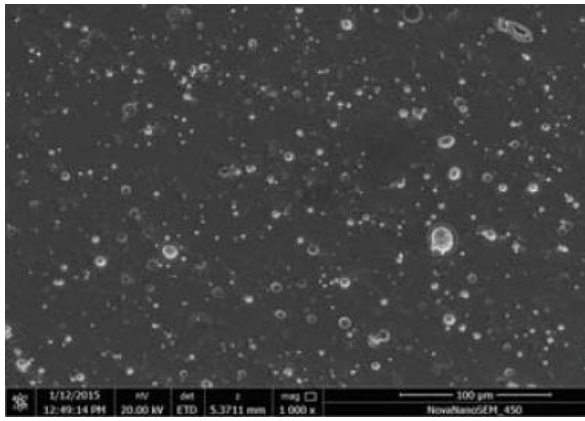
Електронні зображення перетинів зразків різних серій, отримані за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії, представлені на рис. 4.2. Для покриттів усіх серій спостерігається гарна планарність складових шарів, переміжні шари не перетинаються та характеризуються суцільністю, однорідністю, відсутністю крапельних фракцій як всередині окремих шарів, так і між ними. Це дозволяє зробити висновок про гарну якість осаджених багат шарових покриттів.



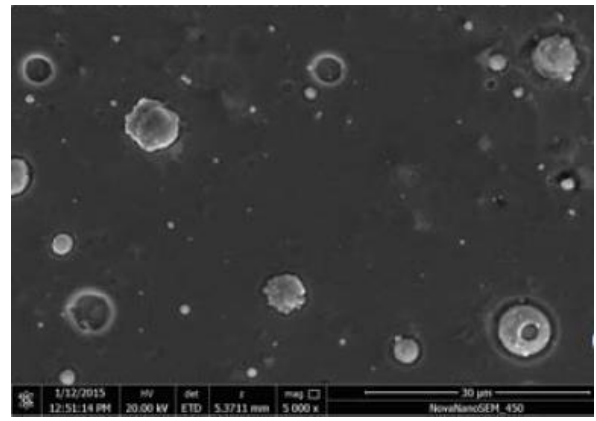
а



б

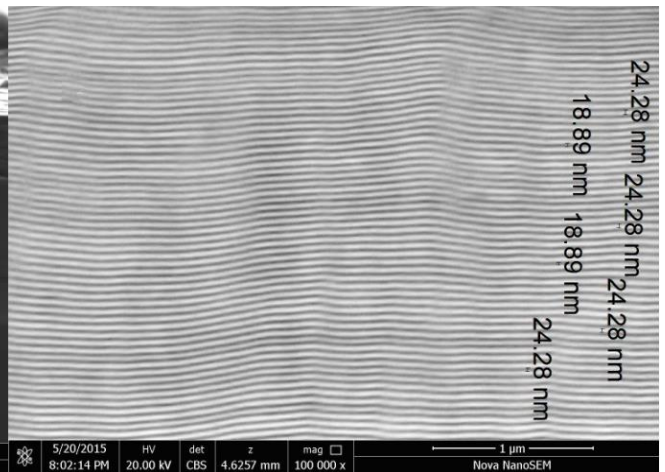
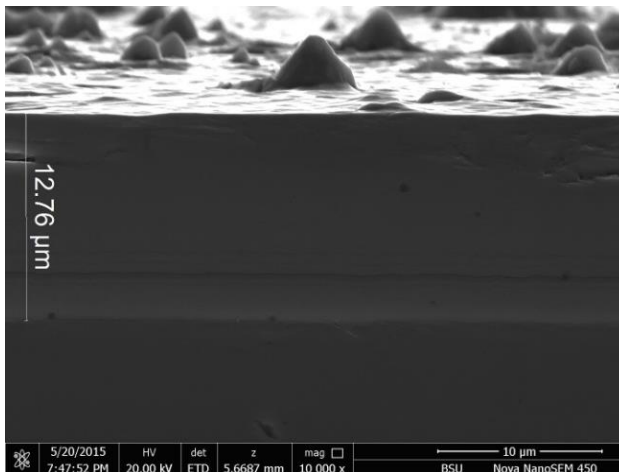


В

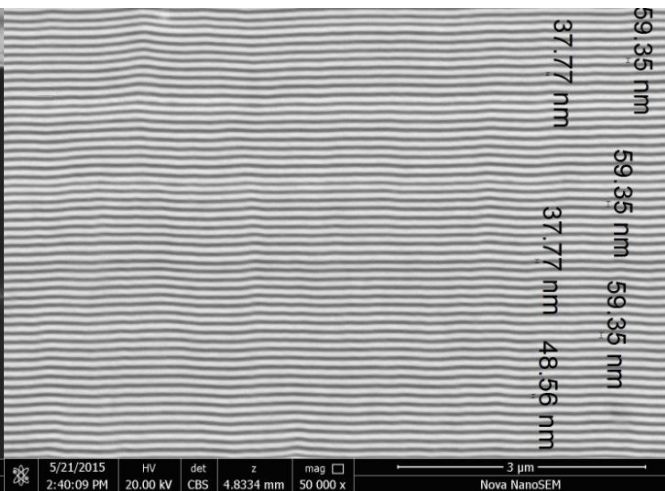
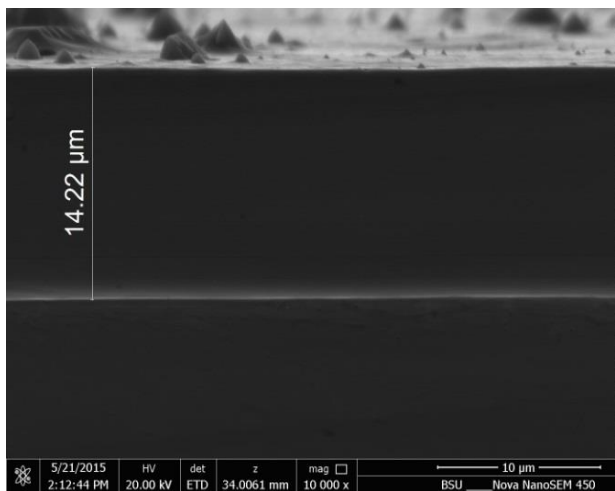


Г

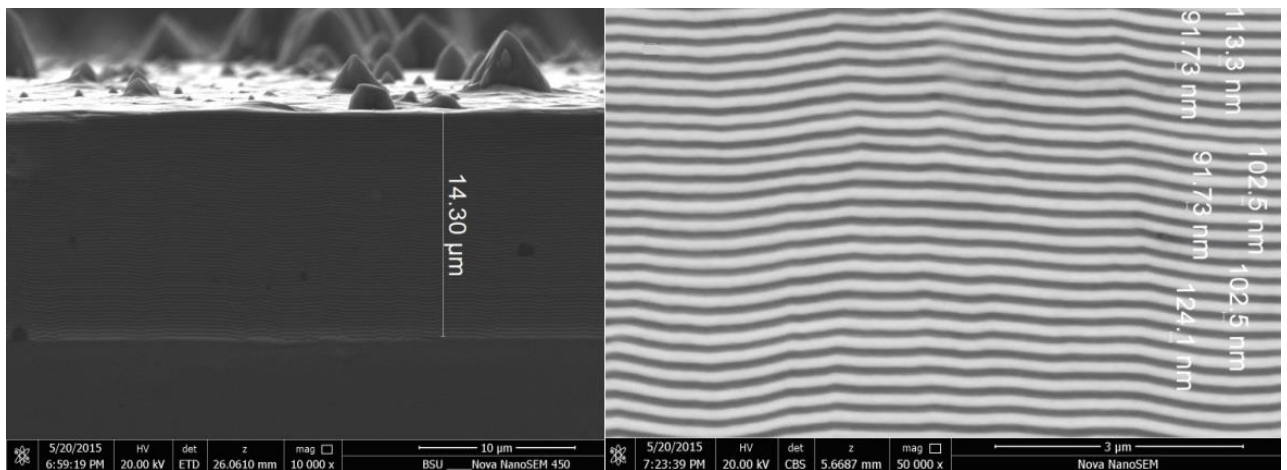
Рисунок 4.1. – РЕМ-зображення поверхні багат шарових покриттів TiN/ZrN серії 2 (а, б) та серії 3 (в, г), отримані при збільшенні x1000 (а, в) та x5000 (б, г) [50].



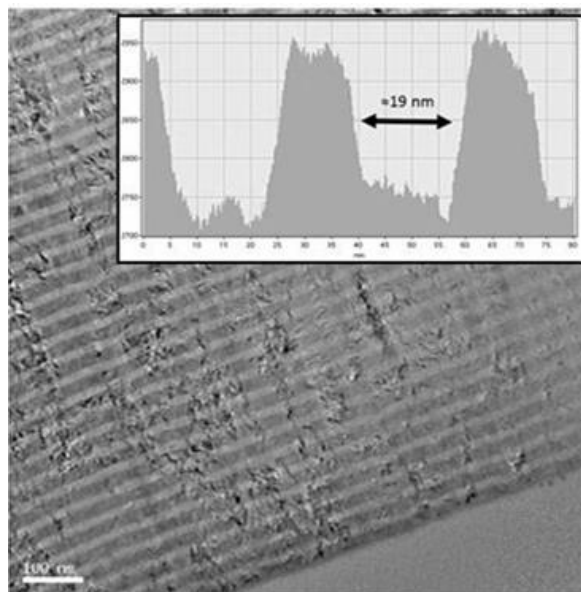
а



б



В



Г

Рисунок 4.2 – Електронні зображення перетинів покриттів TiN/ZrN серії 1 (а), 2 (б) 3 (в) та 4 (г); на вставці показана товщина шару TiN для зразку серії 4 [51].

Представлений на рис. 4.3 енергодисперсійний спектр є типовим для всіх чотирьох серій покриттів та демонструє стехіометрію багатошарових покриттів TiN/ZrN. При цьому, концентрації азоту склали 19,18 ваг.% та 53,73 ат.%, цирконію – 51,29 ваг.% та 22,07 ат.%, титану – 29,53 ваг.% та 24,20 ат.%.

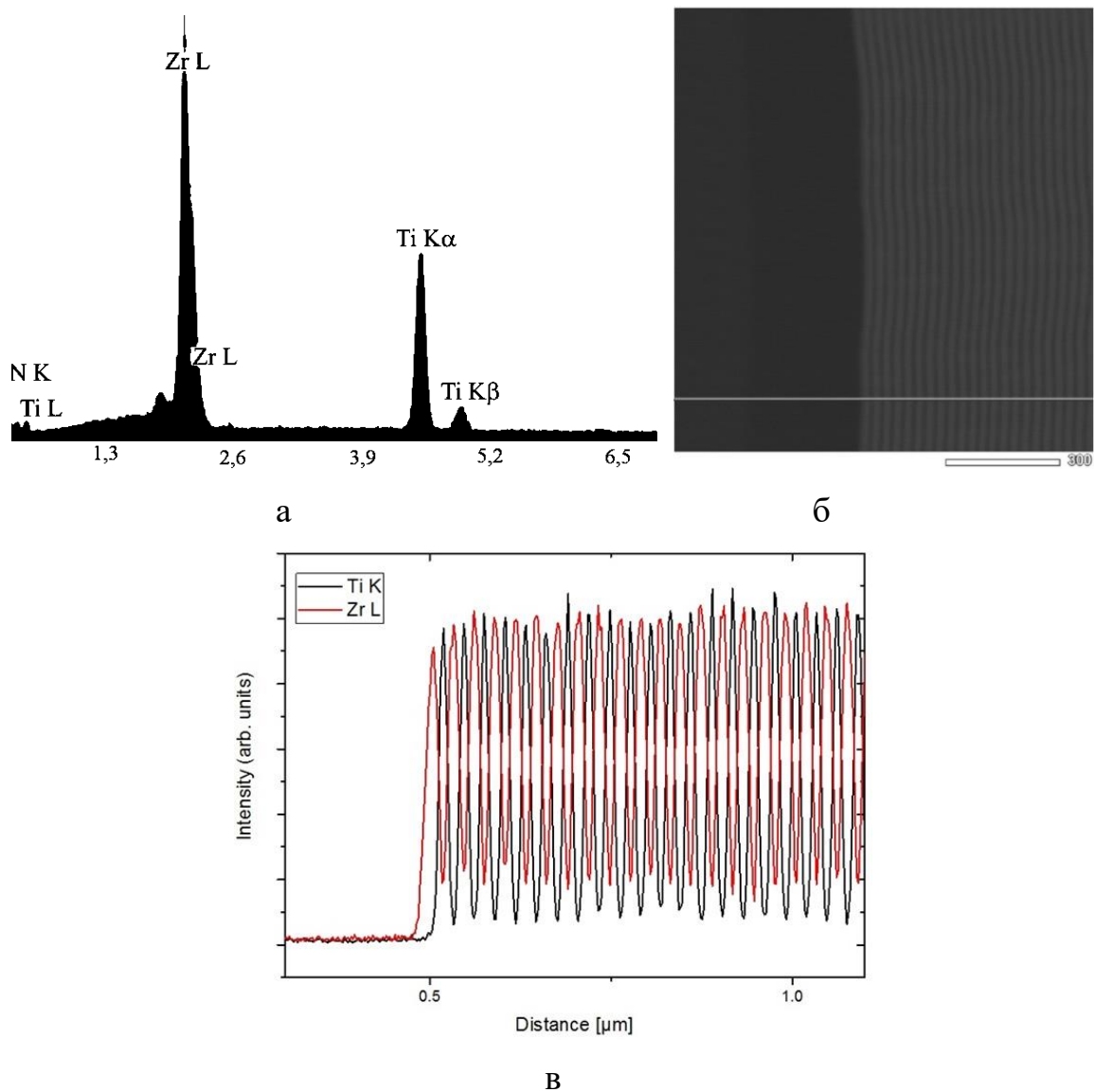


Рисунок 4.3. Енергодисперсійний спектр багатошарового покриття TiN/ZrN серії 2 (а) та результати ЕДС-досліджень перетинів покриттів TiN/ZrN серії 4 (б, в) [52]

Дослідження складу перерізів покриттів четвертої серії вздовж світлої лінії на рис. 4.3 також показали, що концентрації цирконію та титану складають 50,6 ат.% та 33,94 ат.% відповідно. Різниця в концентраціях основних складових елементів для покриттів серій 1 – 3 та серії 4 пояснюється різними потенціалами зміщення, що подавалися на підкладки під час осадження досліджуваних покриттів.

4.3 Дослідження структурно-фазового складу багат шарових покриттів TiN/ZrN

Структурно-фазовий склад покриттів TiN/ZrN досліджувався методом рентгеноструктурного аналізу. Типова дифрактограма покриття четвертої серії представлена на рис. 4.4, при цьому товщина інформативного шару складала близько 4 мкм. На основі даних спектрів можна стверджувати, що у осаджених покриттях формується двофазний стан із фаз TiN та ZrN з кристалічної ґраткою типу NaCl. У процесі осадження на початковому етапі розвивалася переважна орієнтація кристалітів вздовж осі [111] перпендикулярно до площини зростання покриттів. Можливою причиною цього явища могли слугувати стискуючі напруження, що виникали у процесі формування покриттів. У поверхневих шарах не фіксується явно виражена орієнтація кристалітів. Зі збільшенням товщини бішарів поступово зростає питомий внесок шарів нітриду титану, що проявилось у зміні співвідношення інтенсивності піків від відповідних фаз TiN та ZrN. Також, зі збільшенням товщини бішарів відбувається зміна періоду ґратки у шарах TiN від 0,4241502 нм до 0,4238870 нм для зразків серій 2 та 3 відповідно. У шарах ZrN таке зменшення менш помітне та складає від 0,4581055 нм до 0,4581046 нм.

Згідно з результатами досліджень, середній розмір кристалітів фаз TiN і ZrN склав 8,5 – 13 нм та 7,7 – 17,3 нм відповідно. Розраховані параметри ґратки для зразка серії 4 показали, що вони злегка перевищують стандартні значення (на 1% для ZrN і на 0,6% для TiN). Можливо, це було викликано наявністю стискуючих напружень у осаджуваних покриттях, стисканням покриттів у напрямку, паралельному поверхні, та розтягненням покриттів вздовж нормалі до поверхні.

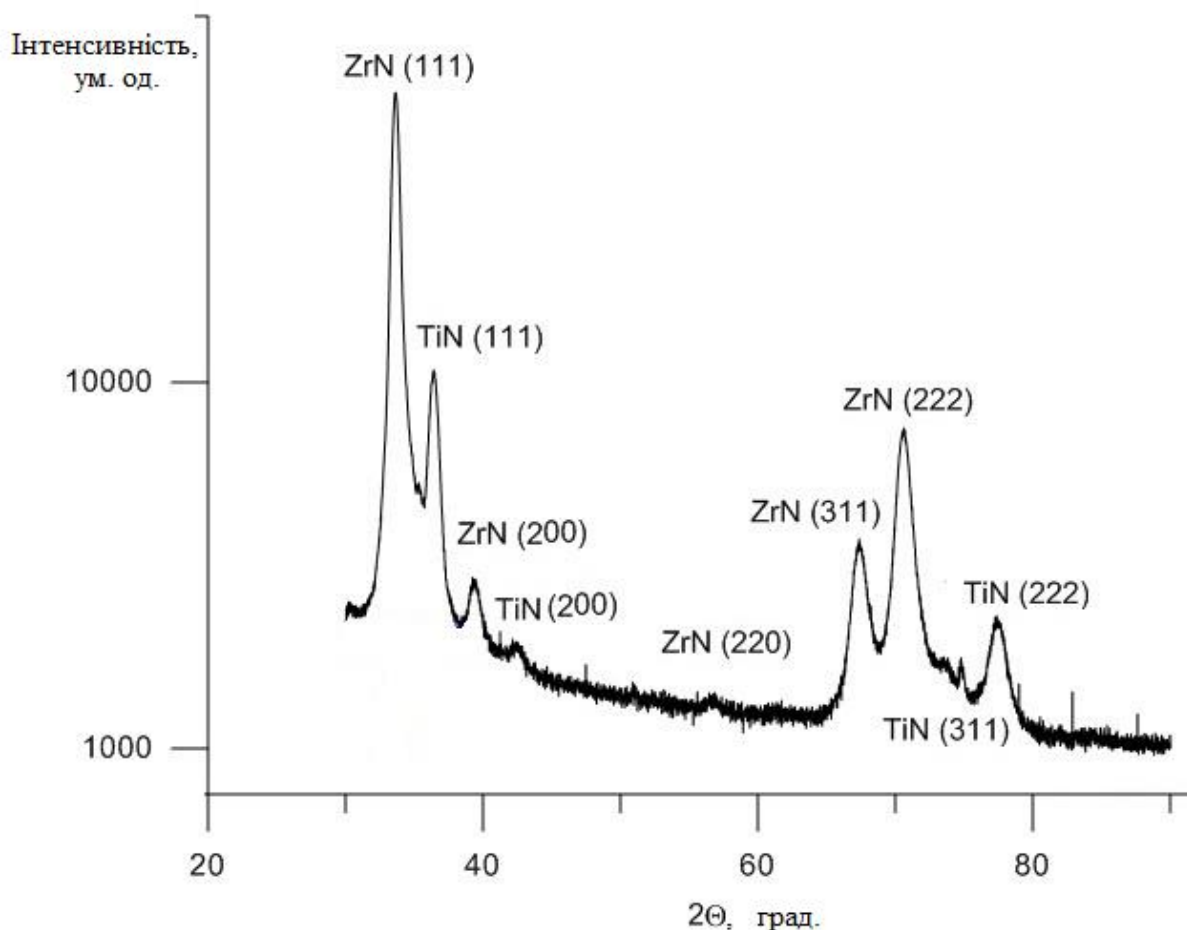


Рисунок 4.4 – Частини рентгенодифракційних спектрів багат шарових покриттів TiN/ZrN серії 4 [53].

ПЕМ-зображення перетинів покриттів та дифрактограми з виділених областей (SAED) наведені на рис. 4.5. Зразки є висококристалічним з великими кристалами розміром 10-20 нм, що відповідає результатам рентгеноструктурного аналізу. Просвічуюча електронна мікроскопія з високою розподільчою здатністю свідчить про впорядкованість шарів, кристалографічні площини також добре впорядковані та демонструють взаємопов'язане координоване зростання.

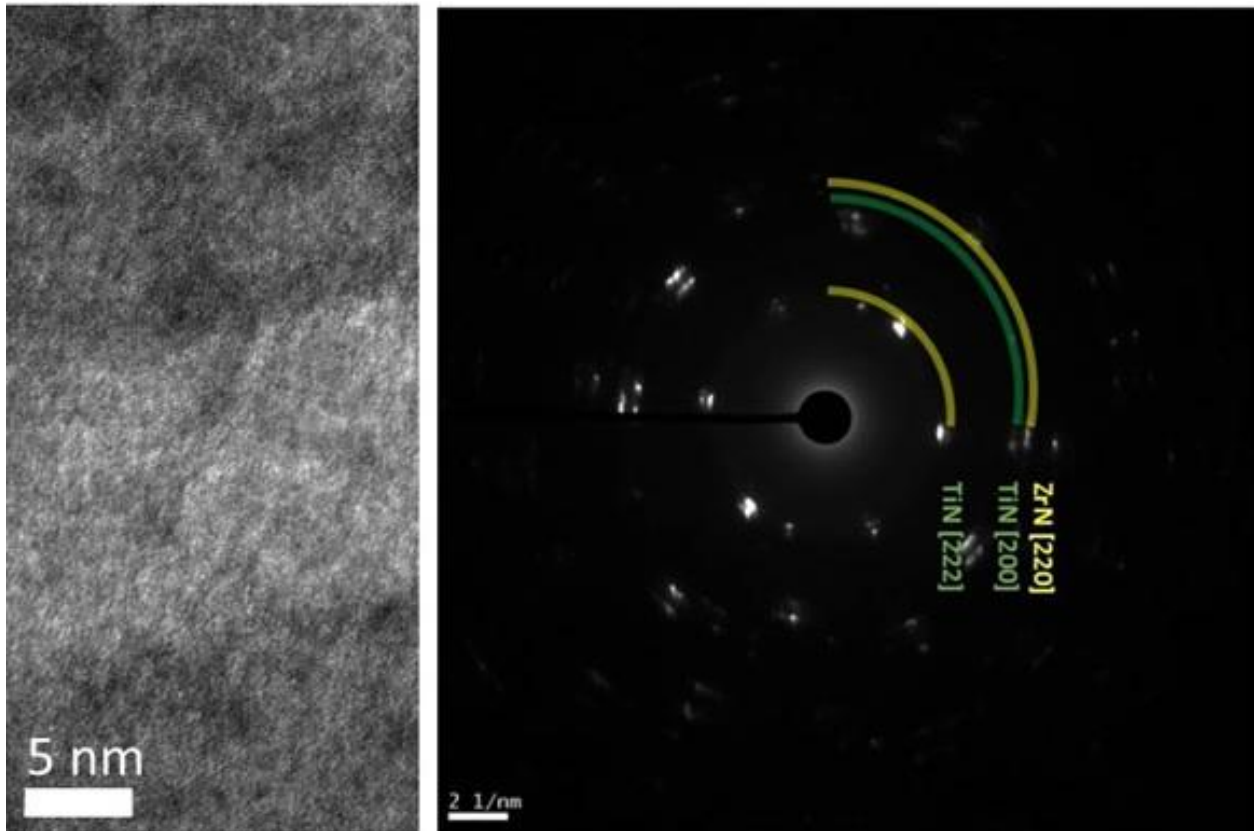


Рисунок – ПЕМ-зображення та дифракційна картинка для обраної частини багат шарового покриття TiN/ZrN серії 4 [51].

4.4 Механічні та трибологічні властивості багат шарових покриттів TiN/ZrN

Усереднені результати вимірювань мікро- та нанотвердості багат шарових покриттів TiN/ZrN представлені в таблиці 4.2. Для вимірювань використовувалися прилади ДМ-8 та HYZITRON TI 950 Tribometer, у яких використовувалася пірамідка Берковича з радіусом округлення вершини порядку 430 нм. Для кожного зразка проводилося не менше 10 серій вимірювань, після чого вираховувалося середнє значення твердості. Навантаження при вимірюваннях обиралися не більшим за 2 Н для вимірювань мікротвердості, при цьому глибина проникнення індентору в досліджувані зразки була не менша за 0,2 мм. При вимірюваннях нанотвердості навантаження не перевищувало 10 мН, при цьому глибина проникнення індентору не перевищувала 0,2 мм.

Таблиця 4.2 – Результати вимірювання мікро- та нанотвердості багатошарових покриттів TiN/ZrN

Серія зразків	$H_{\text{мікро}}$, ГПа	$H_{\text{нано}}$, ГПа
1	42	30,14
2	38	34,43
3	36	38,21
4	42	39,13

Як бачимо з результатів вимірювань, високі значення твердості характерні для усіх серій покриттів, що робить даний тип покриттів перспективним з точки зору практичного застосування у якості захисних. Варто відзначити, що твердість звичайних одношарових покриттів TiN та ZrN перебуває в межах 22 до 24 ГПа. Таким чином, осадження багатошарових покриттів дозволило суттєво збільшити твердість покриттів та отримати такі значення твердості, які неможливо досягти для одношарових покриттів при звичайних умовах.

Результати трибологічних випробувань багатошарових покриттів TiN/ZrN, що проводилися при кімнатній температурі та в умовах сухого тертя, приведені у таблиці 4.3. Отримані багатошарові покриття характеризуються високими значеннями коефіцієнту тертя у парі з контр-тілом, виготовленим із корунду (Al_2O_3). У таблиці 4.4 представлені порівняльні результати трибологічних досліджень одношарових покриттів TiN, Ti-Si-N, Ti-Zr-Si-N, отримані із [6], та багатошарових покриттів TiN/ZrN. Варто відзначити, що коефіцієнт тертя багатошарових покриттів суттєво вищий, аніж у одношарових покриттів TiN, Ti-Si-N, Ti-Zr-Si-N, однак коефіцієнт зносу – нижчий.

Таблиця 4.3 – Трибологічні властивості багатошарових покриттів TiN/ZrN

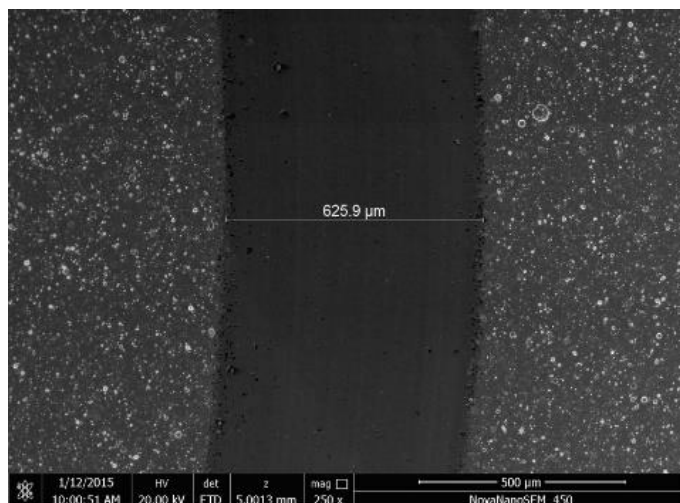
Серія покриттів	Коефіцієнт тертя		Інтенсивність зношування, $\text{мм}^3 \times \text{Н}^{-1} \times \text{мм}^{-1}$	
	Початковий етап	Під час досліджень	Контр-тіла ($\times 10^{-6}$)	Зразків з покриттями ($\times 10^{-5}$)
1	0,59	1,0	1,9	1,3
2	0,62	1,2	2,0	1,5
3	0,62	1,1	2,2	1,4

Таблиця 4.4 – Трибологічні властивості одношарових покриттів TiN, Ti-Si-N, Ti-Zr-Si-N та багатошарових покриттів TiN/ZrN

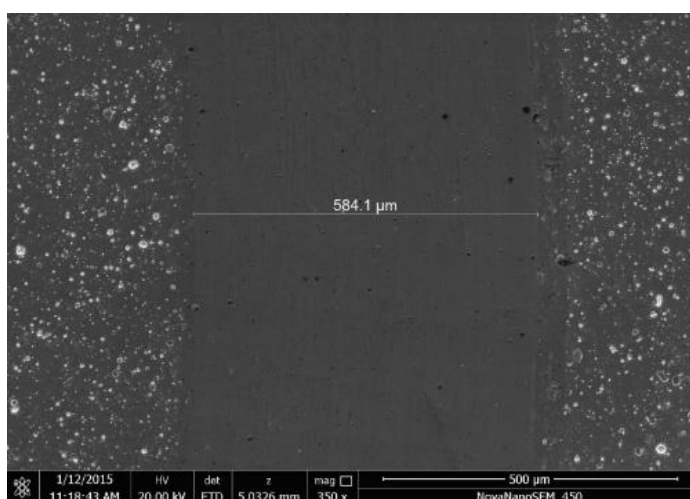
Склад покриття	Температура під час досліджень, °C	Інтенсивність зношування контр-тіла ($\text{мм}^3/\text{Нм}$)	Інтенсивність зношування покриття ($\text{мм}^3/\text{Нм}$)	Коефіцієнт тертя
TiN	30	$6,75 \times 10^{-5}$	$3,30 \times 10^{-5}$	0,81
	300	$3,62 \times 10^{-5}$	$3,51 \times 10^{-5}$	0,87
	500	$5,16 \times 10^{-5}$	$3,83 \times 10^{-5}$	0,91
Ti-Si-N	30	$7,69 \times 10^{-5}$	$3,28 \times 10^{-5}$	0,88
	300	$2,63 \times 10^{-5}$	$3,49 \times 10^{-5}$	0,82
	500	$1,95 \times 10^{-5}$	$2,75 \times 10^{-5}$	0,69
Ti-Zr-Si-N	30	$7,59 \times 10^{-5}$	$1,93 \times 10^{-5}$	0,80
	300	$2,22 \times 10^{-5}$	$3,14 \times 10^{-5}$	0,71
	500	$1,49 \times 10^{-5}$	$2,81 \times 10^{-5}$	0,58
TiN/ZrN	30	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \times 10^{-5}$	1,0
	700 (у повітрі)	$1,21 \times 10^{-6}$	$1,56 \times 10^{-5}$	0,435

На рис. 4.6 представлені зображення доріжок тертя, отримані при випробуваннях зразків серій 1, 2 та 3. Зразки четвертої серії трибологічним

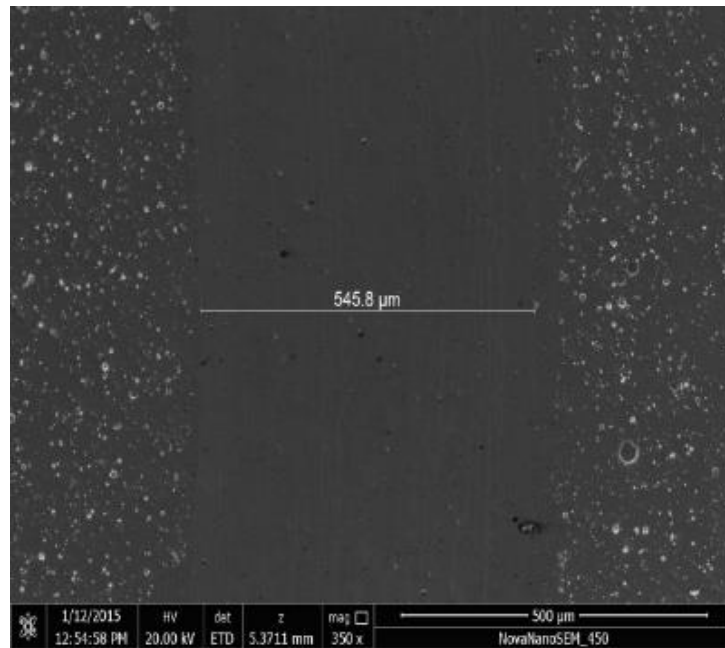
дослідженням не піддавалися. Візуально видно, що доріжки тертя характеризуються відсутністю задирків, відсутні сколи та тріщини, що опосередковано вказує на високу якість осаджених покриттів та їх адгезійну міцність. Усі покриття характеризуються хорошою зносостійкістю, значення приведенного зношування знаходяться у межах $(1,3 - 1,5) \times 10^{-5} \text{ мм}^3 \times \text{Н}^{-1} \times \text{мм}^{-1}$. Зношування контр-тіла відносно невелике, та змінюється в інтервалі $(1,9 - 2,2) \times 10^{-6} \text{ мм}^3 \times \text{Н}^{-1} \times \text{мм}^{-1}$. У процесі випробувань не було зафіксовано розтріскування та відшарування матеріалу покриттів від підкладки. Під час абразивного зношування матеріал практично не деформується.



(a)



(б)



(в)

Рисунок 4.6 – Зображення доріжок тертя при трибологічних випробуваннях багат шарових покриттів TiN/ZrN серії 1 (а), 2 (б) і 3 (в) [54].

Найбільші значення коефіцієнту тертя зафіксовані для зразків серії 2. Після старту досліджень вони стрімко зростають до значень 1,2, після чого монотонно зростають до остаточного значення, що дорівнює 1,3. У той же час, значення коефіцієнтів тертя для зразків серій 1 та 3 на першому етапі від 0 до 300 м суттєво відрізняються. Для покриттів серії 3 коефіцієнт тертя стрімко зростає до значень 1,2 та залишається практично незмінним до закінчення випробувань. В той же час, для зразків серії 1 значення коефіцієнта тертя практично монотонно зростають протягом перших 300 метрів випробувань до значення 1,2, а потім стабілізуються та залишаються незмінними до закінчення випробувань. Варто відзначити, що значення коефіцієнтів тертя залежать від товщини бішарів та загальної товщини покриттів. Найбільш низькі значення коефіцієнту тертя зафіксовані для покриттів першої серії з найменшою товщиною бішарів, що дорівнювала 40 нм.

4.5 Чисельне моделювання властивостей багат шарових покриттів TiN/ZrN

З метою пояснення ролі інтерфейсів та їх впливу на підвищення міцності осаджених багат шарових наномасштабних покриттів TiN/ZrN, були виконані першопринципні дослідження TiN(111), ZrN(111) та TiN(111)/ZrN(111) структур. Початкова гексагональна супергратка, що складається з 96 атомів та має структуру B1 (просторова група Fm-3m, No. 225) була обрана для підрахунку загальної енергії та обчислення співвідношень напруження-деформації цих структур. Всі супергратки склалися з 12 шарів, розташованих перпендикулярно до напрямку (111) у гратці B1. У випадку багат шарової структури TiN(111)/ZrN(111), супергратка відображає шість шарів TiN(111) та шість шарів ZrN(111). Поясненням такого вибору суперграток слугує той факт, що згідно з результатами структурно-фазових досліджень осаджені покриття TiN/ZrN характеризуються переважною орієнтацією кристалітів у напрямку (111).

Першопринципні розрахунки проводилися за допомогою програмного забезпечення Quantum-ESPRESSO [36], з використанням періодичних граничних умов. Ультрам'які псевдопотенціали Вандербілта використовувалися для опису взаємодії між електронами та іонами [55]. Напів'ядерні стани розглядалися як валентні. Для опису енергії обмінної кореляції використовувалася узагальнена градієнтна апроксимація, запропонована Пердью та співавторами [56]. Критерієм збіжності для повної енергії було обрано значення 10^{-6} Ry/формула. Для пришвидшення збіжності кожне власне значення було згорнуто за допомогою Гаусіану з шириною 0,02 Ry (0,272 eV). Енергія зупинки для пласкої хвилі була обрана Ry (408 eV). Інтеграція в зоні Бріллюєна проводилася по спеціальним k-точкам, визначеним згідно зі схемою Монкхорста-Пака з використанням сітки (2 2 1). Усі початкові структури були оптимізовані одночасною релаксацією базисних векторів супергратки та атомних положень всередині супергратки за допомогою алгоритму Бройдена-Флетчера-

Гольдфарба-Шанно (БФГШ) [57]. Релаксація атомних координат та супергратки вважалася завершеною, якщо атомні сили були менші за 1,0 mRy/Бор (25,7 меВ/Å), напруження були меншими за 0,05 ГПа, а повна енергія під час ітеративного процесу структурної оптимізації змінювалася менше ніж на 0,1 mRy (1,36 меВ). При проведенні громіздких обчислень для суперкомірки, обране значення зупинки для енергії, що зменшується, та сітка із к-точок були використані з метою економії обчислювальних потужностей без втрати точності обчислень [58]. Описані умови проведення обчислень є правомірними, що доведено у [59]. Обраховані параметри гратки для TiN та ZrN склали 0,4238 нм та 0,4579 нм відповідно. Ці значення дуже близькі до експериментальних 0,4240 нм [PDF 065-0715] та 0,4575 нм [PDF 065-0972] відповідно.

Співвідношення розтягнення та деформації були розраховані за наступним алгоритмом. Супергратки розтягувалися вздовж осі (напрямок (001) у гексагональних супергратках або (111) у гратці типу B1) з деяким зростаючим кроком, потім фіксувався базисний вектор c і одночасно з цим проводили релаксацію базисних векторів a та b комірки, а також позицій атомів всередині самої комірки [60].

На рис. 4.7 приведені співвідношення напружень-деформацій для трьох досліджуваних структур. Можна помітити, що ідеальна межа міцності (максимальне розтягнення) для багатошарової структури TiN/ZrN не перевищує аналогічне значення для TiN. З цього слідує висновок, що спостережене покращення міцності багатошарових покриттів TiN/ZrN не пов'язане зі зміцненням зв'язків при формування багатошарової структури.

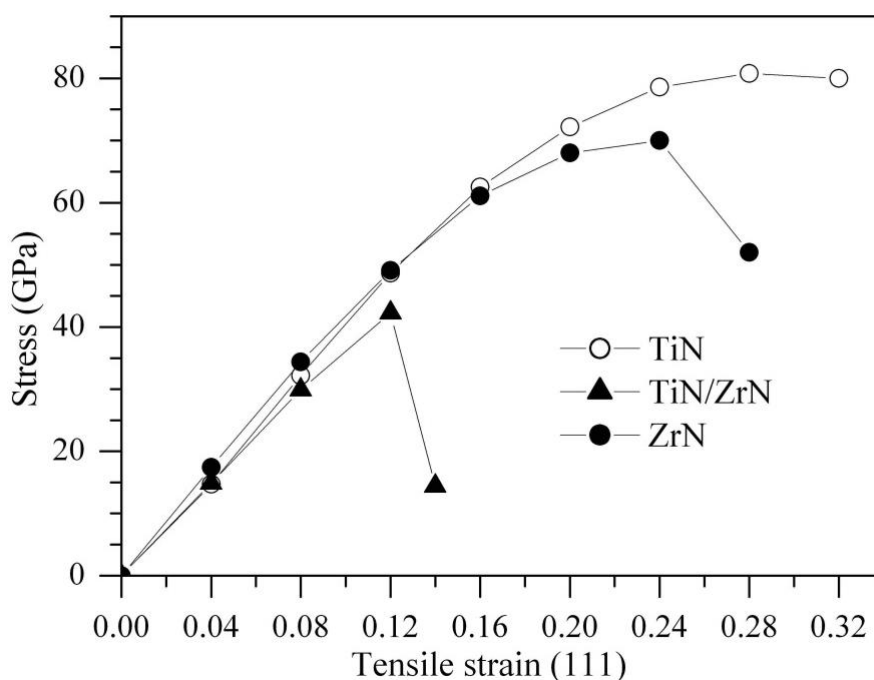


Рисунок 4.7 – Криві розтягнення та деформації для TiN(111), TiN(111)/ZrN(111) и ZrN(111) структур [51].

На рис. 4.8 представлені атомні конфігурації для багатошарової структури TiN(111)/ZrN(111) на різних етапах одновісного розтягнення. Руйнування багатошарової структури виникає внаслідок структурних перетворень у блоці TiN, що розташований поруч з інтерфейсом (рис. 4.8). Це можна пояснити, якщо прийняти до уваги той факт, що у багатошаровій структурі TiN(111)/ZrN(111) блок TiN знаходиться під дією розтягуючого напруження, в той час, як блок ZrN знаходиться під дією стискуючого напруження. У ненапруженій багатошаровій структурі присутні наступні зміни в довжині зв'язків метал-азот (у нашому випадку Ti-N та Zr-N) (в Å): $\text{N} \leftarrow +0,037 \rightarrow \text{Ti} \leftarrow +0,025 \rightarrow \text{N} \rightarrow -0,011 \leftarrow \text{Zr} \rightarrow -0,035 \leftarrow \text{N}$, де стрілочки “ $\leftarrow \rightarrow$ ” та “ $\rightarrow \leftarrow$ ” означають збільшення та зменшення довжини зв'язку відповідно. Коли багатошарова система розтягується, об'єм суперкомірки збільшується, та, як наслідок, зв'язки Ti-N біля інтерфейсу послаблюються, в той час як міжінтерфейсні зв'язки Zr-N зміцнюються.

Також слід узяти до уваги ще один важливий фактор. Розраховані ідеальні межі стійкості до розриву для структур TiN(001) та ZrN(001) складають 30 ГПа

та 24 ГПа відповідно [61, 62]. Ці значення є нижчими, аніж значення ідеальної межі стійкості до розриву для багат шарової структури TiN(111)/ZrN(111), що дорівнює 42 ГПа. Даний факт свідчить про те, що підвищення міцності багат шарових покриттів TiN/ZrN у порівнянні з одно шаровими покриттями TiN та ZrN може бути пояснене також і тим, що у багат шарових покриттях формується переважна орієнтація кристалітів (111), у той час як у одно шарових покриттях TiN та ZrN формується переважна орієнтація (001).

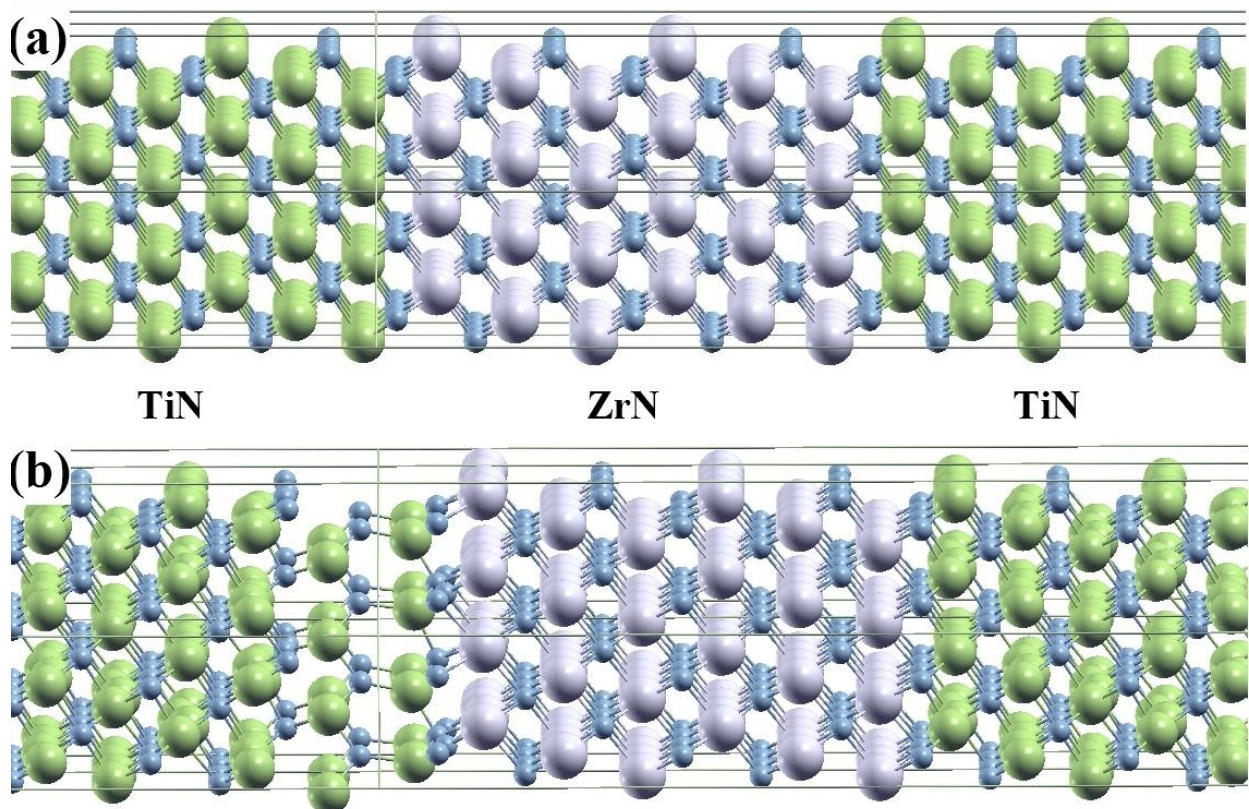


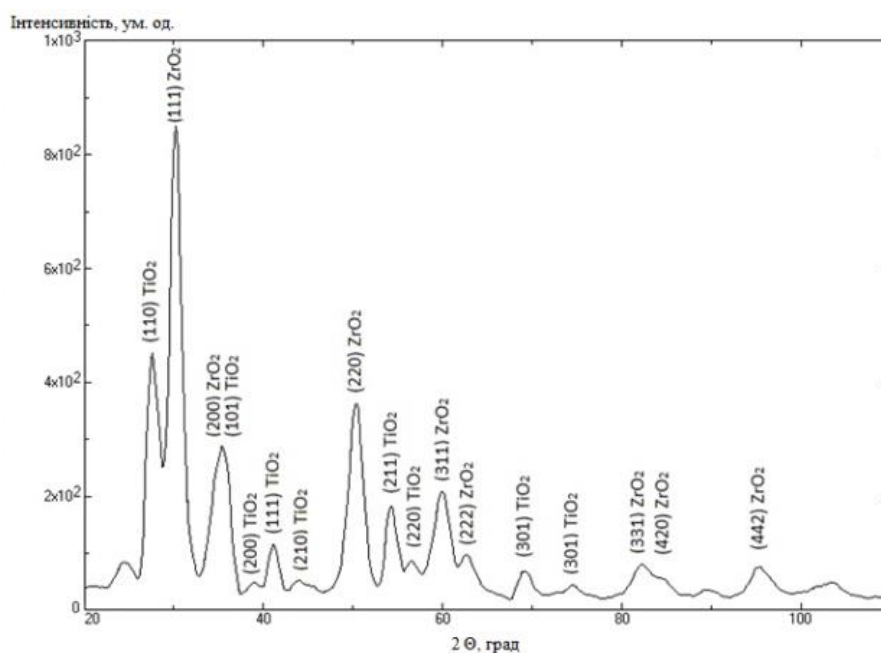
Рисунок 4.8. Атомні конфігурації багат шарової системи TiN(111)/ZrN(111), що знаходиться під дією розтягуючої деформації $\varepsilon=0$ (a) та $\varepsilon=0.16$ (b) [51].

4.6 Термічна стабільність багат шарових покриттів TiN/ZrN

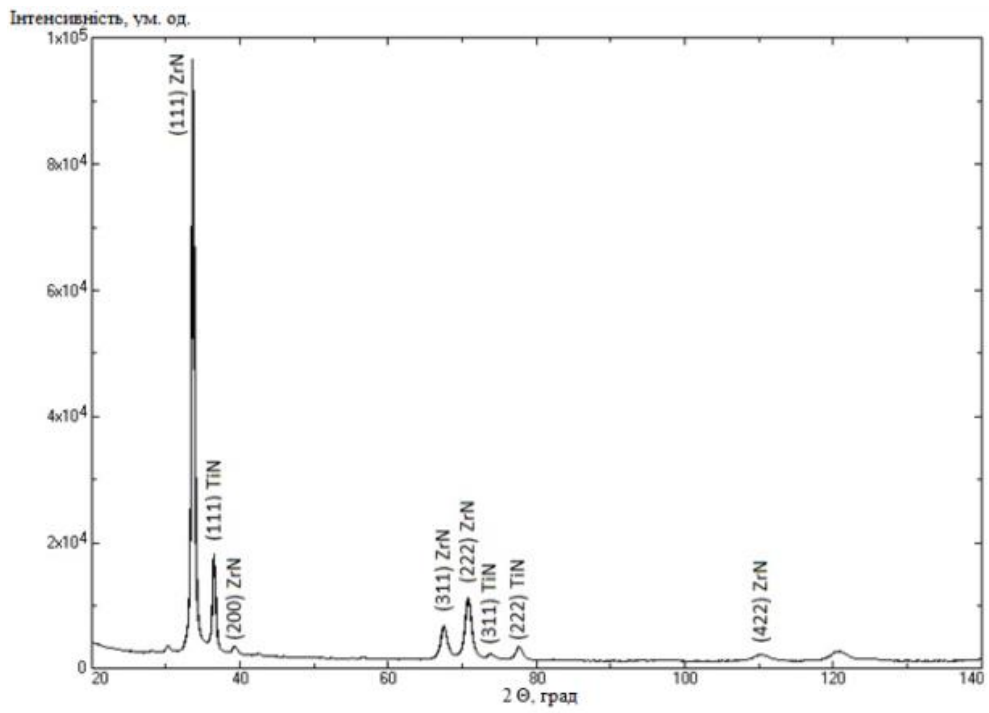
Важливою характеристикою експлуатаційних матеріалів є їх стійкість до впливу високих температур, тобто стійкість до окислення. Відомо, у

мононітридах тугоплавких металів відбувається інтенсивне окислення при температурах, що перевищують 600 °С. Однак у багатошарових системах на основі нітридів перехідних або тугоплавких металів слід очікувати підвищення стійкості до окислення за рахунок формування більшої кількості стоків у вигляді міжфазних границь.

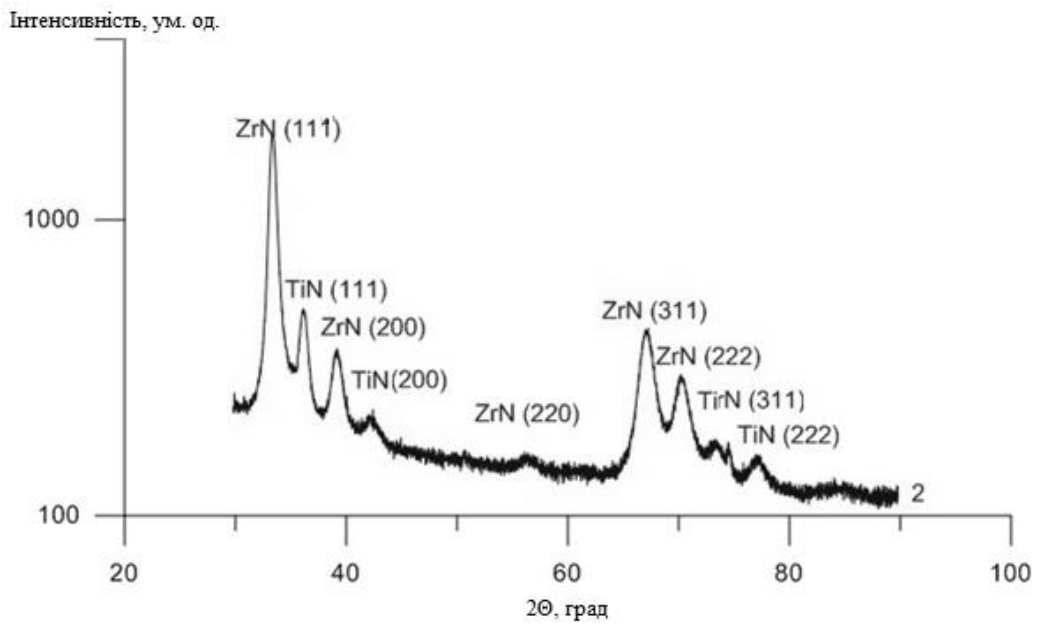
Відпал багатошарових покриттів відбувався протягом однієї години у вакуумній камері, тиск у якій складав 0,0013 Па, при подачі в неї кисневої атмосфери під тиском 0,67 Па. Температура відпалу складала 700 °С. Відпал у кисневій атмосфері призвів до окислення поверхневих шарів та формуванню діоксидів металів у якості основних фаз. На рис. 4.9 представлені рентгеноструктурні спектри для покриттів TiN/ZrN серій 2 та 4 одразу після відпалу (рис. 4.9 (а)) та після наступної поліровки поверхні покриттів (рис. 4.9 (б)), причому товщина знятого матеріалу складала 5 мкм. Зняття окисленого шару дозволила вивчити вплив окислення на внутрішні шари покриттів.



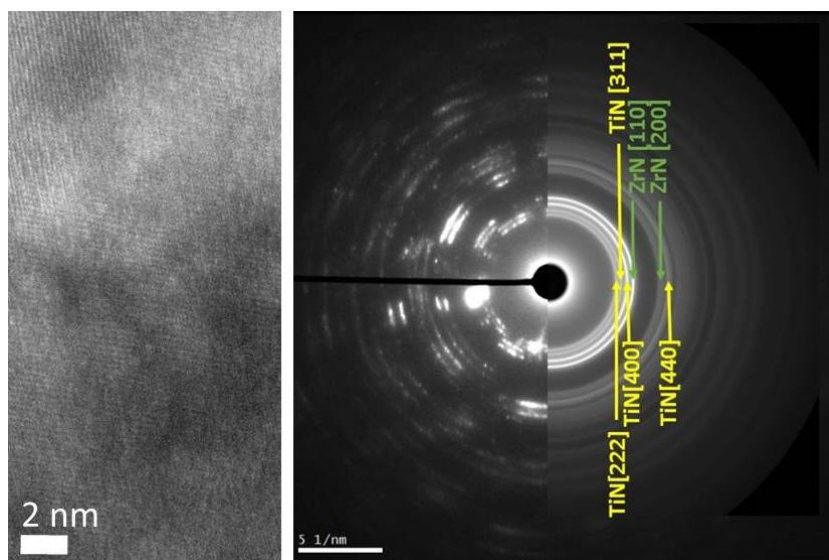
(а)



(б)



(B)



(г)

Рисунок 4.9 – Дифракційні спектри багат шарових покриттів TiN/ZrN серій 2 (а, б) та 4 4 (в) після відпалу (а, в) та після зняття окисленого шару товщиною 5 мкм (б). ПЕМ-зображення та відповідна дифракційна картинка покриття TiN/ZrN серії 4 після відпалу (г) [51].

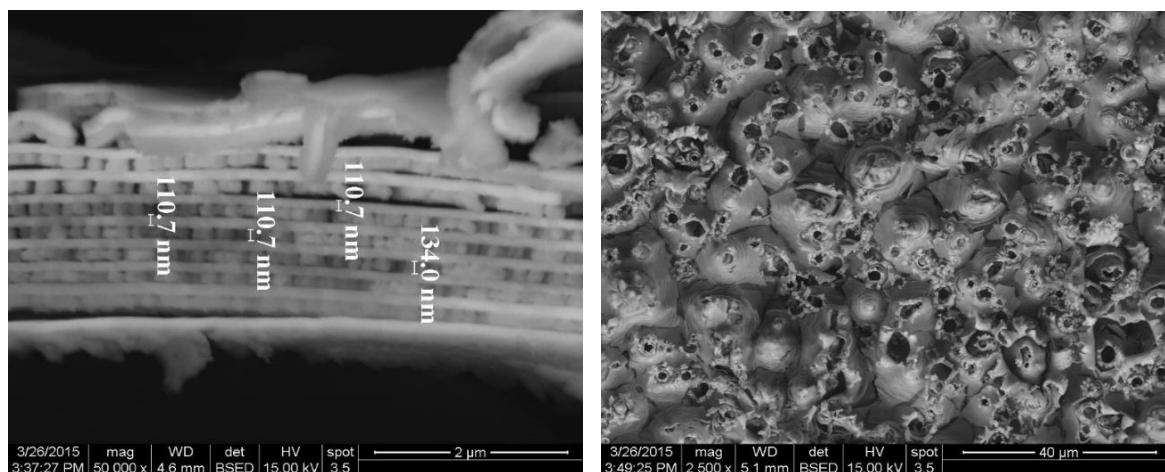
У шарах на основі нітриду титану сформувався діоксид TiO_2 з тетрагональною кристалічною ґраткою типу рутил (приблизно 95% від загального об'єму) та анатаз (решта 5% об'єму). Із наведеного на рис. 4.9 (а) спектру можна визначити анатаз (DB card number 5000223) за найбільш сильним першим піком на кутах 25,36 град. Для рутилу (DB card number 9007531) проявляється весь дифракційний спектр. У шарах нітриду цирконію при окисленні відбувається формування лише одного типу діоксиду ZrO_2 (аркелит з кубічною кристалічною ґраткою, DB card number 5000038). Після видалення окисленого шару з поверхні покриття можна побачити, що у внутрішніх шарах покриття не відбувається формування діоксидів (рис. 4.9 (б)), а самі нітридні шари мають переважну орієнтацію зростання кристалітів з віссю [111], перпендикулярній поверхні зростання, що повністю відповідає отриманим раніше результатам. Можна сказати, що у процесі осадження покриттів на початковому етапі формується переважна орієнтація зростання кристалітів TiN та ZrN з віссю [111], перпендикулярній поверхні зростання. Однак у процесі

збільшення товщини покриттів та релаксації стискуючих напружень ця закономірність втрачається, і кристалічний стан стає неорієнтованим. Внаслідок разорієнтування кристалітів у приповерхневих шарах, а також низьких напружень стискування, атмосферний кисень при відпалі проникає у приповерхневі шари за міжкристалітними шляхами легкої дифузії. Це, у свою чергу, стимулює їх окислення аж до утворення стабільних діоксидних фаз. У більш глибоких шарах, що відповідають початковому етапу зростання покриттів, розвивається текстура [111] під дією стискуючих напружень, яка ускладнює дифузію кисню вглиб цих шарів завдяки високій щільності пакування площини (111). Це призводить до того, що у більш глибокі шари не проникає досить кисню для утворення стабільних діоксидних фаз цирконію та титану.

Після відпалу відбувається зміна елементного складу, вміст кисню досягає 35,27 ат.%. У результаті, концентрації титану, цирконію та азоту складають 16,91 ат.%, 34,78 ат.% и 13,04 ат.%.

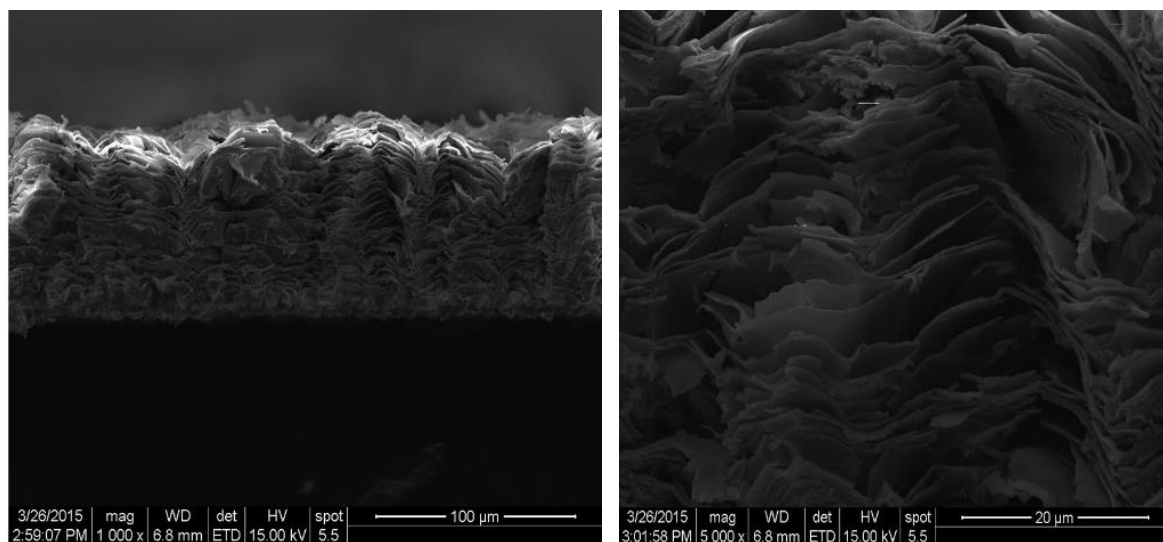
Порівняння електронних мікрофотографій перетинів покриттів TiN/ZrN (рис. 4.10) показує, що збільшення питомого об'єму у результаті окислення призводить до згину шарів, їх розшаруванню, та, у деяких випадках, втрати суцільності. На зображенні поверхні відпалених покриттів це проявляється в утворенні неоднорідностей у вигляді куполів у місцях часткового відшарування шарів. При цьому слід зазначити, що основні об'ємні зміни відбуваються у шарах на основі титану, товщина яких зростає у середньому від 80 нм до 110 нм. У шарах на основі цирконію товщина при окисленні збільшується з середнього значення 120 нм у початковому стані до 135 нм після відпалу. У шарах на основі нітриду цирконію чітко відслідковується стовпчастий характер структури зерен, що є причиною крихкості даних шарів. У шарах на основі нітриду титану зберігається висока щільність, що дозволяє висловити припущення про те, що у результаті окислення досліджуваних багат шарових покриттів ці шари підлягають стисканню та ущільненню, незважаючи на суттєве збільшення товщини. Це має призвести до виникнення компенсуючої деформації розтягнення у площині зростання шарів, що й визначає їх схильність до крихкого

руйнування. Основним місцем відриву є міжфазна границя у результаті зменшення адгезійного зв'язку при формуванні у процесі відпалу у шарах TiN і ZrN фаз з різним типом кристалічних ґраток – кубічної у шарах на основі цирконію та тетрагональної у шарах на основі титану. Дані результати гарно корелюють з результатами чисельного моделювання багат шарових покриттів TiN/ZrN, наведеними у пункті 4.5.



(а)

(б)



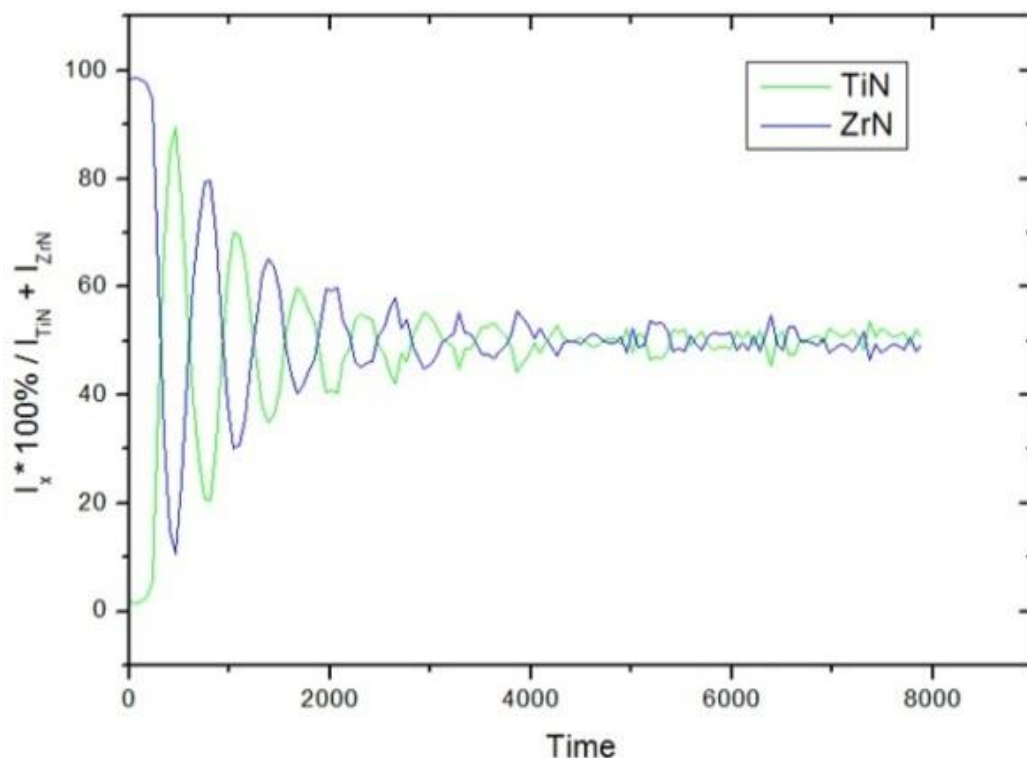
(в)

(г)

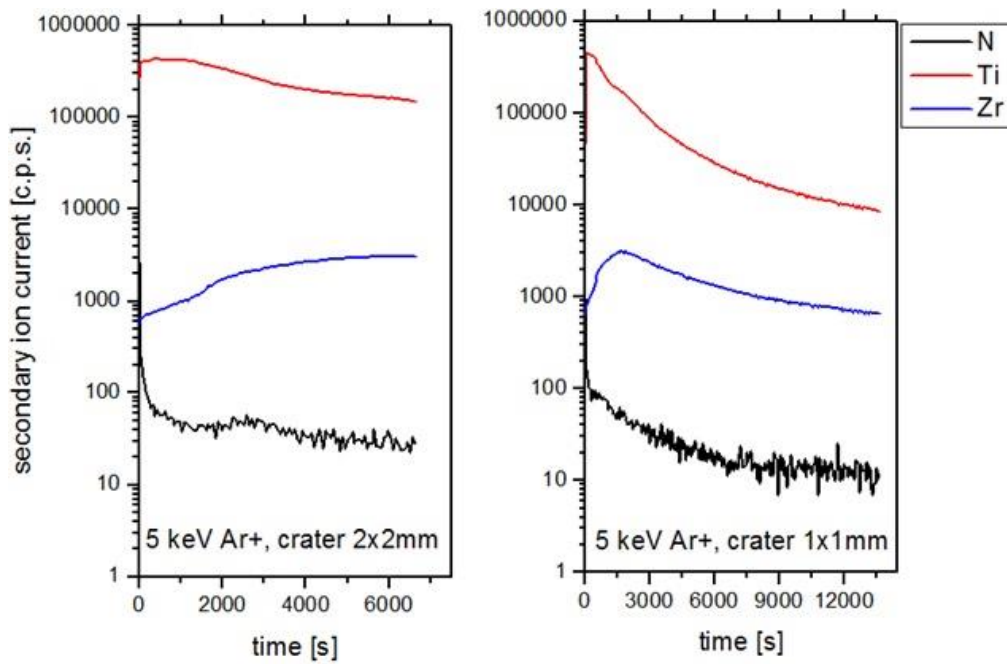
Рисунок 4.10. – Зображення покриттів TiN/ZrN серії 3 (а, б) та серії 4 (в, г) після відпалу: поперечний перетин (а, в) та поверхня покриттів (б, г) [63].

Результати досліджень багат шарових покриттів TiN/ZrN серії 4 по глибині методом вторинної іонної мас-спектрометрії представлені на рис. 4.11.

Загальна структура покриттів у початковому стану та після відпалу представлені на рис. 4.11 (а) та (б) відповідно. Декілька перших шарів чітко розрізняються методом ВІМС. Для досліджень використовувався пучок Ar^+ з енергією 1,72 кеВ, що дозволило розпилити декілька послідовно розташованих шарів та зареєструвати іонні токи характеристичних вторинних іонів. Чітко видно осциляції Ti^+ та Zr^+ іонних токів, що є результатом випарування послідовних шарів нітридів титану та цирконію. Детектування азоту не проводилося під час даного дослідження. Для зразка після відпалу профілі по глибині отримували при різних швидкостях розпилення: 10 нм/хв. (зображення ліворуч) та 30 нм/хв. (зображення праворуч). Можна помітити, що у діапазоні 1 мікрметра сигнал току іонів титану зменшився вдвічі, в той час як сигнал токів від іонів цирконію збільшився вчетверо. Це дозволяє дійти висновку, що у відпаленому покритті відбулося розшарування.



(a)



(б)

Рисунок 4.11 – Профілі за глибиною, отримані методом ВІМС, багат шарового покриття TiN/ZrN серії 4 до (а) та після термічного відпалу (б) [63].

На відміну від одношарових покриттів, що складаються з нітридів перехідних або тугоплавких металів, а також від багат шарових покриттів з малою кількістю шарів, у багат шарових покриттях з великою кількістю шарів, більшою за 100, вплив активного кисневого середовища за умов високих температур призводить до фазових змін лише у приповерхневих шарах, при цьому структура внутрішніх шарів залишається незмінною. Це дозволяє говорити про гарну стійкість досліджуваних багат шарових покриттів TiN/ZrN до окислення, що робить їх перспективними з точки зору практичного використання у якості захисних покриттів, що працюють за жорстких умов експлуатації у кисневих середовищах під впливом високих температур.

5 Результати досліджень багат шарових покриттів TiN/SiC

5.1 Осадження багат шарових покриттів TiN/SiC

Наномасштабні багат шарові покриття TiN/SiC осаджувалися послідовно методом магнетронного розпилення з катодів TiN та SiC (товсті диски 72 мм у діаметрі, 4 мм товщиною, чистота 99,9 %) при різних температурах підкладок, $T_S = 25, 100, 200$ та 350 °C (зразки S-25, S-100, S-200 та S-350 відповідно). Додатково, з метою порівняння, були осаджені одношарові покриття TiN та SiC товщиною 700 нм при температурі підкладки $T_S = 350$ °C. Відстань від катодів до тримача підкладок складала 8 см та підтримувалася постійною. У якості підкладок виступали поліровані кремнієві пластини Si(100), які очищалися перед осадженням покриттів у спеціальній ванні з 5 % розчином HF з метою позбутися забруднень та можливих оксидів на поверхні підкладок. Після очищення у ванні, підкладки полоскалися в деіонізованій воді та осушувалися потоком азоту. Перед початком осадження покриттів підкладки додатково оброблялися аргоновою плазмою у вакуумній камері. На підкладки подавався негативний потенціал зміщення, що дорівнював -50 В. Потік аргону та тиск робочої атмосфери складала 60 sccm та 0,2 Па відповідно. Щільність прямого току (потужність розряду) на катодах TiN та SiC дорівнювали $1,72$ В/см² та $0,86$ В/см² відповідно. Під час нанесення багат шарових покриттів, шари TiN та SiC осаджувалися протягом двох та однієї хвилини відповідно. Загальна кількість шарів, осаджених на підкладки, дорівнювала 116, при цьому робоча атмосфера підтримувалася на постійному рівні 10^{-3} Па.

5.2 Дослідження елементного складу, морфології поверхні та структурно-фазового складу багат шарових покриттів TiN/SiC

Як вже було зазначено у попередньому розділі, осадження одношарових покриттів TiN та SiC та багат шарових покриттів TiN/SiC відбувалося при однакових умовах. На рис. 5.1 представлені спектри FTIR для покриттів SiC, осаджених при температурі підкладки 25 °C та 350 °C. Приймаючи до уваги той факт, що основні зони абсорбції викликані вібраціями при 770 см⁻¹ (Si-C вібрації) та при 1000 см⁻¹ (Si-O вібрації) [64], можна дійти висновку, що конфігурація

зв'язків у покриттях SiC представлена аморфною мережею Si-C-O. Лінія абсорбції при 1000 cm^{-1} зменшується зі зростанням температури підкладки T_s , з чого слідує висновок, що зростання температури підкладки при осадженні покриттів призводить до зменшення кількості зв'язків Si-O.

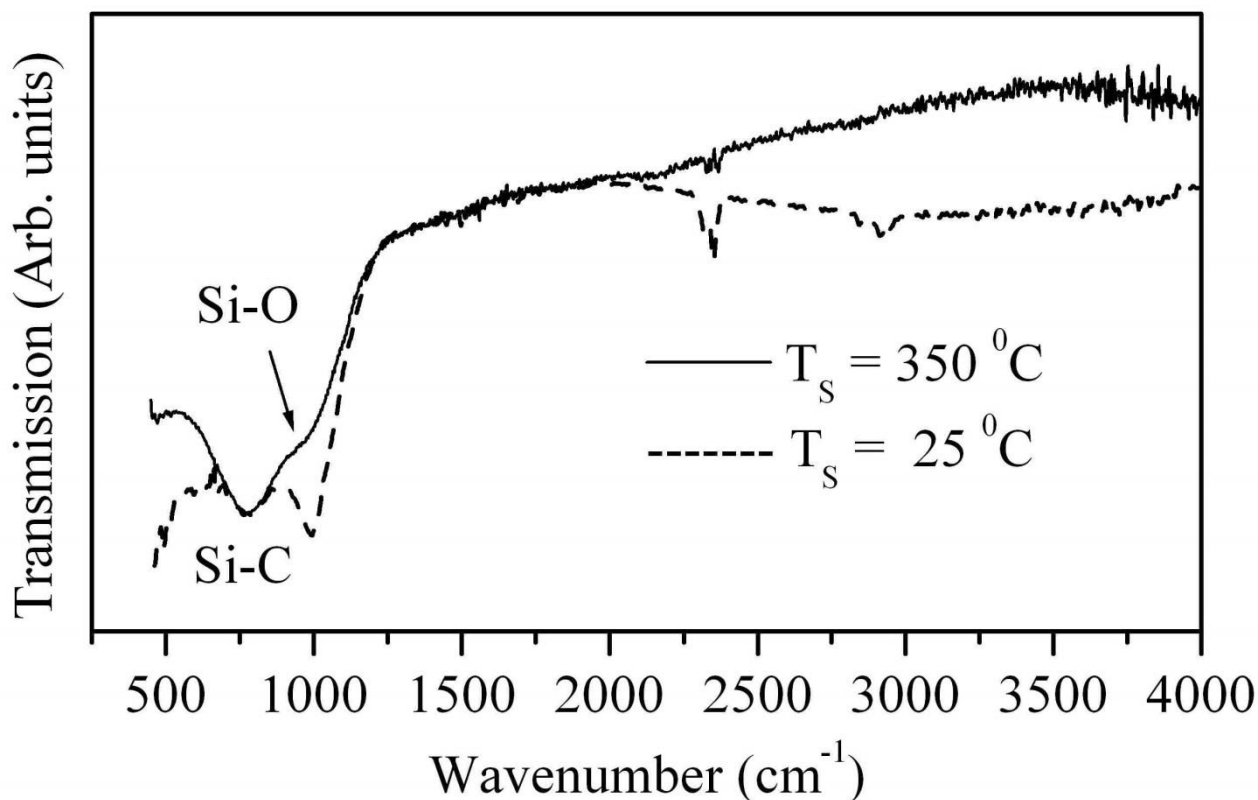


Рисунок 5.1 – спектри FTIR багатошарових покриттів SiC, осаджених при різних температурах підкладки (T_s) [65].

Результати рентгеноструктурного аналізу у геометрії ковзного пучка (GI-XRD) багатошарових покриттів, осаджених при різних температурах підкладок, представлені на рис. 5.2, на якому також приведені результати подібних досліджень одношарових покриттів TiN та SiC. Дифрактограми, отримані для покриттів, осаджених при низьких температурах $T_s=25$ та $100\text{ }^\circ\text{C}$, демонструють невеликі піки на кутах $2\theta = 36,5^\circ$, які можуть відповідати малим кристалітам TiN що швидко з'являються зі зростанням температури. При цьому не було зафіксовано наявності кристалітів карбиду кремнію у досліджуваних покриттях. Таким чином, можна сказати, що багатошарові покриття, осаджені при низьких

температурах підкладок, являють собою послідовність нанокристалічних шарів TiN з малими зернами, відокремлених одне від одного шарами аморфного карбиду кремнію.

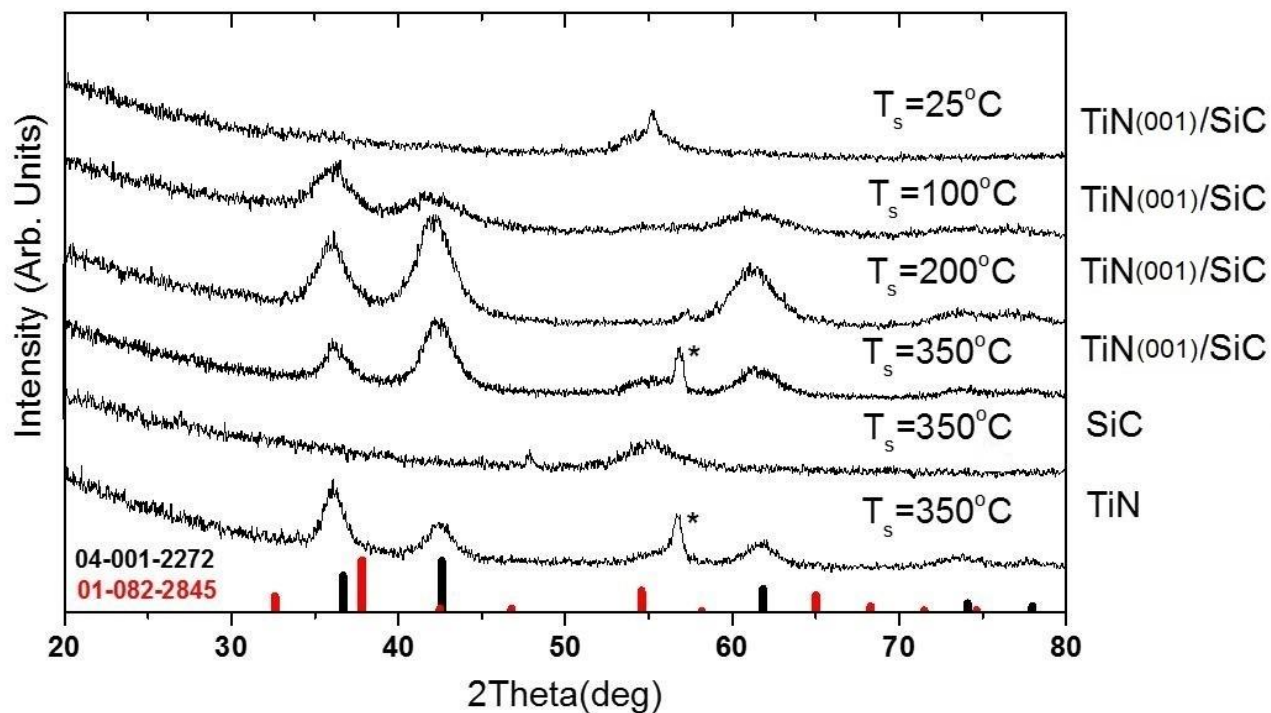


Рисунок 5.2 – Дифрактограми GI-XRD багат шарових покриттів TiN/SiC, та одношарових SiC та TiN покриттів, осаджених при різних температурах підкладок (T_s). Червоні лінії відповідають SiC, чорні – TiN, * позначає гексагональну фазу [65].

У той же час, багат шарові покриття, осаджені при високих температурах $T_s = 200$ та 350 °C, демонструють зовсім іншу фазову картину. У цих покриттях формуються нанокристалічні шари TiN із зернами, більшими за розмірами за зерна у покриттях, осаджених при нижчих температурах. На дифрактограмах наномасштабного багат шарового покриття, осадженого при температурі підкладки 350 °C, малі піки на кутах $2\theta = 35,6^\circ$, $40,5^\circ$, $41,5^\circ$ та $65,8^\circ$ відносяться до рефлексів від малих кристалів гексагональних та кубічних (3C-SiC) ґраток карбиду кремнію [PDF files 073-2082, 029-1131, 074-2307, 082-2845]. Піки на кутах $2\theta = 36,4^\circ$ та $42,3^\circ$ на дифрактограмах, знятих при високих кутах падіння

демонструють присутність фази В1-TiN у одношарових покриттях TiN [PDF file 001-2272]. Обидва покриття демонструють наявність невеликої кількості текстури (001) (рис. 5.2). Результати даних досліджень дозволяють зробити висновок, що покриття, осаджені при високих температурах, можна класифікувати як nc-TiN/nc-SiC (nc – нанокристалічні) багатошарові покриття. Це дозволяє зробити висновок, що температура підкладки 350 °C є граничною температурою, при якій аморфні шари SiC починають кристалізуватися. Однак, слід також зазначити, що одношарові покриття SiC, осаджені при $T_s = 350$ °C є високо аморфними (рис. 5.1), у той час, як шари SiC у багатошарових покриттях є нанокристалічними завдяки присутності кристалічної структури у шарах TiN. Використовуючи рівняння Шерера ($\tau = K\lambda/\beta\cos\theta$), був обчислений середній розмір зерен. У даному рівнянні K це коефіцієнт форми, λ це довжина хвилі Cu, β є експериментальним коефіцієнтом, θ кут Бреґга. У результаті розрахунків було отримано, що розмір зерен знаходиться у діапазоні $3,35 \pm 0,5$ нм, що вказує на те, що температура не сприяє зростанню зерен, а лише призводить до підвищення мобільності атомів чи утворенню нових.

Дифрактограми рентгенівської рефлектометрії (X-ray reflectometry, XRR), отримані для багатошарових покриттів, осаджених при високих температурах, представлені на рис. 5.3. На цьому рисунку чітко помітна присутність композиційної шарової структури у багатошарових покриттях. З позицій піків кутів $\theta/2\theta$ суперґратки можна визначити період модуляції Λ за допомогою модифікованої форми закону Бреґга: $\sin(\theta_m) = m\lambda/2\Lambda$, де m це порядок піку, λ це довжина хвилі характеристичного рентгенівського випромінювання [66]. Значення товщини бішарів Λ для покриттів, осаджених при 200 °C та 350 °, згідно з розрахунками, варіюються у межах 17,42 – 16,58, що означає, що період бішарів дещо зменшується зі зростанням температури підкладок. Це може бути пояснене впливом зростання кількості нанокристалічних фаз у шарах SiC у високотемпературних покриттях. Як результат, період бішарів змінюється від 11,50 нм ($m=1$) до 14,89 нм ($m=2$) для покриттів S-200, та від 11,41 нм ($m=1$) до

14,53 нм ($m=2$) для покриттів S-350. При $m > 3$, період бішарів коливається у межах 17,42 нм та 16,58 нм для покриттів S-200 та S-350 відповідно.

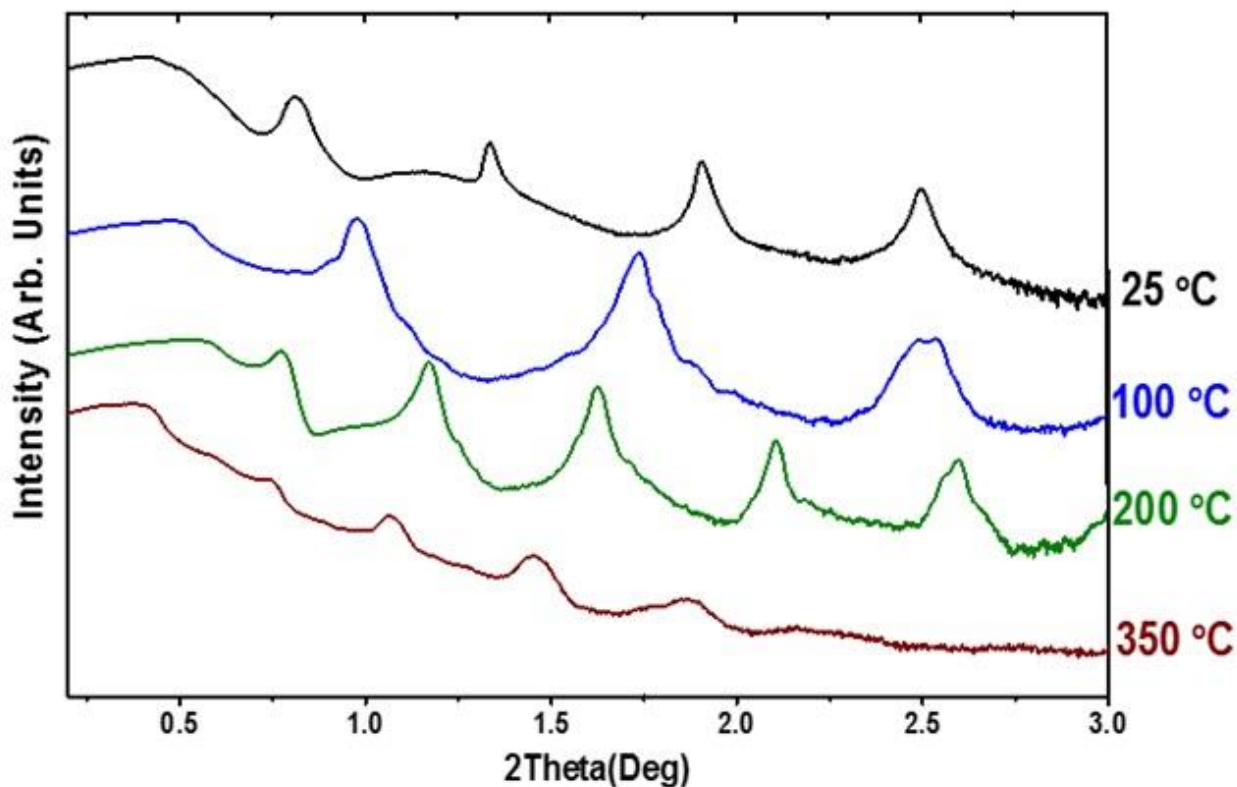


Рисунок 5.3 – Дифрактограми рентгенівської рефлектометрії композиційної шаруватої структури багат шарових покриттів TiN/SiC, осаджених при температурах підкладок 25 °C, 100 °C, 200 °C та 350 °C [65].

Зображення просвічуючої мікроскопії поперечних перерізів (TEM) дифракційні спектри з обраних ділянок покриттів (SAED), отримані для покриття S-350 представлені на рис. 5.4. Дане покриття демонструє композиційну повторювальну структуру, що складається зі світлих шарів $\text{TiN}_{(12\pm 0,5 \text{ нм})}$ та темних шарів $\text{SiC}_{(3\pm 0,5 \text{ нм})}$. Це контрастує з покриттям S-25 та його $\text{TiN}_{(7,3\pm 0,5 \text{ нм})}$ і $\text{SiC}_{(4,5\pm 0,5 \text{ нм})}$, причому зміни у товщині бішарів якого безпосередньо пов'язані зі змінами температури підкладок. Загальна товщина покриття складала 0,96 мкм с чудово простежуванню періодичністю шарів. Аналіз автокореляцій, результати якого показані на вставці на рис. 5.4, свідчить про те, що період бішарів Λ досліджуваного покриття приблизно дорівнює 16,7 нм, що

добре узгоджується з попередніми даними 16,58 нм, які було обчислено з дифрактограм РСА.

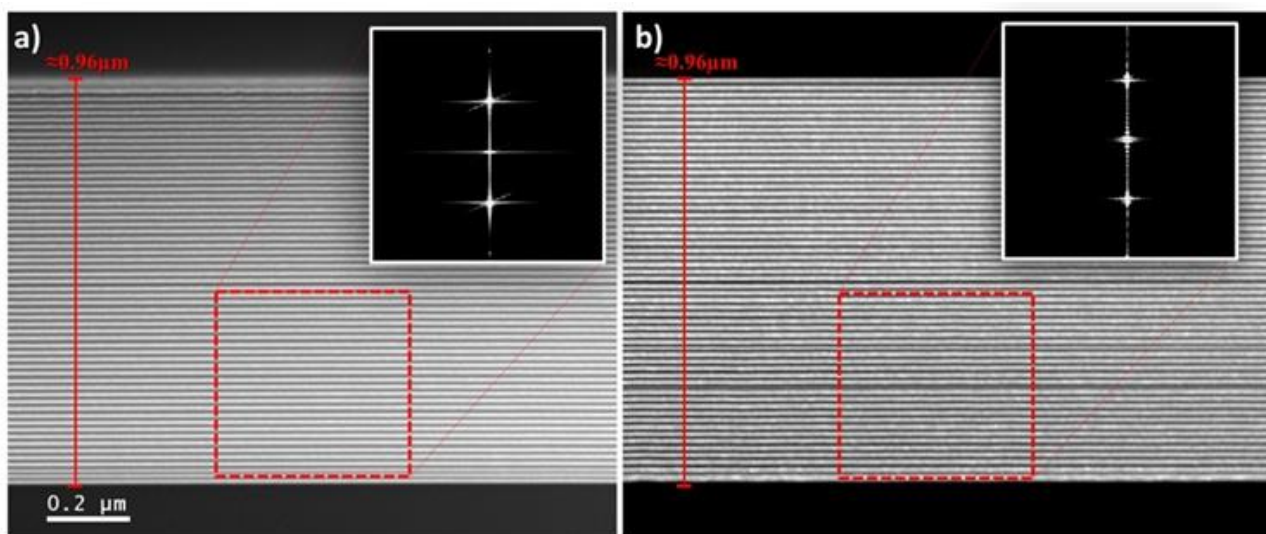


Рисунок 5.4 – Темнопольні зображення перерізу покриттів (загальна товщина ~ 960 нм), осаджених при 350 °С (а) та 200 °С (б). На вставках показані результати автокореляційних розрахунків товщин бішарів, що дорівнюють 17 нм для 200 °С та 16 нм для 350 °С (співпадає з результатами рентгенівської рефлектометрії) [65].

На рис. 5.5 проказані дифракційні спектри, отримані з участку кремнієвої підкладки площею приблизно 200 нм^2 для покриттів S-350 та S-200. Дифракційні лінії для покриттів указують на наявність полікристалічної структури з дуже малими нанокристаллами, що містять у собі одночасно дифракційні піки від SiC та TiN. Дифрактограми для кремнію показані на лівій частині рис. 5.5 для того, щоб надати можливість дослідити ймовірність будь-якого впорядкування чи текстурованого зростання покриттів, щоправда, зразки не демонструють нічого подібного. Тим не менш, дифрактограми SAED показують обернену тенденцію зміни розмірів нанокристалів зі зростанням температури, чітко видимі плями присутні на кожному дифракційному кільці для зразку, що осаджувався при 200 °С, на відміну від зразку, що осаджувався при 300 °С. Дані результати добре узгоджуються з результатами рентгеноструктурного аналізу, згідно з якими

підвищення температури підкладки не призводить до кристалізації більших наночастинок, однак збільшує їх поверхневу дифузію.

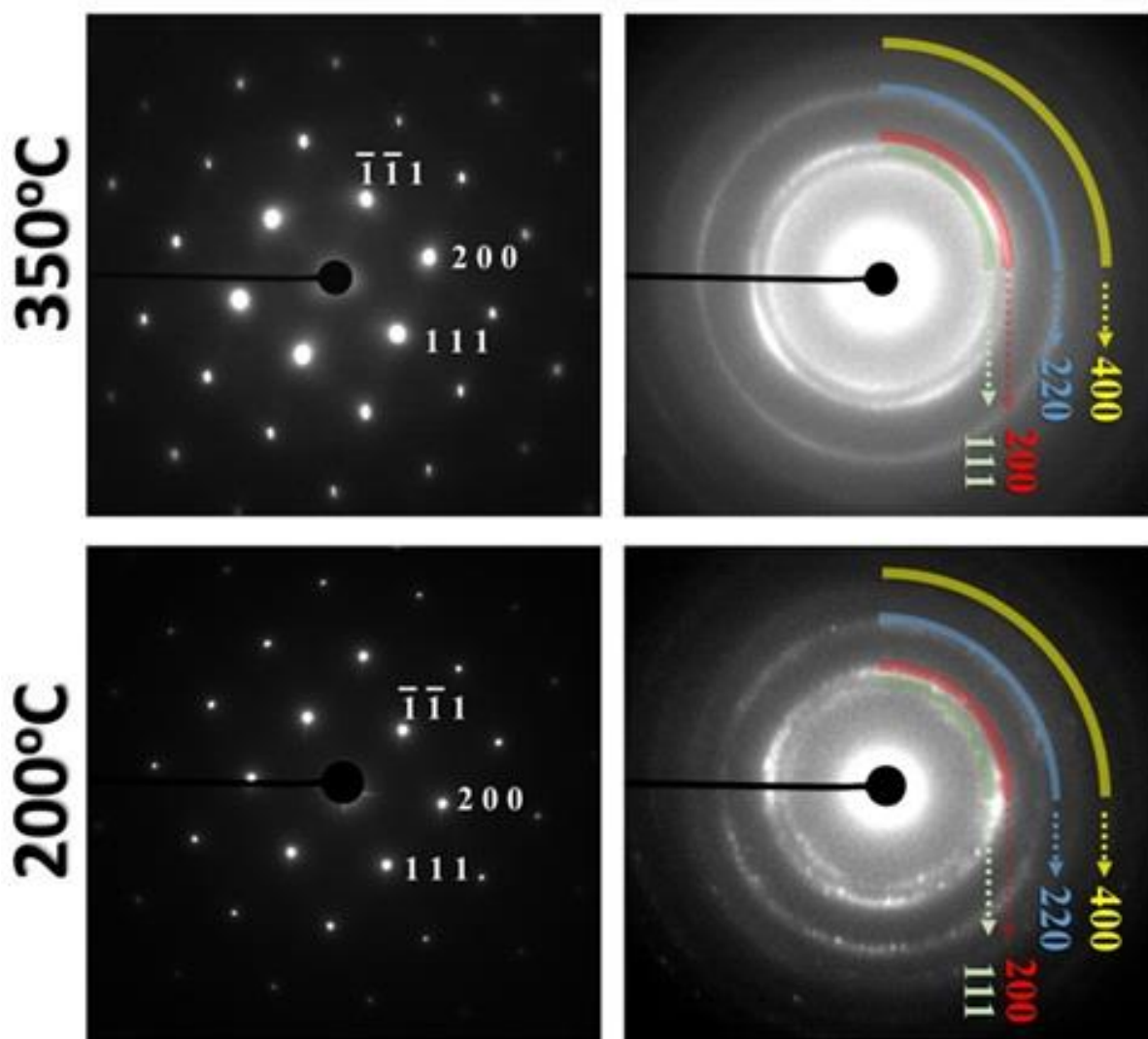


Рисунок 5.5 – Дифракційні спектри, отримані з 200 нм участку кремнієвої підкладки (ліворуч) та покриттів (праворуч), верхній спектр відповідає покриттю, осадженому при 350 °С, нижній – при 200 °С [65].

Згідно з результатами ЕДС досліджень, елементний склад покриття S-350 є наступним: C=17,91 ат. %, N=21,13 ат. %, Si=18,77 ат. % та Ti=42,19 ат. %. Такий розподіл елементів чітко вказує на те, що шари SiC мають склад, близький до стехіометричного.

На рис. 5.6 приведені результати ВІМС досліджень, що демонструють структуру покриття S-350, усі його 58 бішарів, що є чітко відокремленими один

від одного. Розпилення пучком Ar^+ з енергією 1,72 кеВ дозволило випарувати всі послідовні шари та зареєструвати іонні токи характеристичних вторинних іонів.

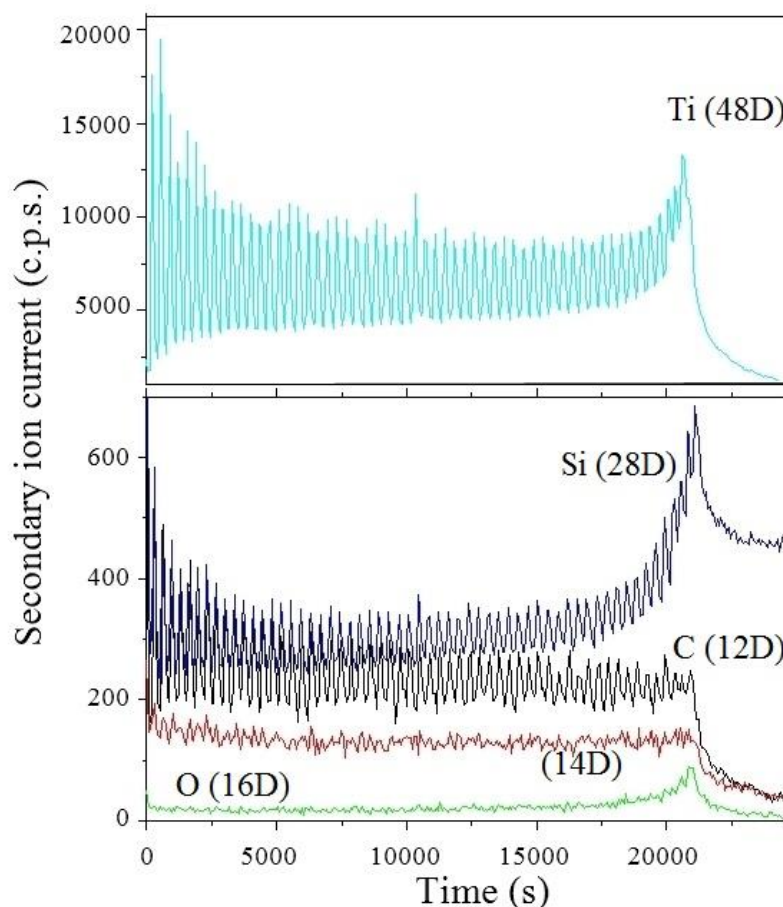


Рисунок 5.6 – Результати досліджень по глибині покриття S-350 методом ВІМС. Реєструвалися струми вторинних іонів $^{12}\text{C}^+$ (12D), $^{16}\text{O}^+$ (16D), $^{28}\text{Si}^+$ (28D) та $^{48}\text{Ti}^+$ (48D). Маса 14D відповідає $^{12}\text{CH}_2^+$ та $^{28}\text{Si}^{++}$ іонам [65].

Виразно розрізняються осциляції струмів позитивних іонів $^{48}\text{Ti}^+$, $^{28}\text{Si}^+$ та $^{12}\text{C}^+$ під час випаровування послідовних шарів TiN та SiC. Коли фронт розпилення досягає кремнієвої підкладки, іонний струм $^{48}\text{Ti}^+$ поступово збільшується. Це відбувається завдяки зростанню концентрації кисню поблизу підкладки. Остаточні прояви кисню в аналізованому покритті відповідають іонному струму від $^{16}\text{O}^+$. Визначення азоту під час проведенні ВІМС досліджень ускладнене, оскільки іонний струм позитивних іонів з масою 14D відповідає $^{12}\text{CH}_2^+$ та $^{28}\text{Si}^{++}$ іонам, а також $^{14}\text{N}^+$. Таким чином, графік для маси 14D не дає

чіткої інформації про наявність азоту на фоні чітких осциляцій від $12D$ ($^{12}C^+$), $28D$ ($^{28}Si^+$) та $48D$ ($^{48}Ti^+$).

Результати досліджень покриття S-350 методом ядерної рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС) представлені на рис. 5.7. Інтерполяцію усіх спектрів РФЕС проводили за допомогою програмного забезпечення GAUSSIAN. Спектр $Ti\ 2p$ демонструє наявність двох основних піків. Встановлено, що Гаусівській пік на 455,2 еВ відповідає $Ti\ 2p_{3/2}$ фази TiN (455,1 еВ [67], 455,2); пік на 456,5 еВ відповідає $TiNO$ (456,8 еВ [67]); пік на 458,3 еВ відповідає TiO_2 (458,3 еВ [67]); Гаусівській пік на 461,0 еВ відповідає $Ti\ 2p_{1/2}$ фази TiN (460,6 еВ [67], 460,9); пік на 462,7 еВ відповідає $TiNO$ (462,5 еВ [67]) та пік на 464,7 еВ – TiO_2 (464,0 еВ [67], 464,7 еВ). Спектр $N\ 1s$ представлений двома Гаусівськими кривими з піками на 397,0 еВ та 398,6 еВ, які можуть відповідати TiN (397,0 еВ) та $N - sp^3C$ (398,6 еВ [68]) відповідно. Спектр $Si\ 2p$ від покриття S-350 демонструє тільки один пік на 101,7 еВ, який може відповідати зв'язкам $Si-C$ (101,8 еВ [69]). Спектр $C\ 1s$ демонструє одразу три піки: пік на 286,1 еВ, що відповідає C зв'язаному з N ($C-N$ зв'язки, 286,1 еВ [70]), пік на 284,7 еВ відповідає C зв'язаному з C ($C-C$ зв'язок, 284,6 еВ [68]) та пік на 282,5 еВ відповідає C зв'язаному з Si ($Si-C$ зв'язок, 282,5 еВ [69]). Інтерполяційний спектр $O\ 1s$ демонструє наявність двох піків на 530,4 еВ та 531,4 еВ, які відповідають TiO_2 (530,4 еВ) та $TiNO$ (531,3 еВ) відповідно.

Порівняння результатів рентгенівської дифракції (рис. 5.2) та РФС (рис. 5.7) доводить, що основними зв'язками у покриттях є $Ti-N$ та $Si-C$, і вони відповідають кристалітам TiN та SiC . Інші зв'язки, такі як $Ti-N-O$, $Ti-O$, $C-N$ та $C-C$, ймовірно, формуються атомами, розташованими на межах розділів. Результати досліджень покриттів, осаджених при температурі 350 °С, методом РФЕС показали, що в цих покриттях сформувалися зв'язки $C-N$ 286,1, а також зв'язок N з $sp^3\ C$ (398,6 еВ) сформувався у шарах TiN (397,0 еВ). Таким чином, висока температура осадження призвела до взаємодії деяких атомів C з кристалічною фазою TiN , в свою чергу це призвело до формування $C-N$ зв'язків. Це відповідає результатам ВІМС досліджень, на яких деякі піки від C

перекривалися шарами TiN, особливо у порівнянні з покриттями, осадженими при більш низькій температурі $T = 200$ °C. Таким чином, можемо зробити висновок, що відбулася дифузія атомів вуглецю у шари TiN, а також можна передбачити певну дифузію атомів азоту у шари SiC. Іншими словами, як ВІМС, так і РФЕС дослідження непрямо підтверджують формування зв'язків N-C, об'ємна доля яких може досягати 12 – 15 %.

Слід також зазначити, що РФЕС є безпосереднім методом визначення хімічних зв'язків між аморфним SiC та нанокристалічним TiN на межі розподілу шарів (інтерфейсі), у той час як ВІМС є непрямим методом, що дозволяє дослідити хімічні зв'язки за допомогою змін у розподілі енергії вторинних іонів під час розпилення. Зміщення деяких частин профілів вуглецю у бік профілів титану (не показане на рис. 5.7), можливо – завдяки термодифузії під час нагріву підкладки до 350 °C під час осадження, є додатковим підтвердженням нашого припущення.

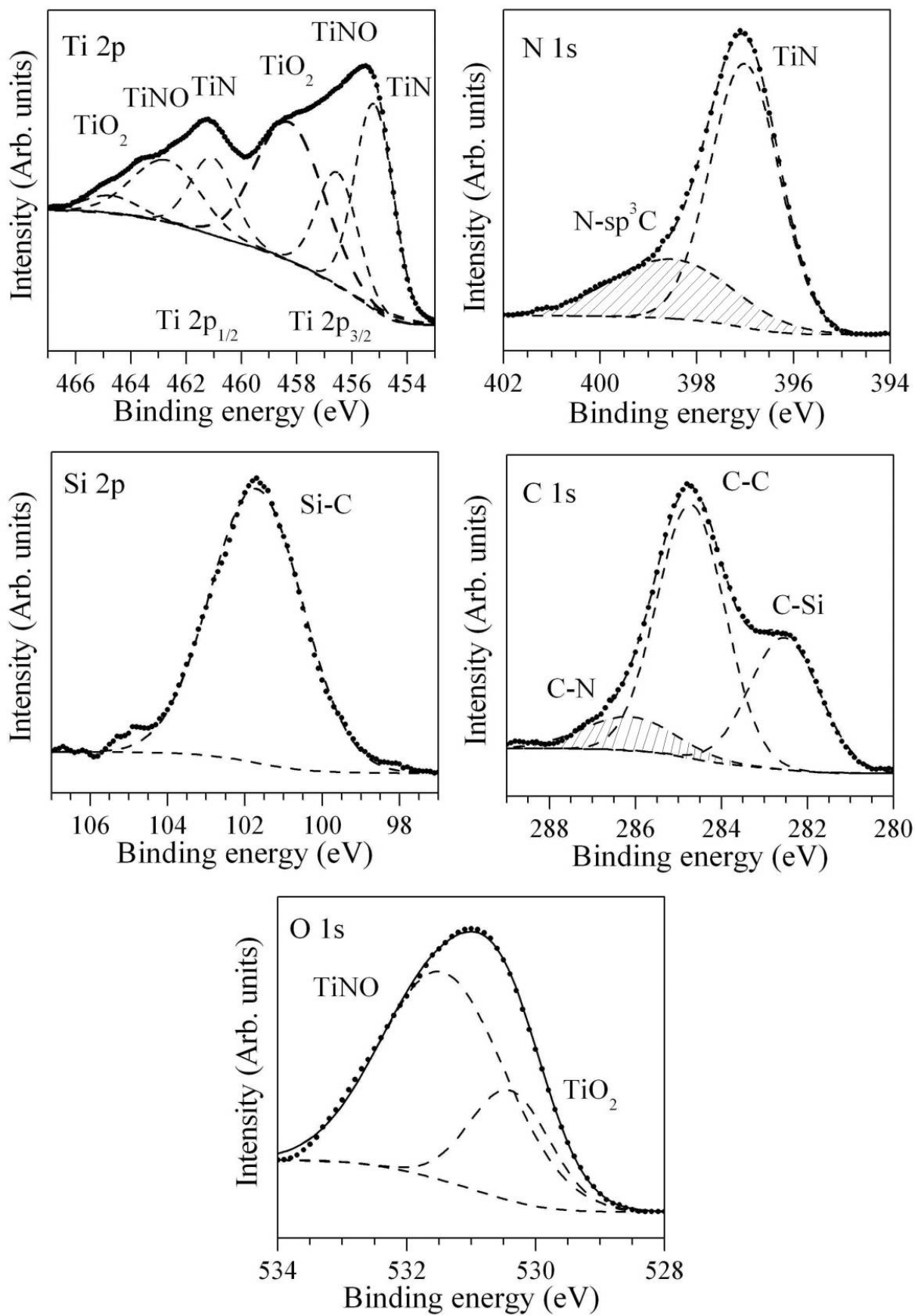


Рисунок 5.7 – Результати ядерної рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС) для покриття S-350 [65].

5.3 Дослідження механічних властивостей багат шарових покриттів TiN/SiC

На рисунку 5.8 представлені результати вимірювань нанотвердості (Н), твердості по Кнупу (НК) та модуля пружності (Е) осаджених покриттів в залежності від температури підкладки. Можна відмітити різке зростання значень Н, НК та Е, що виникає при $T_s > 100$ °С. Ми вважаємо, що це викликано формуванням кристалітів в обох шарах TiN та SiC під час осадження покриттів при високих температурах (рис. 5.2, 5.4, 5.5). Твердість по Кнупу досягала значень 53 ГПа, нанотвердість доходила до позначки 32 – 34 ГПа у випадку динамічного навантаження, що є набагато більшим значенням, аніж було зафіксовано у роботах [62, 71], у яких нанотвердість у динамічному режимі вимірювань досягала значень близько 18 ГПа для самої оптимальної товщини шарів SiC (0,6 нм). Згідно з сучасними поглядами на особливості формування надтвердих ($H \geq 40$ ГПа) нанокомпозитних покриттів [16], якщо зерна однієї із фаз мають розмір близько 10 нм та оточені аморфним матеріалом іншої фази, твердість таких покриттів може досягти значень 70 – 100 ГПа. Наші результати добре відповідають цій теорії, хоча у нашому випадку нанокристалічна фаза має значно менші зерна.

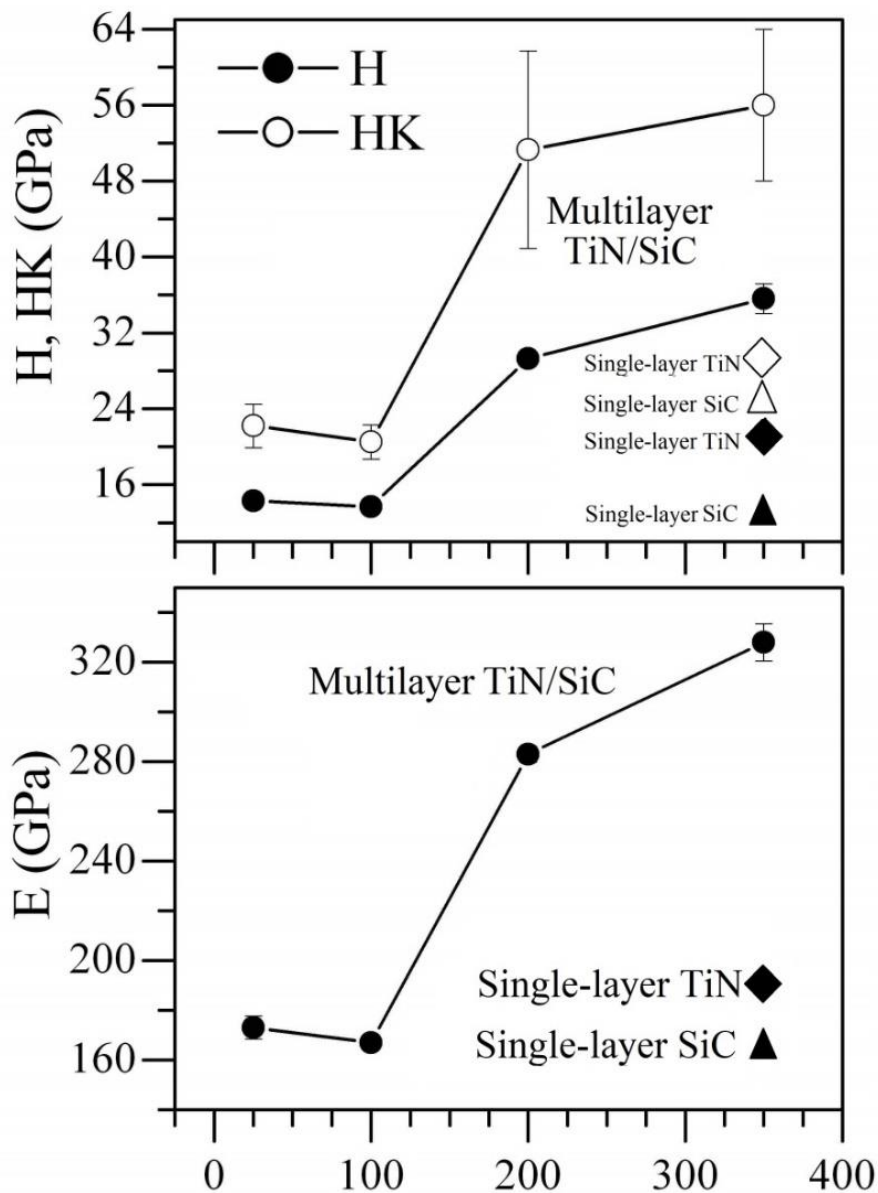


Рисунок 5.8 – Результати вимірювань нанотвердості (H), твердості по Кнупу (HK) та модуля пружності (E) для одношарових TiN і SiC покриттів ($\diamond \triangle \blacktriangle \blacklozenge$), а також для багатошарових покриттів TiN/SiC ($\bullet \circ$) у залежності від температури [65].

На основі отриманих результатів можна стверджувати, що поєднання нанокompatитних шарів покращує механічні властивості покриттів, однак це не є типовим для звичайних багатошарових покриттів, у яких кристалічні інтерфейси розсіюють напруження зміщення та розподіляють деформацію. Таким чином, можна зробити висновок, що перестановки та інтерстиціальні

ефекти між фазами TiN/SiC відіграють певну роль у покращенні механічних властивостей покриттів. Наші експерименти чітко вказують на міжінтерфейсні взаємодії, дифузію іонів або кристалізацію нових фаз. Додатково, результати досліджень ВІМС та РФЕС чітко вказують на міжінтерфейсну взаємодію між TiN та SiC. Таким чином, має сенс стверджувати, що кристаліти на границях TiN та SiC відповідають за збільшення твердості та за фізико-хімічні зміни у зразках.

5.4 Чисельне моделювання властивостей багат шарових покриттів TiN/SiC

Для розуміння залежності механічних властивостей від температури підкладки, що була встановлена для багат шарових покриттів TiN/SiC, а також для визначення ролі інтерстиціальних кристалітів, ми дослідили гетероструктури TiN/SiC при різних температурах. Завдяки нанокompatитній природі покриттів та їх полікристалічності, було обрано просту, але репрезентативну кристалічну конфігурацію. Отже, було обрано TiN(001), оскільки її рефлекси були домінуючими на рентгенодифракційних спектрах осаджених покриттів (рис. 5.2), тобто досліджувана нами система має вигляд TiN(001)/SiC. На рис. 5.9 представлені атомні конфігурації розглядуваних гетероструктур на різних етапах розтягнення. У низькотемпературній В1-гетероструктурі, епітаксціальний інтерфейсний шар В1-SiC зберігається. Тим не менш, у цьому інтерфейсному шару відбуваються структурні трансформації при високих температурах. Аналіз атомної конфігурації та структурних функцій (не приводиться у даному звіті) цього високотемпературного інтерфейсу чітко вказує, що він складається з 3С-SiC-подібних шарів (гетероструктура В3). Аморфний інтерфейс SiC (гетероструктура А0) слабо реагує на підвищення температури до 300 К. Нагрів до 1200 К та поступове охолодження до 300 К трансформує цей інтерфейс у сильно розупорядковані шари 3С-SiC (рис. 5.9, А1, $\epsilon = 0.0$). З цього слідує, що обидва інтерфейси В1 та а-SiC трансформуються у 3С-SiC-подібні при високих температурах.

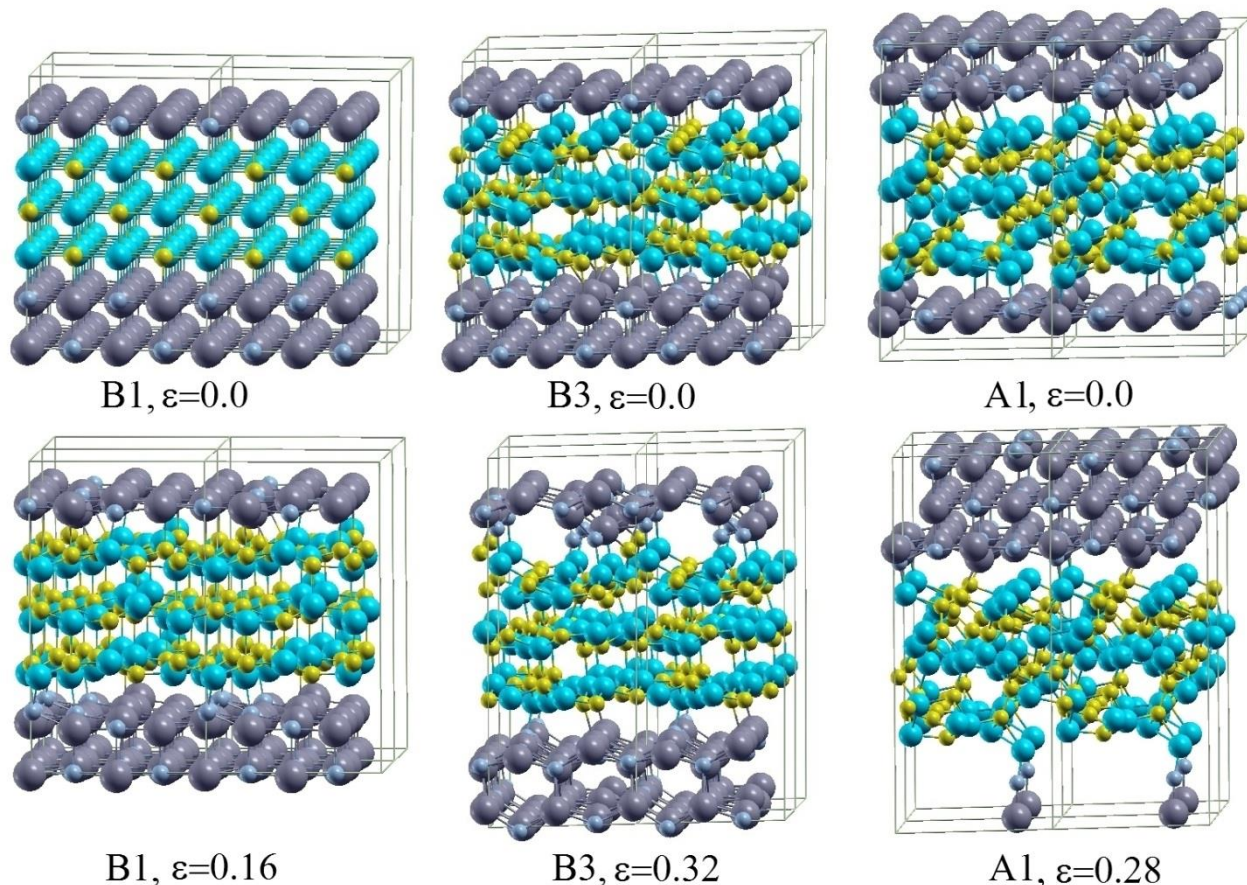


Рисунок 5.9 – Атомні конфігурації гетероструктур TiN(001)/SiC на різних етапах розтягнення [65].

Ми також досліджували поведінку гетероструктур під дією розтягуючої деформації. Результати таких досліджень представлені на рис. 5.10, у той час, як атомні конфігурації після руйнування подані на рис. 5.9. Ідеальна міцність при розтягуванні (тобто максимально досягнуте напруження при деформації розтягування) для B1, B3, A0 та A1 дорівнювала 16 ГПа, 17 ГПа, 8 ГПа та 11 ГПа відповідно. Таким чином, можна передбачити, що трьохшаровий інтерфейс 3C-SiC буде більш стабільним серед усіх розглянутих. Найслабшим інтерфейсом є A0 (інтерфейс a-SiC). Таким чином, формування аморфних інтерфейсів у гетероструктурах TiN(001)/SiC призведе до погіршення їх механічних властивостей. Варто відзначити один цікавий нюанс: всі інтерфейси в гетероструктурах TiN(001)/SiC після руйнування зазнають однакових структурних перетворень, у результаті чого ці структури стають близькими до

сильно спотвореної 3С-SiC (рис. 5.9). Однак, є відмінності у механізмах руйнування цих структур. Всі гетероструктури (за винятком гетероструктури В3) руйнуються завдяки розшарування шарів TiN та SiC. У випадку ж гетероструктури В3, інтерфейс настільки міцний, що руйнування відбувається переважно у TiN шарах.

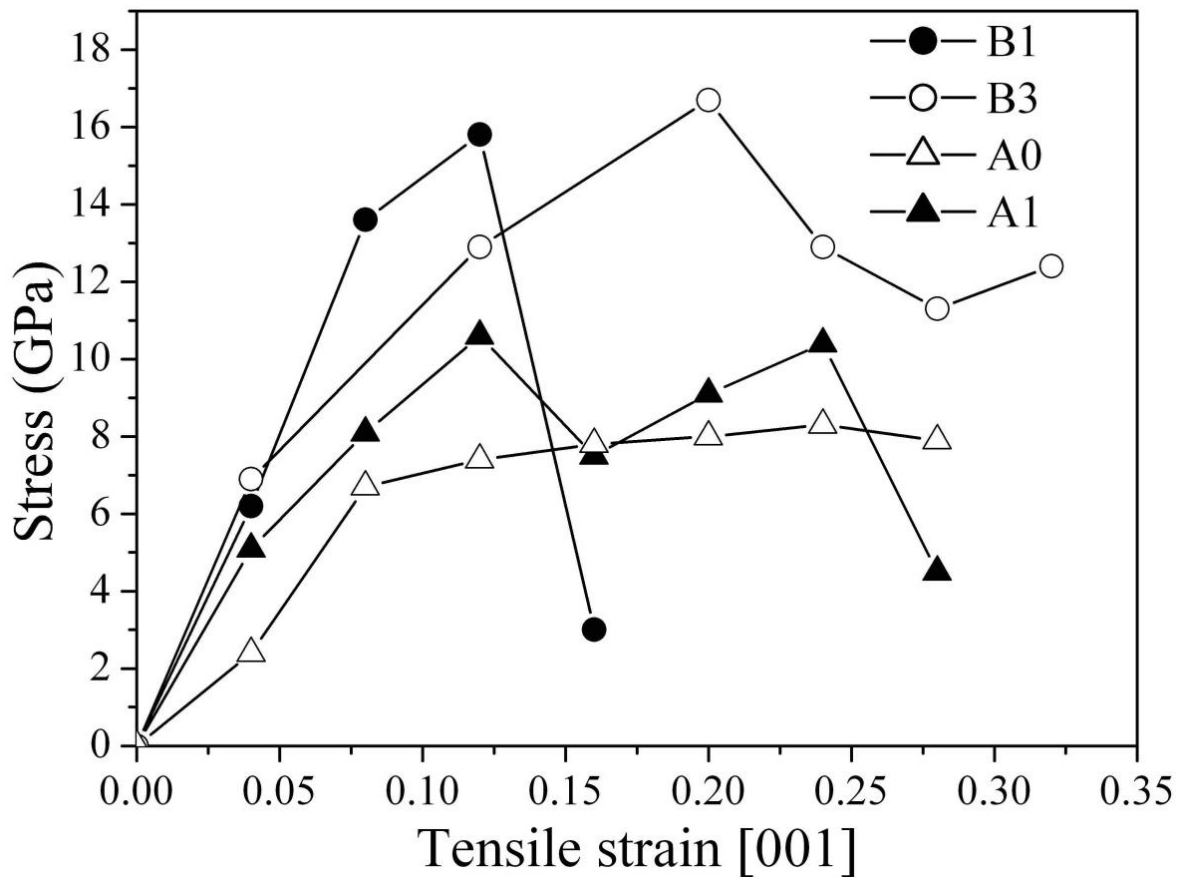


Рисунок 5.10 – Криві напружено-деформованого стану гетероструктур TiN(001)/SiC, отриманих при різних умовах [65].

Для порівняння, ідеальна міцність при розтягненні гетероструктури TiN(001)/один шар 3С-SiC, що складає порядку 12 ГПа [72] є нижчою, аніж у TiN(001)/три шари 3С-SiC гетероструктури, яку ми розглядали у нашій роботі. З іншої сторони, значення ідеальної міцності для гетероструктури TiN(001)/один шар В1-SiC (24 ГПа) [72] є суттєво більшим у порівнянні з ідеальною міцністю гетероструктури TiN(001)/три шари В1-SiC. На основі отриманих результатів, можна зробити припущення, що у випадку гетероструктури TiN(001)/SiC чим

тоншими буде інтерфейсний прошарок В1-SiC, тим вищою буде її міцність. Також слід зазначити, що для досягнення максимальної міцності інтерфейс В3-SiC має складатися з більш ніж одного шару 3С-SiC.

Цікавим питанням залишається походження нестабільності інтерфейсу В1-SiC у гетероструктурі TiN(001)/SiC, що викликана температурою. Для відповіді на це питання досліджувалася поведінка Δ_5' м'якого режиму фононів для В1-SiC у залежності від довжини зв'язків Si-C (R_{Si-C}). На рис. 5.11 показана частота Δ_5' режиму м'яких фононів в залежності від R_{Si-C} . Негативні (уявні) частоти присутні у фононовому спектрі В1-SiC для $R_{Si-C} > 2,136 \text{ \AA}$. Довжина зв'язків Ti-N у наших гетероструктурах дорівнює $2,124 \text{ \AA}$, з чого слідує, що В1-SiC інтерфейс є досить стабільним та може формуватися між шарами нітриду титану при низьких температурах. Тим не менш, він стає нестабільним зі зростанням температури внаслідок розширення решітки коли R_{Si-C} стає більшим за $2,136 \text{ \AA}$ (рис. 5.11).

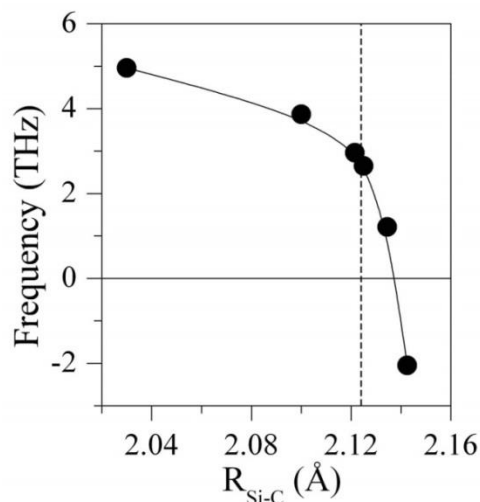


Рисунок 5.11 – Частота режиму м'яких фононів Δ_5' [$2\pi/a(1/4,0,0)$] у залежності від довжини Si-C зв'язків (R_{Si-C}) для В1-SiC. Суцільна лінія демонструє поліноміальну інтерполяцію розрахованих значень. Вертикальна пунктирна лінія відповідає R_{Si-C} у TiN.

Повертаючись до наших покриттів – ми будемо використовувати ці теоретичні результати для інтерпретації властивостей покриттів. Як вже було сказано раніше, покриття, осаджені при низьких температурах, мають аморфні

шари SiC та демонструють невисоку твердість. Очікується, що формування кристалітів SiC у шарах SiC має призвести до покращення механічних характеристик покриттів, осаджених при високих температурах. Дане припущення дуже добре узгоджується з нашими теоретичними результатами, згідно з якими зростання температури підкладок у процесі осадження призвело до формування 3C-SiC-подібних інтерфейсів у гетероструктурах TiN(001)/SiC, що й спричинило покращення міцності розглянутих гетероструктур. З іншого боку, багатошарові покриття TiN/SiC з нанокристалічними шарами TiN та дуже тонкими шарами SiC (товщиною порядку 0,6 нм), осадженими при кімнатній температурі, демонструють дуже гарну твердість, більшу за 60 ГПа [62, 71]. Згідно із нашими обчисленнями, у таких структурах будуть формуватися B1-SiC-подібні. Ідеальна міцність гетероструктури TiN(001)/один шар B1-SiC схожа з ідеальною міцністю для гетероструктури TiN(001)/три шари 3C-SiC (рис. 8 у роботі [72] та рис. 5.10 нашого дослідження). Отже, є два шляхи збільшення міцності нанощарових покриттів TiN/SiC: 1) покриття слід осаджувати при низьких температурах для забезпечення формування тонких високоорієнтованих шарів; 2) покриття можна осаджувати при керованих температурах підкладок з метою гарантувати формування гетероепітаксціальних кубічних або гексагональних інтерфейсів SiC, які міститимуть у собі більше одного шару.

ВИСНОВКИ

Багатошарові наноструктурні покриття MoN/CrN та TiN/ZrN осаджувалися методом вакуумно-дугового випаровування катода з почерговим нанесенням шарів відповідних металів в азотній атмосфері. Для детального аналізу впливу умов осадження і зміни товщини шарів на структурно-фазовий стан і трибологічні властивості покриттів MoN/CrN було отримано три серії покриттів. Елементний аналіз проведений ядерно-фізичними методами показує хорошу якість покриттів і чіткий поділ шарів CrN і MoN. Всі покриття мали стовпчастий характер зростання з високим ступенем структурованості. Підвищення постійного негативного потенціалу зміщення, що подавався на підкладки до -300 В призвело до зміни переважної кристалографічної орієнтації з (311) на більш стійку орієнтацію (111). Зі зниженням тиску азоту в камері осадження відбулося формування структури β -Cr₂N, що дещо погіршило трибологічні властивості досліджуваної багатошарової системи. Зменшення товщини бішару призвело до зменшення розмірів кристалітів до 12 нм, про що свідчить розширення піків на спектрах рентгеноструктурного аналізу. Додатковий GIXRD-аналіз підтвердив наявність двох основних фаз у досліджуваних багатошарових покриттях: γ -Mo₂N і CrN з кубічною кристалічною ґраткою типу NaCl. Збіг міжплощинних відстаней в контактуючих шарах нітридів хрому і молібдену свідчить про взаємопов'язане зростання цих двох структур, що відповідає еквіатомному співвідношенню Cr/Mo, отриманому в результаті елементного аналізу. Профілі розподілу елементів по глибині, отримані з результатів RBS аналізу, підтверджують рівномірність шарів і гарну якість осаджених покриттів. Трибологічні випробування багатошарових покриттів MoN/CrN показали істотний вплив збільшення тиску в камері на зростання опору зношуванню. Максимальна твердість покриттів MoN/CrN сягнула значення 42,3 ГПа у покриттях з найменшою товщиною бішарів. Збільшення питомого обсягу міжфазних границь, а також нанорозмірні ефекти, забезпечують високу адгезійну стійкість і рівномірне зношування покриттів.

В досліджуваних багатошарових покриттях TiN/ZrN спостерігались кубічні TiN та ZrN фази (структури типу NaCl) з переважною орієнтацією кристалітів з віссю [111], перпендикулярними площині росту. Кілька зразків були відпалені до температури 700 С в повітрі, що призвело до окислення приповерхневих шарів багатошарових покриттів. Текстура [111] у поверхневих шарах запобігла подальшому окисненню внутрішніх шарів покриттів, тому можна стверджувати, що багатошарові покриття TiN/ZrN демонструють високу стійкість до окислення. Досліджувані покриття TiN/ZrN демонструють досить високу твердість близько 42 ГПа завдяки значному впливу міжфазних інтерфейсів, при цьому твердість відпалених покриттів зменшується.

Таким чином, обидві досліджувані серії багатошарових покриттів TiN/ZrN та MoN/CrN практично досягли надтвердих станів. Результати трибологічних випробувань покриттів TiN/ZrN показали, що довговічність сталевих виробів значно зросла після осадження на них багатошарового покриття TiN/ZrN. Коефіцієнт тертя багатошарових покриттів TiN/ZrN значно вищий, ніж одношарових покриттів типу TiN, Ti-Si-N та T-Zr-Si-N, однак коефіцієнт зносу багатошарових покриттів нижчий. Проведено першопринципні розрахунки напружено-деформованого стану для структур TiN (111), TiN (111) / ZrN (111) та ZrN (111). Результати розрахунків показують, що ідеальне напруження для багатошарової поверхні є нижчим порівняно з ідеальною міцністю на розрив шарів TiN та ZrN. Це вказує на те, що утворення багатошарової гетероструктури не призводить до її посилення з точки зору хімічного зв'язування. На підставі результатів експериментальних та теоретичних досліджень спостережуване підвищення міцності нанорозмірних плівок TiN/ZrN може бути наслідком наявності інтерфейсів TiN/ZrN, що запобігають руху дислокації, а також кращої кристалічної орієнтації (111).

Нанорозмірні багатошарові покриття TiN/SiC осаджувалися методом послідовного магнетронного розпилення мішеней TiN та SiC. Покриття, що осаджувалися при низьких температурах підкладок (до 100 °С) демонструють послідовність нанокристалічних шарів TiN та аморфних шарів SiC (a-SiC).

Подальше зростання температури підкладки призвело до формування кристалітів у обох шарах TiN та SiC. Внаслідок цього, нанотвердість, твердість по Кнупу та модуль пружності зросли до значень 32-34 ГПа, 56 ГПа та 330 ГПа відповідно. Чіткі інтерфейси були зафіксовані у покриттях, осаджених при високих температурах підкладок. Основними зв'язками, що утворювалися у таких покриттях, були Ti-N та Si-C, що походили від TiN та SiC кристалітів. Інші зв'язки, такі як Ti-N-O, Ti-O, C-N та C-C, формуються атомами, що розташовані вздовж інтерфейсів. Передбачається, що інтерфейсна взаємодія C-N, (Ti,Si)C-N та Ti-Si-(N,C) відбувається завдяки високій енергії на інтерфейсах, що може призвести до покращення механічних характеристик. Моделювання гетероструктур TiN(001)/SiC при різних початкових умовах показало, що B1-SiC інтерфейс є достатньо стабільним і може формуватися між шарами TiN при низьких температурах. Тим не менш, він стає нестабільним зі зростанням температури завдяки розширенню ґратки. На основі результатів розрахунків було зроблене припущення, що для гетероструктури TiN(001)/SiC чим тоншим є проміжний шар B1-SiC, тим більшою є його міцність. Однак, для того, щоб отримати максимальну міцність, інтерфейс B3-SiC має складатися з більш ніж одного шару SiC. Таким чином, поєднуючи результати чисельного моделювання з експериментальними даними, можна дійти висновку, що існує два шляхи збільшення міцності нанорозмірних багат шарових покриттів TiN/SiC: осадження покриттів при низьких температурах підкладки з метою формування тонких (менше ніж 3 нм) епітаксіальних шарів B1-SiC або ж осадження товстих шарів SiC (> 3 нм) але при певних температурах підкладки з метою забезпечення формування гетероепітаксіальних кубічних або гексагональних інтерфейсів SiC, що містять в собі більше ніж один шар SiC.

З урахуванням отриманих фізико-механічних та трибологічних властивостей багат шарових наноструктурних покриттів TiN/ZrN, MoN/CrN та TiN/SiC можна стверджувати про їх перспективність при їх подальшому промисловому використанні в якості захисних покриттів для металевих виробів, що працюють під дією високих температур та під дією значних механічних навантажень.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Nanostructured Coatings / ed. A. Cavaleiro, ed. J. T. M. De Hosson. — New York, NY : Springer New York, 2006.
2. Boxman R. L. Structure and hardness of vacuum arc deposited multi-component nitride coatings of Ti, Zr and Nb / R. L. Boxman, V. N. Zhitomirsky, I. Grimberg[et al.] // Surface and Coatings Technology. — 2000. — Vol. 125, No. 1–3. — P. 257–262.
3. Mayrhofer P. H. Microstructural design of hard coatings / P. H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman, H. Clemens // Progress in Materials Science. — 2006. — Vol. 51, No. 8. — P. 1032–1114.
4. Pogrebnyak A. D. Structures and properties of hard and superhard nanocomposite coatings / A. D. Pogrebnyak, A. P. Shpak, N. A. Azarenkov, V. M. Beresnev // Physics-Uspekhi. — 2009. — Vol. 52, No. 1. — P. 29–54.
5. Xie Z. H. Microstructural response of TiN monolithic and multilayer coatings during microscratch testing / Z. H. Xie, M. Hoffman, P. Munroe[et al.] // Journal of Materials Research. — 2007. — Vol. 22, No. 08. — P. 2312–2318.
6. Stone D. S. Hardness and elastic modulus of TiN based on continuous indentation technique and new correlation / D. S. Stone, K. B. Yoder, W. D. Sproul // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. — 1991. — Vol. 9, No. 4. — P. 2543–2547.
7. Shinn M. Growth, structure, and microhardness of epitaxial TiN/NbN superlattices / M. Shinn, L. Hultman, S. A. Barnett // Journal of Materials Research. — 1992. — Vol. 7, No. 04. — P. 901–911.
8. Pogrebnyak A. D. Application of micro- and nanoprobe to the analysis of small-sized 3D materials, nanosystems, and nanoobjects / A. D. Pogrebnyak, A. G. Ponomarev, A. P. Shpak, Y. A. Kunitskii // Physics-Uspekhi. — 2012. — Vol. 55, No. 3. — P. 270–300.
9. Koltunowicz T. N. Study of dielectric function of $(\text{FeCoZr})_x(\text{CaF}_2)_{(100-x)}$ nanocomposites produced with a beam of argon ions / T. N. Koltunowicz, P.

- Zukowski, V. Bondariev[et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2015. — Vol. 650. — P. 262–267.
10. Lyashenko I. A. Taking into account the universal dependence of the viscosity of a boundary lubricant on temperature and strain rate to describe stop-start experiments / I. A. Lyashenko, A. M. Zaskoka // *Technical Physics*. — 2015. — Vol. 60, No. 7. — P. 1014–1020.
 11. Danilchenko S. N. Thermal behavior of biogenic apatite crystals in bone: An X-ray diffraction study / S. N. Danilchenko, A. V. Koropov, I. Y. Protsenko[et al.] // *Crystal Research and Technology*. — 2006. — Vol. 41, No. 3. — P. 268–275.
 12. Musil J. Toughness of hard nanostructured ceramic thin films / J. Musil, M. Jirout // *Surface and Coatings Technology*. — 2007. — Vol. 201, No. 9–11. — P. 5148–5152.
 13. Musil J. Hard and superhard nanocomposite coatings / J. Musil // *Surface and Coatings Technology*. — 2000. — Vol. 125, No. 1–3. — P. 322–330.
 14. Veprek S. Recent search for new superhard materials: Go nano! / S. Veprek // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. — 2013. — Vol. 31, No. 5. — P. 050822.
 15. Hao S. Superhard nitride-based nanocomposites: role of interfaces and effect of impurities. / S. Hao, B. Delley, S. Veprek, C. Stampfl // *Physical review letters*. — 2006. — Vol. 97, No. 8. — P. 086102.
 16. Vepřek S. A concept for the design of novel superhard coatings / S. Vepřek, S. Reiprich // *Thin Solid Films*. — 1995. — Vol. 268, No. 1–2. — P. 64–71.
 17. Koshy R. A. Synthesis and characterization of CrN/Mo₂N multilayers and phases of Molybdenum nitride / R. A. Koshy, M. E. Graham, L. D. Marks // *Surface and Coatings Technology*. — 2007. — Vol. 202, No. 4–7. — P. 1123–1128.
 18. Ivashchenko V. I. First-principles molecular dynamics study of the thermal stability of the BN, AlN, SiC and SiN interfacial layers in TiN-based heterostructures: Comparison with experiments / V. I. Ivashchenko, S. Vepřek // *Thin Solid Films*. — 2013. — Vol. 545. — P. 391–400.
 19. Pogrebnjak A. D. Arc-Evaporated Nanoscale Multilayer Nitride-Based Coatings

- for Protection Against Wear, Corrosion, and Oxidation / A. D. Pogrebnjak, O. M. Ivasishin, V. M. Beresnev // *Uspehi Fiziki Metallov*. — 2016. — Vol. 17, No. 1. — P. 1–28.
20. Pogrebnjak A. D. Structure and Properties of Multilayer Nanostructured Coatings TiN/MoN Depending on Deposition Conditions / A. D. Pogrebnjak, G. Abadias, O. V. Bondar[et al.] // *Acta Physica Polonica A*. — 2014. — Vol. 125, No. 6. — P. 1280–1283.
21. Veprek S. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites / S. Veprek, M. G. J. Veprek-Heijman, P. Karvankova, J. Prochazka // *Thin Solid Films*. — 2005. — Vol. 476, No. 1. — P. 1–29.
22. Potts P. J. Electron probe microanalysis / P. J. Potts // *A Handbook of Silicate Rock Analysis*. — 1987. — P. 326–382.
23. Scherrer P. Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen / P. Scherrer // *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*. — 1918. — Vol. 1918, No. 1916. — P. 98–100.
24. Gall D. Growth of single-crystal CrN on MgO(001): Effects of low-energy ion-irradiation on surface morphological evolution and physical properties / D. Gall, C.-S. Shin, T. Spila[et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 2002. — Vol. 91, No. 6. — P. 3589–3597.
25. Wronski S. X-Ray Grazing Incidence Technique - Corrections in Residual Stress Measurement - A Review / S. Wronski, K. Wierzbanowski, A. Baczmański[et al.] // *JCPDS-International Centre for Diffraction Data*. — 2009. — P. 2–1097.
26. Fitzpatrick M. Determination of Residual Stresses by X-ray Diffraction - Issue 2 / M. Fitzpatrick, A. Fry, P. Holdway[et al.] // *Measurement Good Practice Guide*. — 2005. — No. 52. — P. 74.
27. Gilewicz A. Tribological properties of CrCN/CrN multilayer coatings / A. Gilewicz, B. Warcholinski // *Tribology International*. — 2014. — Vol. 80. — P. 34–40.
28. Bouaouina B. Residual stress, mechanical and microstructure properties of

- multilayer Mo₂N/CrN coating produced by R.F Magnetron discharge / B. Bouaouina, A. Besnard, S. E. Abaidia, F. Haid // *Applied Surface Science*. — 2017. — Vol. 395. — P. 117–121.
29. Wiklund U. Cracking resistance of thin hard coatings estimated by four-point bending / U. Wiklund, M. Bromark, M. Larsson[et al.] // *Surface and Coatings Technology*. — 1997. — Vol. 91, No. 1–2. — P. 57–63.
30. Tsai D.-C. Effect of nitrogen flow ratios on the structure and mechanical properties of (TiVCrZrY)N coatings prepared by reactive magnetron sputtering / D.-C. Tsai, Y.-L. Huang, S.-R. Lin[et al.] // *Applied Surface Science*. — 2010. — Vol. 257, No. 4. — P. 1361–1367.
31. Klimashin F. F. The impact of nitrogen content and vacancies on structure and mechanical properties of Mo-N thin films / F. F. Klimashin, N. Koutná, H. Euchner[et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 2016. — Vol. 120, No. 18.
32. Linker G. Superconductivity in MoN films with NaCl structure / G. Linker, R. Smithey, O. Meyer // *Journal of Physics F: Metal Physics*. — 1984. — Vol. 14, No. 7.
33. Perry A. J. Crystal structure of molybdenum nitride films made by reactive cathodic arc evaporation / A. J. Perry, A. W. Baouchi, J. H. Petersen, S. D. Pozder // *Surface and Coatings Technology*. — 1992. — Vol. 54–55. — P. 261–265.
34. Lowther J. E. Lattice model for the properties of non-stoichiometric cubic and hexagonal molybdenum nitride / J. E. Lowther // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2004. — Vol. 364, No. 1–2. — P. 13–16.
35. Barbosa J. Properties of MoN_xO_y thin films as a function of the N/O ratio / J. Barbosa, L. Cunha, L. Rebouta[et al.] // *Thin Solid Films*. — 2006. — Vol. 494, No. 1–2. — P. 201–206.
36. Giannozzi P. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials / P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini[et al.] // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2009. — Vol. 21, No. 39. — P. 395502.
37. Postolnyi B. Structural analysis of multilayer metal nitride films CrN/MoN using

- electron backscatter diffraction (EBSD) / B. Postolnyi, O. Bondar, M. Opielak[et al.]. — 2016.
38. Pogrebnjak A. D. Superhard CrN/MoN coatings with multilayer architecture / A. D. Pogrebnjak, V. M. Beresnev, O. V. Bondar[et al.] // *Materials and Design*. — 2018. — Vol. 153. — P. 47–59.
39. Lisovenko M. O. Structure and properties of nanoscale MoN/CrN multilayered coatings / M. O. Lisovenko, O. V. Bondar, M. Opielak[et al.]. — 2017.
40. Postolnyi B. O. Multilayer design of CrN/MoN protective coatings for enhanced hardness and toughness / B. O. Postolnyi, V. M. Beresnev, G. Abadias[et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2017. — Vol. 725. — P. 1188–1198.
41. Pogrebnjak A. D. Influence of the bilayer thickness of nanostructured multilayer MoN/CrN coating on its microstructure, hardness, and elemental composition / A. D. Pogrebnjak, O. V. Bondar, B. Zhollybekov[et al.] // *Physics of the Solid State*. — 2017. — Vol. 59, No. 9. — P. 1798–1802.
42. Pogrebnjak A. D. A review of mixing processes in Ta/Fe and Mo/Fe systems treated by high current electron beams / A. D. Pogrebnjak, S. Bratushka, V. I. Boyko[et al.] // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. — 1998. — Vol. 145, No. 3. — P. 373–390.
43. Shen L. Effect of Nitrogen Pressure on the Structure of Cr-N, Ta-N, Mo-N, and W-N Nanocrystals Synthesized by Arc Discharge / L. Shen, N. Wang // *Journal of Nanomaterials*. — 2011. — Vol. 2011. — P. 1–5.
44. Powder Diffraction Files: card 065-2899 for fcc-CrN, card 025-1366 for fcc- γ -Mo₂N. / .
45. Tavares C. J. Structural characterization of multilayered sputtered TiN/ZrN coatings / C. J. Tavares, L. Rebouta, B. Almeida, J. Bessa e Sousa // *Surface and Coatings Technology*. — 1998. — Vol. 100–101. — P. 65–71.
46. Gulbiński W. Thin films of Mo₂N/Ag nanocomposite—the structure, mechanical and tribological properties / W. Gulbiński, T. Suszko // *Surface and Coatings Technology*. — 2006. — Vol. 201, No. 3–4. — P. 1469–1476.

47. Gleiter H. Nanocrystalline materials / H. Gleiter. — 1989.
48. Pogrebnjak A. D. Structures and properties of hard and superhard nanocomposite coatings / A. D. Pogrebnjak, A. P. Shpak, N. A. Azarenkov, V. M. Beresnev // Physics-USpekhi. — 2009. — Vol. 52, No. 1. — P. 29–54.
49. Zhang Y. Microstructure and Mechanical Properties of a New Refractory HfNbSi_{0.5}TiVZr High Entropy Alloy / Y. Zhang, Y. Liu, Y. X. Li[et al.] // Materials Science Forum. — 2016. — Vol. 849. — P. 76–84.
50. Bondar O. V. Dependence of mechanical and tribotechnical properties of multilayered TiN/ZrN coatings on deposition / O. V. Bondar, V. A. Stolbovoy, M. K. Kylyshkanov[et al.] // Przegląd Elektrotechniczny. — 2015. — Vol. 1, No. 12.
51. Pogrebnjak A. Multilayered vacuum-arc nanocomposite TiN/ZrN coatings before and after annealing: Structure, properties, first-principles calculations / A. Pogrebnjak, V. Ivashchenko, O. Bondar[et al.] // Materials Characterization. — 2017. — Vol. 134.
52. Bondar O. V. Nanoscale TiN/ZrN multilayered coatings, their structure and properties / O. V. Bondar, V. M. Beresnev, Y. O. Kravchenko, T. N. Koltunowicz. — 2016.
53. Bondar O. V. Structure and elemental composition of multilayered nanocomposite TiN/ZrN coatings before and after annealing in air / O. V. Bondar, M. O. Lisovenko, K. O. Belovol[et al.]. — 2017.
54. Pogrebnjak A. D. Specific Features of the Microstructure and Properties of Multielement Nitride Coatings Based on TiZrNbAlYCr / A. D. Pogrebnjak, V. M. Beresnev, O. V. Bondar[et al.] // Technical Physics Letters. — 2018. — Vol. 44, No. 2. — P. 98–101.
55. Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism / D. Vanderbilt // Physical Review B. — 1990. — Vol. 41, No. 11. — P. 7892–7895.
56. Perdew J. P. Generalized gradient approximation made simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Physical Review Letters. — 1996. — Vol. 77, No. 18. — P. 3865–3868.

57. Billeter S. R. Efficient linear scaling geometry optimization and transition-state search for direct wavefunction optimization schemes in density functional theory using a plane-wave basis / S. R. Billeter, A. Curioni, W. Andreoni // *Computational Materials Science*. — 2003. — Vol. 27, No. 4. — P. 437–445.
58. Ivashchenko V. First-principles quantum molecular dynamics study of Ti_xZr_{1-x}N(111)/SiN_y heterostructures and comparison with experimental results / V. Ivashchenko, S. Veprek, A. Pogrebnyak, B. Postolnyi // *Science and Technology of Advanced Materials*. — 2014. — Vol. 15, No. 2. — P. 025007.
59. 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 // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. — 2012. — Vol. 86, No. 1.
60. Pogrebnyak A. D. Structural and mechanical properties of NbN and Nb-Si-N films: Experiment and molecular dynamics simulations / A. D. Pogrebnyak, O. V. Bondar, G. Abadias[et al.] // *Ceramics International*. — 2016. — Vol. 42, No. 10.
61. Stone D. S. Hardness and elastic modulus of TiN based on continuous indentation technique and new correlation / D. S. Stone, K. B. Yoder, W. D. Sproul // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. — 1991. — Vol. 9, No. 4. — P. 2543–2547.
62. Lao J. Mutual promotion effect of crystal growth in TiN/SiC nanomultilayers / J. Lao, N. Shao, F. Mei[et al.] // *Applied Physics Letters*. — 2005. — Vol. 86, No. 1. — P. 011902.
63. Pogrebnyak A. D. Influence of thermal annealing and deposition conditions on structure and physical-mechanical properties of multilayered nanosized TiN/ZrN coatings / A. D. Pogrebnyak, O. V. Bondar, N. K. Erdybaeva[et al.] // *Przegląd Elektrotechniczny*. — 2015. — Vol. 1, No. 12.
64. Du X.-W. Intensive light emission from SiCN films by reactive RF magnetron sputtering / X.-W. Du, Y. Fu, J. Sun[et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. — 2007. — Vol. 103, No. 2. — P. 456–460.
65. Pogrebnyak A. D. Experimental and theoretical studies of the physicochemical and

- mechanical properties of multi-layered TiN/SiC films: Temperature effects on the nanocomposite structure / A. D. Pogrebnjak, V. I. Ivashchenko, P. L. Skrynskyy[et al.] // *Composites Part B: Engineering*. — 2018. — Vol. 142. — P. 85–94.
66. Lee S. H. Nanoscale multilayer TiN/BN films deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition / S. H. Lee, K. H. Nam, J.-W. Lim, J.-J. Lee // *Surface and Coatings Technology*. — 2003. — Vol. 174. — P. 758–761.
67. Cheng Y. Surface characterization and mechanical property of TiN/Ti-coated NiTi alloy by PIIID / Y. Cheng, Y. F. Zheng // *Surface and Coatings Technology*. — 2007. — Vol. 201, No. 15. — P. 6869–6873.
68. Ma S. Microstructure and mechanical properties of SiCN hard films deposited by an arc enhanced magnetic sputtering hybrid system / S. Ma, B. Xu, G. Wu[et al.] // *Surface and Coatings Technology*. — 2008. — Vol. 202, No. 22. — P. 5379–5382.
69. Rahman M. M. Ellipsometric, XPS and FTIR study on SiCN films deposited by hot-wire chemical vapor deposition method / M. M. Rahman, S. K. Hasan // *Materials Science in Semiconductor Processing*. — 2016. — Vol. 42. — P. 373–377.
70. Peng Y. Structural and optical properties of the SiCN thin films prepared by reactive magnetron sputtering / Y. Peng, J. Zhou, B. Zhao[et al.] // *Applied Surface Science*. — 2011. — Vol. 257, No. 9. — P. 4010–4013.
71. Kong M. Crystallization of amorphous SiC and superhardness effect in TiN/SiC nanomultilayers / M. Kong, J. Dai, J. Lao, G. Li // *Applied Surface Science*. — 2007. — Vol. 253, No. 10. — P. 4734–4739.
72. 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 // *Physical Review B*. — 2012. — Vol. 86, No. 1. — P. 014110.