

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ ТА НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

Якущенко Іван Володимирович

УДК 621.793; 539.216.2

ДИСЕРТАЦІЯ

Структурні характеристики та фізико-механічні властивості
багатокомпонентних нітридних покриттів до і після іонної імплантації

01.04.07 – Фізика твердого тіла

Фізико-математичні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і
текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



І.В. Якущенко

Наукові керівники: Погребняк Олександр Дмитрович, д.ф.-м.н., професор
Йошихіко Такеда, доктор наук, професор

АНОТАЦІЯ

Якущенко І.В. Структурні характеристики та фізико-механічні властивості багатокомпонентних нітридних покриттів до і після іонної імплантації. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Сумський державний університет, Суми; Національний інститут Матеріалознавства, Цукуба. – Сумський державний університет, Суми, 2018.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню впливу імплантації негативних іонів Au^- на фазовий склад, структурно-напружений і дефектний стан, механічні й трибологічні властивості п'яти- та шести- елементних нітридних покриттів $(TiZrAlYNb)N_x$ і $(TiZrHfVNbTa)N_x$ і вплив на них технологічних умов осадження (тиску робочого газу, і потенціалу зсуву підкладки).

Науковою новизною роботи є наступне:

1. Було показано, що в багатокомпонентних покриттях $(TiZrAlYNb)N_x$ і $(TiZrHfVNbTa)N_x$ збільшення тиску робочого газу під час осадження приводить до зростання напружень стиснення від $-0,25$ ГПа до $-3,14$ ГПа для покриттів $(TiZrAlYNb)N_x$, та від $-2,97$ ГПа до $-3,86$ ГПа для покриттів $(TiZrHfVNbTa)N_x$.

2. Уперше в результаті встановлення впливу процесів іонної імплантації негативних іонів Au^- на фазовий склад, структурно-напружений і дефектний стани багатокомпонентних $(TiZrAlYNb)N_x$ і $(TiZrHfVNbTa)N_x$ покриттів, отриманих за різних умов осадження, було показано, що така імплантація приводить до формування дрібнозернистого шару в зоні імплантації зі збільшенням об'ємної частки ОЦК-фази з розміром нанозерен $0,8-1$ нм та формування дефектної структури по всьому об'єму в разі покриття $(TiZrHfVNbTa)N_x$, що складається з вакансій, дислокацій і меж зерен.

3. Уперше визначені закономірності впливу зміни фазово-структурного стану покриттів $(TiZrHfVNbTa)N_x$ під впливом іонної імплантації негативними іонами Au^- з дозою $1 \cdot 10^{21}$ іон/м² на їх механічну твердість. Було показано, що за рахунок зміни мікроструктури та дефектного стану максимальна твердість покриттів

$(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ після проведення іонної імплантації збільшується з 32,83 до 39,05 ГПа при зменшенні значення модуля Юнга з 313,67 до 296,85 ГПа.

4. Уперше було показано, що процеси іонної імплантації іонами Au^- з дозою $1 \cdot 10^{21}$ іон/ м^2 шестиелементних нітридів покриттів $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ приводять до підвищення індексу в'язкопластичності H/E_r до значення 0,123, а коефіцієнт зношування зменшується з $5,12 \cdot 10^{-5}$ у вихідному стані до $2,12 \cdot 10^{-5}$ $\text{мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{мм}^{-1}$.

Практичне значення роботи полягає в тому, що результати дослідження можуть бути використані для прогнозування властивостей нітридів багатокомпонентних покриттів на основі перехідних металів при модифікації їх властивостей за допомогою іонної імплантації іонами Au^- . Також, результати досліджень можна використовувати при розробці фізичних і технологічних основ одержання й методів обробки багатоелементних покриттів з необхідним фазово-структурним складом, твердістю й корозійною стійкістю. Отримані результати можуть бути використані у навчальному процесі Сумського державного університету, кафедри наноелектроніки, а також під час дослідних програм Національного інституту матеріалознавства. Досліджувані покриття $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ і $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ можуть є перспективними в використанні у таких галузях народного господарства, як важка промисловість (в якості захисних покриттів оброблювальних інструментів), хімічна та ядерна промисловості (за рахунок підвищеної радіаційної стійкості).

Покриття $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ і $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ були отримані методом вакуумно-дугового осадження в установці «Булат-3Т». Було отримано 8 серій покриттів, при різних умовах осадження. Потенціал зсуву підкладки збільшувався від (-70 – -150 В), тиск робочого газу - (0,093 – 0,16) Па.

Результати дослідження елементного, фазового і напружено-деформованого стану покриттів свідчать про те, що в покриттях відбувається формування двох основних кристалічних фаз – ГЦК і ОЦК в залежності від тиску робочого газу. Поверхня покриттів містить значну кількість крапельної фази, що зумовлене високою інтенсивністю плазмового потоку при вищих тисках робочого газу, та невисокою швидкості пересування дуги по катоду.

Концентрація атомів азоту збільшується від 35,3 % до 57,8 % та від 45,7 % до 54,4 % для покриттів $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ і $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ відповідно, при збільшенні тиску робочого газу від 0,053 до 0,53 Па та від 0,04 до 0,4 Па, відповідно. Одночасно, спостерігається зменшення концентрації легких атомів (Ti, Al, Zr, і т.д.) за рахунок інтенсивних процесів перерозпилення. Фазовий стан покриттів $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ змінюється від аморфного до нанокристалічного, середній розмір кристалітів складає 5 – 10 нм, із переважним напрямом росту кристалітів по осі [200]. У покриттях $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ формується нанокристалічна фаза, із середнім розміром кристалітів 17 – 20 нм, та ростом кристалітів по осі [111]. Також, покриття знаходяться під напруженням стиснення величиною -0,25 ГПа – -3,14 ГПа для $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$, та -2,97 ГПа – -3,86 ГПа для $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ покриттів. Макродеформації стиснення збільшуються зі збільшенням концентрації азоту в покритті, за рахунок впровадження атомів азоту в октаедричні пустоти кристалічних ґраток.

Імплантація досліджуваних покриттів проводилася негативними іонами золота Au^- з енергією 60 кеВ, дозою $8 \cdot 10^{20}$ іон/м² та $1 \cdot 10^{21}$ іон/м². Концентрація золота Au^- в покритті $(\text{TiHfZrNbVTa})\text{N}$ складає 2,1 ат.%. Теоретична довжина вільного пробігу іонів Au^- змінюється від 20,7 до 32,6 нм. Уперше було показано, що імплантація іонами Au^- покриттів $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ і $(\text{TiHfZrNbVTa})\text{N}$ приводить до наступного. Поверхневий шар покриття $(\text{TiHfZrNbVTa})\text{N}$ (34 нм) сильно розупорядкований із підвищеною долею кристалітів ОЦК фази, орієнтованих по площині (200), і має структуру близьку до аморфно-нанокристалічної. Відбувається збільшення (ріст) внутрішніх напружень у покриттях. У результаті балістичної взаємодії іонів золота і матеріалу покриття, розміри нанозерен у при поверхневому шарі складають 0,8 – 1 нм. Відбувається формування значної кількості дефектів у покритті, дислокацій та пустот. Формування дислокацій пояснюється двома причинами – зміщенням кристалічних площин під дією зростаючих механічних напружень при руйнуванні кристалітів, а також релаксаційними процесами відновлення зруйнованих зерен за епітаксійним механізмом. Також, значну роль у цьому процесі відіграє ефект каналування, який спричинює формування точкових дефектів на глибині покриття (до 60 нм).

Результати високороздільної просвічуючої електронної мікроскопії покриття $(\text{TiHfZrNbVTa})\text{N}$ свідчать про наступне. У приповерхневій зоні проявляються відбиття від площини ГЦК фази із міжплощинними відстанями 0,250 нм та 0,221 нм (площини (111) та (200), відповідно). У більше глибоких шарах покриття (40-50 нм) міжплощинна відстань кристалітів ГЦК фази збільшується до 0,255-0,259 нм та 0,226 нм (площини (111) та (200), відповідно). На глибині 180 нм спостерігаються відбиття від ГПУ фази з міжплощинними відстанями 0,275-0,278 нм. Поява ГПУ фази зумовлена перебудовою ГЦК решітки в ГПУ, за рахунок більшої термодинамічної стабільності ГПУ фази при недостатній кількості атомів азоту в октаедричних вузлах кристалічної решітки.

Дослідження механічних та трибологічних властивостей покриттів $(\text{TiHfZrNbVTa})\text{N}$ показали, що імплантація іонами золота приводить до зростання твердості у імплантованому шарі до величини 39,05 ГПа (модуль Юнга 296,85 ГПа), а також індекс в'язкопластичності збільшується до 0,123. Це пояснюється тим, що збільшення кількості інтерфейсів (меж та стиків зерен) призводить до формування областей, які є перешкодами для переміщення дислокацій при пластичній деформації, таким чином, збільшуючи механічну твердість покриттів. Високі значення твердості при одночасно низьких значеннях модуля пружності свідчать про те, що досліджувані покриття мають підвищену стійкість до пружної деформації руйнування та пластичної деформації. Уперше було показано, що для покриттів $(\text{TiHfZrNbVTa})\text{N}$ найбільші значення відносної зміни твердості спостерігаються в області проективного пробігу іонів Au^+ (20-30 нм).

Результати трибологічних досліджень, а саме коефіцієнта тертя та зносостійкості покриттів показують, що спостерігається збільшення коефіцієнта тертя для покриттів $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ від 0,474 до максимального значення 1,01. Відповідно, відбувається поліпшення зносостійкості покриттів – коефіцієнт зношування зменшується від $5,12 \cdot 10^{-5}$ у початковому стані до $2,12 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{мм}^{-1}$. У процесі зношування на поверхні доріжок тертя формуються плівки окислів. Таким чином, сформовані окисли викликають абразивне зношування покриттів

(TiZrHfVNbTa) N_x . Порівняно високі значення коефіцієнту тертя пояснюються наявністю крапельної фракції.

Ключові слова: вакуумно-дугове осадження, високоентропійні сплави, іонна імплантація, негативні іони, мікроструктура, точкові дефекти.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати

1. The effect of the deposition parameters of nitrides of high-entropy alloys (TiZrHfVNb)N on their structure, composition, mechanical and tribological properties / [A.D. Pogrebnjak, **I.V. Yakushchenko**, G. Abadías, P. Chartier, O.V. Bondar, V.M. Beresnev, Y. Takeda, O.V. Sobol', K. Oyoshi, A.A. Andreyev, B.A. Mukushev] // Journal of Superhard Materials. – 2013. – Vol. 35. – P. 356-368.

2. Влияние дефектов и примесных атомов на физико-механические свойства наноструктурных покрытий в области границ их раздела / [М.В. Каверин, R. Krause-Rehberg, В.М. Береснев, Б.А. Постольный, Д.А. Колесников, **И.В. Якущенко**, М.А. Билокур, Б.Р. Жоллыбеков] // Физическая Инженерия Поверхности. – 2013. – Т. 11. – С. 160-184.

3. Influence of Deposition Parameters and Thermal Annealing on the Structure and Properties of Nitride Coatings (TiHfZrVNb)N / [A.D. Pogrebnjak, G. Abadías, P. Chartier, O.V. Bondar, **I.V. Yakuschenko**, Y. Takeda, R. Krause-Rehberg, D.A. Kolesnikov, V.M. Beresnev, J. Partyka] // Acta Physica Polonica A. – 2014. – Vol. 125. – P. 1296-1299.

4. Structure and properties of high entropy alloys and nitride coatings on these base / A.D. Pogrebnjak, A.A. Bagdasaryan, **I.V. Yakushchenko**, V.M. Beresnev // Russian Chemical Reviews. – 2014. – Vol.83. – P. 1027-1061.

5. Microstructure, physical and chemical properties of nanostructured (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N coatings under different deposition conditions / [A.D. Pogrebnjak, **I.V. Yakushchenko**, A.A. Bagdasaryan, O.V. Bondar, R. Krause-Rehberg, G. Abadías, P. Chartier, K. Oyoshi,

Y. Takeda, V.M. Beresnev, O.V. Sobol] // Materials Chemistry and Physics – 2014. – Vol. 147. – P. 1079-1091.

6. Influence of implantation of Au⁻ ions on the microstructure and mechanical properties of the nanostructured multielement (TiZrHfVNbTa)N coating / [A.D. Pogrebnjak, **I.V. Yakushchenko**, O.V. Bondar, O.V. Sobol', V.M. Beresnev, K. Oyoshi, H. Amekura, Y. Takeda] // Physics of the Solid State. – 2015. – Vol. 57. – P. 1559-1564.

7. Influence of residual pressure and ion implantation on the structure, elemental composition, and properties of (TiZrAlYNb)N nitrides / [A.D. Pogrebnjak, **I.V. Yakushchenko**, O.V. Sobol', V.M. Beresnev, A.I. Kupchishin, O.V. Bondar, M.A. Lisovenko, H. Amekura, K. Kono, K. Oyoshi, Y. Takeda] // Technical Physics. – 2015. – Vol. 60. – P. 1176-1183.

8. Влияние ионной имплантации на структурно-напряженное состояние и механические свойства нитридов высокоэнтропийных сплавов (TiZrAlYNb)N и (TiZrHfVNbTa)N_x / [О.В. Соболев, **И.В. Якущенко**] // Журнал нано- та електронної фізики – 2015. – Т. 7. – С. 03044-01 – 03044-06.

9. Irradiation resistance, microstructure and mechanical properties of nanostructured (TiZrHfVNbTa)N coatings / [A.D. Pogrebnjak, **I.V. Yakushchenko**, O.V. Bondar, V.M. Beresnev, K. Oyoshi, O.M. Ivasishin, H. Amekura, Y. Takeda, M. Opielak, Cz. Kozak] // Journal of Alloys and Compounds – 2016. – Vol. 679. – P. 155–163.

2. Наукові праці апробаційного характеру

10. Influence of the Structure and Elemental Composition on the Physical and Mechanical Properties of (TiZrHfVNb)N Nanostructured Coatings, / [A.D. Pogrebnjak, **I.V. Yakushchenko**, O.V. Bondar A.A. Bagdasaryan, V.M. Beresnev, D.A. Kolesnikov, G. Abadias, P. Chartier, Y. Takeda, M.O. Bilokur] // Advanced Processing and Manufacturing Technologies for Nanostructured and Multifunctional Materials: A Collection of Papers Presented at the 38th International Conference on Advanced Ceramics and Composites (Daytona Beach, 26 – 31 January 2014). – Daytona Beach, Florida. – 2014. – P. 173-183.

11. Influence of deposition parameters on the structure and properties of nitride coatings (Ti, Hf, Zr, V, Nb)N of high-entropy alloys before and after annealing under 600°C / [A.D. Pogrebnjak, G. Abadias, A.V. Bondar, **I.V. Yakushchenko**, Y. Takeda, R. Krause-Rehberg, D.A. Kolesnikov, V.M. Beresnev, J. Partyka] // Proceedings of the 8th International Conference "New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation" [«NEET 2013»], (Zakopane, 18 – 21 June 2013). – Zakopane (Poland). – 2013.– P. 54.

12. Influence of deposition parameters and annealing on phase-elemental composition of nitride high entropy alloys (Ti-Zr-Hf-V-Nb)N / [O.V. Bondar, V.M. Beresnev, **I.V. Yakuschenko**, Y. Takeda, R. Krause-Rehberg, D.A. Kolesnikov] // Proceedings of the 23rd Int. Crimean Conference “Microwave & Telecommunication Technology” [«CriMiCo’2013»], (Sevastopol, 9 –13 September 2013). – Sevastopol, 2013. – P. 802-803.

13. Influence of Deposition Parameters on Physical and Mechanical Properties of Nitride High-Entropy Alloys (Ti-Zr-Hf-V-Nb)N / [A.D. Pogrebnjak, V.M. Beresnev, G. Abadias, P. Chaitier, Y. Takeda, M.O. Bilokur, **I.V. Yakuschenko**, M.O. Lisovenko] // Proceedings of the 3rd international conference Nanomaterials: Applications and Properties, [«NAP-2013»], (Alushta, 16 –21 September, 2013). – Alushta, 2013. – Vol. 2. – P. 02FNC26-1 – 02FNC26-3.

14. Influence of residual gas pressure on the properties of nitride high-entropy alloys (TiZrAlYNb)N / [**I.V. Yakushchenko**, O.V. Sobol, V.M. Beresnev, A.I. Kupshishin, O.V. Bondar, H. Amekura, K. Kono, K. Oyoshi, Y. Takeda, M.O. Lisovenko] // 5th International Conference “Radiation Interaction with materials: fundamentals and application 2014”, (Kaunas, 12 –14 May 2014). – Kaunas, 2014. –P. 222-225.

15. Influence of High-Dose Ion Implantation on Structure and Properties of Nitrides of High-Entropy Alloys / [A. Pogrebnjak, O. Bondar, **I. Yakushchenko**, Cz. Kozak, K. Czarnacka] // Proceedings of the 9th International Conference "New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation" [«NEET 2015»], (Zakopane, 23 – 26 June 2015). – Zakopane (Poland). – 2015. – P. 146.

ABSTRACT

Yakushchenko I.V. Structure characteristics and physical and mechanical properties of multicomponent nitride coatings before and after ion implantation. – Manuscript.

Thesis for a candidate of physics and mathematics sciences degree, by specialty 01.04.07 – solid state physics. – Sumy State University, Sumy; National Institute of Materials Science, Tsukuba. – Sumy State University, Sumy, 2018.

The thesis is devoted to investigation of the influence of ion implantation by negative ions Au^- on the phase composition, structure-stress and defect state, mechanical and tribological properties of five- and six- elements nitride coatings $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ and $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$, and influence on them of the deposition technological parameters – pressure of working state, and substrate bias voltage.

Scientific novelty of this work is the following:

1. It was shown, that for multicomponent coatings $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ and $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ increasing of working gas pressure during deposition leads to increasing of compressive stress from -0,25 GPa to -3,14 GPa for $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ coatings and from -2,97 GPa to -3,86 GPa for $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ coatings.

2. It was first shown as the result of investigation of the influence processes of the negative ions Au^- implantation on the phase composition, structural, strain and defect state of $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ and $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ coatings, obtained under different deposition conditions, that such implantation leads to formation of the fine-grained layer in the implantation zone along with increasing of BCC phase volume with the nanograins size of 0,8 – 1 nm and formation of the defect structure in the whole volume for coatings $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$, which are vacancies, dislocations and grain boundaries.

3. It was first defined the consistency of the influence of phase and structure state of the coatings $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ after conducting for the first time ion implantation by the negative ions Au^- with the dose up to $1 \cdot 10^{21}$ ion/m² on their mechanical hardness due to change of the microstructure and defect state. It was shown, that due to change of the microstructure and defect state, the maximal hardness of the coatings $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$

after ion implantation of the ions Au^- increases from 32,83 to 39,05 GPa along with the Young's Modulus of decreasing from 313,67 to 296,85 GPa.

4. It was first shown, that ion implantation of the ions Au^- with the dose of $1 \cdot 10^{21}$ ion/m² of the six-element coatings $(TiZrHfVNbTa)N_x$ leads to increasing of the viscoplasticity index H/E to 0,123, and wear coefficient decreases from $5,12 \cdot 10^{-5}$ in initial state to $2,12 \cdot 10^{-5}$ mm³·N⁻¹·mm⁻¹.

Practical value of the work is that the investigations results can be used for predicting of the properties of nitride multicomponent coatings based on transition metals under modification of their properties using ion implantation of the ions Au^- . Also, investigations results can be used during developing of physical and technological basis of obtaining, and processing methods of the multicomponent coatings with the required phase and structure composition, hardness and corrosion resistance. Obtained results can be used in educational process of Sumy State University, Department of Nanoelectronic, and also during investigation programs of National Institute of Materials Science. Investigated coatings $(TiZrAlYNb)N_x$ and $(TiZrHfVNbTa)N_x$ can be perspective in terms of their usage in such economic sectors as heavy industry (as protective coatings for machining tools), chemical and nuclear industry (because of increased radiation resistance).

Coatings $(TiZrAlYNb)N_x$ and $(TiZrHfVNbTa)N_x$ were obtained by vacuum-arc deposition method by plant "Bulat-3T". 8 series of coatings were obtained, under different deposition conditions. Substrate voltage bias was changing from (-70 – -150 V), working gas pressure - (0,093 – 0,16) Pa.

Results of investigations of the element, phase, structure and strain state of the coatings show, that two main crystalline phases are formed in the coatings – FCC and BCC, depending on the working gas pressure. Coatings surface has a significant amount of droplet phase, that is caused by high intensity of the plasma flow under the higher working gas pressure, and low speed of arc movement on the cathode's surface.

Concentration of nitrogen atoms increases from 35,3 % to 57,8 % and from 45,7 % to 54,4 % for the coatings $(TiZrAlYNb)N_x$ and $(TiZrHfVNbTa)N_x$ respectively, under increasing of the working gas pressure from 0,053 to 0.53 Pa and from 0,04 to 0,4 Pa, respectively. At the same time, decreasing of light-weight atoms (Ti, Al, Zr,

etc.) concentration is observed, due to intensive resputtering processes. Phase state of the coatings $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ changes from amorphous to nanocrystalline, the average crystallites size is 5 – 10 nm, with preferred crystalline grows direction by axis (200). Coatings $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ demonstrate formation of the nanocrystalline phase, the average crystalline size is 17 – 20 nm, and the crystalline grows direction by axis (111). Also, coatings are under compressive stress of -0,25 GPa – -3,14 GPa for the $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$, and -2,97 ГПа – -3,86 ГПа for $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ coatings. Compression macrodeformations are increasing under nitrogen concentration increasing in the coatings, due to incorporation of nitrogen atoms into octahedral voids of crystalline cells.

Ion implantation was conducted by negative ions Au^- with 60 keV energy, with the dose of $8 \cdot 10^{20}$ ion/m² and $1 \cdot 10^{21}$ ion/m². Concentration of gold Au^- in the coating $(\text{TiHfZrNbVTa})\text{N}$ is 2,1 at.%. Theoretical lengths of mean free path of ions Au^- varies from 20,7 to 32,6 nm. It was first shown, that ions Au^- implantation of the coatings $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ and $(\text{TiHfZrNbVTa})\text{N}$ leads to the following. $(\text{TiHfZrNbVTa})\text{N}$ coatings surface layer (34 nm) is very disordered with the increased rate of the crystallites of BCC phase, that are oriented by plane (200), and has structure that is close to amorphous-nanocrystalline. Increasing (growth) of internal stresses in the coatings takes place. As the result of ballistic collisions of Au^- ions and coating's material, nanograins sizes in the subsurface layer are up to 0.8 – 1 nm. The significant increase of defects number in the coating happens: dislocations and holes is observed. Formation of dislocations is explained by two reasons – shifting of crystalline planes under influence of increasing mechanical stresses during crystallites destruction, and also by relaxation processes of destroyed grains restoring by epitaxial mechanism. Also, the significant role in this process belongs to channeling effect, which causes formation of point defects in the coatings' depth (up to 60 nm).

The high-resolution transmission electron microscopy results of the $(\text{TiHfZrNbVTa})\text{N}$ coating evidence the following. In the surface layer reflections of FCC phase plane are seen with interplanar spacing of 0,250 and 0,221 nm (planes (111) and (200) respectively). In the more deeper coating's layers (40-50 nm) interplanar spacing of FCC phase crystallines is increased to 0,255-0,259 nm and 0,226 nm (planes (111) and (200) respectively). In the depth of 180 nm reflections from HCP phase are observed, with interplanar spacing of 0,275-

0,278 nm. Appearance of HCP phase is caused by transition of FCC cell to HCP, due to higher thermodynamical stability of HCP phase under insufficient quantity of nitrogen atoms in octahedral voids of crystalline lattice.

Investigation of mechanical and tribological properties of the coatings (TiHfZrNbVTa)_xN showed, that ion implantation leads to increasing of coatings' hardness in the implanted layer up to 39,05 GPa (Young's modulus is 296,85 GPa), and index of viscoplasticity is increased to 0,123. It can be explained by the fact, that increasing of interfaces rate (grain boundaries and joints) leads to formations of the regions, which are obstacles for dislocation movement under the plastic deformation, thus, increasing the hardness of the coatings. High values of hardness at the same time with low Young's modulus evidence of that investigated coatings have increased resistance to elastic fracture deformation and plastic deformation. It was firstly shown that for (TiHfZrNbVTa)_xN coatings the highest values of relative hardness change are observed in the region of projective mean free path of Au⁻ ions (20-30 nm).

Results of tribological investigations, particularly of friction coefficient and coating's wear resistance show that increasing of friction coefficient for the coatings (TiZrHfVNbTa)_xN_x from 0.474 up to maximal value 1.01 is observed. Respectively, improvement of wear resistance of the coatings takes place – wear coefficient is decreased from $5,12 \cdot 10^{-5}$ to $2,12 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$. During wear process oxide films are formed on the wear track surface. Thus, the formed oxides cause abrasive wear of the (TiZrHfVNbTa)_xN_x coatings. Relatively high values of friction coefficient are explained by presence of droplet fraction.

Key words: vacuum arc deposition method, high-entropy alloys, ion implantation, negative ions, microstructure, point defects.

LIST OF THE PUBLICATIONS BY THE THESIS TOPIC

1. Proceedings with the main scientific results published

1. The effect of the deposition parameters of nitrides of high-entropy alloys (TiZrHfVNb)N on their structure, composition, mechanical and tribological properties / [A.D. Pogrebnjak, **I.V. Yakushchenko**, G. Abadias, P. Chartier, O.V. Bondar, V.M. Beresnev, Y. Takeda, O.V. Sobol', K. Oyoshi, A.A. Andreyev, B.A. Mukushev] // Journal of Superhard Materials. – 2013. – Vol. 35. – P. 356-368.
2. Influence of defects and impurity atoms on the physical and mechanical properties of nanostructured coatings in the region of their boundaries / [M.V. Kaverin, R. Krause-Rehberg, V.M. Beresnev, B.O. Postolnyi, D.A. Kolesnikov, **I.V. Yakushchenko**, M.O. Bilokur, B.R. Zhollybekov] // Journal of Surface Physics and Engineering. – 2013. – Vol. 11. – P. 160-184.
3. Influence of Deposition Parameters and Thermal Annealing on the Structure and Properties of Nitride Coatings (TiHfZrVNb)N / [A.D. Pogrebnjak, G. Abadias, P. Chartier, O.V. Bondar, **I.V. Yakuschenko**, Y. Takeda, R. Krause-Rehberg, D.A. Kolesnikov, V.M. Beresnev, J. Partyka] // Acta Physica Polonica A. – 2014. – Vol. 125. – P. 1296-1299.
4. Structure and properties of high entropy alloys and nitride coatings on these base / A.D. Pogrebnjak, A.A. Bagdasaryan, **I.V. Yakushchenko**, V.M. Beresnev // Russian Chemical Reviews. – 2014. – Vol.83. – P. 1027-1061.
5. Microstructure, physical and chemical properties of nanostructured (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N coatings under different deposition conditions / [A.D. Pogrebnjak, **I.V. Yakushchenko**, A.A. Bagdasaryan, O.V. Bondar, R. Krause-Rehberg, G. Abadias, P. Chartier, K. Oyoshi, Y. Takeda, V.M. Beresnev, O.V. Sobol] // Materials Chemistry and Physics – 2014. – Vol. 147. – P. 1079-1091.
6. Influence of implantation of Au⁻ ions on the microstructure and mechanical properties of the nanostructured multielement (TiZrHfVNbTa)N coating / [A.D. Pogrebnjak, **I.V. Yakushchenko**, O.V. Bondar, O.V. Sobol', V.M. Beresnev, K. Oyoshi, H. Amekura, Y. Takeda] // Physics of the Solid State. – 2015. – Vol. 57. – P. 1559-1564.
7. Influence of residual pressure and ion implantation on the structure, elemental composition, and properties of (TiZrAlYNb)N nitrides / [A.D. Pogrebnjak,

I.V. Yakushchenko, O.V. Sobol', V.M. Beresnev, A.I. Kupchishin, O.V. Bondar, M.A. Lisovenko, H. Amekura, K. Kono, K. Oyoshi, Y. Takeda] // Technical Physics. – 2015. – Vol. 60. – P. 1176-1183.

8. Influence of ion implantation on the structural and stressed state and mechanical properties of nitrides of high-entropy (TiZrAlYNb)N and (TiZrHfVNBa)N alloys / [O.V. Sobol', **I.V. Yakushchenko**] // Journal of nano- and electronic physics – 2015. – Vol. 7. – P. 03044-01 – 03044-06.

9. Irradiation resistance, microstructure and mechanical properties of nanostructured (TiZrHfVNBa)N coatings / [A.D. Pogrebnjak, **I.V. Yakushchenko**, O.V. Bondar, V.M. Beresnev, K. Oyoshi, O.M. Ivasishin, H. Amekura, Y. Takeda, M. Opielak, Cz. Kozak] // Journal of Alloys and Compounds – 2016. – Vol. 679. – P. 155–163.

2. Proceedings of the approbation character

10. Influence of the Structure and Elemental Composition on the Physical and Mechanical Properties of (TiZrHfVNB)N Nanostructured Coatings, / [A.D. Pogrebnjak, **I.V. Yakushchenko**, O.V. Bondar A.A. Bagdasaryan, V.M. Beresnev, D.A. Kolesnikov, G. Abadias, P. Chartier, Y. Takeda, M.O. Bilokur] // Advanced Processing and Manufacturing Technologies for Nanostructured and Multifunctional Materials: A Collection of Papers Presented at the 38th International Conference on Advanced Ceramics and Composites (Daytona Beach, 26 – 31 January 2014). – Daytona Beach, Florida. – 2014. – P. 173-183.

11. Influence of deposition parameters on the structure and properties of nitride coatings (Ti, Hf, Zr, V, Nb)N of high-entropy alloys before and after annealing under 600°C / [A.D. Pogrebnjak, G. Abadias, A.V. Bondar, **I.V. Yakushchenko**, Y. Takeda, R. Krause-Rehberg, D.A. Kolesnikov, V.M. Beresnev, J. Partyka] // Proceedings of the 8th International Conference "New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation" [«NEET 2013»], (Zakopane, 18 – 21 June 2013). – Zakopane (Poland). – 2013.– P. 54.

12. Influence of deposition parameters and annealing on phase-elemental composition of nitride high entropy alloys (Ti-Zr-Hf-V-Nb)N / [O.V. Bondar, V.M. Beresnev, **I.V. Yakuschenko**, Y. Takeda, R. Krause-Rehberg, D.A. Kolesnikov] // Proceedings of the 23rd Int. Crimean Conference “Microwave & Telecommunication Technology” [«CriMiCo’2013»], (Sevastopol, 9–13 September 2013). – Sevastopol, 2013. – P. 802-803.

13. Influence of Deposition Parameters on Physical and Mechanical Properties of Nitride High-Entropy Alloys (Ti-Zr-Hf-V-Nb)N / [A.D. Pogrebnyak, V.M. Beresnev, G. Abadias, P. Chaitier, Y. Takeda, M.O. Bilokur, **I.V. Yakuschenko**, M.O. Lisovenko] // Proceedings of the 3rd international conference Nanomaterials: Applications and Properties, [«NAP-2013»], (Alushta, 16–21 September, 2013). – Alushta, 2013. – Vol. 2. – P. 02FNC26-1 – 02FNC26-3.

14. Influence of residual gas pressure on the properties of nitride high-entropy alloys (TiZrAlYNb)N / [**I.V. Yakushchenko**, O.V. Sobol, V.M. Beresnev, A.I. Kupshishin, O.V. Bondar, H. Amekura, K. Kono, K. Oyoshi, Y. Takeda, M.O. Lisovenko] // 5th International Conference “Radiation Interaction with materials: fundamentals and application 2014”, (Kaunas, 12–14 May 2014). – Kaunas, 2014. – P. 222-225.

15. Influence of High-Dose Ion Implantation on Structure and Properties of Nitrides of High-Entropy Alloys / [A. Pogrebnyak, O. Bondar, **I. Yakushchenko**, Cz. Kozak, K. Czarnacka] // Proceedings of the 9th International Conference "New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation" [«NEET 2015»], (Zakopane, 23–26 June 2015). – Zakopane (Poland). – 2015. – P. 146.

ЗМІСТ

СПИСОК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	18
ВСТУП	19
РОЗДІЛ 1	
ВЛАСТИВОСТІ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ І МЕТОДИ ЇХ МОДИФІКАЦІЇ	26
1.1 Особливості високоентропійних сплавів.....	27
1.2 Методи одержання високоентропійних сплавів та їх нітридів	32
1.3 Модифікація властивостей покриттів за допомогою іонної імплантації	36
Висновки до розділу 1.....	44
РОЗДІЛ 2	
ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ НАНЕСЕННЯ ПОКРИТТІВ, МАТЕРІАЛИ Й МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОКРИТТІВ	46
2.1. Метод отримання досліджуваних покриттів	46
2.1.1. Вибір матеріалу катода.....	46
2.1.2. Метод одержання покриттів	47
2.2. Методи та обладнання для дослідження структури та властивостей покриттів	49
2.2.1. Елементний склад покриттів.....	49
2.2.2. Структура та морфологія поверхні покриттів.....	52
2.2.3. Аналіз розподілу елементів по поверхні покриття, і його глибині	54
2.2.4. Фазово-структурний стан.....	56
2.2.5. Механічні та трибологічні властивості покриттів.....	59
2.3. Імплантація покриттів важкими негативними іонами золота Au ⁻	63
Висновки до розділу 2.....	66
РОЗДІЛ 3	
ВПЛИВ УМОВ ОСАДЖЕННЯ НА ЕЛЕМЕНТНИЙ І ФАЗОВО-СТРУКТУРНИЙ СКЛАД БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ НІТРИДНИХ ПОКРИТТІВ (TiZrAlYNb)_x I (TiZrHfVNbTa)_x	67
3.1 Елементний склад і морфологія поверхні нітридних покриттів (TiZrAlYNb) _x і (TiZrHfVNbTa) _x	68
3.2 Структурно-фазовий стан покриттів (TiZrAlYNb) _x і (TiZrHfVNbTa) _x ..	77

3.3	Структурно-напружений стан нітридів високоентропійних сплавів (TiZrAlYNb) N_x і (TiZrHfVNbTa) N_x	87
	Висновки до розділу 3.....	91
РОЗДІЛ 4		
ВПЛИВ ІОННОЇ ІМПЛАНТАЦІЇ НЕГАТИВНИХ ІОНІВ Au⁻ НА МІКРОСТРУКТУРУ Й ВЛАСТИВОСТІ НІТРИДНИХ ПОКРИТТІВ (TiZrAlYNb)N_x І (TiZrHfVNbTa)N_x		
		92
4.1	Структурно-фазовий стан нітридних покриттів (TiZrAlYNb) N_x і (TiZrHfVNbTa) N_x	93
4.2	Мікроструктура та дефектний стан покриттів (TiZrHfVNbTa) N_x	100
	Висновки до розділу 4.....	109
РОЗДІЛ 5		
МЕХАНІЧНІ Й ТРИБОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НІТРИДНИХ ПОКРИТТІВ (TiZrHfVNbTa)N_x.....		
		111
5.1	Механічні властивості покриттів (TiZrHfVNbTa) N_x	112
5.2	Трибологічні властивості покриттів (TiZrHfVNbTa) N_x	116
	Висновки до розділу 5.....	121
	ВИСНОВКИ.....	122
	ПРИМІТКИ	124
	СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	125

СПИСОК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ВЕС – високоентропійний сплав

ПЕМ – просвічуючий електронний мікроскоп

ОЦК – об’ємноцентрована кубічна (решітка)

ГЦК – гранецентрована кубічна (решітка)

РЗР – Резерфордівське зворотне розсіювання

РЕМ – растрова електронна мікроскопія

ЕДС – енергодисперсійний аналіз

АСМ – атомно-силова мікроскопія

ToF-SIMS / ЧПМС – часо-пролітна мас-спектрометрія

ВІМС – вторинна іона мас-спектрометрія

SRIM – The Stopping and Range of Ions in Matter, програмне забезпечення

ВСТУП

Актуальність теми.

Технічний прогрес постійно піднімає планку до вимог, що висуваються до конструкційних матеріалів, зокрема, до захисних покриттів. В умовах жорсткої конкуренції різних виробників більш економічно вигідним вважається інструмент, що є не лише дуже ефективним, а й може використовуватися значно довше, ніж інші його аналоги. Досягти збільшення терміну використання інструменту можна багатьма способами, але найбільш вигідним і надійним є його модифікація за допомогою нанесення захисного покриття, яке повинне мати низку унікальних експлуатаційних характеристик.

У свою чергу, характеристики захисних покриттів залежать від властивостей елементів, з яких вони складаються, фазово-структурного стану, дефектного стану покриттів, що робить проблему пошуку нових, функціональних матеріалів комплексним і багатогранним завданням, тому що можливі шляхи вирішення проблеми можуть перебувати зовсім у різних площинах. І, як наслідок, концепція високоентропійних сплавів є одним із напрямків, що дозволяє вирішити поставлене перед ученими завдання: створення захисних покриттів, що мають ряд властивостей, які дозволяють успішно застосовувати покриття в різних агресивних середовищах за рахунок таких їх особливостей, як вплив високої ентропії змішування, викривлення кристалічної ґратки, впливу уповільненої дифузії та ефекту перемішування.

Таким чином, дослідження високоентропійних сплавів і нітридів на їх основі є актуальним завданням, оскільки різноманітне комбінування складових елементів високоентропійних сплавів, зміна параметрів осадження, модифікації їх фазового, структурного і дефектного станів та застосування різних видів подальшого оброблення (такого як іонна імплантація) дозволяє в широких межах варіювати властивості отримуваних покриттів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.
Дослідження, результати яких наведені в дисертаційній роботі, виконані

відповідно до планів науково-дослідних робіт кафедри наноелектроніки Сумського державного університету та пов'язані з виконанням завдань держбюджетних НДР «Розробка основ формування надтвердих наноструктурних багатокомпонентних покриттів із високими фізико-механічними властивостями» (2012–2014 рр., № 0112U001382) і «Фізичні засади плазмової технології для комплексної обробки багатокомпонентних матеріалів і покриттів» (2013–2015 рр., № 0113U000137с), в яких дисертант брав участь як виконавець. Також здобувач брав участь у бюджетній програмі Міністерства освіти і науки України 2201250 «Навчання, стажування, підвищення кваліфікації студентів, аспірантів, науково-педагогічних та педагогічних працівників за кордоном» у рамках якої проходив стажування в Національному інституті матеріалознавства (м. Цукуба, Японія).

Ціль і основні завдання дослідження.

Основною метою дисертаційної роботи є дослідження впливу імплантації негативних іонів Au^- на фазовий склад, структурно-напружений і дефектний стан, механічних і трибологічних властивостей п'яти- і шести- елементних нітридних покриттів $(TiZrAlYNb)N_x$ і $(TiZrHfVNbTa)N_x$, залежно від технологічних умов осадження – тиску робочого газу, і потенціалу зсуву підкладки, при зміні цих параметрів.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні завдання:

- отримання методом вакуумно-дугового осадження багатокомпонентних нітридних покриттів $(TiZrAlYNb)N_x$ і $(TiZrHfVNbTa)N_x$;
- установлення впливу зміни умов осадження на елементний та фазово-структурний стан покриттів $(TiZrAlYNb)N_x$ і $(TiZrHfVNbTa)N_x$;
- виявлення напружено-деформованого стану покриттів модифікованим методом кристалічних груп, кількісний розрахунок макродеформації та величини напруження в покриттях;
- дослідження впливу іонної імплантації Au^- дозою $8 \cdot 10^{20}$ і $1 \cdot 10^{21}$ іон/м² покриттів $(TiZrAlYNb)N_x$ і $(TiZrHfVNbTa)N_x$, а також фізичних процесів що відбуваються при іонній імплантації на зміну їх фазового,

структурного, напруженого й дефектного станів у поверхневому та приповерхневому шарах;

– визначення взаємозв'язку між змінами фазово-структурного, дефектного станів і механічними, трибологічними властивостями покриттів $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ та $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$, а саме механічної твердості й зносостійкості покриттів.

Об'єкт дослідження – процеси фазово-структурних перетворень у п'яти- та шестиеlementних покриттях $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ і $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ при проведенні іонної імплантації Au^- і їх взаємозв'язок з фізико-механічними властивостями нітридних багатокомпонентних покриттів.

Предмет дослідження – елементний й фазовий склад, структурно-напружений і дефектний стан, механічні й трибологічні властивості багатокомпонентних нітридних покриттів $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ і $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$, отриманих при різних умовах осадження.

Методи дослідження.

Для виконання поставлених задач, використовувалися методи досліджень, доцільність котрих обґрунтовується наступним. Вакуумно-дугове осадження покриттів дозволяє отримувати покриття заданого складу при різних умовах осадження, таких як потенціал зсуву підкладки та тиск робочого газу (азоту). Растрова електронна мікроскопія дозволяє досліджувати морфологію покриттів та елементний склад із необхідною точністю (до сотих процента), при використанні енергодисерсійного аналізу. Високороздільна просвічуюча електронна мікроскопія дозволяє отримати інформацію про мікроструктуру покриттів на рівні кристалічних площин. Рентгеноструктурний аналіз є традиційним методом дослідження фазового, структурного та напружено-деформованого стану покриттів. Також, змінюючи кут падіння первинного пучка електронів можна отримувати дані певного шару покриття, таким чином збільшуючи/зменшуючи глибину аналізу. Атомно-силова мікроскопія дозволяє отримати точну інформацію про поверхневий стан покриттів на нанометровому рівні із подальшим їх аналізом кількісних характеристик, таких як шорсткість покриттів.

Також, тривимірна скануюча лазерна мікроскопія дозволяє проводити сканування покриттів на мікрометровому рівні, і проводити кількісні розрахунки за допомогою відповідного програмного забезпечення. Метод резерфордівського зворотнього розсіювання іонів та вторинна іонна часопротітна мас-спектрометрія дозволяють досліджувати елементний розподіл по глибині покриття, зокрема побудувати профіль розподілу золота (після проведення іонної імплантації). Метод наноіндентування, при використанні кривих навантаження-розвантаження, дозволяє отримати дані щодо механічної твердості та пружності покриттів, виключаючи вплив матеріалу підкладки. Використання машини тертя разом із наступним енерго-дисперсійним аналізом дозволяє отримати дані щодо коефіцієнту тертя, коефіцієнту зношування покриття; елементного складу продуктів зносу, що дає уявлення про характер його зношування.

Таким чином, морфологія поверхні досліджувалась методами растрової електронної мікроскопії, атомно-силової мікроскопії та тривимірної скануючої лазерної мікроскопії. Кількісний елементний аналіз проводився методом енерго-дисперсійного аналізу. Фазовий, структурний та напружено-деформований стан досліджувались методом рентгеноструктурного аналізу. Величина макродеформації була розрахована модифікованим методом кристалічних груп $a - \sin^2\psi$. Розподіл елементів у покритті досліджувався методами резерфордівського зворотного розсіювання та вторинної іонної часопротітної мас-спектрометрії. Мікроструктура покриттів досліджувалася за допомогою високороздільної просвічуючої електронної мікроскопії. Дослідження механічних властивостей було проведено методом наноіндентування. Трибологічні властивості досліджувалися за допомогою машини тертя, диску із нанесеним досліджуваним покриттям та контртілом.

Наукова новизна отриманих результатів.

5. Було показано, що в багатокomпонентних покриттях $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ і $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ збільшення тиску робочого газу під час осадження приводить до зростання напружень стиснення від $-0,25$ ГПа до $-3,14$ ГПа для покриттів $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$, та від $-2,97$ ГПа до $-3,86$ ГПа для покриттів $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$.

6. Уперше в результаті встановлення впливу процесів іонної імплантації негативних іонів Au^- на фазовий склад, структурно-напружений і дефектний стани багатоконпонентних $(TiZrAlYNb)N_x$ і $(TiZrHfVNbTa)N_x$ покриттів, отриманих за різних умов осадження, було показано, що така імплантація приводить до формування дрібнозернистого шару в зоні імплантації зі збільшенням об'ємної частки ОЦК-фази з розміром нанозерен 0,8–1 нм та формування дефектної структури по всьому об'єму в разі покриття $(TiZrHfVNbTa)N_x$, що складається з вакансій, дислокацій і меж зерен.

7. Уперше визначені закономірності впливу зміни фазово-структурного стану покриттів $(TiZrHfVNbTa)N_x$ під впливом іонної імплантації негативними іонами Au^- з дозою $1 \cdot 10^{21}$ іон/м² на їх механічну твердість. Було показано, що за рахунок зміни мікроструктури та дефектного стану максимальна твердість покриттів $(TiZrHfVNbTa)N_x$ після проведення іонної імплантації збільшується з 32,83 до 39,05 ГПа при зменшенні значення модуля Юнга з 313,67 до 296,85 ГПа.

8. Уперше було показано, що процеси іонної імплантації іонами Au^- з дозою $1 \cdot 10^{21}$ іон/м² шестиелементних нітридів покриттів $(TiZrHfVNbTa)N_x$ приводять до підвищення індексу в'язкопластичності H/E_r до значення 0,123, а коефіцієнт зношування зменшується з $5,12 \cdot 10^{-5}$ у вихідному стані до $2,12 \cdot 10^{-5}$ мм³·Н⁻¹·мм⁻¹.

Практичне значення отриманих результатів.

Результати прикладних досліджень можуть бути використані для прогнозування властивостей нітридних багатоконпонентних покриттів на основі перехідних металів при модифікації їх властивостей за допомогою іонної імплантації іонами золота. Прикладне застосування результатів полягає в їх використанні під час розроблення фізичних і технологічних основ одержання та методів оброблення багатоелементних покриттів із необхідним фазово-структурним станом, твердістю й корозійною стійкістю. Покриття $(TiZrAlYNb)N_x$ і $(TiZrHfVNbTa)N_x$ є перспективними у використанні в таких галузях, як важка промисловість (як захисних покриттів оброблювальних інструментів), хімічна та ядерна промисловості (за рахунок підвищеної радіаційної стійкості).

Фундаментальним значенням наукових результатів дисертаційної роботи є розширення уявлення про закономірності формування фазового складу, напружено-деформованого стану, дефектної структури, механічних і трибологічних властивостей покриттів $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ і $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ при використанні різних режимів одержання та модифікації за допомогою методу іонної імплантації.

Особистий внесок здобувача.

Дисертант брав участь у пошуку й аналізі літератури, присвяченій темі дисертаційного дослідження, а саме нітридним покриттям на основі високоентропійних сплавів, іонній імплантації, і позитронної анігіляційної спектроскопії. Разом з науковим керівником, доктором фіз.-мат. наук, професором Погребняком О.Д. були визначені й сформульовані мета й завдання дисертаційного дослідження, обрані експериментальні й теоретичні методи дослідження покриттів, і їх обробки. Участь автора полягає в інтерпретації основних результатів (розшифрування дифрактограм і електроннограм покриттів, спектрів РЗР, часопротіної ВІМС, аналіз результатів ПЕМ досліджень). Особисто автором підготовлені статті [1-2] і тези доповідей [3-7], статті [8-15] підготовлені в співавторстві. Основні результати дисертаційної роботи були отримані дисертантом самостійно та в співробітництві зі співавторами. Основна частина результатів була представлена на конференціях. Обговорення результатів досліджень та формулювання висновків на їх основі проводились спільно з науковими керівниками, та зі співавторами опублікованих робіт.

Апробація результатів дисертації.

Основні наукові й практичні результати роботи опубліковані й обговорювалися на: 23-й Міжнародній конференції «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии» (Україна, Севастополь, 2013 рр.), 1-й, 2-й і 3-й Міжнародних конференціях «Nanomaterials: Application & Properties» (Україна, Алушта, 2011, 2012 і 2013 рр.), а також представлені в постерній сесії конференції NEET (Закопане, Польща, 2013 р.), і на постерній сесії конференції E-MRS Spring Meeting (Ліль, Франція, 2015 р.).

Публікації. Результати дисертаційної роботи опубліковані в 15 наукових працях, серед яких 3 статті [8, 9, 14] у фахових виданнях України, 6 статей [1, 10–13, 15] в іноземних високо рейтингових профільних наукових журналах, 1 стаття в матеріалах конференцій [2], у т.ч. 10 робіт у видавництвах, що індексуються науково метричною базою даних «Scopus» і 5 тезисів доповідей на наукових конференціях [3–7].

Структура й зміст роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, 5 основних розділів, висновків і списку використаних джерел. У цілому дисертаційна робота містить 138 друкованих сторінок, з яких 90 – основного тексту, 42 рисунки і 12 таблиць. Додаток А вміщує список літератури та відомості про апробації. Список використаної літератури налічує 131 джерело, що безпосередньо було використане під час аналізу теоретичних основ та інтерпретації експериментальних результатів роботи.

РОЗДІЛ 1

ВЛАСТИВОСТІ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ І МЕТОДИ ЇХ МОДИФІКАЦІЇ

Технологічний прогрес неможливий без розробки нових функціональних матеріалів, які відповідають сучасним високим експлуатаційним вимогам. Прагнення до мініатюризації приладів, і створення більш комплексних по своєму функціоналу систем зробили практично неможливим використання традиційних матеріалів – оскільки в мікро-, а тим більше в нано масштабах, діють зовсім інші фізичні закони й процеси. Тому, особливе місце в науковій і промисловій діяльності займають мікро- та наноструктурні покриття, які мають широкий спектр застосувань – як захисні матеріали, так і як матеріали мікро- і наноелектроніки, ядерної й хімічної промисловості, і т.д. Зрозуміло, що такі матеріали повинні мати різноманітні властивості, тобто бути більш комплексними й універсальними. Висока механічна твердість і міцність, стійкість до високих температур і агресивних хімічних середовищ, стійкість до радіаційного впливу – дуже мало сучасних класів матеріалів можуть мати такий набір властивостей одночасно.

Активний інтерес у дослідників викликають покриття на основі нітридів перехідних металів, а також покриття на їхній основі. Наприклад, такі системи, як TiN, Ti-Si-N, nc-TiN/a-Si₃N₄/TiSi₂ демонструють надтвердість [16, 17] але, наприклад, покриття на основі TiN мають низку температурну стабільність – вже при температурі 773 К відбувається їхнє руйнування [18]. Це, відповідно, суттєво обмежує їхнє застосування. Однак легування покриттів атомами хрому Cr або алюмінію Al дозволяє одержати системи Ti_{1-x}Al_xN і Ti_{1-x}Cr_xN, які мають підвищену термічну стабільність [19]. Легування нітридних покриттів на основі титану атомами цирконію Zr приводить до підвищення їх хімічної стійкості в агресивних середовищах – кислотах, лугах, і т.д. Також, цирконій здатний підвищити міцність сплавів, стабілізує їхню в'язкість у широкому інтервалі температур. А той факт, що цирконій має дуже малий перетин захоплення

теплових нейтронів, дозволяє активно використовувати його в атомній промисловості в якості конструкційного матеріалу [20]. Легування сплавів ніобієм (Nb) підвищує їхню жаростійкість; а його застосування в комбінації з танталом (Ta), ванадієм (V), молібденом (Mo), дозволяє суттєво підвищити корозійну стійкість одержуваних матеріалів [21, 22].

Усе це вказує на два основні напрямки пошуку нових матеріалів – створення багатокомпонентних покриттів або багат шарових (із чергуванням шарів різного складу) покриттів. Об'єднання в одну систему декількох елементів дозволяє одержати матеріал, що має комплексні універсальні властивостями.

Однак у випадку багатокомпонентних систем мають місце і свої обмеження. Змішування декількох компонентів приводить до формування багатьох фаз, що негативно позначається на однорідності й стабільності кристалічної структури а, відповідно, і їхніх властивостях [23]. А більша різниця параметрів кристалічних ґраток матеріалів, що змішуються, приводить до викривлення кристалічної ґратки одержуваних з'єднань, що впливає на внутрішні напруження, на їхню стабільність, і т.д.

1.1 Особливості високоентропійних сплавів

Розроблений близько десяти років тому новий клас металевих з'єднань, так званих високоентропійних сплавів (ВЕС), є унікальним класом багатокомпонентних матеріалів [24–26]. ВЕСи містять не менш 5 основних металевих елементів, атомний відсоток кожного з яких складає від 5 до 35%. В отриманих з'єднаннях відбувається формування однофазного стабільного твердого розчину заміщення (переважно ГЦК- або ОЦК-ґратки), який є одночасно високоміцним і термодинамічно стійким [26]. Причина цього – висока ентропія змішування, яка забезпечує стабілізацію утворення твердого розчину й запобігає формування інтерметалідних фаз у процесі кристалізації [27].

Численні дослідження підтверджують можливість формування нанорозмірних кристалічних або аморфних структур у ВЕСах. Це викликано

значним викривленнями ґраток, через різницю атомних радіусів складових елементів сплаву.

Властивості ВЕСів значною мірою визначаються впливом процесів, які не завжди притаманні традиційним багатоелементним сплавам, а саме [28]:

- 1) Вплив ентропії змішування;
- 2) Вплив викривлення кристалічної ґратки сформованого твердого розчину;
- 3) Вплив уповільненої дифузії;
- 4) Ефект перемішування.

Формування однофазного твердого розчину заміщення, замість формування багатофазного з'єднання, суперечить правилу фаз Гіббса, яке визначає кількість фаз залежно від кількості складових елементів, а саме:

$$P = C + 1 - F, \quad (1.1)$$

де P – кількість фаз у системі, що знаходиться у рівновазі;

C – кількість складових елементів;

F – максимальне число ступенів свободи.

Таким чином, у шести- або у семиелементних системах повинно формуватися мінімум 7 і 8 рівноважних фаз, відповідно.

Однак дане правило не діє у випадку високоентропійних сплавів, тому що в їхньому випадку формування фазово-структурного складу регулюється ентропією змішування. Згідно постулатів термодинаміки, формування твердого розчину в речовині відбувається за рахунок мінімуму вільної енергії системи. Однак, це також вимагає високої ентропії з'єднання у вихідному, і рідкому стані, для стабілізації сформованого твердого розчину, і запобігання утворення інтерметалідів. Величина конфігураційної ентропії змішування описується співвідношенням Больцмана в наступному виді:

$$\Delta S_{\text{конф}} = R \ln n, \quad (1.2)$$

де $\Delta S_{\text{конф}}$ – конфігураційна ентропія змішування;

R – універсальна газова постійна;

n – кількість елементів у системі.

Таким чином, конфігураційна ентропія системи з ростом кількості складових елементів збільшується (рис. 1.1).

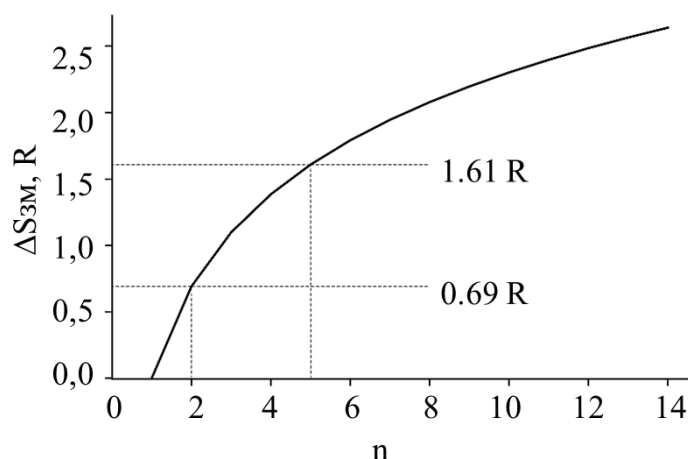


Рис. 1.1. Ентропія змішування еквімолярного сплаву залежно від кількості складових елементів системи [29]

Таким чином, при значенні $\Delta S_{\text{конф}} \leq 0.69 R$ відбувається утворення низько-ентропійних (або ж традиційних) сплавів; при $0.69 R \leq \Delta S_{\text{конф}} \leq 1.61 R$ – утворення середньо-ентропійних сплавів, а уже при $\Delta S_{\text{конф}} \geq 1.61 R$ відбувається формування високоентропійних сплавів [24].

Кількісним параметром, що описує вплив ентропії та ентальпії змішування, і також температури плавлення на утворення твердого розчину, є коефіцієнт Ω (омега) [29, 30]:

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{\text{mix}}}{|\Delta H_{\text{mix}}|}, \quad (1.3)$$

де T_m – середня температура плавлення сплаву з n -елементами;

ΔS_{mix} – ентропія змішування;

ΔH_{mix} – ентальпія змішування;

Середня температура плавлення описується наступним співвідношенням [29, 30]:

$$T_m = \sum_{i=1}^n c_i (T_m)_i, \quad (1.4)$$

де $(T_m)_i$ – точка плавлення i -го елементу.

Значення коефіцієнту Ω використовується як оцінка здатності з'єднання формувати твердий розчин. Як уже зазначалося, висока ентропія значно збільшує ступінь змішуваності, і знижує вільну енергію Гіббса. Згідно рівнянь Гіббса, зниження вільної енергії приводить до більш ймовірного утворення випадкових твердих розчинів, і внесок ентропії в формування такої структури буде більш вагомим при підвищенній температурі.

Викривлення кристалічних ґраток у ВЕСах відбувається за рахунок змішування атомів різних радіусів. На відміну від традиційних сплавів, де можна чітко розділити розчинники, і розчинені атоми, у випадку ВЕСів атоми складових елементів мають однакову ймовірність зайняти той або інший вузол у кристалічній ґратці сформованого неупорядкованого розчину.

Параметр δ (дельта) [10] використовується для опису впливу різниці атомних радіусів складових елементів, і він дорівнює:

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2}, \quad (1.5)$$

де r_i – атомний радіус i -го компоненту;

c_i – концентрація i -го компоненту;

\bar{r} – середній атомний радіус, який визначається за формулою:

$$\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i, \quad (1.6)$$

У першу чергу, викривлення кристалічних ґраток впливають на напружено-деформований стан матеріалу, що позначається на властивостях одержуваних матеріалів. Зміною концентрації лише одного складового елемента з, наприклад, п'яти, можна добитися зміни структури від аморфної до кристалічної, а за властивостями – збільшенню питомого електричного опору, внаслідок зміни щільності точкових дефектів, як це було показано в роботі [26].

Той факт, що кожен атом складового елемента високоентропійного сплаву може з однаковою ймовірністю зайняти той або інший вузол у кристалічній ґратки, впливає на кінетику дифузії. Різномірність атомів приводить до зміни потенціальної енергії між вузлами кристалічних ґраток, а її флуктуації знижують дифузію елементів у матриці.

Порівняння коефіцієнтів дифузії для чистих металів, нержавіючої сталі й високоентропійних сплавів у роботі [30] показало наступний розподіл:

$$\text{ВЕС} < \text{нержавіюча сталь} < \text{чистий метал.}$$

Таким чином, у ВЕС спостерігається мінімальний коефіцієнт дифузії. Це впливає на безліч факторів, наприклад – ріст зерен відбувається повільніше, збільшується міцність при термічній обробці, більша ймовірність формування наноструктур і нанорозмірних формувань.

Остання особливість ВЕСів – це наявність так званого ефекту перемішування. Суть його досить проста. У деяких випадках, у ВЕСах формуються окрім основної фази інші – як упорядковані, так і неупорядковані – фази. Цей факт трохи не сходиться з висловленнями вище, але слід урахувати той факт, що на формування декількох фаз впливають особливі умови одержання, а також елементний склад ВЕСів. Але, у незалежності від цього, властивості ВЕСів залежать як від внеску окремих елементів, так і сформованих фаз. У випадку високоентропійних сплавів можна з великою точністю передбачити лише стан речовини (тобто чи буде отриманий сплав аморфним, або кристалічним, як це було показано в роботі [31]). Можливо змінювати властивості одержуваних покриттів з погляду хімічної взаємодії складових елементів (як між собою, так і з хімічно активними речовинами, наприклад, киснем), типу кристалічних ґраток у

нормальному стані, ефекту додавання того або іншого елемента у випадку традиційних сплавів, і т.д. Однак навіть відносно невеликі зміни в концентрації різних складових елементів сплавів можуть приводить до значних змін фазового стану, фізико-механічних властивостей, і т.д. Це показано, наприклад, у роботах [32–34]. Тому, практичне дослідження різних по складу високоентропійних сплавів є цікавою, і перспективною задачею сучасного матеріалознавства.

І особливе місце в дослідженні високоентропійних сплавів посідає дослідження їх нітридів. Вони мають покращені фізико-механічні властивості (високі значення твердості й модуля Юнга), трибологічні властивості (стійкість до зношування, низький коефіцієнт тертя, і т.д.), демонструють високу термічну стабільність [32, 35–49]. Також, недавні дослідження [50] свідчать про те, що одно-, дво- або багат шарові системи на основі нітридів ВЕСів можуть використовуватися як дифузійні бар'єри у напівпровідниках. Більше того, дифузійний опір бар'єрів залишається високим навіть при високотемпературному відпалі, демонструючи кращі значення, ніж при використанні традиційних бар'єрів TiN і TaN.

1.2 Методи одержання високоентропійних сплавів та їх нітридів

На сьогоднішній день існує декілька основних методів одержання нітридів високоентропійних сплавів. А саме – метод магнетронного розпилення, і метод вакуумно-дугового осадження. Магнетронний метод осадження має ряд переваг перед іншими методами, і є досить розповсюдженим при одержанні саме нітридів ВЕСів. Вакуумно-дуговий метод використовувався в дисертаційній роботі.

За допомогою сучасних методів магнетронного розпилення можна контролювати розмір, орієнтацію (текстуру) зерен і наноструктур у цілому.

Перевагами методу магнетронного розпилення перед аналогічними методами є:

- висока швидкість розпилення при порівняно низьких напругах (порядку 600–800 В), і при невеликих тисках робочого газу в робочій камері ($5 \cdot 10^{-1} - 10$ Па);
- відсутність перегріву підкладки;
- мала ступінь забруднення одержуваних плівок сторонніми домішками;
- можливість одержання рівномірних по всій товщині плівок на порівняно великій площі підкладок [51, 52].

За допомогою цього методу одержують переважно нітриди високоентропійних сплавів (наприклад [19, 25–27, 29, 53–64]).

Загальними характерними рисами використання цього методу, для одержання нітридів ВЕСів є те, що спочатку за допомогою методу вакуумного дугового плавлення підготовлюються мішені високоентропійних сплавів шляхом сплавки (еквімолярної) суміші необхідних металів. В основному, цей процес плавлення повторюють не менше п'яти разів, для того, щоб досягти максимально однорідного розподілу елементів у сплаві. Потім ці мішені розрізаються на диски та поліруються.

Одержання нітридного покриття відбувається безпосередньо у робочій камері магнетрону. В основному, як робочі гази використовують суміш $Ar+N_2$. Умови магнетронного розпилення мішені на попередньо підготовлену підкладку можуть бути різними – використовуються різні тиски робочого газу в камері, відстані від мішені до підкладки, наявність або відсутність потенціалу на підкладці, його значення, і т.д. Усі ці параметри, як ми вже відзначали вище, впливають на якість і властивості одержуваних покриттів.

Вплив концентрації азоту N_2 на структуру й властивості одержуваних нітридів високоентропійних сплавів було досліджено в багатьох роботах, наприклад, у роботі [65]. Методом магнетронного розпилення були отримані три зразки покриття, які відрізнялися концентрацією азоту (за рахунок різного об'єму азоту в суміші робочих газів $Ar+N_2$). У результаті було встановлено, що в процесі підвищення концентрації N_2 від мінімального до максимального (50%), покриття змінювали свій тип від аморфного металевого сплаву до нанокompозиту й навіть

до кристалічної нітридної структури. Твердість цих покриттів також змінювалася в діапазоні від 13 до 30 ГПа, що також є гарним показником.

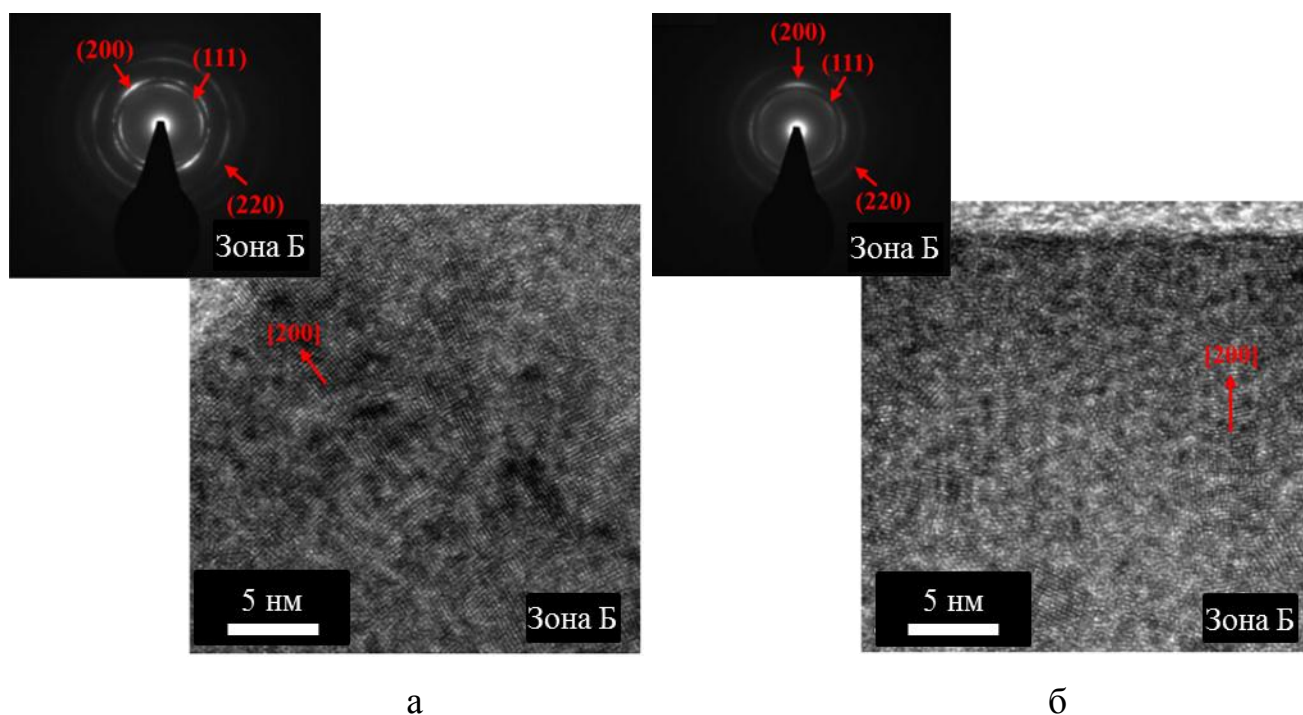


Рис. 1.2. Дифракційна картина, і мікроструктура покриттів $(\text{TiVCrZrY})\text{N}$, отриманих при (а) $R_N = 10\%$ і (б) $R_N = 50\%$ [66]

Вакуумно-дуговий метод полягає в нанесенні покриттів у вакуумі шляхом конденсації на підкладку матеріалу з потоків плазми, які генеруються на катоді (мішені), у катодній плямі вакуумної дуги. Особливість цього методу полягає в більш високому ступені іонізації [67]. З одного боку, це сприяє росту кристалітів. Але, у той же час, процеси перерозпилення обумовлюють збіднення верхнього шару формованого покриття легкими елементами, що ускладнює осадження матеріалів з таких елементів. Також, збільшення температури поверхневого шару покриттів, внаслідок гальмування прискорених іонів, стимулює формування інших фаз (в основному тих, що містять домішкові елементи), таким чином перешкоджаючи росту основної фази матеріалу [68].

Основними технологічними параметрами, які дозволяють регулювати процес осадження, і впливати на властивості одержуваних покриттів, є тиск робочого газу (у випадку одержання нітридних покриттів, як робочий газ використовується азот

N_2), і величина негативної напруги на підкладці. Обидва параметри впливають на фазово-структурний склад покриттів, розмір зерен, трибологічні й фізико-механічні властивості [68].

Збільшення енергії падаючих на підкладку іонів, викликане зміною негативної напруги на підкладці, або ж зміною тиску робочого газу, приводить до безлічі процесів. Як згадувалося вище, відбувається нагрівання поверхні, і перерозпилення поверхневих шарів покриття. Активізуються процеси дефектоутворення, що викликає уповільнення адатомів, збільшення кількості центрів переважного зародження, і зменшення середнього розміру одержуваних зерен. Однак рухливість адатомів може також збільшуватися – таким чином, розмір зерен також може зростати. Ці два процеси з однаковою ймовірністю мають місце при вакуумно-дуговому осадженні.

Також, метод вакуумно-дугового осадження має один істотний недолік, який необхідно брати до уваги – це формування макрокрапель на поверхні одержуваного покриття [69]. Причина цього явища – перегрів катода в області катодної плями, і недостатня швидкість переміщення катодної плями по поверхні катода. За рахунок цього, збільшується неоднорідність і шорсткість поверхні одержуваних покриттів, і знижуються їхні експлуатаційні характеристики.

Дану проблему можна розв'язати технологічними способами. Найпоширенішим і ефективним є застосування фільтрів для вакуумної дуги – у цьому випадку, небажані частки відділяються від основного потоку часток (за рахунок меншої енергії іонізації), і, таким чином, вдається понизити кількість макрокрапель на поверхні покриттів до мінімуму. Також, можна виділити наступні методи та прийоми, наприклад – підвищення точності системи переміщення катодної плями, збільшення швидкості його переміщення – таким чином, катодні плями не будуть перегрівати катод до критичних температур, коли будуть утворюватися потоки макрочастинок. Застосовуються більш ефективні системи охолодження катода, або ж зменшують щільність струму вакуумної дуги [70].

Використання підвищеного тиску робочого газу збільшує швидкість розпилення катода [68]; те ж саме можна сказати й про збільшення негативного

потенціалу на підкладці. Регулюванням цих двох параметрів не можна уникнути формування макрокрапель, однак, підібравши їхні оптимальні значення, можна добитися істотного зменшення їх кількості.

До особливостей вакуумно-дугових покриттів, зокрема – нітридів високоентропійних сплавів, можна віднести формування текстури (переважної орієнтації росту кристалітів), і порівняно високих напружень стиснення [68]. Зміна фазового складу, співвідношення фаз (наприклад, аморфної й кристалічної), як і кристалітів з тим або іншим типом кристалічних ґраток, внутрішніх напружень досягається шляхом зміни параметрів осадження (вплив розміру атомів складових елементів у цьому випадку не розглядається). Так, при постійному значенні негативної напруги на підкладці і зміні (підвищенні) тиску азоту в робочій камері можлива еволюція фази сформованого покриття від аморфної до нанокристалічної.

1.3 Модифікація властивостей покриттів за допомогою іонної імплантації

Іонна імплантація є ефективним методом модифікації поверхневих і приповерхневих шарів найрізноманітніших покриттів. Практично, представляється можливим одержувати суміші будь-яких елементів, і, таким чином, змінювати властивості матеріалів у широких діапазонах і напрямках [71, 72].

Значну роль на формування структурно-фазового складу і дефектної структури покриттів при іонній імплантації, відіграє утворення величезної кількості радіаційних дефектів [68, 73]. Так, для легких елементів припадає на 2-3 порядки вища концентрація утворених дефектів, а у випадку важких іонів (наприклад, золота), їх кількість ще більше. Сформовані каскади зсувів, кластери вакансій, точкові дефекти приводять до формування розупорядкованої фази, зниження ступеня кристалічності і підвищенню внутрішніх напружень, здатних як підвищити міцність покриттів (у випадку напружень стиснення), так і понизити його (напруження розтягування) [74, 75].

При бомбардуванні іонами речовини з нанокристалічною фазою, можливі процеси роздроблення зерен, підвищення кількості інтерфейсів та меж зерен.

Таким чином, можливе підвищення твердості покриттів згідно закону Хола-Петча, якщо розмір сформованих зерен наближається до критичних значень, з одночасним зміцненням міжзеренних меж [68].

Ще один процес, що має місце при проведенні іонної імплантації – це розпилення поверхні матеріалу, що опромінюється, під час первинних або вторинних зіткнень іонів у приповерхневій області зразка. У загальному випадку, ступінь розпилення поверхні матеріалу визначається:

- масовим числом іонів;
- енергією іонів;
- напрямком пучка іонів;
- масовим числом атомів мішені;
- хімічною активністю імплантованих іонів, і атомів мішені [72].

При цьому, якщо мішень, що опромінюється іонами, є багатокомпонентною, як у випадку досліджуваних п'яти й шестиелементних нітридів ВЕСів, можливий прояв селективного (вибіркового) розпилення атомів. У загальному випадку, у першу чергу будуть розпилюватися атоми, чий зв'язок у кристалічній ґратці матеріалу відносно слабкий. Також, легші атоми при зіткненні з більш важкими іонами можуть також піддаватися розпиленню [76].

На селективне розпилення впливає також ефект іонного каналювання, при якому рівень розпилення залежить від кристалічної орієнтації в полікристалічних матеріалах, тому що найбільш інтенсивно процес селективного розпилення проявляється по межах зерен.

Дефектоутворення в матеріалах під впливом радіаційних дефектів внаслідок іонної імплантації - не повністю вивчене питання. Процес дефектоутворення досить складний, оскільки зміна температури під впливом високоенергетичних іонів приводить до міграції точкових дефектів, приводячи до рекомбінації вакансій і розвитку вторинних вакансій, таких, як дислокаційні петлі й пустоти [78, 79]. Дослідження подібних процесів такими традиційними методами як просвічуюча електронна мікроскопія, не ефективні, тому що ПЕМ не дає повного уявлення про розподіл дефектів в об'ємі твердого тіла.

Найбільш надійним методом для вивчення вільних об'ємів у нанокристалічних матеріалах є метод позитронної аннігіляції (ПАС – позитронна аннігіляційна спектроскопія) [79, 80].

Так, у роботі [80] досліджений вплив імплантації гелію He^+ на дефектну структуру алюмінію. Також був оцінений початковий дефектний стан чистого алюмінію. Для цього методом повільної ПАС досліджений зразок, у якому проведена гомогенна іонна імплантація. Отримані дані для S-параметра, який кількісно описує вплив захвату позитронів на спектр Доплерівського уширення, а також відносна концентрація розподілу дефектів за глибиною наведені на рис. 1.3.

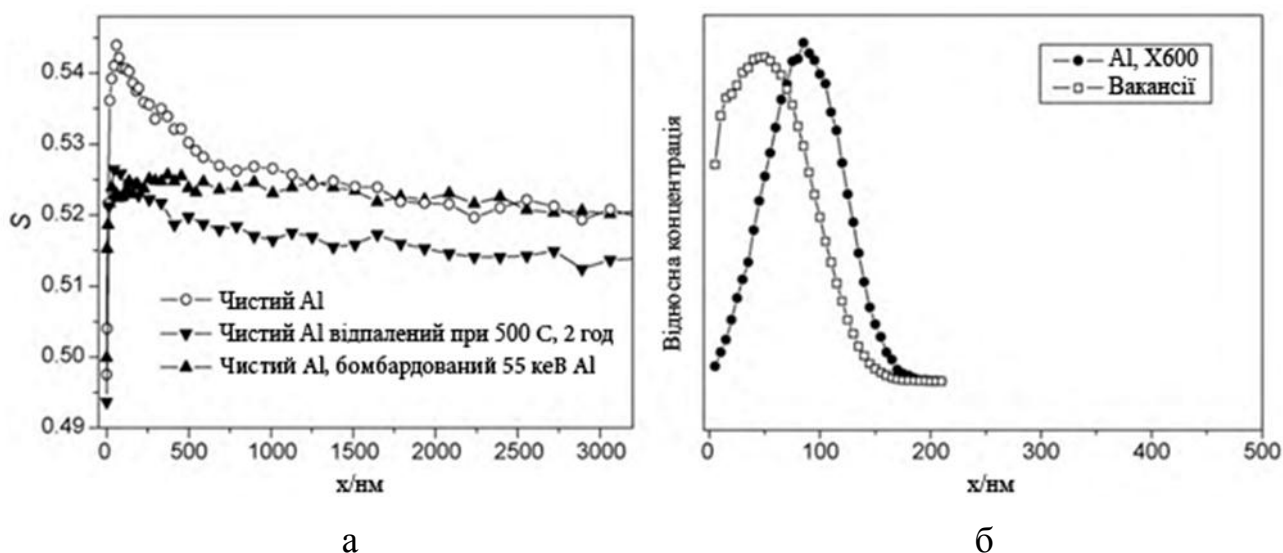


Рис. 1.3. S-параметр для чистого алюмінієвого зразка, зразка після відпалювання, і після імплантації іонів Al^+ (а). Відносна концентрація утворених вакансій після імплантації іонів Al^+ (б), симуляція за допомогою SRIM

S-параметр у приповерхневій області зменшується, і пік розмивається після проведення імплантації. Однак SRIM розрахунки говорять про інше – імплантація повинна приводити до формування великої кількості вакансій, і S параметр, відповідно, повинен рости. Така невідповідність свідчить про те, що в мішені утворюються пари Френкеля, і імплантовані іони алюмінію займають уже існуючі вакансії в чистому алюмінії, таким чином, не викликаючи зміни S параметра [80]. Подібні результати щодо захоплення імплантованих іонів уже існуючими

вакансійними дефектами в матеріалі були озвучені й у роботі [81]. Було показано, що імпантовані атоми водню Н у сплав Fe-Al (Fe – 48%) захоплюються вакансійними дефектами імпантованого покриття, викликаючи зменшення електронної щільності дефектів і результуючого S-параметру.

При проведенні іонної імпантациї, значну роль відіграє ефект каналювання, який спричинює міграцію моновакансій на глибини більші, ніж проективна довжина вільного пробігу іонів. Цей ефект більш інтенсивний при підвищених температурах проведення імпантациї, а також, коли площина падіння іонів збігається з орієнтацією кристалітів. Подібні результати, що свідчать про ефект тунелювання при іонній імпантациї, були озвучені в ряді робіт [83–85] по дослідженню іонної імпантациї в кремнії й сталі.

Обговорення відомих результатів, присвячених питанню дефектної структури покриттів після іонної імпантациї, досить важливе для розуміння механізмів змін, що відбуваються у покритті. Адже дефектна структура в такому випадку є сильним чинником, що визначає механічні та трибологічні властивості покриттів.

Варто згадати також про перевагу використання негативних іонів при імпантациї. Використання позитивно заряджених іонів приводить до скупчення електричного заряду в зоні імпантациї, що ускладнює процес впровадження імпантованих іонів вглиб покриття. Збільшення заряду обумовлюється вторинною електронною емісією з поверхні. Цей ефект неможливо обійти, однак можна зменшити його вплив у випадку використання негативних іонів, тому що ефективний струм зарядки поверхні для низьких значень коефіцієнта вторинної електронної емісії для негативних іонів менше, ніж для позитивних.

Однак, справедливості заради, не можна стверджувати, що імпантация негативними іонами більш популярна, ніж позитивними [85]. Вплив імпантациї негативних іонів срібла Ag^- , золота Au^- (одно- і двозарядного), міді Cu^- , танталу Ta^- , вольфраму W^- , і т.п. присвячена багато робіт наукової групи професора Naoki Kishimoto і професора Yoshihiko Takeda.

У їхніх роботах [87–90] зроблений акцент на дослідження оптичних нелінійних властивостей аморфного SiO_2 , та їх зміну при проведенні іонної

імплантації та формування наночастинок в імплантованому шарі. Так, при дослідженні матеріалів при імплантації однозарядних негативних іонів Au^- з енергією 30 кеВ, і двозарядних іонів Au^{2-} з енергією 60 кеВ [86], було показано, що розвиток каскадів зіткнень визначається термодинамічними факторами при низьких температурах підкладки. Тобто з погляду термодинаміки, імплантація одно- і двозарядними іонами є ідентичним процесом, що відрізняються лише в розвитку каскадних зіткнень, пов'язаних з тим, що у випадку двозарядних іонів золота локальна температура в області каскадоутворень вище, що приводить до неаддитивного ефекту розпилення покриття [91–93].

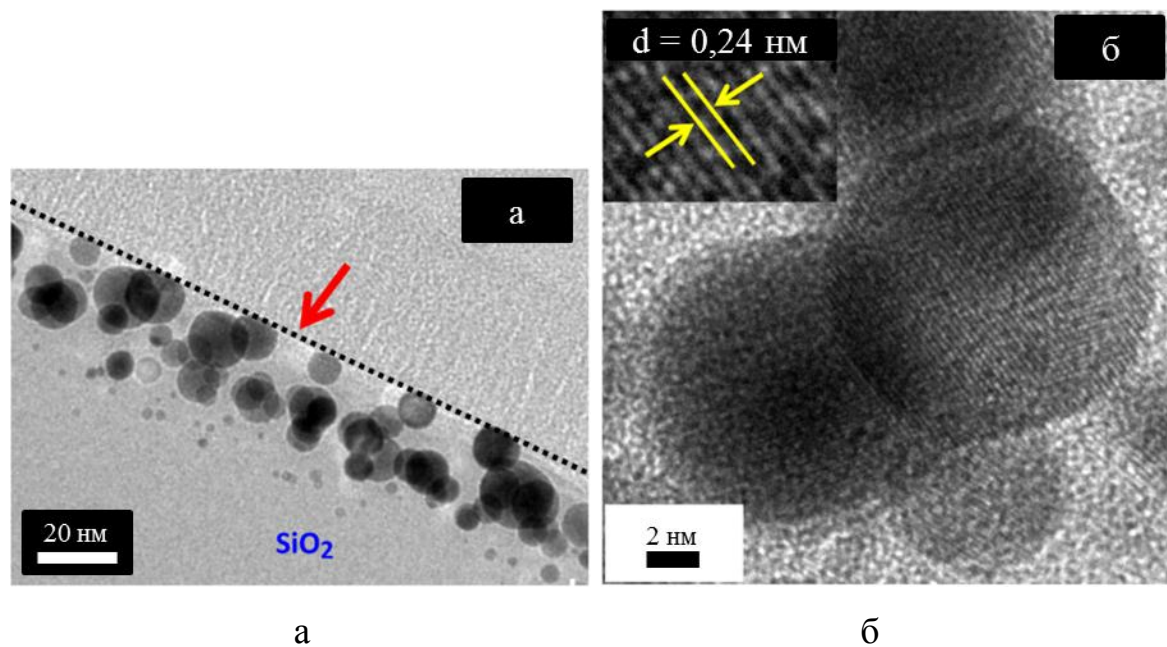


Рис. 1.4. ПЕМ зображення наночастинок золота, після проведення імплантації іонами Au^{2-} в SiO_2 . (а) ПЕМ зображення приповрехневого шару; (б) ПЕМ зображення наночастинок золота [87]

Як було показано, іонна імплантація приводить до формування сферичних наночастинок діаметром 10 – 40 нм для золота (Au) [87] (рис. 1.4), танталу (Ta) [93]; 2-7 нм для золота (Au) [88]; 10-15 нм для міді (Cu) [89]. У випадку імплантації іонів танталу було виявлено, що відпал збільшує ріст наночастинок, і заліковує радіаційні ефекти в покритті до певного рівня.

Дослідження впливу імплантації багатозарядного карбону (від C^+ до C^{4+}) у сплав $Ti-6Al-4V$, проведені в роботі [94], показали, що в імплантованих зразках відбувається збільшення твердості. Це пов'язане з формуванням фази TiC , яка, як добре відомо, має високу твердість. Також, на збільшення твердості вплинули ефекти викривлення кристалічних ґраток, дислокаційне зміцнення, і залишкові напруження стиснення, що формуються при імплантації. Поліпшення трибологічних характеристик, а саме – зносостійкості, автори приписують утворенню $C-C$ зв'язків, що було підтверджено результатами XPS аналізу.

У роботі [95] досліджувався вплив імплантації іонів ніобію Nb на властивості сплаву $Ti-Al-Zr$. Для цього, у сплав були імплантовані іони ніобію з енергією 60 кеВ, і дозами імплантацій від 5×10^{20} до 4×10^{21} іон/м². У результаті, при вимірюванні твердості по Віккерсу було виявлено, що твердість покриттів збільшується від приблизно 250 HV для зразків у вихідному стані, до 325 HV для зразка з максимальною дозою імплантації, і також твердість збільшується з ростом дози імплантації. Подібна тенденція зберігається для різних навантажень, застосовуваних при вимірюваннях. Збільшення твердості обґрунтовується твердорозчинним зміцненням, а також формуванням відносно товстого оксидного шару на поверхні матеріалу. Також у зразках відбувається фазова трансформація, із формуванням основної фази $NbTi_4$, що послужило причиною поліпшення корозійної стійкості сплаву при випробуванні в органічній рідині. Однак при більших дозах імплантації, відбувається формування кластерів ніобію більших розмірів, що навпаки, погіршує корозійну стійкість.

У роботі [96] досліджувався вплив імплантації алюмінію, і алюмінію з азотом (енергія іонів 80 кеВ, доза 2×10^{17} і $(1+1) \times 10^{17}$ іонів/см², відповідно), на покриття з нітриду титану TiN . Дослідження показали, що у вихідному стані, покриття TiN демонструють твердість по Віккерсу 1020 мкмHV, і коефіцієнт тертя – 0,42. Імплантація алюмінію приводить до невеликого зниження твердості до 950 мкмHV, і також зниження коефіцієнта тертя (а виходить, поліпшення зносостійкості покриттів). І нарешті, імплантація іонів алюмінію й азоту приводить до збільшення твердості до 1081 мкмHV, і ще більшому зменшенню коефіцієнта тертя до 0,18.

Було зроблено висновок, що фізичні процеси збільшення рівня напружень стиснення (що, як уже неодноразово було відзначено вище, характерно для процесу іонної імплантації) приводить до збільшення опору покриттів до зношування, і збільшення концентрації дефектів, що приводять до закріплення дислокацій, і збільшенні твердості. Також, формування фази AlN внаслідок хімічної взаємодії, збільшує й термічну стабільність покриттів.

Подібні результати були озвучені в роботі [97] для нітриду титану, а для нітриду хрому – у роботах, наприклад [68, 99–102]. Цікавими є результати дослідження впливу імплантації ніобію на багат шарове покриття TiAlN/CrN. У даній роботі була детально проаналізована мікроструктура покриттів, за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії. Було показано, що початкова колумнарна структура багат шарової системи при іонній імплантації була зруйнована, і сформувалася наступна структура – аморфний шар (до 40 нм), перехідний нанокompозитний шар (до 20 нм), і нанокристалічний шар все ще в зоні імплантації, до 50 нм. Формування нітриду ніобію автори роботи обґрунтовують не хімічною взаємодією, а заміщенням атомів титану й хрому атомами ніобію, на користь чого свідчить викривлення кристалічних ґраток, яке б не мало місце при традиційному формуванні кристалів нітриду ніобію.

Традиційно, твердість досліджуваних покриттів після імплантації зростала – від 25 ГПа для вихідного покриття, і до 36 ГПа після модифікації. Також, зросло значення співвідношення H^3/E_r^2 , від 0,1 ГПа до 0,19 ГПа, що свідчить про збільшення опору покриттів до пластичної деформації після проведення іонної імплантації. Збільшення твердості пояснюється тими ж причинами, що і описаними для попередніх робіт (викривлення ґраток, формування дефектів і зміцнення меж зерен), і ще – формуванням нанокompозитної і нанокристалічної структури, що вплинула на зміцнення покриття.

Робіт, присвячених дослідженню впливу іонної імплантації на високоентропійні сплави і їх нітриди набагато менше. Однієї з таких робіт є [32], в якій досліджувався вплив плазмової іонної імплантації іонів азоту дозою від 1×10^{16} до 4×10^{17} см² на нітрид високоентропійного сплаву (ZrTaNbTiW)N, отриманий за

допомогою магнетронного розпилення разом із плазмовою іонною імплантацією. При такій дозі імплантації, азот з великою ймовірністю займає повністю кристалічну гратку за рахунок процесів перерозпилення і пересичення, що підтверджується елементним аналізом покриттів.

На рис. 1.5 представлені результати дослідження твердості, і модуля пружності досліджуваних покриттів при різних дозах імплантації.

Із рисунка видно, що у вихідному стані покриття мають твердість 4,7 ГПа, і модуль Юнга 120 ГПа. Однак іонна імплантація азотом приводить до значного збільшення даних значень. Це пояснюється утворенням змішаних шарів оксидів, і нітридів у покритті – що підтверджується XPS аналізом. Також, відіграє свою роль і зміцнення покриття за рахунок деформації кристалічних ґраток, і твердорозчинного зміцнення. А зменшення твердості й модуля пружності пов'язане, згідно з даною роботою, із ефектом надстехіометрії азоту, і процесами перерозпилення.

Таким чином, підводячи підсумки короткого аналізу відомих робіт, присвячених впливу іонної імплантації на металеві сплави, їх нітриди, і нітриди ВЕС, можна стверджувати наступне:

- іонна імплантація може приводити до поліпшення фізико-механічних і трибологічних властивостей матеріалів;
- збільшення дози імплантації впливає на структурно-фазові перетворення в покриттях, а також на твердість, модуль пружності й зносостійкість матеріалу;
- природа імпантованих іонів (маса, хімічна активність, і т.д.) головним чином впливає на ефект модифікації покриттів.

У загальному випадку, збільшення механічної твердості покриттів пов'язується з викривленнями кристалічних ґраток за рахунок впровадження атомів імпантованої речовини, що приводить до розвитку внутрішніх напружень у покритті. Також, радіаційні ефекти приводять до формування дефектної структури, зокрема – дислокацій, чиє просування при пластичній деформації обмежується зміцненням меж зерен. В окремих випадках, можливе формування оксидів; суміші нанокompозитної і нанокристалічної фаз, і т.д. Особливу роль може відігравати формування нітридної і карбідної фази, яка зміцнює покриття.

Однак, іонна імплантація призводить і до негативних змін – формування аморфної фази, роздрібнювання й розупорядковування кристалічної фази в приповерхніх шарах, утворення додаткових фаз у матеріалі, перерозпилення верхнього шару, і т.д.

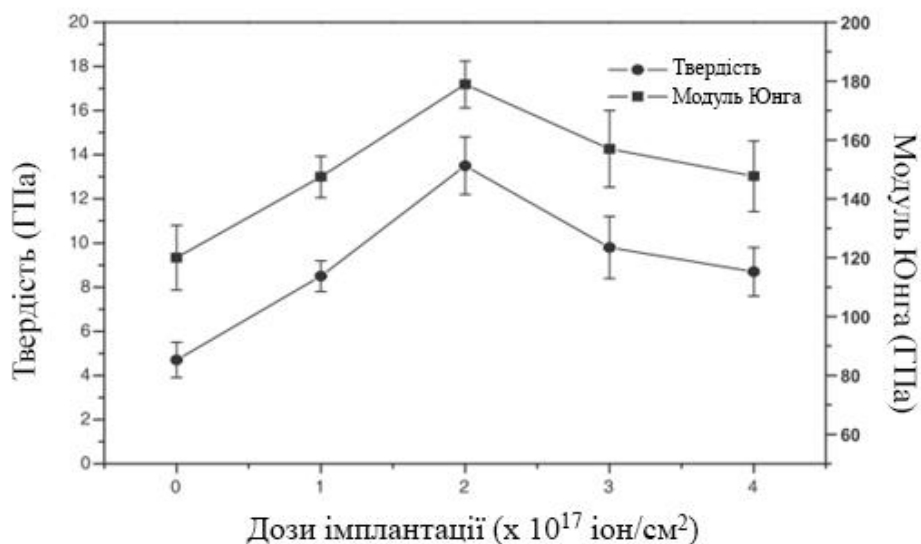


Рис. 1.5. Твердість і модуль Юнга покриттів (ZrTaNbTiW)N при різних дозах імплантації (із роботи [32])

При певних дозах імпантованих іонів дані процеси йдуть на користь по причинам описаним вище. Однак, відносно високі дози іонів (від 2×10^{17} см⁻²) можуть призвести до погіршення механічних і трибологічних властивостей покриттів, за рахунок повного руйнування області імпантування [32].

Враховуючи порівняно невелику кількість робіт, присвячених дослідженню впливу іонної імплантації на властивості високоентропійних сплавів, та їх нітридів, можна виділити цей напрямок як перспективний та такий, що дозволяє покращувати фізико-механічні та трибологічні властивості покриттів.

Висновки до розділу 1

1. Високоентропійні сплави є новим класом металевих сплавів, що містять не менш 5 основних складових елементів, атомна концентрація яких

знаходиться в діапазоні від 5 до 35%. ВЕС формують неупорядкований твердий розчин заміщення з ОЦК або ГЦК кристалічними ґратками. Стабілізація твердого розчину забезпечується високою ентропією змішання, запобігаючи формування інтерметалідних фаз.

2. Короткий огляд наявних робіт, присвячених дослідженню нітридів ВЕС, показує, що в нітридах ВЕС переважною фазою є твердий розчин заміщення із ГЦК ґратками, і різною часткою ОЦК-фази. Покриття перебувають під сильними внутрішніми напруженнями, що викликане викривленнями кристалічних ґраток через різницю розмірів атомів складових елементів сплавів. Також, збільшення кількості металевих елементів у нітридному сплаві до 5-6 елементів, коли має місце формування нітридів ВЕС, приводить до підвищення дифузійної стійкості сплавів, навіть при високотемпературній обробці.

3. Проведений аналіз літературних даних показав, що високоентропійні сплави є перспективним матеріалом для вивчення, тому що вони здатні демонструвати відмінні фізико-механічні властивості, зносостійкість, являються покращеними дифузійними бар'єрами, а також мають підвищену стійкість до радіаційного опромінення, що значно розширює сферу їх застосування, і підтверджує актуальність їх досліджень.

РОЗДІЛ 2

ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ НАНЕСЕННЯ ПОКРИТТІВ, МАТЕРІАЛИ Й МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОКРИТТІВ

2.1.Метод отримання досліджуваних покриттів

Досліджувані покриття $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ і $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ були отримані методом вакуумно-дугового осадження при випаровуванні мішені з високоентропійних сплавів відповідного складу в середовищі реактивного газу – азоту. Розглянемо більш докладно обраний матеріал катода, а також метод одержання покриттів.

2.1.1. Вибір матеріалу катода

При виборі матеріалу катода враховувалися як індивідуальні властивості нітридів вихідних елементів, так і їх комбінації (тобто характеристики багатокомпонентних нітридів), хімічна й структурна стабільність одержуваного сплаву.

Нітрид титану TiN є широко відомим і вивченим матеріалом. Має NaCl-подібну кристалічну ґратку, і являється твердим розчином. Може містити від 37,5 – 50 % ат. азоту. Спектр його властивостей досить широкий – покриття на основі TiN мають високу твердість (при певних модифікаціях досягається надтвердість), зносостійкість, стійкість до хімічної корозії, і все це робить дані покриття відмінним матеріалом для використання в промисловості. Але покриття на основі TiN мають низку температурну стабільність – уже при температурі 773 К відбувається їх руйнування. Це, відповідно, суттєво обмежує їх застосування. Однак легування покриттів атомами хрому Cr або алюмінію Al дозволяє одержати системи $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}_y$ і $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}_y$, які мають підвищену термічну стабільність. Легування нітридних покриттів на основі титану атомами цирконію Zr приводить до підвищення їхньої хімічної стійкості в агресивних середовищах – кислотах, лугах, і т.д. Також,

цирконій здатний підвищити міцність сплавів, стабілізує їхню в'язкість у широкому інтервалі температур. Додавання Zr у покриття на основі TiN поліпшують зносостійкість останніх за рахунок стабілізації ГЦК гратки TiN, і формування дуже тонкого оксидного прошарку. А той факт, що цирконій має дуже малий перетин захоплення теплових нейтронів, дозволяє активно використовувати його в атомній промисловості як конструкційних матеріалів. Легування сплавів ніобієм Nb підвищує їхню жаростійкість; а його застосування в комбінації з танталом (Ta), ванадієм (V), молібденом (Mo), дозволяє суттєво підвищити корозійну стійкість одержуваних матеріалів. Також, впровадження V у гратку TiN збільшує твердість покриттів, але до певного рівня, оскільки при більших концентраціях ванадію погіршується пластичність покриттів.

І, тому що нітриди кожного зі складених елементів досліджуваних покриттів проявляють ті або інші прийнятні властивості, а також у комбінації їх властивості поліпшуються, можна чекати, що формування багатокомпонентного покриття на їх основі повинне привести до одержання покриття, що матиме широкий спектр властивостей. Завдяки ефекту високої ентропії змішування, забезпечується стабілізація утворення твердого розчину й формування однофазного стабільного твердого розчину заміщення (переважно ГЦК- або ОЦК-гратки), який є одночасно високоміцним і термодинамічно стійким.

2.1.2. Метод одержання покриттів

При осадженні багатокомпонентних покриттів використовувалися цільні катоди на основі титану, цирконію, гафнію, ванадію, ніобію й танталу (шести-елементні покриття), а також титану, цирконію, алюмінію, ітрію та ніобію. Катоди були отримані методом вакуумно- дугової плавки в дуговій вакуумній печі, з мідним охолоджуваним кристалізатором. В основі фізичного процесу електронно-променевої плавки лежить принцип перетворення кінетичної енергії електронів, розігнаних в електричному полі, у теплову енергію при гальмуванні електронів у шарі металу.

Принципова схема вакуумно-дугової печі представлена на рис. 2.1.

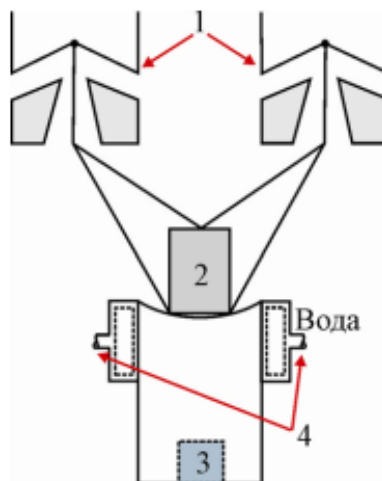


Рис. 2.1. Схема вакуумної дугової печі із кристалізатором

- 1 – електронна гармата;
- 2 – зразок;
- 3 – піддон;
- 4 – охолоджуваний мідний кристалізатор

Плавлення проводилося у атмосфері високочистого інертного газу – аргону – вольфрамовим електродом, у мідну посудину, що охолоджувалася водою. Для досягнення необхідної гомогенності катоду, він переплавлявся 5 разів зі швидкістю охолодження порядку 50 К/с.

Одержання покриттів проводилося у вакуумно-дуговій установці «Булат-3Т» [68, 102, 103]. Основними складовими блоками установки є:

- вакуумна камера;
- панель керування;
- високовольтний випрямляч;
- джерела живлення дугових випарників;
- система відкачки;
- система подачі реактивного газу.

Вакуумна камера являє собою посудину циліндричної форми, із внутрішнім діаметром і довжиною 500 мм. Вісь камери розташована горизонтально. Вакуумно-дугові випарники розміщені в торцях камери, на кришках із фланцями в центрі. Ще один випарник установлений на патрубку, у верхній частині робочої камери. Підкладкотримач розташований у нижній частині камери. Він закріплений на поворотному пристрої, розташованому на патрубку із фланцем. Поворотний механізм електрично ізольований від вакуумної камери, і витримує напругу більше 3 кВ. Максимальна швидкість обертання – 8 об/хв. Для відкачки вакууму, робоча камера оснащена паромасляним і механічним вакуумними насосами [70]. Вакуумно-дуговий випарник (джерело плазми) складається із двох частин. Перша частина – катодна. Вона містить катод, що безпосередньо випаровується, магнітну систему утримування катодної плями на поверхні катоду і пристрій підпалювання дугового розряду. Друга частина – анодна, яка є патрубком з магнітними котушками для фокусування плазмового потоку. Можливо також використання катодної частини без анодної. У такому випадку, у якості анода виступає корпус робочої вакуумної камери. Такий режим роботи використовується з метою збільшення швидкості осадження покриттів у півтора-два рази. Максимальний струм випрямляча – 15 А, робоча напруга регулюється по п'яти діапазонам від 0,1 до 1,7 кВ, з можливістю плавного регулювання всередині кожного діапазону. Джерела живлення дугових випарників забезпечують плавне регулювання робочого струму від 90 до 150 А і напругу холостого ходу 100 В. Також, установка «Булат-3Т» оснащена системою подачі робочого газу з автоматичною підтримкою його тиску в діапазоні від 0,01 до 15 Па [70].

2.2.Методи та обладнання для дослідження структури та властивостей покриттів

2.2.1. Елементний склад покриттів

Для дослідження елементного складу покриттів як основний метод використовувався метод енерго-дисперсійного аналізу (за допомогою растрового

електронного мікроскопа (PEM) з енерго-дисперсійним спектрометром JSM – 6010 LA виробництва фірми JEOL, Японія). Як додатковий метод використовувався метод зворотного Резерфордівського розсіювання (РЗР-аналіз) на іонах He^+ з енергією іонів 1,7 MeV (кут розсіювання дорівнював $\theta = 170^\circ$). Енергетична роздільна здатність детектора дорівнює 16 keV, що дозволяє визначити наявність усіх основних елементів у покритті. Також РЗР-аналіз використовувався для дослідження розподілу елементів по глибині покриття.

PEM JSM – 6010 LA дозволяє працювати в діапазоні прискорюючої напруги від 5 до 20 кВ, з роздільною здатністю 4 нм при 20 кВ. Установка дозволяє досліджувати зразок у режимі вторинно розсіяних електронів, обернено розсіяних електронів – для дослідження морфології поверхні (про що мова йтиме нижче), а також проводити кількісний елементний аналіз покриттів.

Метод енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії базується на аналізі енергії емісії рентгенівського спектра досліджуваної твердої речовини, при опроміненні його пучком електронів [103]. Джерелом електронів є електронна гармата, на виході якої сформований пучок електронів прискорюється високою напругою (3 – 10 keV). Попадання на аналізований зразок електронів викликає збудження атомів досліджуваної речовини, і при цьому відбувається емісія характеристичного випромінювання. Аналіз спектра випромінювання, отриманого за допомогою Li-Si детектора, з урахуванням переходу атомів з K, L, M рівнів, дозволяє визначати якісний аналіз речовини [104].

Також, знаючи інтенсивність характеристичного випромінювання, і використовуючи прямопропорційну залежність між інтенсивністю і концентрацією елемента, можна визначити кількісний склад досліджуваного матеріалу.

Аналіз даних, отриманих при ЕДС аналізі, проводиться за допомогою стандартного програмного забезпечення, що дозволяє коригувати й налаштовувати параметри вимірювання у режимі реального часу. У результаті, були отримані концентрації елементів, а також карти розподілу елементів по поверхні покриття.

Як детектор, використовувався енергодисперсійний детектор рентгенівського випромінювання, що працює за принципом кремнієвої дрейфової камери (SDD).

Кремнієвий чіп, що не містить літію, є основним реєструючим елементом детектора даного типу. Всередині чіпу створюється воронкоподібний потенціал електричного поля, і емісійні фотоелектрони по "вирві" дрейфують до аноду. Перевагами даного типу детекторів є менший рівень шумів у одержуваному сигналі, а також вища енергетична роздільна здатність, яка особливо добре проявляється при низьких потенціалах прискорення.

Резерфордівське зворотнє розсіювання є ще одним неруйнівним методом, що застосовувалося в проведених дослідженнях. В основі методу лежить явище кулонівського розсіювання іонів атомами аналізованої речовини на кути, більше 90° [104].

Направлений, прискорений до 1,4 MeV пучок іонів, фокусується і попадає на аналізований об'єкт. При попаданні іонів у глибину зразка, відбувається втрата енергії обернено розсіяного іону, на величину якої впливають дві складові. Перша складова – це безперервні енергетичні втрати в об'ємі досліджуваного твердого тіла при прямому й зворотному русі іонів. Аналіз характеристик таких втрат енергії містить у собі аналіз перетину розсіювання, а перетин гальмування дозволяє встановити взаємозв'язок між енергетичними втратами, і глибиною аналізу.

Друга складова – це разова втрата енергії іоном, безпосередньо при контакті з атомом досліджуваної речовини. Величина втрати енергії в цьому випадку залежить від маси розсіяного атому [105].

Результуючим відображенням РЗР аналізу після розсіювання іонів на зразка є графік, по осі абсцис якого знаходиться номер енергетичного каналу (n_i), в який «падає» іон з певною енергією, а по осі ординат – кількість іонів (N_i), що потрапили у відповідний енергетичний канал.

Таким чином, аналізуючи обидві складові, можна визначити як концентрацію елементів на певній глибині, так і розподіл елементів у цілому по глибині зразка (до глибини аналізу) [105].

У загальному вигляді, відношення кількості атомів одного елементу N_i від кількості атомів основного (переважаючого) елементу $N_{\text{осн}}$ можна записати у наступному вигляді [105]:

$$\frac{N_i}{N_{\text{осн}}} = \frac{H_i}{H_{\text{осн}}} \left(\frac{Z_{\text{осн}}}{Z_i} \right)^2 \frac{[\varepsilon(E)]_i^{\text{обер}}}{[\varepsilon(E)]_{\text{осн}}^{\text{обер}}}, \quad (2.1)$$

де $H_i, H_{\text{осн}}$ – висота енергетичного піку для i -го і для основного елементу, відповідно;

$Z_i, Z_{\text{осн}}$ – атомні номери i -го та основного елементу;

$[\varepsilon(E)]_i^{\text{обер}}, [\varepsilon(E)]_{\text{осн}}^{\text{обер}}$ – фактори ефективного розрізу гальмування для i -го та основного елементу.

Виходячи з цього співвідношення, можна визначити долю будь-якого компоненту C_i в матеріалі за формулою [105]:

$$C_i = \frac{N_i/N_{\text{осн}}}{\sum_i N_i/N_{\text{осн}} + 1}, \quad (2.2)$$

де C_i – атомна концентрація i -го елементу в матеріалі.

2.2.2. Структура та морфологія поверхні покриттів

Морфологія поверхні досліджуваних багатокомпонентних покриттів досліджувалася декількома методами, а саме:

- методом растрової електронної мікроскопії (за допомогою РЕМ JSM – 6010 LA);
- методом атомно-силової мікроскопії (АСМ), за допомогою скануючого зондового мікроскопу SPI 3800N, виробництва Seiko Instruments Inc, США; працюючого в режимі АСМ для вивчення топографії поверхні;
- методом лазерної скануючої мікроскопії, за допомогою 3D лазерного скануючого мікроскопу VK-200, виробництва Keyence Corporation, Японія.

В основі растрової електронної мікроскопії лежить принцип сканування поверхні досліджуваного твердого тіла пучком електронів по X і Y растру.

Попадання електронів на поверхню мішені викликає утворення відповідних сигналів різної природи (відбиті й вторинні електрони, рентгенівське випромінювання, і т.д.), які реєструються відповідним типом детектора. Таким чином, знаючи інтенсивність сигналу в певній точці поверхні досліджуваного зразка, а також враховуючи переміщення електронного пучка по растру, можна побудувати зображення поверхні мішені [103].

Роздільна здатність PEM обмежується діаметром пучка, і прискорюючою напругою. Для PEM JSM – 6010 LA, максимальна роздільна здатність становить 4 нм при прискорювальній напрузі 20 кеВ.

Атомно-силова мікроскопія – це метод, що дозволяє досліджувати топографію поверхні зразка з високою роздільною здатністю, на відносно малих ділянках [106]. В основі методу знаходиться аналіз силової взаємодії між зондом – нанорозмірної голки на кінці пружної консолі (кантилевером), і поверхнею зразка. Нерівності поверхні викликають відповідне відхилення (вигин) кантилевера, реєструючи й аналізуючи який можна робити висновки про рельєф поверхні зразка.

Використовується три основні режими роботи АСМ – контактний, безконтактний, і напівконтактний. Зупинятися на кожному з них наразі не має сенсу, однак варто сказати, що кожний з методів має як свої переваги, так і недоліки – в основному, пов'язані з топологією поверхні досліджуваного зразка. Вона накладає обмеження як на швидкість сканування, так і на роздільну здатність, і на похибки вимірювання [106].

Особливістю приладу, що використовувався при дослідженнях, SPI 3800N, є те, що він є комбінованим – тобто дозволяє працювати як у режимі атомно-силового мікроскопа, так і в режимі фрикційно-силового мікроскопа (для проведення трибологічних досліджень).

Максимальна площа сканування становила 10×10 мкм, мінімальна – 100×100 нм. Аналіз отриманих зображень поверхні, а також розрахунки основних параметрів – шорсткості, і т.д. – проводився за допомогою вільного програмного забезпечення Gwyddion 2.33.

3D лазерний скануючий мікроскоп VK-200 є не настільки розповсюдженим приладом для досліджень, однак він дозволяє проводити аналіз поверхні зразка, одержуючи як 2D, так і 3D зображення поверхні. Стандартне програмне забезпечення, яке використовується для аналізу отриманих даних, дозволяє також здійснювати розрахунок параметрів поверхні згідно міжнародного стандарту ISO 25178 (включаючи розрахунки параметрів шорсткості зразка).

В основі роботи мікроскопа лежить принцип сканування поверхні мішені лазерним пучком невеликої потужності в умовах відсутності вакууму. Проводиться аналіз інтенсивності відбитого лазерного пучка від поверхні мішені, з одночасним растровим скануванням. Таким чином, отримані дані дозволяють одержати як оптичне зображення, так і РЕМ зображення поверхні.

2.2.3. Аналіз розподілу елементів по поверхні покриття, і його глибині

Властивості захисних покриттів дуже залежать від гомогенності й рівномірності розподілу складових елементів як по поверхні покриття, так і по його глибині. Для дослідження даних характеристик, були використані наступні методи:

- метод зворотнього Резерфордівського розсіювання;
- часопролітна вторинно-іонна мас-спектрометрія (ToF-SIMS), за допомогою установки PHI TRIFT V nanoTOF, виробництва Physical Electronics, Inc., Японія;
- метод характеристичного рентгенівського випромінювання PIXE (Proton Induced X-ray Emission).

Оскільки метод зворотнього Резерфордівського розсіювання описаний вище, розглянемо часопролітну вторинно-іонну мас-спектрометрію. Даний метод є руйнівним методом дослідження твердих тіл, і от чому [79].

Під час опромінення поверхні твердого тіла первинними іонами певної енергії, відбуваються каскади зіткнень іонів, і атомів досліджуваного речовини. У процесі зіткнень, частина енергії передається на поверхню, дозволяючи атомам у

приповерхньому шарі речовини подолати енергію зв'язку поверхні, і покинути її. За допомогою мас-аналізатора проводиться аналіз отриманих іонів, що дозволяє одержати інформацію про елементний склад поверхневого шару зразка. Для аналізу по глибині зразка, використовують протравлення поверхні високоенергетичним пучком іонів на певну глибину (яка залежить від властивостей/складу досліджуваного матеріалу, і енергії протравлюючого пучка). Знаючи швидкість (або глибину травлення), можна проводити ВІМС аналіз на різних глибинах, одержуючи розподіл елементів по глибині. У випадку часопролітної вторинної іонної мас-спектрометрії, реєструється час прольоту кожного іона від поверхні мішені до датчика. При цьому ту саму відстань іони з різними масами, але однаковими енергіями, будуть проходити з різними швидкостями, за різний час [107]. Це можна описати наступною формулою:

$$t = \frac{d}{\sqrt{2U}} \sqrt{\frac{m}{q}}, \quad (2.3)$$

де t – час прольоту частинки від поверхні матеріалу до детектору;

d – відстань від мішені, до детектору;

U – прискорююча напруга, В;

m – атомна маса елемента;

q – зарядове число елемента.

Також, при проходженні пучка по растру, по поверхні досліджуваного зразка, можна одержати хімічну карту – розподіл елементів по поверхні зразка. Карти розподілу були отримані для площі аналізу 25×25 мкм.

Фактично, даний метод має значно більшу швидкість аналізу, і дозволяє одночасно визначати маси усіх іонів, і не має обмеження на масовий діапазон. Із недоліків використовуваної системи, можна назвати низьку швидкість травлення, яка не дозволяла робити аналіз на більших глибинах.

2.2.4. Фазово-структурний стан

Дослідження фазово-структурного стану проводилося за допомогою дифрактометра ДРОН-3М у випромінюванні Cu-K_α , в стандартній геометрії. Вимірювання за допомогою рентгенівського дифрактометра RINT-2500 V з використанням позиційно-чутливого пропорційного лічильника (PSPC/MDGT) проводилися як у стандартній геометрії при великих кутах, так і в малокутовій геометрії.

Дослідження мікроструктури покриттів проводилося за допомогою просвічуючого електронного мікроскопа JEOL JEM-2100F з енергією електронів до 200 кеВ. Попередньо, за допомогою сфокусованого іонного пучка були підготовлені шліфи зразків для дослідження.

Принципово, процес підготовки зразку для дослідження його на ПЕМі наступний. Після ідентифікації області дослідження (за допомогою аналізу поверхні методом РЕМ), на область наноситься захисна металева (платинова або вольфрамова) плівка, яка покриває та захищає локальну область (нанесення відбувається за допомогою сфокусованого пучка іонів). Потім, за допомогою сфокусованого пучка іонів «вирізається» область навкруги області дослідження, товщиною близько 100 нм. Далі, ця частинка матеріалу вирізається зі зразку за допомогою іонного пучка, і переноситься за допомогою спеціальної системи на карбонову плівку з ПЕМ сіткою, використовуючи in-situ або ж ex-situ мікроманіпулятор для ПЕМ дослідження.

Рентгеноструктурний аналіз – найбільш популярний і інформативний неруйнівний метод дослідження структурно-фазового складу покриттів у поверхневому шарі й у глибині матеріалу.

Даний метод базується на дослідженні дифракції рентгенівських променів на тривимірних кристалічних ґратках матеріалу. Рентгенівські промені, потрапляючи на досліджувану речовину, викликають появу когерентно розсіяних хвиль, довжина яких співрозмірна з періодом повторюваності в кристалах. Таким чином, при проходженні рентгенівських хвиль спостерігається дифракційна картина [109, 110].

Кожна кристалічна фаза має свої власні кристалічні ґратки, які характеризуються міжплощинними відстанями d_{hkl} . Використовуючи закон Вульфа-Брегга, можна знайти їхні числові значення

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda, \quad (2.4)$$

де θ – це кут ковзання падаючого пучка на поверхню;

n – порядок відбиття, який показує величину різниці ходу двох відбитих променів.

У випадку цілого числа n довжин хвиль λ спостерігається інтерференційний максимум, який і реєструється; λ – довжина хвилі.

Далі, якісний фазовий аналіз полягає у визначенні типу кристалічних ґраток, використовуючи ряд характеристичних чисел Q , рівних

$$Q = \frac{\sin^2 \theta_i}{\sin^2 \theta_k}, \quad (2.5)$$

де θ_k – кут даної лінії,

θ_i – кут першої лінії.

Знаючи значення d_{hkl} , можна визначити величину параметра ґратки a_{hkl} згідно формули (2.6)

$$a_{hkl} = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (2.6)$$

де a_{hkl} – параметр кристалічної ґратки.

Структура фаз ідентифікувалася при порівнянні кутів дифракції θ , і міжплощинних відстаней фаз, які були очікувані в даному покритті – базуючись на результатах елементного аналізу зразків. Для цього використовувалися довідкові таблиці міжплощинних відстаней і відносної інтенсивності ліній, а також комп'ютерна база даних PCDFWIN і Pearson's Crystal Data. Однак у цьому випадку аналіз фаз

ускладнювався тим, що досліджувані багатокомпонентні нітриди високоентропійних сплавів формують фази, які, по суті, відсутні в базах даних. Тому при розрахунках використовувалися усереднені (з урахуванням кількісного співвідношення елементів) параметри нітридів складових елементів.

Кількістний фазовий аналіз, оснований на визначенні вмісту однієї або декількох фаз у багатофазних з'єднаннях, полягає в тому, що інтегральна інтенсивність ліній кожної фази пропорційна об'ємній частці даної фази в суміші [109]. Під багатофазними з'єднаннями мається на увазі те, що досліджувані покриття демонструють формування ґраток двох типів – ГЦК (гранецентрованої) і ОЦК (об'ємноцентрованої). Об'ємне співвідношення даних фаз змінювалося як при зміні параметрів осадження покриттів, про що піде мова нижче, так і при (після) іонної імплантації.

При кількісній оцінці фазового складу проводиться кількісне порівняння інтенсивностей ліній різних фаз один з одним або з інтенсивністю ліній еталону, знятого в тих же умовах. Для виділення аналітичних ліній кожної фази, по яким проводиться зіставлення інтенсивностей, необхідно попередньо провести якісний фазовий аналіз. Звичайно в якості аналітичної лінії вибирається найбільш інтенсивна лінія даної фази, вільна від накладення інших ліній [110].

Розмір зерен оцінювався по ширині дифракційного піка за допомогою формули Дебая-Шерера, згідно з якою поперечні розміри кристалітів можна знайти із наступної формули:

$$L = \frac{R \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta'} \quad (2.7)$$

де L – розмір кристаліту;

R – коефіцієнт сферичності, рівний 0,94;

β – ширина дифракційного піку на напіввисоті;

θ – кут, що відповідає аналізованому пікові.

Для визначення структурно-фазового складу в приповерхньому шарі, використовувався малокутовий рентгенодифракційний аналіз у ковзаючій геометрії.

Для проведення дослідження у ковзаючій геометрії випромінювання $\text{Cr-K}\alpha$, формування вузького пучка первинного рентгенівського випромінювання, що падає на зразок, досягалося колімаційною системою (колліматором) первинного монохроматичного пучка (рис. 2.2). Система із кругових діафрагм малого розміру, рознесених на велику відстань (у порівнянні з розміром отворів), дозволяє наблизитися до умов плоскої хвилі з точністю до відношення r/R , де r і R – діаметри отворів діафрагм і відстань між ними, відповідно. Величина r/R визначає розмір проєкції первинного пучка в площині приймача, а в комбінації з обраною відстанню від зразка до детектора L і найменший кут $2\theta_{\min}$ (відповідно, h_{\min}), починаючи з якого можна проводити вимірювання інтенсивності розсіяного випромінювання. Значення h_{\min} і визначає малокутову роздільну здатність даної колімаційної системи й верхня межа (D_{\max}) розмірів тих неоднорідностей, які можуть бути досліджені за допомогою дифрактометра.

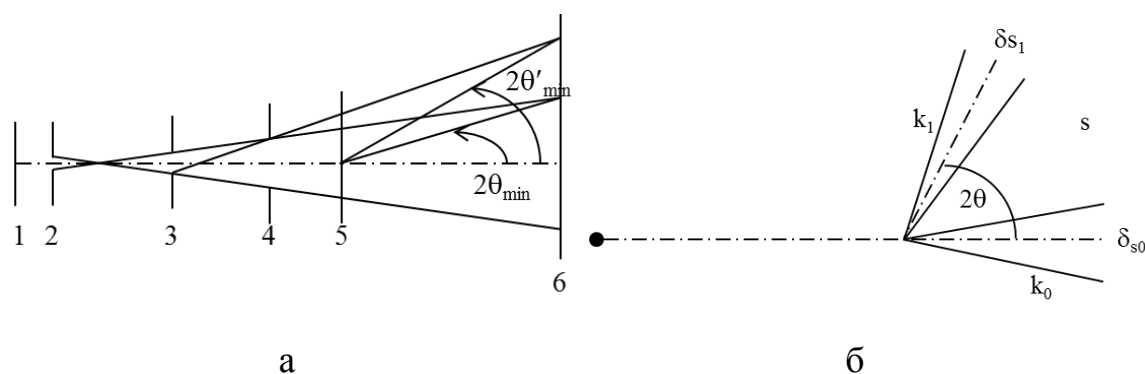


Рис. 2.2. Загальна схема формування первинного й розсіяного випромінювання при малих кутах розсіювання в прямому (а) і зворотному (б) просторах: 1 – джерело випромінювання; 2, 3, 4 – круглі отвори колліматора; 5 – зразок; 6 – площина приймача випромінювання

2.2.5. Механічні та трибологічні властивості покриттів

Вимірювання твердості й наведеного модуля пружності покриттів виконували методом наноіндентування на установці Hysitron Triboindenter 950 за допомогою алмазної пірамідки Берковича (Ті-0039, кут при вершині $142,3^\circ$, радіус

округлення вершини 100 нм), каліброваної по кварцу. Максимальне навантаження при вимірюванні вибиралося таким чином, щоб запобігти впливу підкладки на вимірювані величини – як відомо, глибина проникнення індентора в покриття повинна бути не більш 10% його товщини, щоб уникнути впливу підкладки на показання величини твердості. Для вимірювання твердості й наведеного модуля пружності на різній глибині покриття до індентора прикладали навантаження форми трапецієвидного синусу з покроково збільшуваним навантаженням від 0,05 мкН до 10 мкН, при цьому сегмент навантаження тривав 3 с, витримка 0,5 с і розвантаження 3 с.

Аналіз отриманих результатів полягає в наступному [112, 113]. Індентор – алмазна пірамідка Берковича – вдавлюється в покриття при безупинно зростаючих навантаженні й розвантаженні. При цьому реєструється глибина проникнення індентора h , і профіль навантаження P . У результаті, одержана залежність зміни навантаження-розвантаження від глибини проникнення має такий вигляд, як показано на рис. 2.3.

У ході вимірювань, реєструється декілька кривих навантаження-розвантаження, зі збільшенням величини проникнення індентора.

Розрахунки кількісних параметрів – нанотвердості, і наведеного модуля пружності, виконується за методикою Олівера-Фара [113]. Наноіндентор реєструє значення переміщення індентора h , яке є сумарною величиною глибини контакту h_c , пружного прогину поверхні зразка на краю контакту з індентором h_s , пружного прогину силової рами h_f і теплового розширення стержня, на якому закріплений індентор h_{td} . Таким чином,

$$h = h_c + h_s + h_f + h_{td} \quad (2.8)$$

Згідно з методикою Олівера-Фара [113], для знаходження нанотвердості й модуля пружності необхідно знати глибину контакту h_c при максимальному значенні навантаження індентора P_{max} . Два останні параметри з вищеведеного

рівняння визначити доволі легко, тому що дані параметри відомі зі специфікацій приладу. Тому, залишаються розрахунки h_s , за формулою:

$$h_s = \varepsilon \cdot P_{max}/S, \quad (2.9)$$

де ε – коефіцієнт, що залежить від геометрії відбитка індентора;

P_{max} – максимальне навантаження;

S – твердість контакту, яку можна визначити за залежністю навантаження-розвантаження від глибини проникнення, як $S = dP/dh$.

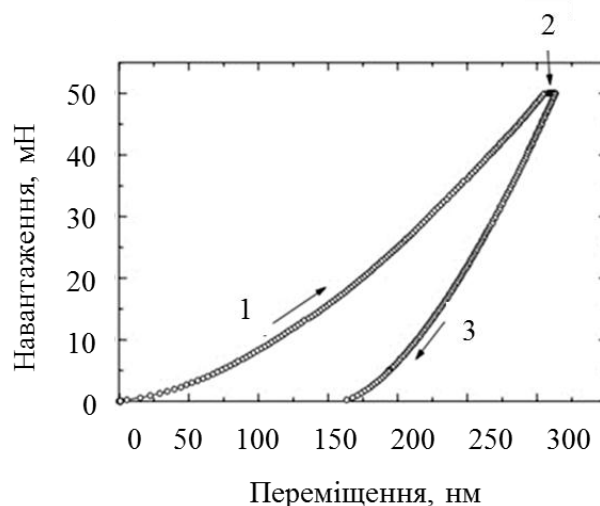


Рис. 2.3. Діаграма навантаження індентора Берковича для дибориду титану: ділянка росту навантаження на індентор (1), ділянка витримки індентора під максимальним навантаженням (2), ділянка розвантаження індентора (3) [112]

При відомій глибині контакту h_c можна визначити площу проекції відбитка індентора (A). Для ідеального випадку,

$$A = 24,56 \cdot h_c^2 \quad (2.10)$$

Знаючи величину A , можна розрахувати твердість H :

$$H = P_{max}/A \quad (2.11)$$

Розрахунки наведеного модуля пружності, а потім і модуля пружності проводиться згідно рівнянь:

$$S = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot E_r \cdot \sqrt{A}, \quad (2.12)$$

де E_r – наведений модуль пружності, який пов'язаний з модулем пружності наступним рівнянням:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i}, \quad (2.13)$$

де E і ν – модуль пружності (модуль Юнга), і коефіцієнт Пуассона досліджуваного матеріалу (без індексу), і індентора (відповідні величини з індексом).

У проведених дослідженнях, розрахунки значень твердості й наведеного модуля пружності проводилися динамічно, під час знімання даних, за допомогою стандартного програмного забезпечення трибоіндентора.

Також, Triboindenter 950 має вбудований сканируючий зондовий мікроскоп (по суті, АСМ), що дозволяє отримувати зображення відбитка індентора in-situ. Дослідження відбитку контакту дозволяє більш точно й детально вивчити особливості поверхні після контакту з індентором.

Важливим трибологічним параметром, досліджуваним у даній дисертаційній роботі, є зносостійкість покриттів – властивість матеріалу чинити опір зношуванню при певних умовах тертя, оцінюване величиною, зворотною швидкості зношування або інтенсивності зношування; а також коефіцієнт тертя.

Дослідження зносостійкості багатоелементних покриттів проводили методами трибометрії за допомогою автоматизованої машини тертя (Tribometer CSM Instruments), по стандартній схемі дослідження «кулька-диск», із

застосуванням фрактографічного аналізу борозенки зносу покриття, та сліди зносу покриття на контртілі. У якості контртіла використовувалася кулька з Al_2O_3 , діаметром 6,0 мм. Випробування зносостійкості відбувалися на повітрі, при навантаженні 6 Н, лінійній швидкості 15 см/с, радіусом кривизни зносу 5 мм та шляху тертя 1200 метрів. За допомогою оптичної й растрової скануючої мікроскопії (Nanoscan 450) вивчалася будова слідів зношування на зразку, й діаметр плям зношування на кульці. Вимірювання вертикального перерізу борозенок зношування проводили на профілометрі в чотирьох діаметрально й ортогонально протилежних областях, визначалося середнє значення площі перетину й глибина борозенок. Елементний склад покриттів, отриманих методом вакуумно-дугового осадження, аналізувався за допомогою енергодисперсійного аналізу.

2.3. Імплантація покриттів важкими негативними іонами золота Au^-

Імплантованим матеріалом в досліджувані покриття було обрано негативно заряджені іони золота Au^- . Такий вибір обумовлений наступними міркуваннями. По-перше, іони Au^- в силу своєї хімічної інертності зі складовими елементами покриття не будуть утворювати додаткових фаз. По-друге, іони золота, маючи більшу масу, створюють у досліджуваному покритті більші області розупорядкування (у районі теплового піка), а також, при їхньому влученні в покриття, утворюються десятки каскадів вторинних вибитих іонів. При цьому, значно підсилюється ефект розпилення. Також, профіль іонів золота Au^- легко одержати за допомогою аналізу Резерфордівського зворотнього розсіювання іонів [72–74].

Зупинимося докладніше на обладнанні, що використовувалося для проведення іонної імплантації [87]. Негативні іони генерувалися Cs-асистованим джерелом важких іонів плазмо-розпилювального типу й мас-аналізатора із секторними магнітами, як це зображено на рис. 2.4.

Ксенонова плазма запалюється при електронній термоемісії з LaB_6 нитки розжарювання, і служить для розпилення твердотільної мішені (у нашому випадку – матеріалом мішені є золото), яка перебуває під потенціалом зсуву від 200 до 800 В. Поширення плазми обмежене магнітними полями. Одночасно із цим, розпилений по поверхні мішені цезій Cs збільшує ефективність її розпилення й одержання негативних іонів.

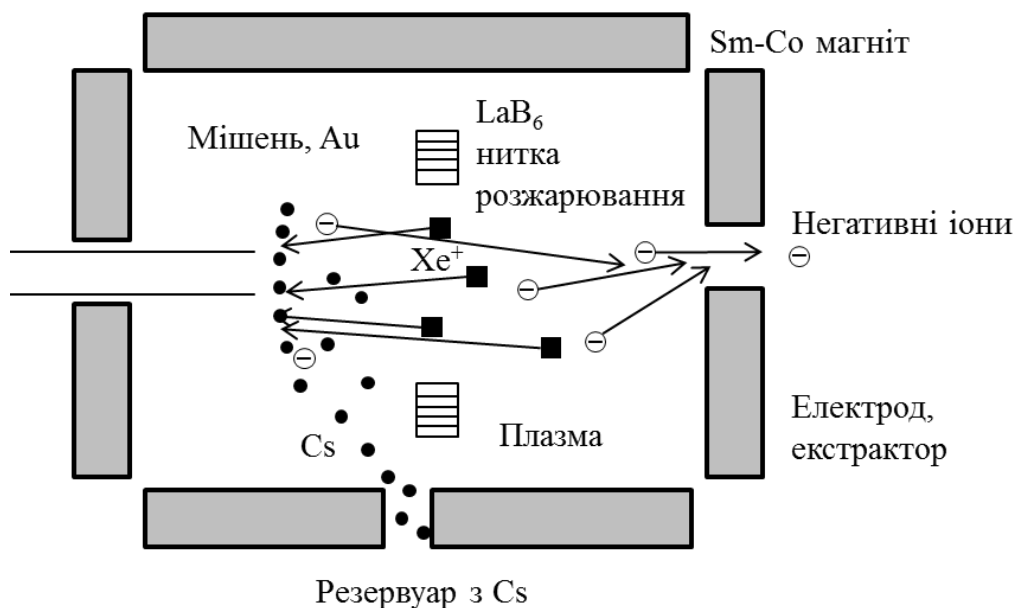


Рис. 2.4. Джерело негативних іонів плазмо-розпилювального типу із багатосекторними магнітними полями [114]

Отримані іони витягуються із плазми за допомогою двох електродів, прискорюючись при цьому до енергії 60 кеВ. Таким чином, на виході системи формується спрямований сфокусований інтенсивний пучок негативних іонів Au^- . Далі, сформований пучок іонів направляється в камеру для опромінення зразків. Система транспортування іонів складається із триплету квадрупольних лінз на постійних магнітах, зі змінною оптичною силою, як зображено на рис. 2.5. Пучок, пройшовши триплет магнітних лінз, попадає в камеру зі зразками. Рівень випромінювання на зразку складає менше $25 \pi \cdot \text{мм} \cdot \text{мрад} \cdot (\text{MeV})^{1/2}$.

Для гомогенізації іонного пучка використовується високошвидкісна скануюча система, для запобігання локальних термічних впливів пучка при

великих струмах. Сканування пучка відбувається з частотою 5.0 кГц по вертикалі, і 890 Гц по горизонталі. Тілесний кут одержуваного пучка досить великий - 30 мм. Максимальна щільність струму пучка негативних іонів близько 260 мкА/см^2 .

Колімований пучок іонів попадає у камеру опромінення зразків крізь мідну апертурну маску діаметром 12 мм, розташовану над зразками. Температура зразків вимірялася за допомогою термопар, прикріплених до апертурної маски [114].

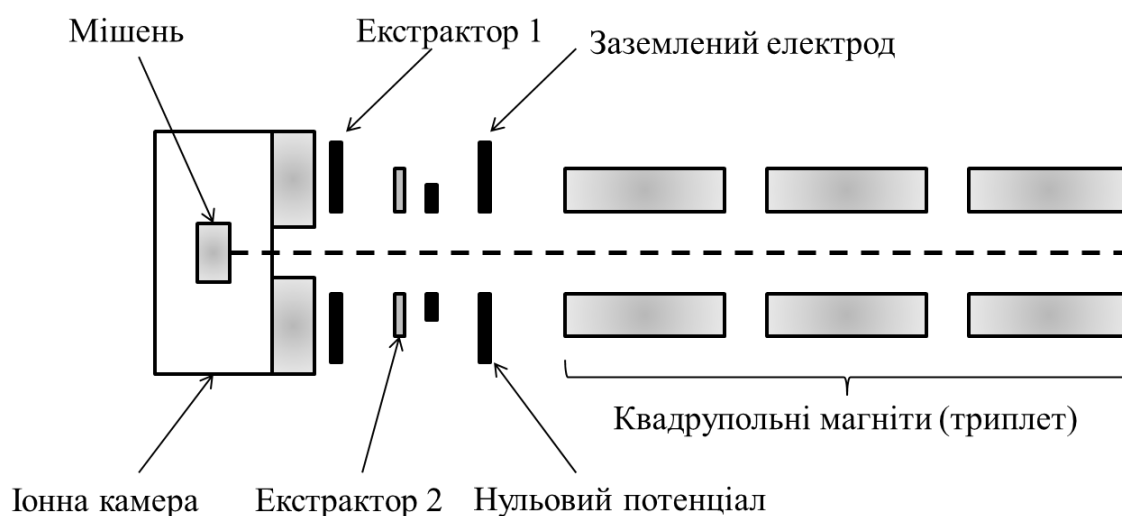


Рис. 2.5. Схематичне зображення транспортної системи пучка іонів іонного імплантера [114]

Таким чином, параметри іонної імплантації можна узагальнити в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1

Параметри проведення іонної імплантації іонами золота Au^+

Параметр	Опис/значення
Матеріал мішені	Au
Енергія іонів	60 кеВ
Струм пучка іонів	$\leq 4 \text{ мА}$
Доза імплантації	$8 \cdot 10^{20} \text{ іон/м}^2$; $1 \cdot 10^{21} \text{ іон/м}^2$

Висновки до розділу 2

1. На підставі детального аналізу літературних джерел була визначена доцільність вибору складу катоду Ti-Zr-Al-Y-Nb та Ti-Zr-Hf-V-Nb-Ta для одержання досліджуваних нітридних покриттів $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ і $(\text{TiZrHfVNBa})\text{N}_x$. Підібрані оптимальні параметри осадження покриттів методом вакуумно-дугового осадження, а саме потенціал зсуву підкладки – (-70 – -150 В), тиск робочого газу – (0,093 – 0,16) Па.

2. Для проведення дослідження елементного й фазового складу, структурно-напруженого і дефектного стану, механічних та трибологічних властивостей багатокомпонентних нітридних покриттів $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ і $(\text{TiZrHfVNBa})\text{N}_x$ були обрані наступні методи досліджень: растрова електронна мікроскопія, просвічуюча електронна високороздільна мікроскопія, атомно-силова мікроскопія, метод тривимірної скануючої лазерної мікроскопії, енерго-дисперсійний аналіз, метод резерфордівського зворотнього розсіювання, часопролітна вторинна іонна мас-спектрометрія, метод іонно-індукованого характеристичного випромінювання, рентгеноструктурний аналіз, метод наноіндентування, модифікований метод $\alpha\text{-sin}^2\psi$ для розрахунку макронапружень.

3. Обрана доза ($8 \cdot 10^{20}$ іон/м² та $1 \cdot 10^{21}$ іон/м²) та обґрунтований вибір імплантованих іонів Au⁺ для проведення модифікації властивостей покриттів у поверхневому й приповерхньому шарі методом іонної імплантації.

РОЗДІЛ 3

ВПЛИВ УМОВ ОСАДЖЕННЯ НА ЕЛЕМЕНТНИЙ І ФАЗОВИЙ СКЛАД, СТРУКТУРНИЙ СТАН БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ НІТРИДНИХ ПОКРИТТІВ $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ І $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$

Найпоширенішими й вивченими методами одержання багатокомпонентних покриттів, зокрема – багатокомпонентних високоентропійних нітридів, є методи із застосуванням іонно-плазмових технологій, а саме – вакуумно-дуговий метод осадження й магнетронне розпилення. У якості робочого матеріалу використовується або сплавлений катод з усіма складовими елементами, або ж кілька катодів чистих металів. Введення в робочу камеру реактивного газу – азоту N_2 – дозволяє одержувати нітридні покриття.

При цьому на кінетику утворення покриттів впливає безліч різноманітних факторів – ступінь іонізації плазми, швидкість розпилення, щільність і енергія потоку частинок, і т.д. Також, можна регулювати (визначати) склад і структуру покриттів шляхом зміни відповідних параметрів осадження.

Розмір кристалітів покриттів, одержуваний згаданими вакуумно-плазмовими методами, визначається швидкістю конденсації, температурою підкладки, а також енергією плазмових часток. На швидкість конденсації (її інтенсивність) у випадку вакуумно-дугового методу нанесення, можна впливати або зміною тиску реактивних газів, або зміною значення негативного потенціалу на підкладці. Більш інтенсивний процес осадження приводить до перерозпилення атомів у приповерхніх шарах, тобто – зміні елементного складу.

Процес нанесення покриттів іонно-плазмовими методами можливий при кімнатній температурі підкладки, або ж, інакше кажучи, у випадку тугоплавких металів – при температурі $0,2-0,3T_{\text{пл}}$, де $T_{\text{пл}}$ – температура плавлення матеріалу конденсату. У нерівновжних термодинамічних умовах, мікроструктура еволюціонує вбік більш термодинамічно вигідної структури, тобто відбувається конкурентний ріст структури покриття. Відбувається безперервна в процесі

осадження зміна фазового й елементного складу, мікроструктури, напруженого стану одержуваного покриття – що визначає його майбутні властивості.

У випадку вакуумно-дугового методу осадження, що використовувався для одержання досліджених покриттів, саме тиск реактивного газу P_N і негативний потенціал підкладки U_b впливали на властивості покриттів при їхньому одержанні (конденсації), що й буде показано нижче.

3.1 Елементний склад і морфологія поверхні нітридних покриттів $(TiZrAlYNb)N_x$ і $(TiZrHfVNbTa)N_x$

5-ти елементні Ti-Zr-Al-Y-Nb і 6-ти елементні катоди Ti-Zr-Hf-V-Nb-Ta високоентропійних сплавів були отримані методом вакуумно-дугової плавки металевих катодів.

Безпосереднє одержання покриттів проводилося з використанням вакуумно- дугової установки «Булат-3Т». Параметри осадження, а також елементний склад покриттів (отриманий за допомогою енерго-дисперсійного аналізу) наведений у зведеній таблиці для обох типів покриттів табл. 3.1. Імпульсний режим осадження використовувався для збільшення енергії плазмового потоку, поліпшення адгезійних властивостей одержуваних покриттів, і одержання більш дисперсійної структури покриттів.

У якості підкладки використовувалися сталеві диски й пластини (сталь 12X18H9T) діаметром 45 мм і товщиною 4 мм. Даний матеріал містить залізо як основний елемент, а також різні домішки: кремній (Si) $\leq 0,8\%$, мідь (Cu) $\leq 0,3\%$, марганець (Mn) $\leq 2\%$, нікель (Ni) – від 8-9,5%, титан (Ti) – від 0,6-0,8%, фосфор (P) $\leq 0.035\%$, хром (Cr) – у діапазоні 17-19%, сірку (S) $\leq 0,02\%$. Модуль нормальної пружності E рівний 195 ГПа, густина речовини – 7,9 кг/м³.

Збільшення тиску робочого газу від 0,053 до 0,53 Па (у випадку п'ятиелементного покриття $(TiZrAlYNb)N_x$) призводить до значного збільшення концентрації азоту в покритті – від 35,25% до 57,76%. У той же час,

концентрація титану й інших елементів зменшується – від 18,92% до 12,45% для Ti, і т.д.

Та ж ситуація спостерігається й для 6-ти елементних покриттів $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$, коли зміна тиску робочого газу від 0,04 до 0,4 Па приводить до зниження концентрації титану з 9,05% до 6,97%, і підвищенню концентрації азоту з 45,7% до 54,38%.

В обох випадках спостерігається тенденція зменшення концентрації більш легких елементів при збільшенні тиску азоту. Пояснити це можна процесами перерозпилення при осадженні покриттів, коли енергія плазми, а відповідно, і інтенсивність осадження збільшується, зі збільшенням P_N . І при цьому, більш легкі атоми можуть вибиватися з поверхневого шару покриття, дозволяючи збільшитися концентрації інших елементів у покритті.

Елементний склад, приведений у табл. 3.1, був отриманий методом ЕДС, і на рис. 3.1 наведений приклад отриманого під час аналізу енергетичного спектра для зразка 4.

Розглянемо морфологію одержуваних покриттів. Одним із методів, що використовувався для цієї мети, була растрова електронна мікроскопія. Як приклад, на рис. 3.2-3.4 наведені РЕМ зображення поверхні покриттів п'ятиелементного нітриду $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$, серії 1, 2 і 3.

Із мікрознімків видно, що структура покриттів щільна, однак присутня значна кількість крапельної фракції сферичної форми. Крапельна фракція – явище, характерне для покриттів, отриманих вакуумно-дуговим методом. Справа в тому, що випаровування катоду відбувається із емісійних зон – катодних плям. По суті, це локальна область катоду, у якій концентрується в певний момент часу вся потужність плазмового розряду, внаслідок чого відбувається інтенсивне розпилення матеріалу катода. Час життя катодної плями окремо взятої точки досить малий – порядку мікросекунди. Даний час також визначає ступінь іонізації плазми, який збільшується за рахунок збільшення кількості випаровуваних часток з матеріалу мішені (катода).

Параметри осадження й елементний склад покриттів $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ і $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$

№ серії	Матеріал	Uзм, В	P, Па	Концентрація, ат.%						
				N	Ti	Zr	Al	Y	Nb	
1	$(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$	-150	0,16	46.00	15.55	11.47	10.29	10.74	5.96	
2			0,053	35.25	18.92	12.86	15.20	10.94	6.84	
3			0,53	57.76	12.45	8.75	6.81	8.81	5.42	
				N	Ti	Zr	Hf	V	Nb	Ta
4	$(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$	-150	0,4	54,38	6,97	8,46	11,22	4,96	9,86	4,15
5			0,04	45,70	9,05	9,85	12,91	5,65	12,18	4,67
6			0,093	53	9,72	8,44	9,42	6,54	8,1	4,78
7		-70	0,093	36	16,60	16,85	8,79	6,95	9,92	4,89
8			0,53	55	10,76	7,71	8,06	5,85	8,38	4,24

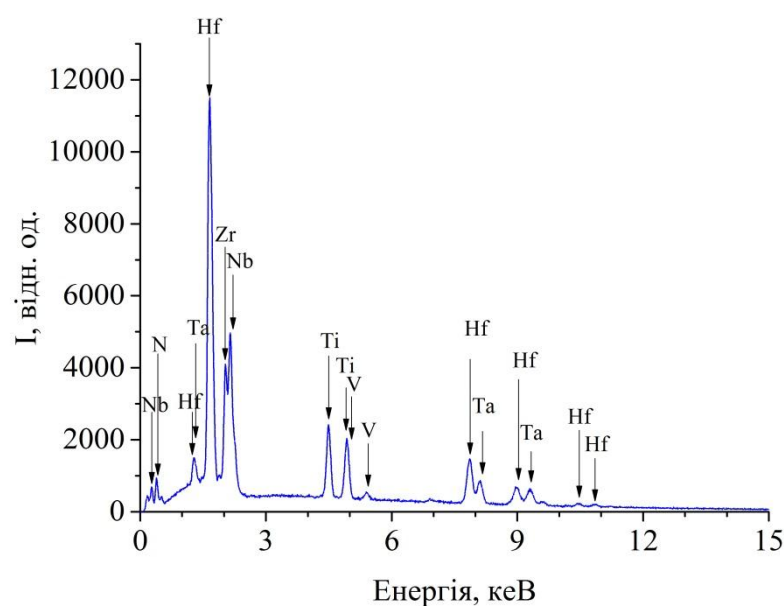
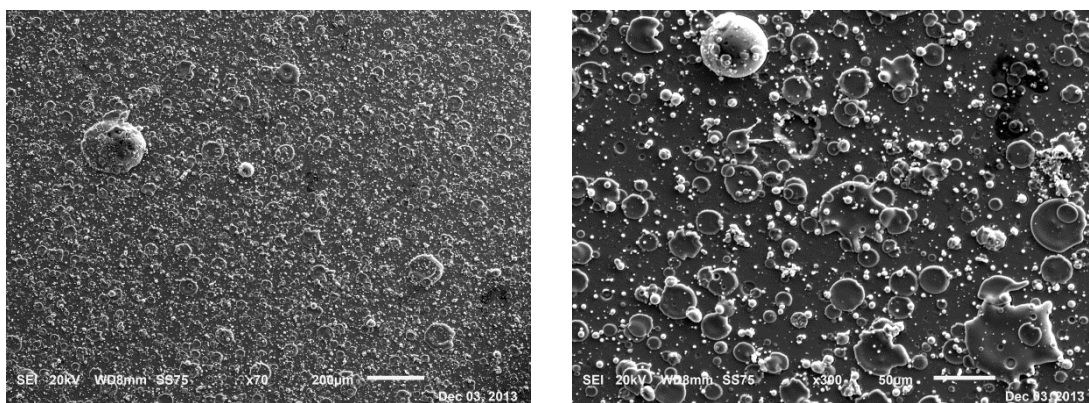


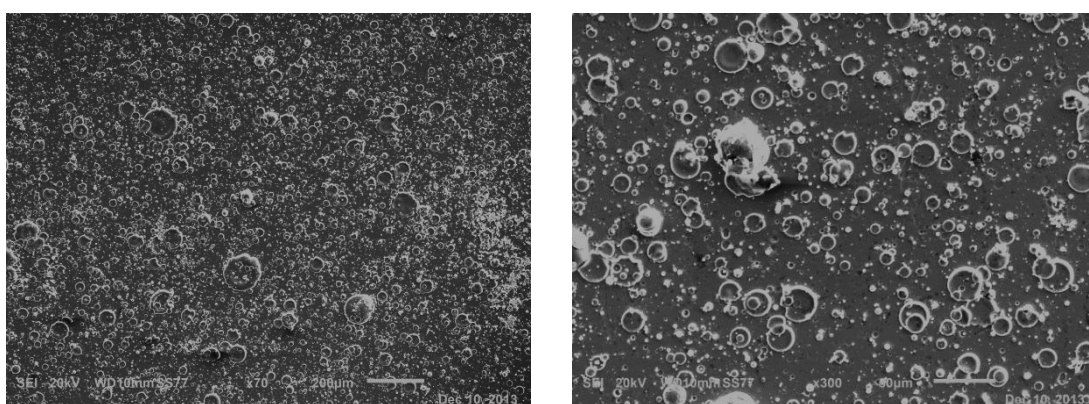
Рис. 3.1. Елементний склад покриттів системи $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$, отриманий за допомогою енерго-дисперсійного аналізу



а

б

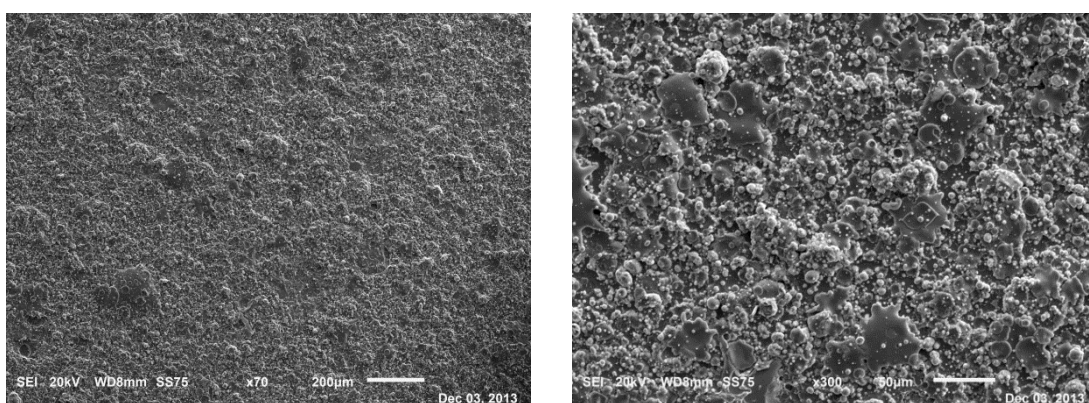
Рис. 3.2. Морфологія поверхні зразка серії 1. (а) – загальний вигляд; (б) – збільшений вигляд



а)

б)

Рис. 3.3. Морфологія поверхні зразка серії 2. а) – загальний вигляд; б) – збільшений вигляд



а

б

Рис. 3.4. Морфологія поверхні зразка серії 3. (а) – загальний вигляд; (б) – збільшений вигляд

«Пересування» вакуумної дуги по поверхні катоду регулюється електромагнітними полями, тобто системою самої установки для одержання покриттів. Таким чином, вакуумна дуга рухається по всій поверхні катоду, рівномірно розпилюючи його. Однак, якщо з якихось причин, катодна пляма залишається в точці випаровування занадто довго, відбувається випаровування великої кількості макрочастинок, які на поверхні мішені утворюють крапельні фази, або фракції. Вони помітно погіршують властивості покриттів, тому що поверхня матеріалу стає неоднорідною, значно збільшується шорсткість, і т.д.

Для запобігання появи небажаних макроутворень на поверхні покриттів, застосовують більш досконалі системи керування дугою на катоді; або ж магнітні поля для фільтрації дуги від краплинної фракції. Варто зазначити, що при використанні катодів з більш легких елементів, кількість макрокрапельної фази досить невелика.

При осадженні досліджуваних покриттів на установці «Булат-3Т» застосовувалися фільтри для відділення крапельної фази, однак повністю уникнути її появи не вдалося.

Порівнюючи морфологію поверхні зразків, наприклад, серії 2 і 3, видно, що кількість крапельної фази на поверхні зразка серії 3 набагато більша, ніж у зразка серії 2. Також, середній розмір крапель менший, хоча окремі ділянки досить об'ємні. Таке співвідношення розмірів і кількості крапельної фази для різних покриттів можна пояснити різними параметрами нанесення покриття, а саме – різним тиском робочого газу, що впливає на інтенсивність і ступінь іонізації плазми під час розпилення катода. Більш інтенсивний потік плазми, при невисокій швидкості «пересування» дуги по катоду може привести до формування значної кількості крапельної фракції.

Дослідження залежностей елементного складу крапельної фази від умов осадження показало наступні результати. На рис. 3.5 і рис. 3.6 наведені РЕМ зображення крапельної фракції для зразку серії 2 і 5 відповідно, при збільшенні 12000 крат. Також, показані карти розподілу елементів на поверхневому шарі, зокрема – на поверхні крапельної фази.

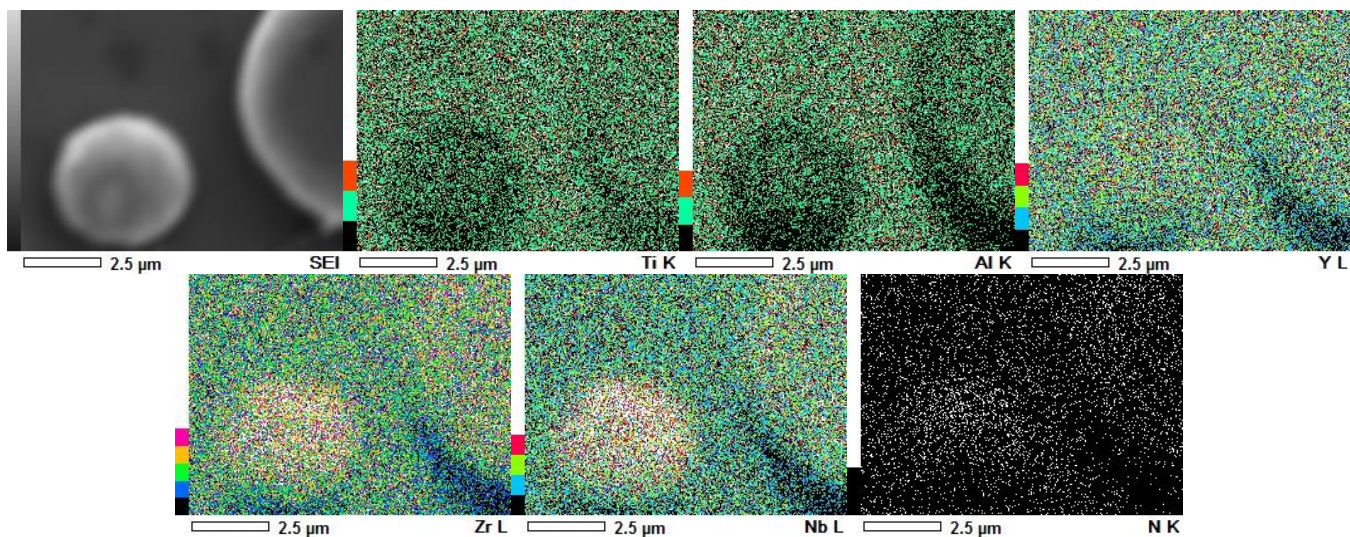


Рис. 3.5. Розподіл елементів по поверхні покриття зразка серії 2

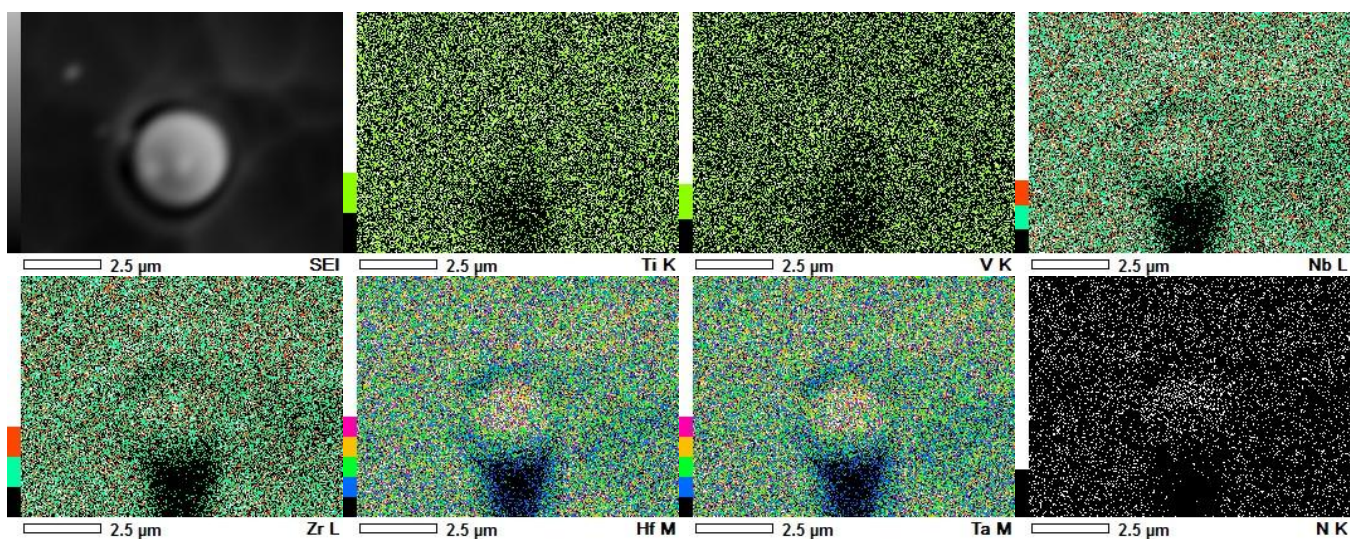


Рис. 3.6. Розподіл елементів по поверхні покриття зразка серії 5

Як видно, для зразка серії 2, на поверхні крапельної фракції переважає ніобій (Nb) і цирконій (Zr). Менш помітна концентрація ітрію (Y), інші елементи відсутні. У випадку шестиелементного нітриду $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ крапельна фаза складається з танталу (Ta), гафнію (Hf), і частково присутні ніобій і цирконій. Приблизно така ж картина спостерігається й для інших зразків. Таке явище складно пов'язати саме з умовами осадження. Однак можна припустити наступне. Як було сказано вище, збільшення тиску азоту в робочій камері приводить до таких наслідків, як перерозпилення більш легких елементів та збільшення кількості крапельної фракції. Природно, що ці два процеси відбуваються одночасно. Таким чином, більш легкі елементи, особливо в області більш інтенсивного потоку плазмових часток – тобто в області формування крапельної фази – вибиваються з поверхні. Крапельна фаза стає збідненою на легкі елементи; і спостерігається збереження більш важких елементів покриття як складових елементів крапельної фази.

Розглянемо результати атомно-силової мікроскопії по дослідженню морфології поверхні покриттів. У результаті вимірювань АСМ, були отримано дво- і тривимірні зображення поверхні покриттів певних ділянок поверхні, які далі були оброблені за допомогою програмного забезпечення Gwyddion 2.33. У результаті, були отримані значення середньоквадратичної шорсткості покриттів. Однак, слід згадати, що дані по шорсткості не цілком відображають реальну картину, в силу особливостей АСМ вимірів. Виміри проводилися на відносно рівних ділянках, з мінімальною присутністю крапельної фази. Тому що в протилежному випадку, було неможливо одержати зображення поверхні на атомно-силовому мікроскопі через великі перепади рівнів поверхні, які не могли бути зареєстровані кантилевером і голкою.

На рис. 3.7 представлені приклади 2D і 3D зображень поверхні п'ятиелементних покриттів $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$, на площі сканування 10×10 мкм, і 1×1 мкм. Зображення, отримані на більшій площі, дозволяють побачити як рівні ділянки поверхні, так і крапельні фракції. Видно, що формуються як окремі краплі, так і їх конгломерати (рис. 3.7, а, б). При більш детальному розгляді поверхні (рис. 3.7 а) видно формування локальних областей багатогранної форми – в основному, западин.

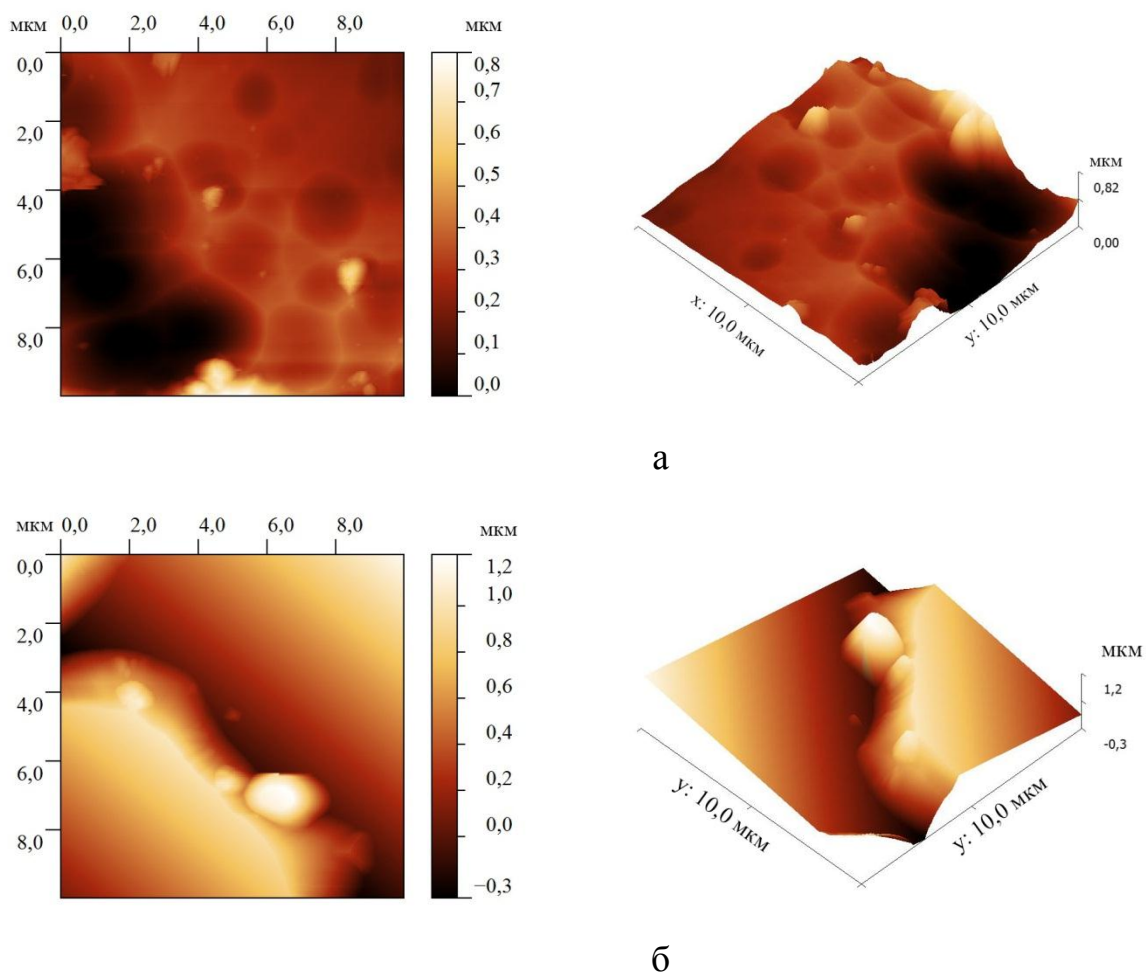


Рис. 3.7. 2D і 3D АСМ зображення поверхні зразка серії 2 (а) і 3 (б)

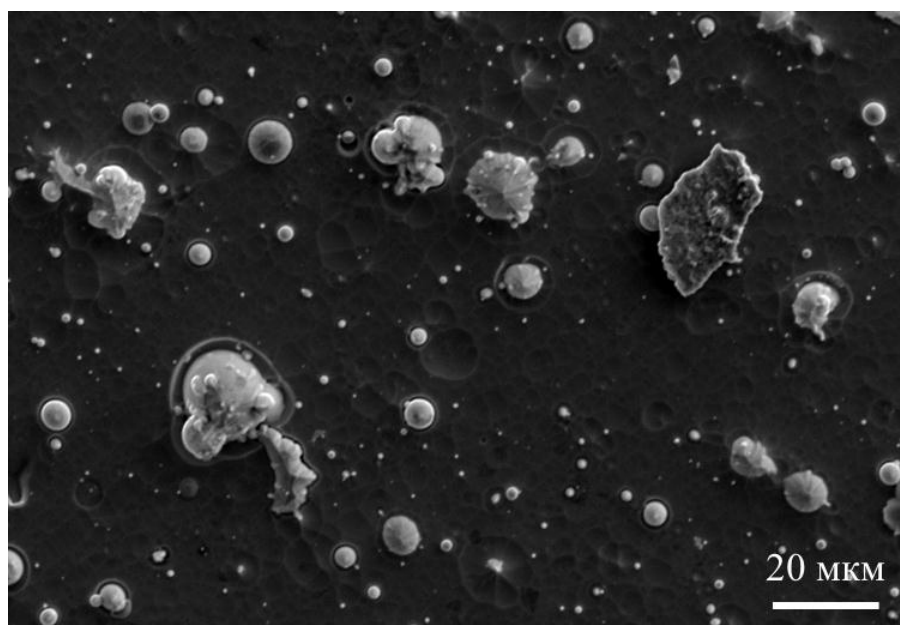


Рис. 3.8. РЕМ зображення поверхні зразка серії 5, збільшення 750 крат

Світлі межі розділу локальних областей не є артефактами АСМ зображення. При уважному аналізі РЕМ зображень, їх також можна помітити, рис. 3.8.

Як видно, формуються локальні області – невеликі заглиблення на поверхні покриття. Їхнє формування пов'язане з особливостями вакуумно-дугового нанесення покриттів.

Розглянемо зображення, отримані методом тривимірної лазерної скануючої мікроскопії. За допомогою даного методу, були отримані дво- і тривимірні зображення поверхні, а також розраховані значення середньоквадратичної шорсткості поверхні з ділянок різних площ.

На рис. 3.9 наведені як приклад два зображення, отримані для покриттів серії 4 і 5 (рис. 3.9 а й б, відповідно). Само собою, принципово нової інформації дані дослідження не дають (окрім можливості розрахувати середньоквадратичну шорсткість із різних ділянок поверхні). Однак можна більш чітко розглянути конусоподібні краплинні фази, для покриття серії 4, і сфероподібні, що значно перевищують останні по діаметру, для зразка серії 5.

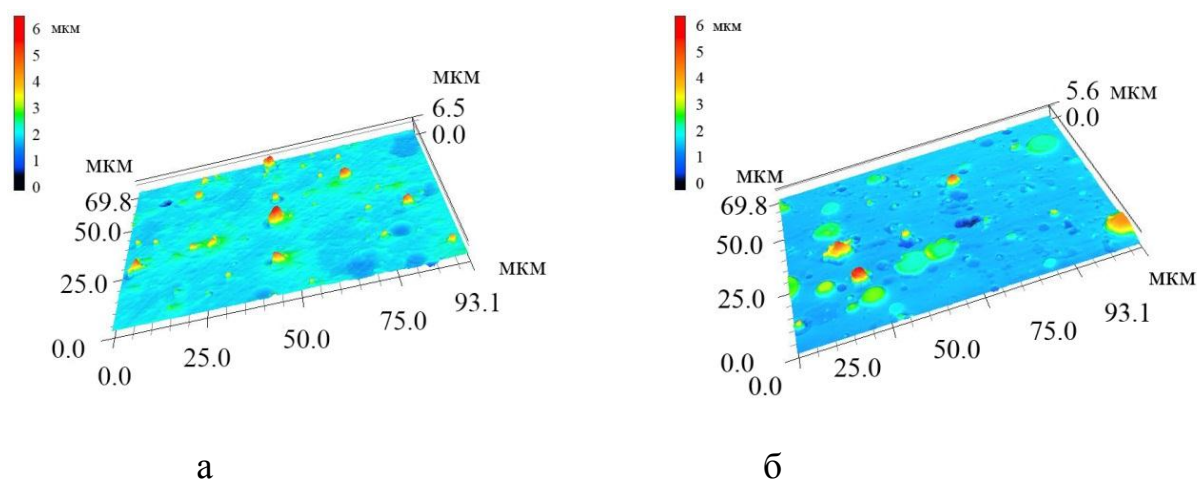


Рис. 3.9. 3D зображення поверхні зразків серії 4 (а) і 5 (б)

У табл. 3.2 наведені зведені значення розрахованої середньоквадратичної шорсткості поверхні для різних зразків, і площі поверхні. Розрахунки проводилися згідно ISO 25178 (міжнародному стандарту, що регламентує аналіз 3D текстур різних поверхонь).

Значення середньоквадратичної шорсткості поверхні досліджуваних покриттів

Площа аналізу, мкм	Середньоквадратична шорсткість покриттів, Rms, мкм				
	Серія 1	Серія 2	Серія 3	Серія 4	Серія 5
10×10	0.671	0.340	2.321	0.055	0.153
25×25	0.688	0.254	3.234	0.123	0.379
50×50	0.842	0.416	2.993	0.372	0.298

Спостерігається деяка залежність шорсткості покриттів від параметрів осадження (а саме – тиску робочого газу). Шорсткість поверхні у вакуумно-дугових покриттях обумовлена мікрокрапельною фракцією, що утворюється на поверхні покриття. Підвищення тиску робочого газу приводить до підвищення рівня іонізації утворених плазмових потоків, збільшенню швидкості переміщення по поверхні катоду катодних плям, росту їх числа й розміру, а також підвищенню температури катоду. Це, у свою чергу, призводить до збільшення кількості крапельної фракції в потоці плазми катодного матеріалу, що й впливає на збільшення шорсткості покриттів, що осаджуються, приблизно в 7 раз (для тисків 0,053 и 0,53 Па, для зразків складу $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$. Те ж саме можна сказати й про покриття $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$.

3.2 Структурно-фазовий стан покриттів $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ і $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$

Для проведення фазово-структурних досліджень використовувалося випромінювання Cu-K_α і Cr-K_α (при цьому останнє як у стандартній, так і в ковзаючій геометрії), що дозволило зіставити стан в об'ємі з поверхневим, модифікованим станом покриття після іонного опромінення. Залежно від кута аналізу, змінюється товщина аналізованого шару.

Дослідження об'ємного стану проводилося з використанням $\text{Cu-K}\alpha$ випромінювання при глибині інформативного шару для даного типу покриттів у досліджуваному діапазоні товщин 3,5 – 4 мкм. Отримані дифракційні спектри приведені на рис. 3.10. Видно, що в покриттях, осаджених при найбільш низькому тиску, кристалічною фазою являється фаза з ОЦК-граткою, що характерно для структури багатоелементного сплаву без утворення ґраток нітриду.

В інтервалі кутів $2\theta \cong 31 - 42$ град, з максимумом на куті $2\theta \cong 36$ град, спостерігається «гало» (спектр 1) – рентгенівський спектр розмитий, що свідчить про можливе утворення аморфної фази. Для покриття, осадженого при тискові 0,16 Па, гало відсутнє.

Розмір кристалітів ОЦК-фази також достатньо малий і становить 7,7 нм. Якщо оцінити вміст фаз у покритті по співвідношенню інтегральних інтенсивностей, то відношення ОЦК фази й ГЦК фази в аморфоподібному стані оцінюється, як близьке до 1/2.

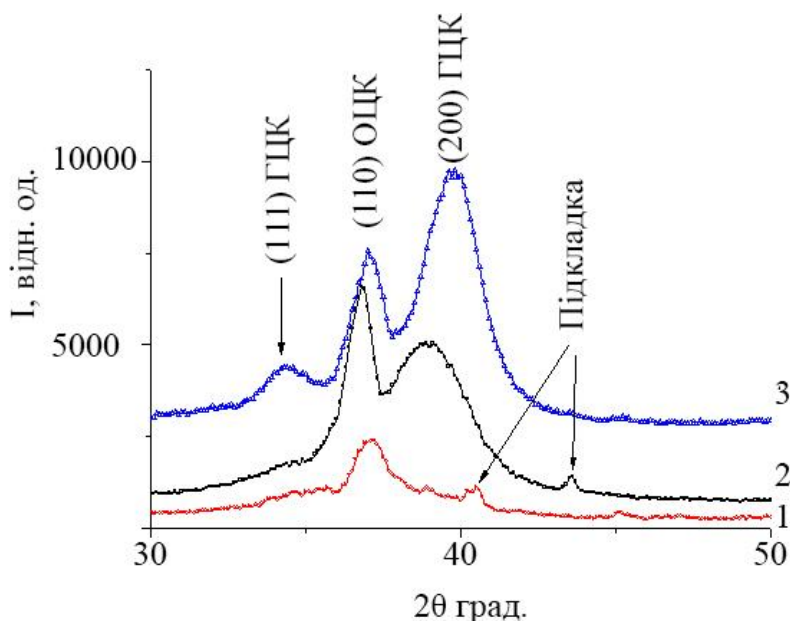


Рис. 3.10. Ділянки дифракційних спектрів покриттів системи $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$, отриманих при різному P_N (Па): 1 – 0,053, 2 – 0,16, 3 – 0,53 ($\text{Cu-K}\alpha$ випромінювання)

Для покриттів, отриманих при більш високому тиску робочої атмосфери 0,16 Па (спектр 2 на рис. 3.10) кристалічний стан проявляється, як для складової фази з ОЦК кристалічними ґратками, так і для фази нітриду із ґратками ГЦК (структурний тип NaCl). Розмір ОЦК-кристалітів у середньому становить 11,5 нм, а нітридної ГЦК фази - близько 5 нм. Співвідношення ГЦК і ОЦК фаз, визначене з відношення площ дифракційних профілів близьке до 1/1.

Спектри 3-го типу покриттів, отриманих при найбільшому тиску, показують більш високу ступень кристалічності складових фаз (рис. 3.10, спектр 3) із визначальним вмістом ГЦК фази (вміст ГЦК і ОЦК складових співвідноситься, як 3 до 1). Розмір кристалітів ОЦК фази близько 10 нм, а нітридної ГЦК фази – близько 7 нм.

Аналіз результатів, одержаних для багатоелементних сплавів свідчить, що нітридній фазі відповідає ГЦК кристалічна ґратка. Це відповідає отриманим результатам і в інших роботах, присвячених нітридам високоентропійних сплавів, на основі перехідних металів. Зі збільшенням тиску ступінь дисперсності фази зменшується, змінюючись від аморфоподобного стану при найбільш низькому тиску, до нанокластерного стану з розміром упорядкованих структурних утворень 5 нм при середньому тиску, і нанокристалічному стану при найбільшому тиску.

Порівняння дифракційних спектрів покриттів при великих і малих (ковзаюча геометрія) кутах падіння випромінювання Cr-K_α з довжиною хвилі 0,2285 нм, при якому глибина інформативного шару зменшувалася від 2 – 3 мкм при куті падіння 10° до приблизно 100 нм при куті падіння 3° , показує, що у випадку найбільш низького тиску при осадженні 0,053 Па (рис. 3.11) як об'єм, так і поверхневий шар складаються переважно з ОЦК фази. Галоподібна крива при зйомці в ковзаючій геометрії поверхневих шарів практично відсутня.

У покриттях, отриманих при більшому тиску 0,16 Па, ГЦК фаза (спектри 1 і 2 на рис. 3.12), що переважає в об'ємі, у поверхневих шарах практично відсутня, найімовірніше через слабке утримання азоту складовими елементами. Це можна пояснити постійними процесами перерозпилення в приповерхневих шарах під час осадження, які при більш високому тиску проходять більш інтенсивно. Однак у товщі зразка, ГЦК фаза яскраво виражена, і значно переважає над ОЦК фазою, яка

також присутня в покритті. Також на обох спектрах (рис. 3.11 і рис. 3.12) чітко прослідковуються спектри від підкладки, які практично відсутні для покриття, отриманого при більш високому тиску газу. Це може бути викликане більш високим ступенем кристалічності третього зразка, для якого інтенсивність рентгенівського випромінювання від покриття значно перевищувала інтенсивність випромінювання від підкладки, тому що покриття, отримане при тиску 0,53 Па має більшу структурованість, ніж покриття інших двох серій.

На відміну від низького й середнього тисків, при високому тиску виявляється переважний зміст кристалітів ГЦК фази. Однак тенденція відносного збільшення вмісту ОЦК фази в поверхневих шарах проявляється й у цьому випадку (порівняємо спектри 1 і 3 на рис. 3.13). На відміну від зразків, отриманих при тиску 0,16 Па, у приповерхневих шарах уже починає формуватися ГЦК фаза – можливо, збільшення тиску робочого газу викликає зрівноважування процесів конденсації плівки, і процесу перерозпилення матеріалу покриття. Енергія осаджених частинок збільшується, дозволяючи зміцнити нітридні зв'язки, а також утримувати азот в октаедричних міжвузільях (при формуванні ГЦК ґраток NaCl-типу, яка характерна для мононітридів складових елементів покриття).

Проводячи порівняння спектрів від зразків трьох серій в об'ємі (на рис. 3.14 приведені узагальнені спектри), можна сказати наступне. Видно, що при збільшенні тиску й насиченні покриття азотом у поверхневих шарах збільшується вміст ГЦК фази, що підтверджує її приналежність до базового нітриду структурного типу NaCl. Слід також зазначити зміну переважної орієнтації росту ГЦК кристалітів зі збільшенням тиску від [111] при низькому тиску, до [200] при високому (спектри 1 і 3 на рис. 3.14).

Також, піки від площин (110) і (200) зміщені у бік більших кутів, при збільшенні тиску робочого газу, з одночасною зміною ширини піків. Ширина піків свідчить про зміну середнього розміру кристалітів, що було відзначено вище. А зсув піків у бік більших кутів – про збільшення внутрішніх напружень, що розвиваються в покриттях. Дослідження структурно-фазового аналізу для

шестиелементних зразків проводилися в також як в Cu-K_α , так і в Cr-K_α випромінюванні, також при кутах аналізу 3° , 10° і 30° .

На рис. 3.15 зображені ділянки дифракційних спектрів для покриттів, отримані в Cu-K_α випромінюванні, по глибині інформативного шару близько 3 – 3,5 мкм. Видно, що в покриттях, осаджених при найбільш низькому тиску, у якості основної кристалічної фази формується фаза із ГЦК-гратками, що характерно для структури нітриду багатоелементного сплаву. Також на спектрі (спектр 1 на рис. 3.15) є присутнім відбиття від площин ОЦК-граток. Останнє характерно для крапельної фази з металевого сплаву, що слабо реагує з азотом атмосфери при осадженні. Такі ж результати були отримані при рентгенодифракційному аналізі покриттів за допомогою Cr-K_α випромінювання.

На рис. 3.16 представлені ділянки дифракційних спектрів покриття, отриманого при тиску азоту в робочій камері 3×10^{-4} . Основна кристалічна фаза – це фаза із ГЦК гратками, з переважною орієнтацією росту по площині (200) (тобто перпендикулярно площині поверхні покриття). Однак у приповерхневих шарах (спектри 1 і 2 на рис. 3.16) присутня структура (111), зі співвідношенням 1:1 у шарі глибиною порядку до 70 нм. Також, у поверхневому шарі присутній інтенсивний пік (200) ОЦК гратки. Середній розмір кристалітів, розрахований по рівнянню Шеррера для розширення піка на напіввисоті, становить близько 8 нм.

Для покриттів, отриманих при більш високому тиску (рис. 3.17), спостерігається трохи інша картина. У якості переважної структури росту формується текстура [111], паралельна площині поверхні покриття. ГЦК фаза також є переважною, а середній розмір кристалітів, згідно отриманим даним більше, і дорівнює близько 17 – 20 нм. Таким чином, зміна тиску робочого газу (його збільшення) на один порядок від 0,04 до 0,4 Па приводить до зміни текстури покриттів з об'ємноцентрованої на гранецентровану, а також збільшення розміру зерен нанокристалітів. На узагальнених спектрах, представлених на рис. 3.15 для об'єму покриттів (отриманих при 30° куті аналізу), можна побачити вищеописані закономірності. У таблиці 3.3 наведені узагальнені дані по дослідженню фазово-структурного стану досліджуваних зразків, в об'ємі (при зйомці під кутом 30°).

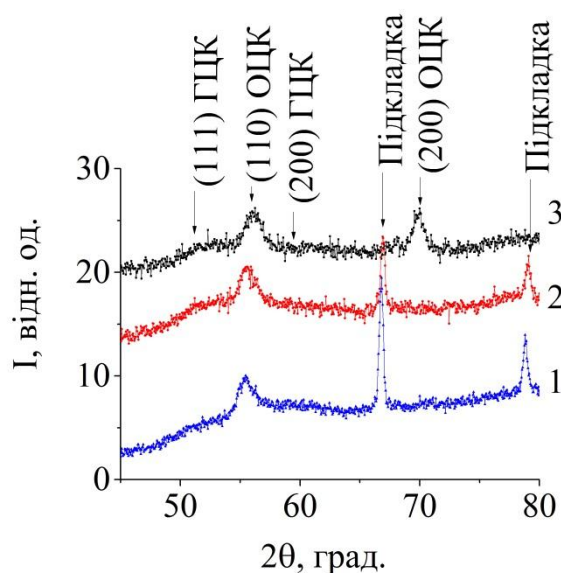


Рис. 3.11. Ділянки дифракційних спектрів покриттів $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$, $P_N = 0,053$ Па. Кути падіння первинного рентгенівського пучка: 1 – 30° , 2 – 10° , 3 – 3°

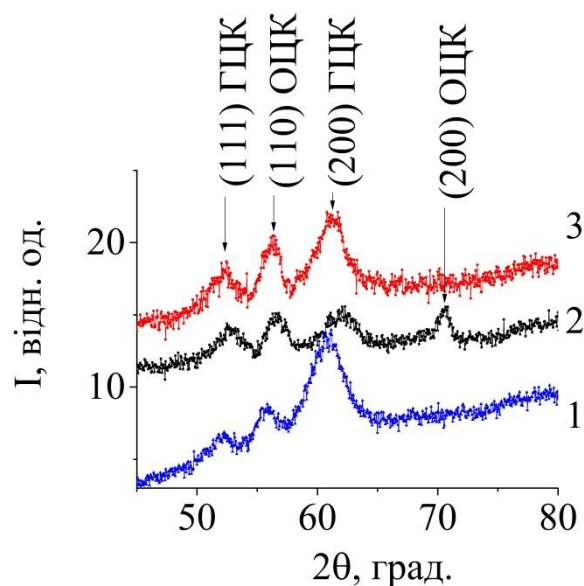


Рис. 3.13. Ділянки дифракційних спектрів покриттів $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$, $P_N = 0,53$ Па. Кути падіння первинного рентгенівського пучка: 1 – 30° , 2 – 10° , 3 – 3°

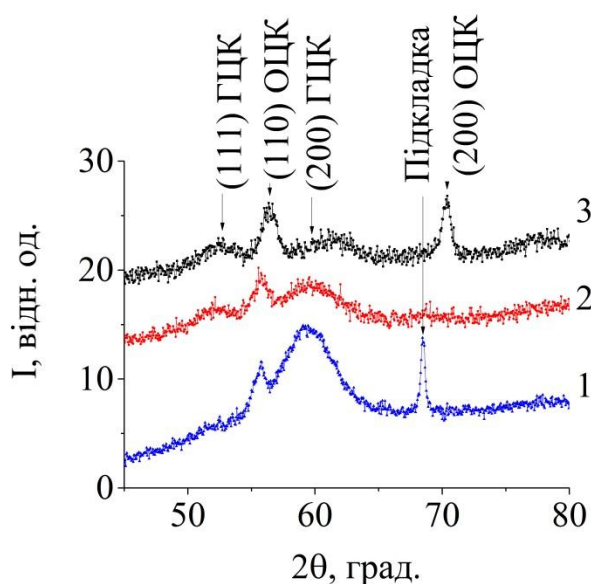


Рис. 3.12. Ділянки дифракційних спектрів покриттів $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$, $P_N = 0,16$ Па. Кути падіння первинного рентгенівського пучка: 1 – 30° , 2 – 10° , 3 – 3°

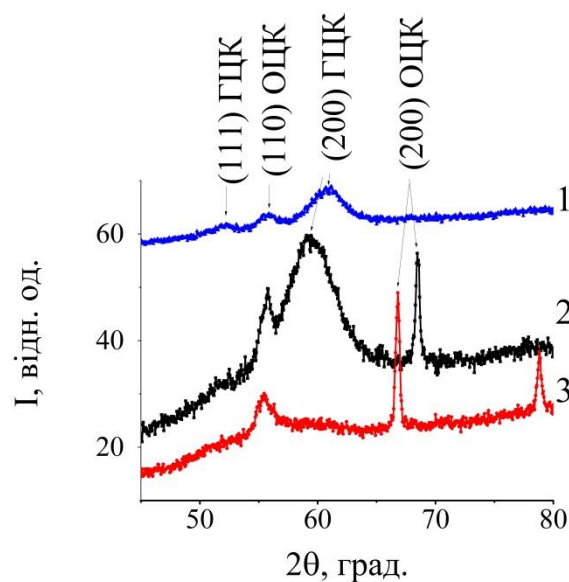


Рис. 3.14. Ділянки дифракційних спектрів (30° , випромінювання $\text{Cr-K}\alpha$) покриттів системи $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$, P_N (Па): 1 – 0,53, 2 – 0,16, 3 – 0,053

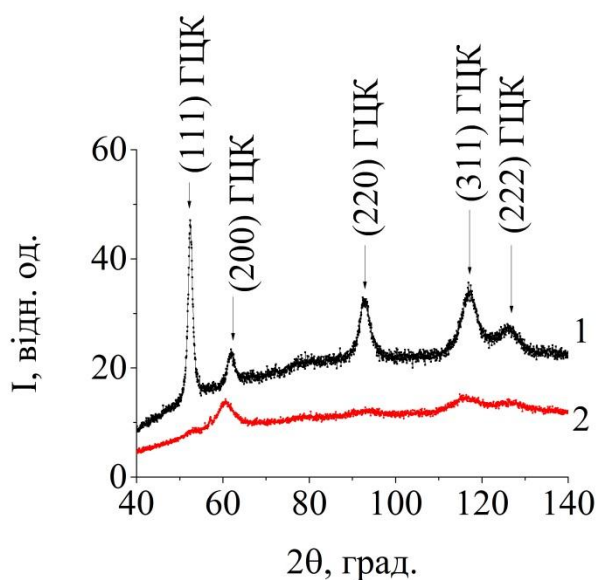


Рис. 3.15. Ділянки дифракційних спектрів покриттів $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$, отриманих при різному тиску P_N , Па: 1 – 0,04, 2 – 0,4 (Cu-K α випромінювання)

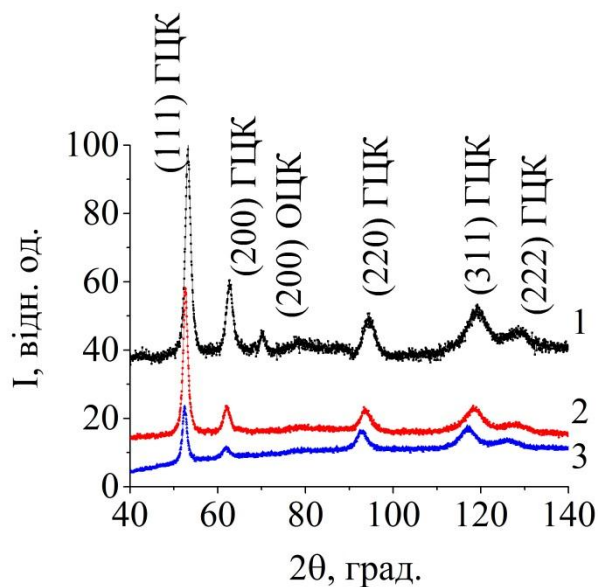


Рис. 3.17. Ділянки дифракційних спектрів покриттів $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$, $P_N = 0,4$ Па. Кути падіння первинного рентгенівського пучка: 1 – 3°, 2 – 10°, 3 – 30°

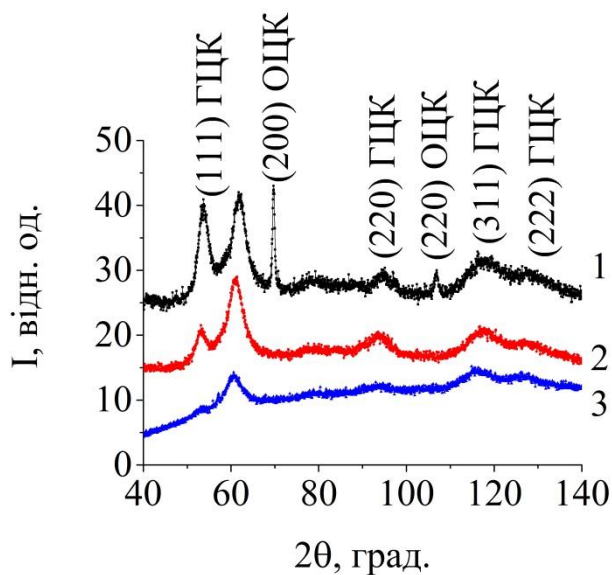


Рис. 3.16. Ділянки дифракційних спектрів покриттів $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$, $P_N = 0,04$ Па. Кути падіння первинного рентгенівського пучка: 1 – 3°, 2 – 10°, 3 – 30°

Розшифровка дифрактограмм досліджуваних покриттів

Покриття	Серія	2θ , град	d , нм	hkl	L , нм	a , нм	Фаза
$(\text{TiZrNbYAl})\text{N}_x$	1	52,50	0,225	111	18,6	0,448	ГЦК
		55,86	0,244	110	12,16	0,346	ОЦК
		61,16	0,225	200	9,90	0,450	ГЦК
	2	55,76	0,245	111	9,51	0,424	ОЦК
		59,06	0,232	200	8,05	0,465	ГЦК
		68,46	0,204	200	29,77	0,407	ОЦК
	3	55,46	0,246	110	16,14	0,348	ГЦК
		66,80	0,208	111	47,34	0,416	ОЦК
	$(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$	4	52,46	0,259	111	17,47	0,449
61,90			0,223	200	11,12	0,445	ГЦК
92,40			0,159	220	8,91	0,449	ГЦК
116,90			0,134	311	11,78	0,446	ГЦК
5		60,60	0,227	111	11,36	0,393	ГЦК
		93,00	0,158	200	23,67	0,316	ГЦК
		114,86	0,136	220	27,11	0,384	ГЦК

Для пояснення зміни текстури досліджуваних покриттів під час зміни параметрів осадження, а також відмінностей між фазово-структурним станом двох типів нітридів, потрібно розглянути існуючі пояснення й моделі. Однак у літературі поки не було сформульовано однієї, універсальної моделі, що пояснює взаємозв'язок між умовами одержання покриттів і кристалографічною орієнтацією що переважає [115].

Текстури, що виникають у конденсатах, можуть мати різне походження. Перший тип текстур – це текстура зародження, яка утворюється на початкових періодах конденсації, по досягненню певних критичних розмірів кристалітів. Другий тип – текстура коалесценції – за рахунок «переконденсації», коли під час формування (осадження покриття) відбувається конкурентний ріст (розвиток) зародків із різною (вигідною, або невигідною) орієнтацією, і розвиток самої текстури. І третій тип – це текстура росту, яка виникає вже на самій останній стадії конденсації покриття, уже в суцільній плівці. Нас буде цікавити перший і другий механізм.

У загальному випадку, визначальним механізмом при утворі певної текстури росту покриття, є конкурентний розвиток «сприятливо» орієнтованих стосовно падаючих на покриття пучків іонів кристалітів, які випереджають у своєму розвитку інші, зорієнтовані по іншому кристаліти. Такий процес поступово поширюється на всю поверхню кристалізації, і, таким чином, у покритті формується текстура. Саме питання «сприятливості» орієнтування кристалітів – тобто критерія, по якому слід визначати, яка структура буде розвиватися більш інтенсивно в покритті (критерієм може бути внутрішня енергія, кінетичні зв'язки, і т.д.) – лежить в основі різних моделей.

Сформульовані моделі, такі, як OEM (overall energy minimization), анізотропія ефектів зіткнень, розширена зонно-структурна модель, пояснюють лише деякі окремі випадки, однак при застосуванні їх до певних експериментальних результатів спостерігаються деякі невідповідності [115].

Так, OEM модель визначає наступні конкуруючі між собою кристалографічні площини в нітридних покриттях з NaCl. Подібними ґратками: [200] площина з найменшою поверхневою енергією; (111) площина з найменшою енергією напруги; і (220) площина з найменшою енергією гальмування (stopping energy). Таким чином, розвиток площини (111), у рамках моделі OEM, свідчить про зменшення енергії напруження. Але в роботах Г. Абадіаса й ін. [117, 118] збільшення внутрішніх напружень навпаки, супроводжується ростом досконалості текстури [111]. Таким чином, більш прийнятним є наступне пояснення. На формування переважної кристалографічної орієнтації впливають кінетичні обмеження (напр., рухливість адатомів, ефекти каскадних зіткнень, анізотропія в поверхневих дифузійних процесах). З одного боку, площина (111) є більш щільно упакованою, ніж (220). Тому, площина (220) має більшу ймовірність виживання. Але, з іншого боку, дифузія адатомів металів на поверхні (111) менше, чим на (220). Таким чином, адатоми з (220) площини можуть дифундувати в площину (111). Таким чином, орієнтація [111] може стати переважною.

У випадку виникнення переважної структури із площиною (200), як у випадку п'ятиелементних нітридів $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$, можна припустити, що основним механізмом, що визначають текстуру росту покриттів, є прагнення системи мінімізувати поверхневу енергію. Таким чином, текстура росту [200] є переважною.

Цікаво, але у випадку п'ятиелементної системи $(\text{TiZrHfVNb})\text{N}_x$ на основі перехідних металів, одержуваний також методом вакуумно-дугового осадження – формувалася переважна структура [111], що пояснювалося впливом кінетичних факторів, описаних вище [2, 9].

Перевага тих чи інших кінетичних факторів при формуванні покриття (згаданих вище) визначається умовами осадження, впливаючи таким чином на формування тієї чи іншої структури. Так, для нітриду $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ спостерігається чітка закономірність: при тиску робочого газу 0,053 Па формується текстура [110] + [111] (де [110] відноситься до фази чистого ВЕС), при 0,16 Па формується загальна текстура [111] + [200], а при тискові 0,53 Па спостерігається текстура [110] + [111] + [200]. Таким чином, використовуючи більший тиск робочого газу можна гарантовано досягнути появи текстури росту [200], але з переважаючою текстурою [111] – що є очікуваним для нітриду. При проведенні іонної імплантації цей факт відіграє значну роль, оскільки площина (200) є перпендикулярною до площини пучка іонів. А це означає, що дана площина буде піддаватися руйнуванню в більшій мірі, ніж площина (111) за рахунок формування критичної кількості точкових дефектів у більшій кількості. А це, в свою чергу, як буде показано в наступному розділі, призводить до зміни дефектного стану покриття, і покращення механічних властивостей.

Як для нітридів $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ так і для покриттів $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ збільшення тиску робочого газу має спільний ефект, а саме – зростання розміру кристалітів, та збереження переваги (або формування та наслідуюча перевага) текстури [111].

Вивчення та розуміння процесів, що визначають закономірності формування структури захисних нітридних покриттів на основі

високоентропійних сплавів, є важливими для розвитку фізики твердого тіла та фізики поверхні, оскільки вони дозволяють передбачати фізико-механічні, та трибологічні властивості покриттів, та підбирати найоптимальніші умови осадження покриттів, для отримання бажаного результату.

3.3 Структурно-напружений стан нітридів високоентропійних сплавів $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ і $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$

Залишкові напруження – один з основних факторів, що відіграють значну роль при формуванні нітридних іонно-плазмових покриттів. Напруги в плівці виникають у момент, коли в процесі еволюції мікроструктури відбувається зміна щільності плівки, пов'язаної з підкладкою. На появу напруг також значно впливають різні домішки, сторонні включення, а також градієнт температур після закінчення процесу формування покриттів.

У покриттях, отриманих методом вакуумно-дугового випаровування, і іонно-плазмового осадження, розвиваються відносно більші напруження стиснення. Їхній вплив на властивості покриттів подвійний – з одного боку залишкові напруження стиснення сприятливо впливають на механічні й трибологічні властивості покриттів, однак при їх більш високих значеннях можливе руйнування покриттів, утворення сколів, і відшаровування плівок від підкладки (зменшення адгезії).

Для визначення напруженого стану покриттів використовувалася нестандартна (у порівнянні з найбільше часто використовуваним у випадку кубічних ґраток $a\text{-sin}^2\psi$ методом) методика. Вона основана на побудові графіку при фіксованих початкових кутах зразка (θ) при зйомці всього рентгенодифракційного спектра ($\theta = 3^\circ, 10^\circ$ або 30°). Розрахунки були проведені для дифракційних піків, що відповідаються відбиттям від площини (220) у кутовому діапазоні лічильника $2\theta = 110^\circ \dots 120^\circ$.

Принцип данного методу полягає в наступному. На рентгенодифракційних спектрах детектуються піки для кутів ≥ 100 град., проведені при зйомці під кутом падіння первинного пучка α (у нашому випадку це кути 3° , 10° і 30°).

Далі, за допомогою закону Вульфа-Брега, розраховується параметр кристалічної решітки a (приймаючи кристалічну решітку кубічною) на заданому куті піку β . Таким чином, кут $\psi = \alpha - \beta$.

Параметр кристалічної решітки в ненапруженому стані a_0 розраховується наступним способом. Спочатку будується залежність параметру кристалічної решітки a від $\sin^2 \psi$ для всіх кутів зйомок, за допомогою рівняння прямої, що описує отриману залежність, типу $y = kx + b$, де b – є значенням параметру кристалічної решітки в ненапруженому стані. Знаючи величини параметру кристалічної решітки для всіх кутів зйомок, та значення параметру кристалічної решітки в ненапруженому стані, можна розрахувати макродеформацію (3.1) [118]:

$$\varepsilon = \frac{a - a_0}{a_0}, \quad (3.1)$$

Усереднену величину макронапружень можна отримати із наступної формули [120, 121]:

$$\sigma = \frac{1}{a_0} \cdot \frac{a_1 - a_2}{\sin^2 \psi_1 - \sin^2 \psi_2}, \quad (3.2)$$

де a_1, a_2 – величини параметру кристалічної решітки на різних кутах ψ , $\sin^2 \psi_1, \sin^2 \psi_2$ – відповідно квадрат синусів для цих кутів ψ .

На рис. 3.19 наведені графіки залежності параметра кристалічних ґраток покриттів $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ (зразки серій 1 і 2) і $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ (зразки серій 4 і 5) від $\sin^2 \psi$.

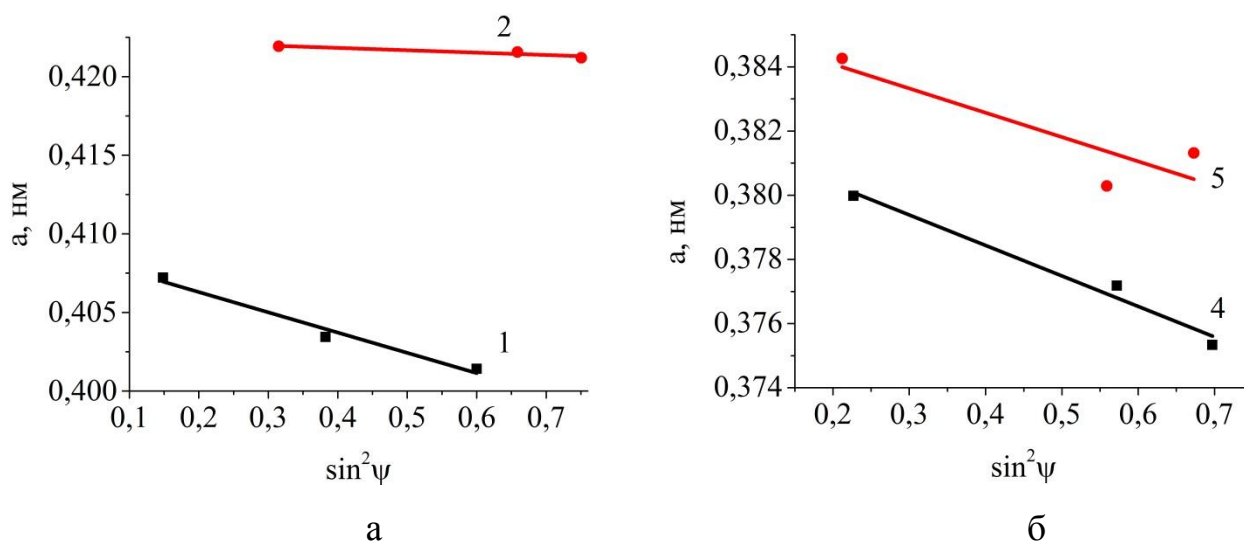


Рис. 3.19. Залежності « $a - \sin^2\psi$ » отримані методом кристалічних груп для осі текстури [110] покриття високоентропійного сплаву системи $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ (а) $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ (б)

Зменшення періоду кристалічної ґратки зі збільшенням $\sin^2\psi$ свідчить про розвиток макродеформації стиснення в покритті і, відповідно, дії напруження стиснення (що позначаються знаком «-»). Результати розрахунків значення макродеформації, проведені виходячи з тангенса кута нахилу « $a - \sin^2\psi$ »-прямої, а також використовуючи середній модуль пружності й коефіцієнт Пуассона покриття [121] – напруженого стану наведені в табл. 3.4.

Таблиця 3.4

Результати розрахунку макродеформації (ϵ), величини напруження (σ), і концентрація азоту в досліджуваних покриттях

№ серії	ϵ , %			σ , ГПа
1	-1,88	-1,38	-0,46	-3,14
2	-0,23	-0,15	-0,07	-0,25
4	-1,80	-1,31	-0,58	-3,86
5	-1,11	-1,38	-0,35	-2,97

Видно, що для всіх режимів і складів у покриттях розвиваються напруження стиснення, що характерно для вакуумно-дугових покриттів, отриманих при використанні негативної напруги зсуву на підкладці під час осадження (у цьому випадку $U_{зм.} = -150$ В). Зі зміною тиску робочого газу для шестиелементних нітридів від 0,4 Па до 0,04 Па, напруження зменшуються – від -3,86 ГПа (зразок серії 4) до -2,97 ГПа (зразок серії 5). У випадку п'ятиелементних нітридів, ситуація зовсім інша. У покритті зразка серії 2 спостерігається дуже низька деформація й напруження стиснення становить -0,25 ГПа. Для покриття серії 1, отриманого при більш високому тиску 0,16 Па, напруження стиснення дорівнює -3,14 ГПа.

Як відомо, вагомий внесок у деформацію стиснення може вносити наявність порожнеч в октаедричних пустотах азотних атомів у ґратках. На рис. 3.20 представлений графік залежності σ від концентрації азоту N.

Як видно з рисунку, спостерігається тенденція збільшення напруження стиснення зі збільшенням концентрації азоту в покритті. Так, найменше значення напруження стиснення спостерігається для зразку серії 2 (-0,25 ГПа при концентрації азоту 35,25%), а найбільше значення для зразку серії 4 (-3,86 ГПа при концентрації азоту 54,38 %). Для зразків серії 1 та 5, при приблизно рівних концентраціях азоту (46 % та 45,7 %, відповідно), спостерігаються теж приблизно рівні значення напружень (-3,14 ГПа та -3,86 ГПа, відповідно).

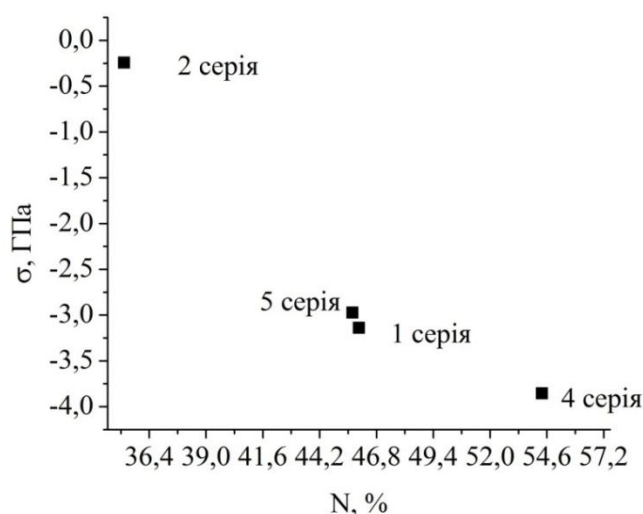


Рис. 3.20. Залежність напруження σ від концентрації азоту N

Можна припустити, що підвищення тиску робочого газу приводить до того, що більша кількість атомів азоту впроваджується в октаедричні порожнечі кристалічних ґраток (тому що відомо, що у високоентропійних сплавах складові атоми мають рівну ймовірність зайняти ту або іншу позицію в кристалічних ґратках). Це, у свою чергу, викликає розвиток напружень стиснення в покритті.

Висновки до розділу 3

1. Збільшення тиску робочого газу азоту N_2 веде до більш інтенсивного розпилення катода, збільшується ефективність захоплення атомів азоту в поверхневій області сформованого покриття, таким чином, збільшується концентрація азоту в покритті. У той же час, більш інтенсивні процеси балістичного розпилення легких атомів приводять до збідніння ними поверхневого шару покриття.

2. В отриманих покриттях спостерігається значна кількість крапельної фракції, що складається з елементів важких металів – переважно, це Nb, Zr, Ta і Hf. Також, її наявність збільшує значення середньоквадратичної шорсткості покриття, погіршуючи її адгезійні якості (у вихідному стані покриття).

3. У випадку п'ятиелементних покриттів системи $(TiZrAlYNb)N_x$ при збільшенні тиску робочого газу відбувається еволюція фазового стану від аморфного до нанокластерного, а потім – до нанокристалічного. Також, змінюється середній розмір кристалітів – від 5 нм до 11,5 нм.

4. У шестиелементних нітридах $(TiZrHfVNbTa)N_x$ формування аморфної фази при меншому тиску робочого газу не спостерігається. Переважним напрямком структури росту є площина (111). У якості основної кристалічної фази формується фаза із ГЦК ґратками, ОЦК фаза помічена для покриттів, отриманих при тиску 0,04 Па, у приповерхньому шарі. Середній розмір кристалітів – від 8 нм до 17-20 нм.

5. У досліджуваних покриттях розвиваються напруження стиснення, величина яких залежить від концентрації азоту в покритті, і, у свою чергу, від тиску робочих газів при осадженні. Для покриттів $(TiZrAlYNb)N_x$ формуються напруження від -0,25 ГПа до -3,14 ГПа; для покриттів $(TiZrHfVNbTa)N_x$ від -2,97 ГПа до -3,86 ГПа.

РОЗДІЛ 4

**ВПЛИВ ІОННОЇ ІМПЛАНТАЦІЇ НЕГАТИВНИХ ІОНІВ Au⁻ НА
МІКРОСТРУКТУРУ Й ВЛАСТИВОСТІ НІТРИДНИХ ПОКРИТТІВ
(TiZrAlYNb)_{N_x} I (TiZrHfVNbTa)_{N_x}**

Одним з найпоширеніших і ефективних методів модифікації поверхневих і приповерхніх шарів матеріалів є іонна імплантація. Суть методу полягає у введенні домішкових атомів у тверде тіло шляхом бомбардування його поверхні прискореними іонами (як позитивно, так і негативно зарядженими). Кінетична енергія іонів значно перевищує енергію зв'язку атомів у кристалічних ґратках речовини, що дозволяє ефективно змінювати склад і структуру речовини, що опромінюється, незалежно від звичайних рівноважних обмежень, що присутні у традиційних методах легування (наприклад, введення добавок у металургії передбачає проведення процесу при високих температурах плавлення речовини).

До головних переваг методу іонної імплантації можна віднести наступне:

- відсутність обмеження вибору імпантованої речовини (з погляду фізики процесу, а не технологічного проведення імплантації);
- можливість досягти будь-якої необхідної концентрації домішок незалежно від її розчинності в матеріалі, що опромінюється (обмеження може накладатися коефіцієнтом розпилення матеріалу при імплантації);
- можливість проведення локального легування строго певних ділянок (досягається шляхом різних технологічних методів реалізації процесу);
- мала товщина легованого шару (залежить як від енергії іонів, так і від властивостей легуємої речовини).

Фізика процесу така, що рухомі (імпантовані) іони в результаті багаторазових зіткнень поступово втрачають енергію, розсіюються, і або відбиваються назад, або зупиняються, розподіляючись по глибині у вигляді імпантованого шару речовини. Таким чином, у результаті впровадження іонів цим методом, у покритті утворюється велика кількість радіаційних дефектів внаслідок каскадів зіткнень. У результаті збільшення кількості дефектів, зростають механічні

напруги, а також відбувається розупорядковування структури в приповерхньому шарі матеріалу.

Висока концентрація радіаційних дефектів сприяє інтенсифікації таких процесів, як радіаційно-стимульована дифузія й сегрегація домішок, а у випадку нагрівання мішені (при підвищених концентраціях легованих іонів) відбувається посилення дифузійних процесів, що сприяють просуванню дефектів углиб мішені в результаті ефекту дальнопобіжної дифузії.

Вищеописані процеси приводять до зміцнення поверхні, внаслідок того, що відбувається зміна фазової структури шару, аморфізація речовини, змінюється розмір зерен (відбувається їхнє роздроблення), і т.д. Таким чином, можна добитися поліпшення механічних властивостей (твердості, і модуля пружності), трибологічних властивостей (зносостійкості), а у певних випадках (залежно від імплантованої речовини) підвищується корозійна стійкість покриттів, і т.д.

4.1 Структурно-фазовий стан нітридних покриттів $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ і $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$

Іонна імплантація здійснювалася за допомогою прискорювача іонів, описаного в другому розділі. Негативні іони Au^- з енергією 60 кеВ були отримані за допомогою Cs-іонного джерела, плазмо-розпорощуваного типу й мас-аналізатору із секторними магнітами. Мішень золота Au розпорощувалася прямо ксеноновою дугою при подачі цезію Cs. Інтенсивність іонного пучка регулювалася наступними параметрами – струмом дуги, прикладеною напругою до розпорощуваної мішені, і швидкості подачі цезію Cs. Колімований пучок іонів попадав у камеру опромінення зразків крізь мідну апертурну маску діаметром 12 мм, розташовану над зразками. Температура зразків вимірялася за допомогою термопар, прикріплених до апертурної маски. Дози імплантації для зразка серії 3 доза дорівнювала $8 \cdot 10^{20}$ іон/м², для всіх інших зразків – $1 \cdot 10^{21}$ іон/м².

За допомогою програмного забезпечення SRIM [122] була розрахована теоретична довжина пробігу імплантованих іонів у покритті. У таблиці 4.1 наведені

результати розрахунків. Відмінності в довжині пробігу іонів пов'язані з різною атомною щільністю мішеней.

На рис. 4.1 а наведене зображення поверхні покриття серії 5 після проведення іонної імплантації, а також РЕМ зображення поверхні покриття. Як видно з РЕМ зображення, після імплантації поверхня стала більш вигладженою, дрібні макророзриви були розпилені, і їх кількість значно зменшилася. За допомогою растрової електронної мікроскопії були отримані зображення шліфа покриття, а також за допомогою методу енергодисперсійного аналізу були отримані карти розподілу елементів у поперечному перерізі, і локальний елементний склад.

З карт розподілу (рис. 4.2) чітко видно шар імпантованого золота. Також, не спостерігається чіткої межі розділу імпантованої й неімпантованої області, однак товщина імпантованого шару невелика, близько 30 нм.

Результати елементного аналізу представлені в табл. 4.2. Концентрація золота, згідно результатів ЕДС, дорівнює біля 2,1 ат.%, що близько до очікуваних результатів при такій дозі імплантації іонів золота.

У цілому, концентрація елементів трохи відрізняється від отриманих даних для вихідного покриття. Однак варто враховувати ту обставину, що дана концентрація отримана для поперечного перерізу покриття, тобто враховується концентрація елементів не тільки в поверхневому й приповерхньому шарі, але й по глибині покриття.

Для визначення розподілу елементів по глибині зразка, був проведений аналіз методом Резерфордівського зворотного розсіювання іонів. На рис. 4.3 представлені результати трактування отриманих результатів вимірювань. Як видно, у приповерхневій області (на глибині до 20 нм) спостерігається неоднорідний розподіл елементів, і після цього елементи розподілені досить рівномірно (до глибини аналізу 375 нм).

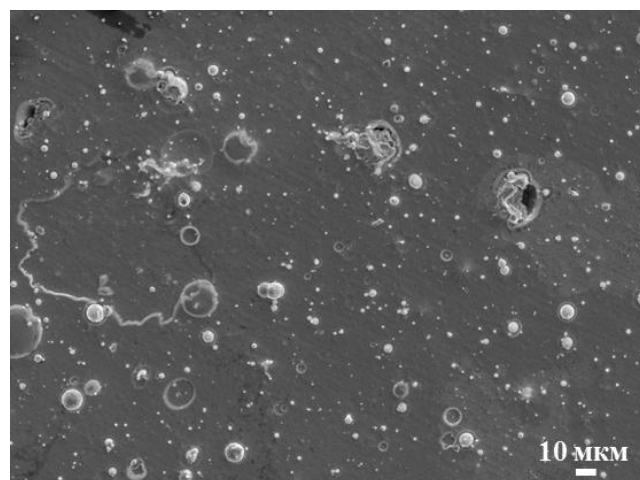
Вплив іонної імплантації на фазово-структурний склад покриттів проводився за допомогою рентгено-структурного аналізу, у ковзаючій геометрії, при куті падіння пучка 2° . Таким чином, можна одержати інформацію про шар близько 70 нм, що досить близько до теоретичної (і практичної) глибини імплантації.

Розрахункова довжина пробігу іонів Au⁺ в імплантованих покриттях

Серія зразка	1	2	3	4	5
Довжина пробігу, нм	29	26,4	32,6	23	20,7



а



б

Рис. 4.1. (а) Покриття серії 5 після проведення іонної імплантації; (б) РЕМ зображення поверхні покриття, при збільшенні 300 крат

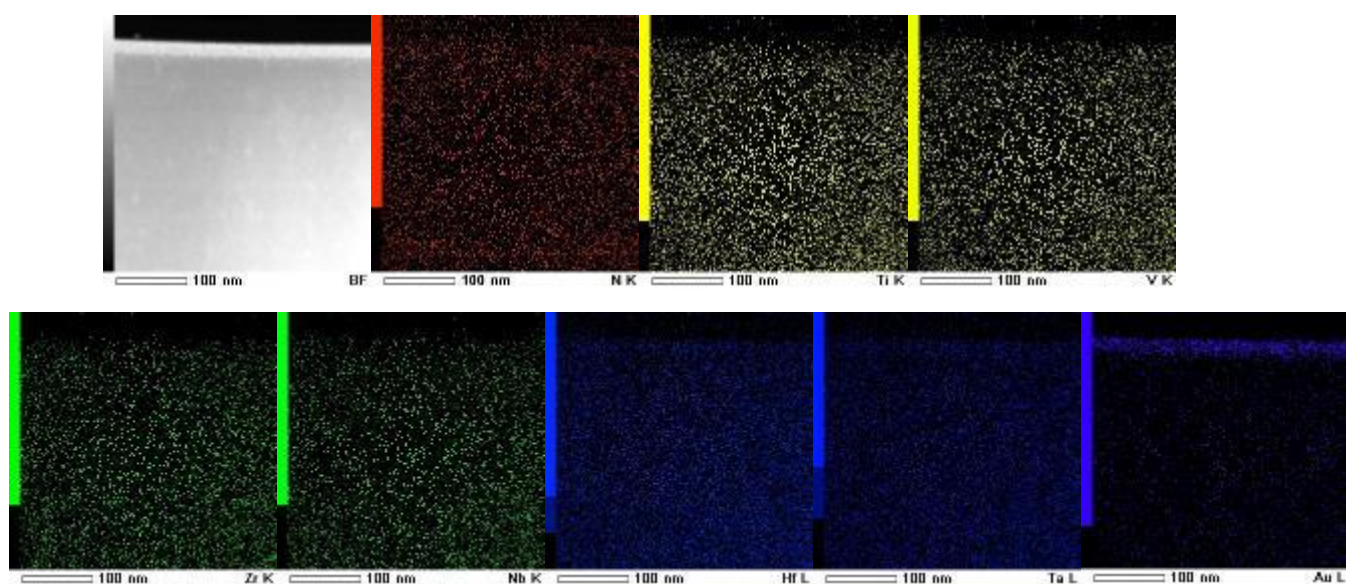


Рис. 4.2. Розподіл елементів у поперечному перерізі покриття зразка серії 5, після проведення іонної імплантації

Таблиця 4.2

Концентрація елементів у поперечному перерізі покриття серії 5, після проведення іонної імплантації

Елемент	N _x	Ti	Zr	Hf	V	Nb	Ta	Au
Концентрація, ат. %	21,8	14,7	15,2	15,4	9,8	13,8	7,3	2,1

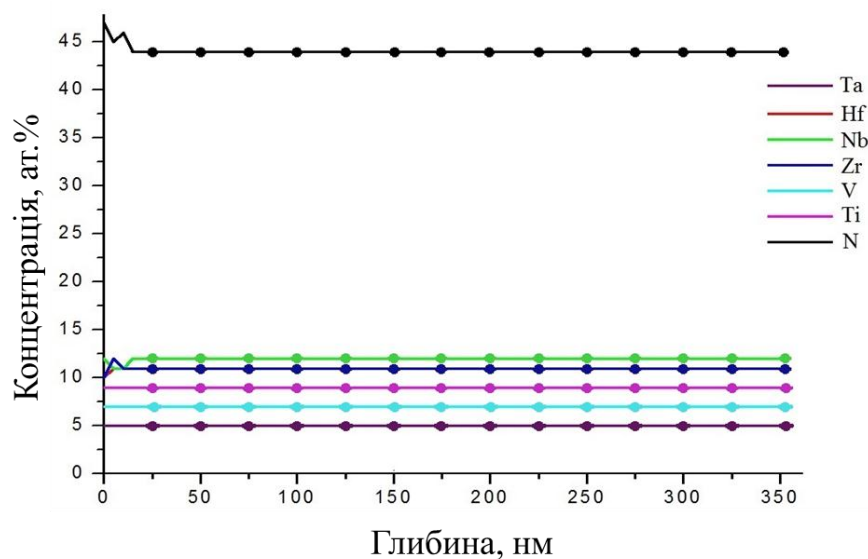


Рис. 4.3. Розподіл елементів по глибині зразка, отриманий методом РЗР, для зразка складу (TiZrHfVNbTa)N_x

Спочатку, розглянемо зміну в дифракційних спектрах п'ятиелементних покриттях, у порівнянні з неімплантованими й імплантованим покриттями. Для неімплантованих покриттів (тобто покриттів у вихідному стані) на рис. 4.4 наведені XRD спектри, отримані при куті падіння 3°.

Порівняння отриманих спектрів показує, що в результаті опромінення до дози 10²¹ іон/м² у поверхневих шарах покриттів спостерігається посилення піків від ОЦК складової, а також менший розкид у фонових даних, що визначається зменшенням шорсткості опромінених покриттів. Таким чином, можна припустити, що балістичний ефект від опромінення важкими іонами приводить до селективного розпилення легких азотних атомів з поверхні покриття і її подальшому вигладжуванню. Перше приводить

до збільшення відносного вмісту ОЦК фази в поверхні покриття, що проявляється на спектрах рис. 4.4 у посиленні піків ОЦК фази, особливо (200), а друге – знаходить прояв у зменшенні розкиду фонових даних. Також видно, що для покриттів, отриманих при тиску 0,053 Па, відбувається зсув дифракційних піків у бік більших кутів, що свідчить про збільшення внутрішніх напружень у покриттях. У випадку покриттів, отриманих при тиску 0,16 Па спостерігається зсув піків у бік менших кутів, для відбиттів від площини (200) ОЦК ґраток – що свідчить про розвиток напружень стиснення, але в той же час, піки для площини (110) ОЦК ґратки, зміщені у бік більших кутів – таким чином, для кристалітів, орієнтованих у цьому напрямку відбувається збільшення напружень розтягу. Подібна картина спостерігається й для покриттів, отриманих при тиску 0,53 Па.

Подібне порівняння було проведено й для шестиелементних покриттів $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$. На рис. 4.5 наведені спектри, отримані для покриттів у вихідному стані (зняті під кутом 3°), і після імплантації (зняті в ковзаючій геометрії, під кутом 2°).

Так, у результаті проведення іонної імплантації дозою 10^{21} іон/м² для покриттів отриманих при тиску $P_N = 0,4$ Па спостерігається посилення піків від площини (111) ГЦК фази, з'являються відбитки ОЦК фази (200) – завдяки відбиттю від кристалічних площин імплантованого золота. Для покриттів отриманих при тиску $P_N = 0,04$ Па спостерігається подібна ситуація, але пік від площини (200) ОЦК фази є більш виразним.

Видно, що в приповерхневій області іонна імплантація негативних іонів Au^- дозою 1×10^{17} см⁻² приводить до найбільшого розупорядковування й формування полікристалічної структури без переважної орієнтації росту. Порівняння розмірів кристалітів показує, що зі зменшенням глибини інформативного шару, зменшується середній розмір кристалітів багатоелементного нітриду від 7,2 нм (при глибині до 0,5 мкм), і до 5 нм у шарі в якій відбулася імплантація Au^- (на глибину проективного пробігу R_p). Загалом, на відміну від п'ятиелементних покриттів системи $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ не спостерігається зсуву піків, що свідчить про те, що напружено-деформований стан покриттів системи $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ залишається практично незмінним.

На спектрі 2, рис. 4.5, помітний прояв рефлексів від площини (111) для ГЦК ґраток – площини (222) для ГЦК ґратки. Можливо, посилення відбиттів від цієї площини відбувається за рахунок розпилення поверхневого шару, зокрема – кристалітів, орієнтованих по площині (200). Для покриттів, отриманих при $P_N = 0,04$ Па рефлекси від площини ГЦК фази (111) практично не спостерігаються. Це пояснюється тим, що дана площина є перпендикулярною площині падіння пучка іонів, і таким чином, піддається більшому руйнуванню, ніж площина (110). Але є присутніми рефлекси від площини (220) ОЦК фази основного покриття (як було показано раніше, в покритті у вихідному стані спостерігаються відбиття від площини (110) ОЦК фази).

У таблиці 4.3 наведені результати розшифрування дифрактограмм, отриманих для п'яти- і шестиелементних нітридів. Порівнюючи із результатами розрахунків, наведених у таблиці 3.3, можна сказати, що середній розмір кристалітів, а також значення параметру кристалічної решітки для відповідних кутів та площин у випадку імплантованих покриттів є меншими, ніж для покриттів у вихідному стані. Це пояснюється вищеописаними процесами – балістичною взаємодією імплантованих іонів, роздробленням зерен, і т.д.

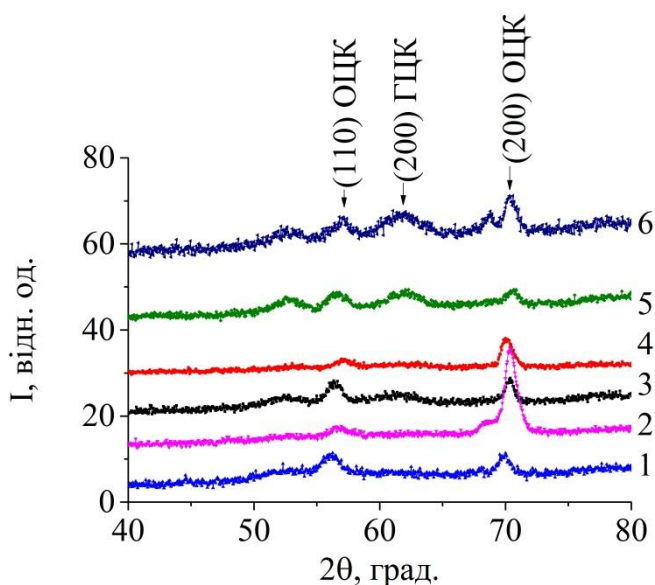


Рис. 4.4. Ділянки дифракційних спектрів від покриттів системи $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ що отримані при куті $\theta = 2^\circ$ (графіки 2, 4, 6 після імплантації) і 3° (графіки 1, 3, 5 до імплантації), випромінювання Cr-K α . P_N Па: 1,2 – 0,053, 3,4 – 0,16, 5,6 – 0,53

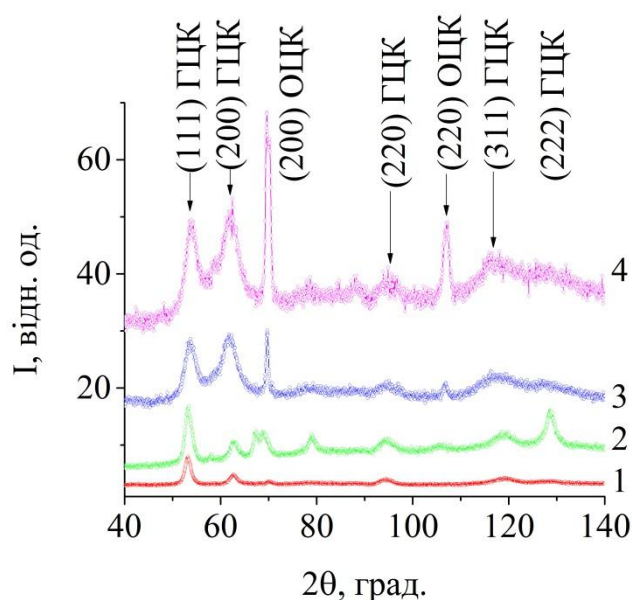


Рис. 4.5. Ділянки дифракційних спектрів від покриттів системи $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$, що отримані при куті $\theta = 2^\circ$ (графіки 2, 4 після імплантації) і 3° (графіки 1, 3 до імплантації), випромінювання Cr-K α . P_N , Па: 1,2 – 0,4, 3,4 – 0,04

Таблиця 4.3

Розшифрування дифрактограмм досліджуваних покриттів, після проведення іонної імплантації

Покриття	Серія	2θ , град	d , нм	hkl	L , нм	a , нм	Фаза
$(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$	1	56,96	0,240	110	16,18	0,480	ОЦК
		70,00	0,200	200	28,78	0,399	ОЦК
	2	56,96	0,240	110	18,01	0,340	ОЦК
		70,36	0,199	200	21,71	0,397	ОЦК
	3	56,80	0,241	110	10,60	0,340	ОЦК
		61,06	0,225	200	16,40	0,451	ГЦК
70,30		0,199	200	9,01	0,398	ОЦК	
$(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$	4	53,40	0,255	111	14,53	0,441	ГЦК
		62,46	0,221	200	10,32	0,442	ГЦК
		68,96	0,206	200	12,77	0,404	ОЦК
		93,30	0,155	220	15,60	0,310	ГЦК
		128,56	0,127	222	25,71	0,440	ГЦК
	5	54,00	0,252	111	9,33	0,252	ГЦК
		62,46	0,221	200	9,07	0,442	ГЦК
		69,60	0,201	200	25,80	0,347	ОЦК
		94,20	0,202	220	31,2	0,442	ГЦК
		107,26	0,142	220	48,13	0,402	ОЦК
		116,80	0,15	311	54,5	0,446	ГЦК

4.2 Мікроструктура та дефектний стан покриттів $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$

Необхідно відзначити те, що іони Au^- мають високий коефіцієнт розпилення [72]. Тому в процесі високодозної імплантації відбувається часткове розпилення з поверхні атомів N через їхні більш слабкі міжатомні зв'язки. У процесі імплантації відбувається утворення високої щільності індивідуальних каскадів зміщених атомів (твердого розчину заміщення), і з високою ефективністю утворюються дефекти [68] – петлі вакансійного й міжвузлового типу. Імпантовані іони Au^- у покритті формують нанокристаліти сферичної форми, розмірами в декілька нм (як це було показано при імплантації іонів Cu^- , Au^- в SiO_2 в [87]). У наноструктурному покритті ефективність рекомбінації точкових дефектів збільшується поблизу каскадів (або усередині них) через близькість інтерфейсів (меж розділу нанозерен, подвійних або потрійних стиків нанозерен) [68]. Крім того, у процесі імплантації важкими іонами збільшується процентне співвідношення інтерфейсів за рахунок роздроблення нанозерен від 8 до 5 нм і менше (як це було показано в результаті дослідження структурно-фазового стану), завдяки чому відбувається формування розупорядкованої полікристалічної структури без переважної орієнтації ГЦК фази. Таким чином, отримані наноструктурні покриття мають помітно більшу стійкість до опромінення іонами Au^- у порівнянні з монокристалами й полікристалами [75].

Більш докладно вивчити описані вище процеси, що відбуваються при імплантації, дозволяють дослідження проведені за допомогою просвічуючої електронної високороздільної мікроскопії. Були проведені дослідження різних зон покриття по глибині – щоб можна було судити як про стан покриття після іонної імплантації (у приповерхньому шарі), так і про вихідний стан покриттів (при проведенні ПЕМ аналізу на глибині покриття, яке не було піддано впливу іонної імплантації). На рис. 4.6 наведене зображення поперечного перерізу покриття $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$, імпантованого іонами Au^- до концентрації 2.1 ат.% з енергією 60 кеВ.

Як видно, глибина імплантації дорівнює близько 34 нм, що трохи більше теоретичних розрахованих даних. Видно, що поверхневий шар до глибини $R_p \approx 34$ нм розупорядкований, і має полікристалічну структуру, близьку до квазіаморфної. Нижче цього шару знаходиться нанокристалічна структура з розміром нанозерен близько 7 нм. Білою лінією на рис. 4.6 б виділене нанозерно розміром близько 7 нм, розташоване на глибині трохи нижче глибини імплантації. У той же час за результатами ПЕМ аналізу можна сказати, що в шарі, у якому відбулася імплантація, за рахунок каскадів важких іонів Au^+ і прямих балістичних зіткнень розміри нанозерен суттєво зменшуються й досягають значень $\approx (0.8 \div 1)$ нм. Також, виявлені локальні ділянки золота Au за допомогою мікродифракційного аналізу – відбиття від площини величиною 0,23 – 0,24 нм, які відповідають площині (111). Однак, на відміну від аналогічних робіт з імплантації золота [88–90, 94] наночастинки золота сильно роздроблені, невеликі по розміру. Пояснюється це тим, що покриття досить щільне, і при балістичних зіткненнях відбувається роздроблення не лише нанозерен покриття, але й наночастистинок золота.

На рис. 4.7 а наведений поперечний переріз покриття, на якому відзначені місця досліджень. У цілому, місця детальних досліджень були вибрані на різних глибинах (120 нм, 150 нм, 180 нм), а також біля поверхні зразка, безпосередньо у імплантованому шарі. Таким чином, можна судити про стан покриття як у вихідному стані (тобто на глибині покриття), так і в імплантованому шарі. На рис. 4.7 б приведені знімки електронної високороздільної мікроскопії. На цих знімках добре видні площини і їх обрив на межах. Видно, що середній розмір кристалітів становить $5 \div 7$ нм, що добре співвідноситься з результатами, отриманими по розширенню рентгенодифракційних кривих. Міжплощинні відстані для різних ділянок отриманих із даних мікродифракції показують, що в приповерхневій області (зона D на рис. 4.7а , б) проявляються відбиття від площин із ГЦК ґратками, з міжплощинними відстанями 0,250 нм (площина (111)) і 0,221 нм (площина (200)). Це трохи нижче в порівнянні з даними, отриманими з положення піків рентгенодифракційних спектрів, згідно з якими було отримано 0,257 нм (площина (111)) і 0,225 нм (площина (200)) відповідно.

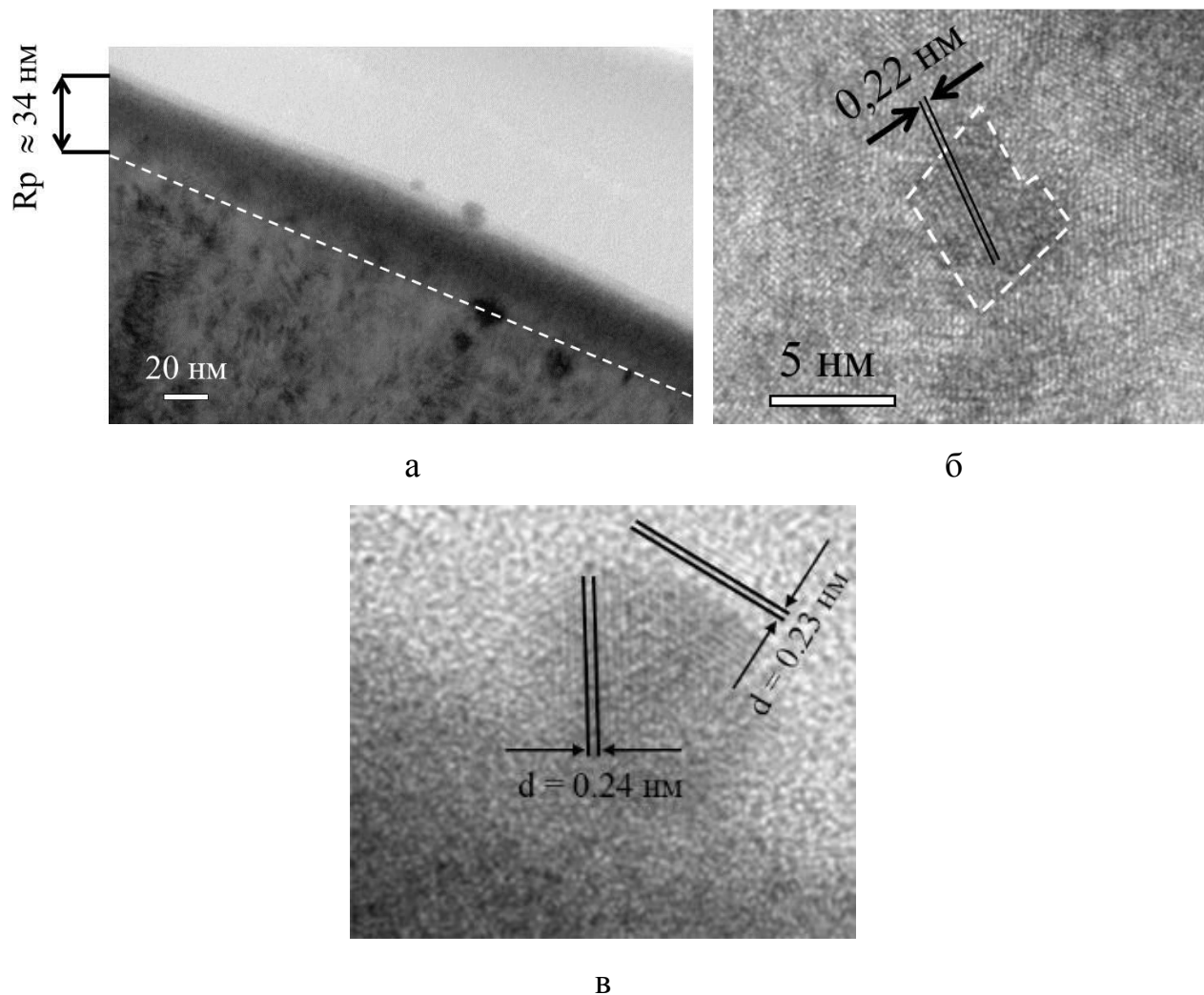
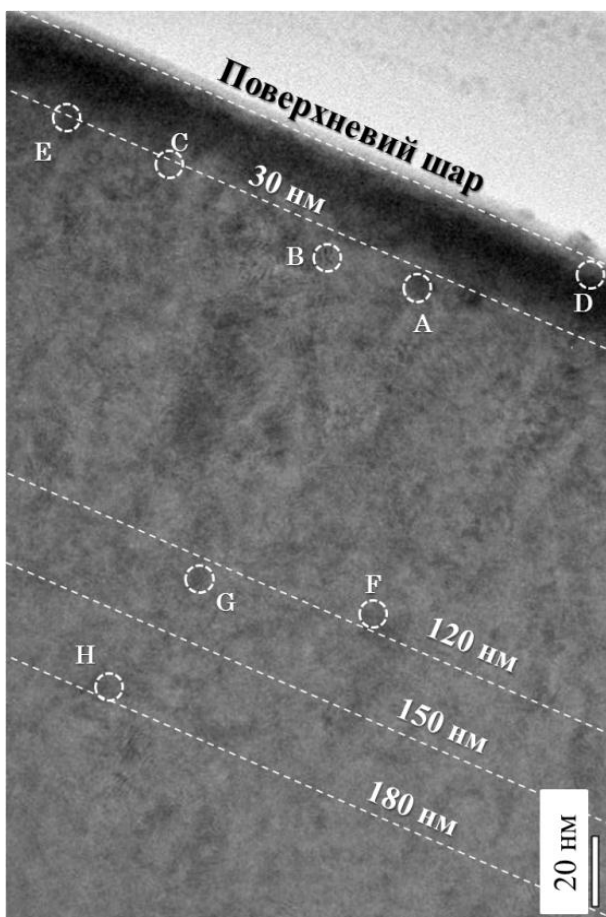
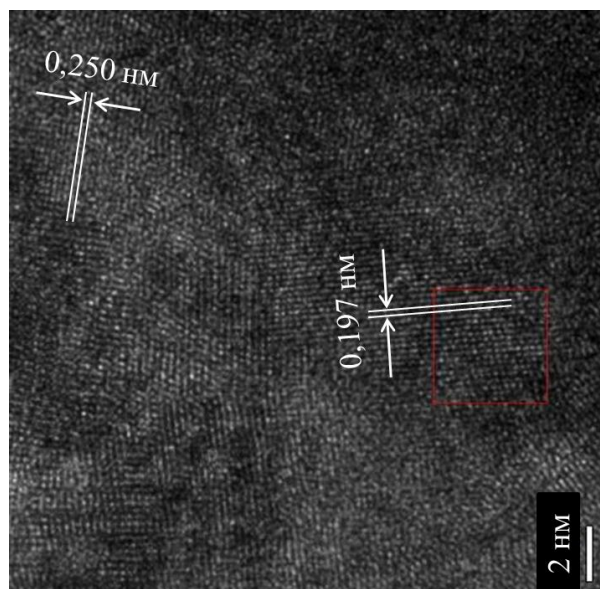


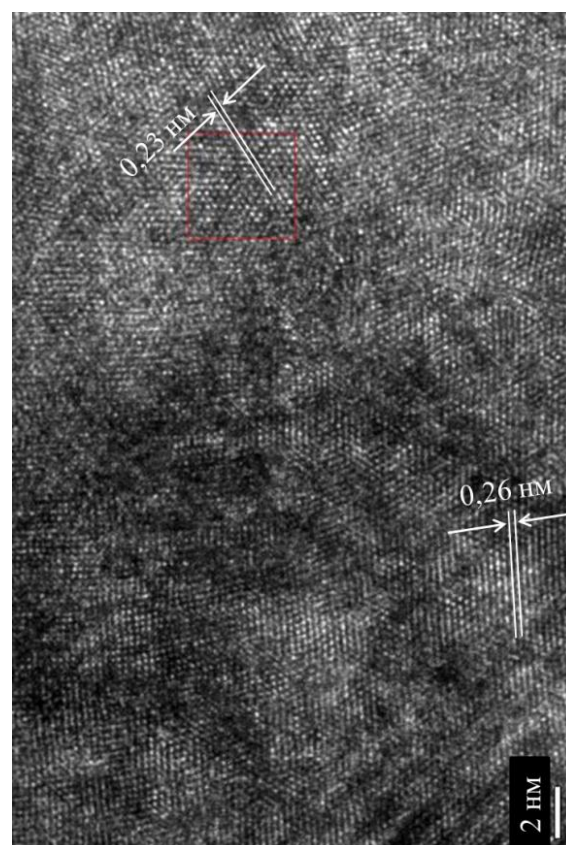
Рис. 4.6. ПЕМ зображення поперечного перерізу покриття $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$: (а) приповерхневий шар з позначеною глибиною імплантації; (б) ділянка покриття, розташований на глибині порядку 50 нм; (в) наночастинка золота в приповерхневому шарі, із позначеними міжплосинними відстанями



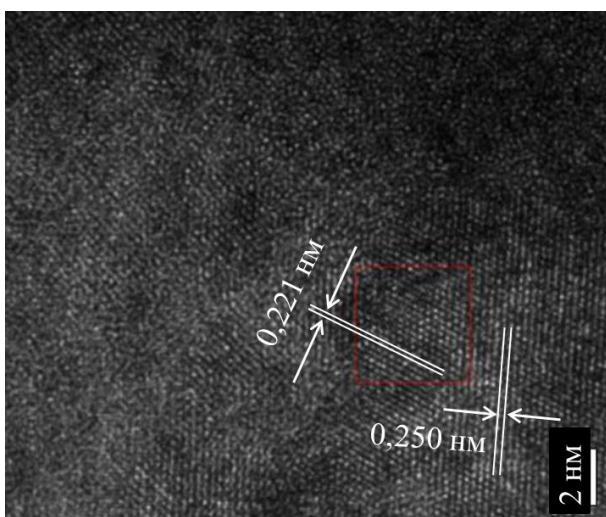
а



в



г



б

Рис. 4.7 ПЕМ зображення поперечного перерізу покриття $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ (а) літерами позначені місця детального аналізу; (б) в області поверхні (зона D); (в) в області поверхні (зона E); (г) в області поверхні (зона H)

Особливістю приповерхневої зони, розташованої на глибині 20÷30 нм від поверхні (зона Е на рис. 4.7 а, в) є додаткове відбиття на мікродифракції з міжплощинною відстанню 0.197 нм. Зіставляючи ці результати з даними малокутового рентгенодифракційного аналізу можна зробити припущення, що його поява пов'язана з наявністю в розглянутій області локальних областей на основі імплантованого золота, для якого міжплощинна відстань 0.197 нм відповідає площині (200).

В області більш глибоких шарів спостерігаються міжплощинні відстані величиною 0.255÷0.259 нм (площина (111)) і 0.226 нм (площина (200)), тобто до значень, близьких до отриманих для об'єму матеріалу за рентгенодифракційними даними. При цьому, на глибині 180 нм (зона Н на рис. 4.7 а, г) відзначена поява відбиттів з міжплощинною відстанню 0.275÷0.278 нм. Відомо, що ГЦК і ГЦП (гексагональна щільноупакована) кристалічні ґратки є близькими по своїй внутрішній енергії з досить невеликим енергетичним бар'єром для перетворення [123]. Також для нітридів перехідних металів із ГЦП ґратками міжплощинна відстань 0.275÷0.278 нм відповідає площині (100). У зв'язку з цим, можна припустити, що в локальних областях матеріалу покриття через неоднорідність складу при порівняно малому вмісті азоту, пов'язаному з низьким робочим тиском, може відбуватися перебудова ґраток із ГЦК у ГЦП по механізму зміщення. Рушійною силою такого процесу може виступати більша термодинамічна стабільність ГЦП ґратки при недостатчі азотних атомів в міжвузлових позиціях.

Особливий інтерес являє собою вивчення дефектної структури покриттів після іонної імплантації, тому що поява великої кількості дефектів в імплантованому шарі досить очікувана. На рис. 4.8 а представлено ПЕМ зображення, на якому позначені зони дислокацій – зсуву сусідніх кристалографічних площин на деяку відстань. Поява дислокацій у покритті могла відбуватися як безпосередньо під час проведення іонної імплантації, коли внаслідок балістичних зіткнень виникало руйнування кристалітів, і/або під дією зростаючих механічних напружень площини були зміщені. Ще одна причина,

коли під час релаксаційних процесів, що мають місце після іонної імплантації, відбувалося відновлення зруйнованих зерен по епітаксійному механізму. Тобто нові зерна «виростали» на старих, не зруйнованих, але з незначним зсувом основи кристалітів – що й викликало появу додаткових дислокаційних комплексів у покритті.

Також у покритті (у відносно незначній кількості), формуються порожнини. Поява порожнеч зв'язується з формуванням більших комплексів вакансій, у вигляді бі- або ж тривакансій, а також вакансійних кластерів. Поява вакансій відбувається під час процесу формування покриття (коалесценції острівців зародження, і т.д.), а також можливе його стимулювання радіаційним впливом – у розглянутому випадку, такий вплив могла створювати іонна імплантація. Таким чином, у покритті були сформовані порожнечі у вигляді макропор, або вакансійних тріщин – залежно від природи їх появи. На рис. 4.8 б наведені приклади порожнеч у покритті, помічені на глибині покриття близько 40-50 нм від поверхні.

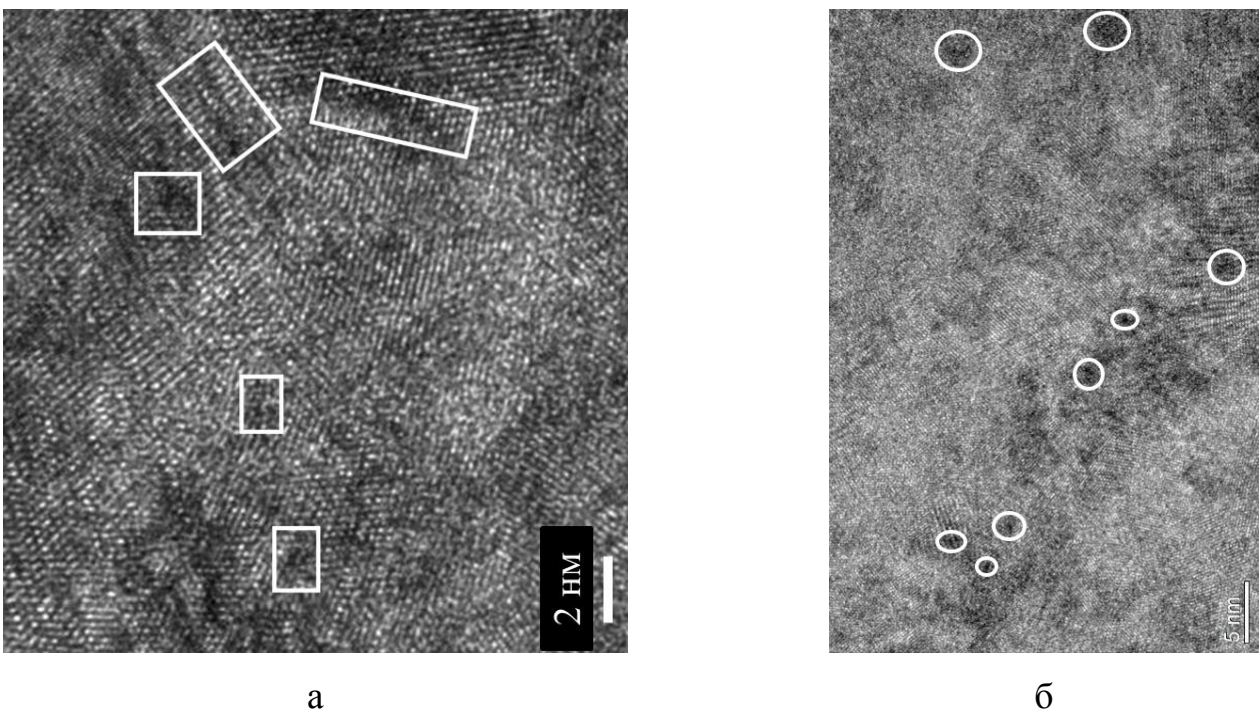


Рис. 4.8. ПЕМ зображення поперечного перерізу покриття $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ (а) на глибині близько 30 нм. Зони дислокацій виділені білими прямокутниками (б) на глибині близько 50 нм. Зони утворених порожнеч виділені білими овалами

Як було зазначено вище, імплантація важких негативно заряджених іонів золота Au^- приводить до формування розупорядкованої, аморфної структури в поверхневому й приповерхньому шарі покриття. Нанозерна роздроблені, і значно зростає частка інтерфейсів (подвійних і потрійних меж стиків зерен). Також, можна припустити, що згідно з моделлю, описаною в [68] на початкових стадіях іонної імплантації, під час впровадження іонів у покриття, кристаліти, орієнтовані по площині (200), піддавалися найбільшому руйнуванню внаслідок розвитку в них критичної концентрації точкових дефектів. Іншими словами, у першу чергу руйнувалися площини, орієнтовані перпендикулярно до площини пучка іонів. Згідно даним, отриманим за допомогою високороздільної просвічуючої електронної мікроскопії, величезна кількість роздроблених нанозерен спостерігається в області прямих балістичних зіткнень нанозерен, і іонів золота Au^- . Однак, уже на глибині близько 20 нм і більше, розмір зерен з 0,8-1 нм збільшується до 5-7 нм. Таким чином, можна припустити наступне.

Зерна, орієнтовані по площині (200), зруйновані частково, були відновлені по епітаксійному механізму під час релаксаційних процесів після проведення іонної імплантації, при контакті з площиною незруйнованої частини зерен. У якості можливого підтвердження цих процесів, слід звернутися до результатів рентгенодифракційного аналізу. У вихідному стані, у приповерхньому шарі шестиелементного покриття, отриманого при тиску 0,04 Па, переважає орієнтація [200], а також є присутнім орієнтація [111]. Однак після проведення іонної імплантації, інтенсивність від площини (200) зростає, одночасно зі зменшенням інтенсивності від площини (111). Для шестиелементного покриття, отриманого при більшому тиску робочого газу 0,4 Па, дане явище не настільки яскраво виражене, однак збільшення інтенсивності від площини (200) також спостерігається.

Під час іонної імплантації відбувається також і руйнування кристалітів, орієнтованих по площині (111). А збільшення інтенсивності від площини (200) викликано внеском імпантованого золота (згідно з результатами ПЕМ аналізу, золото має ОЦК ґратки, з орієнтацією [200]). Також, рентгеноструктурний аналіз

навіть при 2° дає інформацію про структурно-фазовий стан шару, товщиною вдвічі перевищуючу теоретичну, і практичну довжину пробігу іонів – товщина аналізованого шару близько 70 нм, а імплантаційні процеси мали місце на глибині до 30 нм (із поширенням дифузії дефектів до 35-40 нм).

Таким чином, збільшується рівень внутрішніх напружень у покриттях, і відбувається збільшення числа дефектів (наприклад, при відновленні зерен після іонної імплантації можуть утворюватися дислокації; руйнування й роздроблення зерен приводить до збільшення кількості інтерфейсів, і т.д.) у покриттях. З одного боку, це приводить до погіршення структурного стану. Але з іншого боку – може служити поліпшенням механічних властивостей покриттів (як це буде показано в наступному розділі), тому що всі дефекти, границі зерен і т.д. є перешкодою для просування дислокацій під час пластичної деформації матеріалу. А через те, що твердість речовини характеризує його опір пружній і пластичній деформації при вдавненні контртіла, можна сказати, що іонна імплантація негативних іонів золота Au^- приводить до поліпшення механічних властивостей покриттів.

Оскільки досліджувані покриття у вихідному стані являють собою полікристаліт, то при проведенні іонної імплантації значну роль відіграє ефект каналування. Атоми кристалічної решітки формують так звані канали вздовж основних кристалографічних осей; ці канали можуть бути аксіальними (коли канал обмежений декількома щільноупакованими атомними рядами), і площинними (коли канал обмежений двома кристалографічними площинами).

По мірі проведення іонної імплантації і формування аморфного шару в приповерхневому шарі, ефект каналування може слабшати, оскільки довжина пробігу іонів вздовж каналів в 2-50 разів більша для полікристалічної речовини, ніж аморфної. Максимальна довжина пробігу іону в каналі описується наступною формулою [124]:

$$R_{max} = \frac{2 \cdot E}{N \cdot S_e(E)}, \quad (4.1)$$

де R_{max} – максимальна довжина пробігу іонів,

E – кінетична енергія іонів,

N – кількість іонів,

$S_e(E)$ – коефіцієнт розпилення матеріалу при даній кінетичній енергії іонів E .

Розрахунки за допомогою програмного забезпечення SRIM показують, що можливе розповсюдження іонів імплантованого золота на глибину 50-60 нм, що свідчить про присутність ефекту каналування. Але, максимальний пік концентрації іонів спостерігається на глибині 20-30 нм, що добре корелюється як з розрахованими теоретичними довжинами вільного пробігу іонів, так і з результатами високороздільної просвічуючої електронної мікроскопії.

Саме ефекти каналування спричиняють появу точкових дефектів на глибині покриття (поява їх у приповерхневому шарі описана вище) під час деканалуванні (яка з'являється при виході іонів з каналу, і її зіткненню з атомами речовини). При цьому, іони втрачають частину своєї енергії при проходженні каналу. Умова виходу імплантованої частинки описується наступним співвідношенням [124]:

$$r_{min} \approx d \cdot \psi, \quad (4.2)$$

де d – ширина каналу (відстань між атомами в ланцюгу, каналі),

ψ – кут розсіювання іонів, який зазвичай не перевищує декількох градусів.

Доволі важко описати профіль імплантованих іонів. Під час процесу іонної імплантації, профілі імплантованих іонів суттєво змінюються під впливом процесів розпилення, дифузії та сегрегації, іонного перемішування та формування стабільних фаз. Але основним процесом, як це уже відмічалось раніше, є процес розпилення матеріалу.

Для теоретичного опису профілю імплантованих іонів необхідно накласти наступні умови: є відсутнім селективне розпилення атомів матриці або впроваджених атомів; не береться до уваги ефект атомів віддачі; форма профілів розподілу близька до гаусівської.

Таким чином, максимум концентрації домішок (тобто імпантованих іонів) можна описати формулою [124]:

$$N_{max} = \frac{N}{S} \cdot erf\left(\frac{D \cdot S}{2\sqrt{2} \cdot N \cdot \Delta R_p}\right), \quad (4.3)$$

де N_{max} – максимальна концентрація іонів,

N – кількість атомів в 1 см^3 речовини мішені;

D – коефіцієнт дифузії,

S – коефіцієнт розпилення матеріалу мішені,

ΔR_p – девіація пробігу іонів в мішені.

Концентраційний профіль можна описати наступною формулою [124]:

$$N(x)_p = \frac{N}{2 \cdot S} \cdot erf\left(\frac{x - R_p}{\sqrt{2} \cdot \Delta R_p}\right) \quad (4.4)$$

де $N(x)_p$ – концентрація іонів на глибині p .

Висновки до розділу 4

1. Уперше проведена іонна імпантација покриттів $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ і $(\text{TiZrHfVNBa})\text{N}_x$ негативними іонами Au^- з дозою $8 \cdot 10^{20}$ і $1 \cdot 10^{21}$ іон/ м^2 та досліджений її вплив на фазовий стан, мікроструктуру й дефектний стан покриттів.

2. Довжина вільного пробігу іонів в покриттях складає від 20,7 до 32,6 нм у залежності від щільності матеріалу покриття. Концентрація золота в імпантованому шарі покриття $(\text{TiZrHfVNBa})\text{N}_x$ складає 2,1 ат. %.

3. За рахунок балістичної взаємодії імпантованих іонів та покриття, спостерігається розупорядкування поверхневого шару покриття, збільшення

об'ємної частки ОЦК фази (також за рахунок формування шару імплантованого золота) і зменшенню розміру нанозерен до 0,8-0,1 нм.

4. Рентгеноструктурні дослідження показують, що відбувається зміщення дифракційних піків в сторону менших кутів для площини (200) і в сторону більших кутів для площини (100), у зв'язку з чим змінюється напружений стан покриттів – для площини (200) внутрішні напруження збільшуються, для площини (110) – зменшуються.

5. За рахунок ефекту каналування, зміщення кристалічних площин під час балістичної взаємодії матеріалу покриття та іонів золота, а також процесу відновлення зруйнованих зерен за епітаксійним механізмом під час релаксаційних процесів спостерігається збільшення кількості точкових дефектів у покриттів, що в свою чергу, впливає на фізико-механічні властивості досліджуваних покриттів.

РОЗДІЛ 5

МЕХАНІЧНІ Й ТРИБОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НІТРИДНИХ ПОКРИТТІВ (TiZrHfVNbTa) N_x

Логічним завершенням досліджень властивостей захисних покриттів є дослідження їх механічних і трибологічних властивостей – які, властиво, і визначають у найбільшій мірі сферу практичного використання покриттів. Досліджуючи й пояснюючи такі властивості як механічна твердість, модуль пружності, і т.д., необхідно враховувати особливості фазово-структурного стану матеріалу покриттів, тому що відомо, що при переході на нанорівень, фізичні величини й параметри визначаються іншими факторами, ніж у випадку макрорівня.

Так, для нанокристалічних матеріалів, згідно із законом Хола-Петча твердість H є обернено пропорційною величині розміру зерна d ($H \sim d^{-1/2}$). Зі зменшенням розмірів зерен у покриттях, збільшуються внутрішні напруження, завдяки зменшенню відстані між точками зчеплення дислокацій. Максимальна твердість покриття досягається при розмірі зерен в інтервалі 8–12 нм, коли відбуваються безперервні переходи між мікроскопічними процесами зародження й руху дислокацій, і міжкристалічні процеси проковзування по межах зерен. Таким чином, для підвищення твердості нанорозмірних матеріалів потрібно або підвищувати щільність границь розділу зерен (наприклад, збільшуючи енергію іонного пучка при нанесенні покриття), або ж шляхом ущільнення меж розділів за рахунок утворення прошарків аморфної фази (як це було показано в огляді [125]).

У випадку нітридних покриттів на основі високоентропійних сплавів, також відбуваються значні викривлення кристалічних ґраток, за рахунок утворення твердого розчину атомів, що сильно відрізняються по радіусу. Таким чином, у пружних полях напружень, викликаних вищезгаданими викривленнями кристалічних ґраток, також відбувається гальмування поширення дислокацій.

Кількість складових елементів покриття у випадку нітридів високоентропійних сплавів може впливати на цей процес, оскільки більша

кількість атомів може приводити до більш сильних викривлень ґраток. А також, змінюючи параметри осадження – збільшуючи енергію іонів при напыленні – можна досягти одержання покриттів із поліпшеними механічними характеристиками. Також, радіаційне стимулювання роздроблення зерен і збільшення частки інтерфейсів у покритті внаслідок проведення іонної імплантації може вплинути на поліпшення механічних характеристик – зокрема, збільшення механічної нанотвердості речовини.

Таким чином, дослідження фазово-структурного стану, елементного складу й мікроструктури покриттів як у вихідному стані, так і після проведення іонної імплантації важкими негативними іонами золота Au^- важливі для пояснення й розуміння досліджуваних механічних і трибологічних властивостей покриттів шестиелементного нітриду $(TiZrHfVNbTa)N_x$, про які і піде мова в даному розділі.

5.1 Механічні властивості покриттів $(TiZrHfVNbTa)N_x$

У результаті проведених вимірювань, були побудовані криві навантаження-розвантаження, а також розрахована нанотвердість H і наведений модуль пружності E_r покриттів на різній глибині. Отримані результати приведені в таблиці 5.1, де також наведені розраховані параметри, такі, як співвідношення H/E_r – індекс в'язкопластичності. Механічні властивості покриттів сильно залежать від відношення твердості H до наведеного модуля Юнга E_r [126]. Для підвищення стійкості до пружної деформації руйнування й зменшення пластичної деформації матеріал повинен мати високу твердість і низький модуль пружності.

Для деяких матеріалів відношення H/E_r може досягати 0,14 [127]. У роботі [128] було показано, що по величині відношення H/E_r усі матеріали можуть бути розділені на три групи, що різняться по структурному стану. Це крупнокристалічні матеріали, в основному різні метали й сплави ($H/E_r < 0,04$), дрібнокристалічні й наноматеріали ($0,05 \leq H/E_r \leq 0,09$), і матеріали в аморфному й аморфно-нанокристалічному стані ($H/E_r > 0,1$).

Дослідження для зразків серії 4 і 5 проводилися вже після проведення іонної імплантації. Як приклад залежності нанотвердості й наведеного модуля пружності, показаний рис. 5.1, на якому також позначені зони значень індексу в'язкопластичності. Варто відзначити, що наведені дані для співвідношення H/E_r є усередненими значенням, оскільки спочатку розраховувалося дане співвідношення для кожної точки вимірювання, а потім було розраховано середнє значення.

Таблиця 5.1

Результати наноіндетування для зразків $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$, отриманих при різних умовах осадження

Зразок, серія	H , ГПа	E_r , ГПа	H/E_r	H_{max} , ГПа	E_{rmax} , ГПа
4	27,80	265,23	0,105	36,66	285,86
5	34,22	278,14	0,123	39,05	296,85
6	25,20	215,92	0,117	32,83	226,34
7	28,68	267,07	0,107	45,32	313,67

Видно, що нанотвердість поступово зростає до значення 38,3 ГПа на глибині 19,3 нм, потім стабільно тримається в районі 36,3 – 37,7 ГПа, з максимумом в 39 ГПа на максимальній глибині аналізу 67,34 нм. Таким чином, найбільші значення твердості спостерігаються в області іонної імплантації, і трохи більше.

Таким чином, можна сказати, що імплантація важких негативних іонів золота Au^- приводить до покращення механічних властивостей покриттів. Механізм збільшення нанотвердості описано в розділі 4 – іонна імплантація приводить до збільшення точкових дефектів у покритті, розмір зерен зменшується, і одночасно зростає частка інтерфейсів (подвійних і потрійних стиків нанозерен). Усе це приводить до створення областей, що виступають перешкодою для пересування дислокацій при пластичній деформації, і, таким чином, твердість покриттів збільшується.

Важливо відзначити, що в цьому випадку основну роль зіграли процеси, що відбуваються в покритті, а не сама речовина, що викликала ці процеси – тому що золото є пластичним матеріалом, і його впровадження може навпаки, зменшити твердість покриттів. Однак за рахунок його маси, а також фізики процесу іонної імплантації, відбуваються балістичні зіткнення, роздроблення зерен, і т.д., внаслідок чого ми можемо говорити про поліпшення механічних властивостей.

Варто сказати, що значення співвідношення H/E_r перевищує 0,1 – у середньому є рівним 0,127. Якщо зіставити це з описом даного співвідношення вище, це говорить про те, що покриття в приповерхньому шарі перебуває в аморфному і аморфно-нанокристалічному стані. Це також підтверджується результатами досліджень високроздільної просвічуючої електронної мікроскопії. Можна було б припустити, що також завдяки формуванню аморфної фази, яка може бути прошарком у межах нанокристалічних зерен, відбувається ущільнення меж розділу зерен. Однак це лише припущення, і точно судити про це неможливо, оскільки для цього необхідні більш детальні й точні аналізи, і, навіть якщо даний процес має місце, то він має швидше за все, випадкову природу. Оскільки формування локальних областей саме такого характеру (нанокристалічна фаза, оточена аморфною фазою) за допомогою іонної імплантації є важким, якщо не нездійсненним завданням.

На рис. 5.2 представлені АСМ зображення відбитка індентора для покриття серії 5, а також для зразка серії 7. Як видно, на краях відбитка не спостерігається тріщин та руйнувань (для обох досліджуваних зразків). Можна зробити висновок, що отримані покриття досить пластичні, що підтверджується розрахованими даними індексу в'язкопластичності H/E_r .

Також, була розрахована відносна зміна твердості від глибини проникнення індентора $\Delta H_L/H_L$ ($(H_{L2}-H_{L1})/H_{L2}$) що дозволяє судити про збільшення твердості на досліджуваних глибинах шару покриття. Таким чином, можна сказати на якій глибині було виміряне найбільше збільшення твердості – а отже, можна судити про вплив іонної імплантації на механічну твердість. Графік залежності приведений нижче на рис. 5.3.

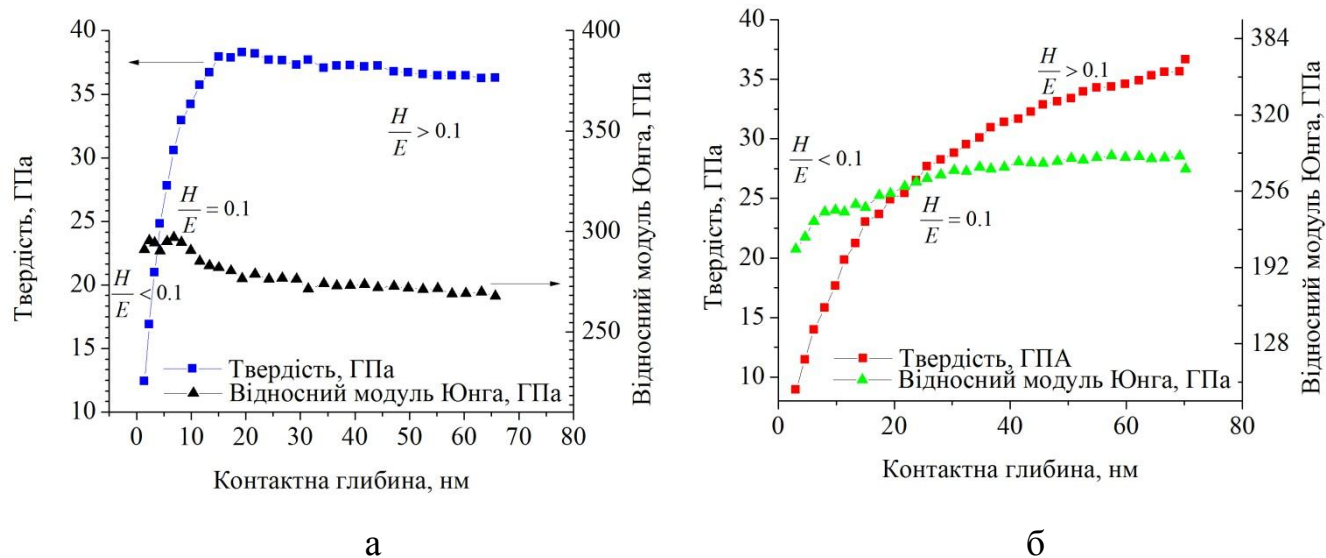
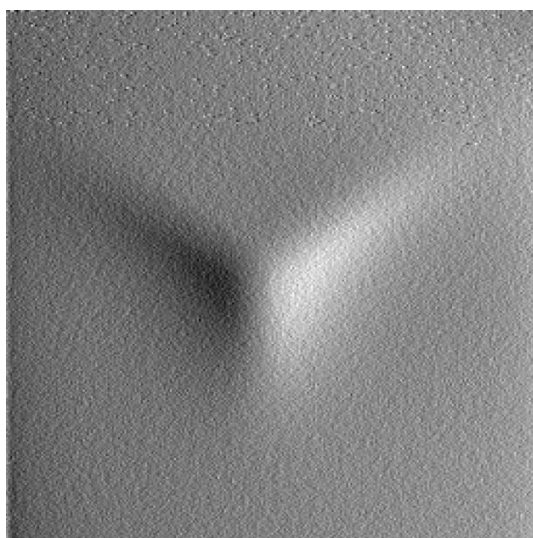
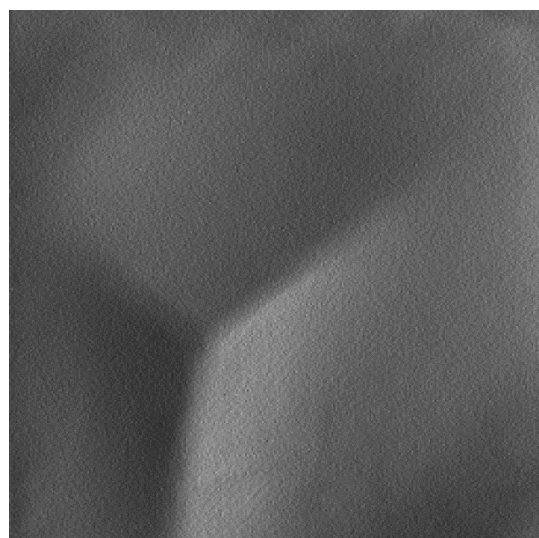


Рис. 5.1. Залежність нанотвердості й відносного модуля Юнга від контактної глибини для зразка (а) 5 серії та 7 серії (б)



а



б

Рис. 5.2. АСМ зображення відбитка nanoіндентора в покритті, для зразка серії 5 (а) і для зразка 7 (б)

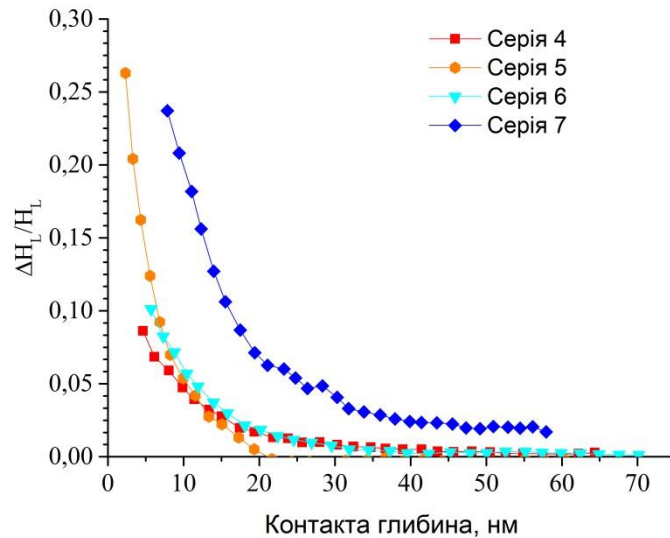


Рис. 5.3. Залежність відносної зміни твердості $\Delta H_L/H_L$ від контактної глибини індентора для покриттів $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$, серії 4-7

Видно, що найбільший приріст твердості спостерігається в імплантованому шарі – до 25 нм. Збільшення нанотвердості не є дуже значним для неімплантованих покриттів, але також, збільшення спостерігається на приблизно такій же глибині (20 нм). Зразок серії 7 демонструє більшу твердість, через кращі механічні характеристики.

5.2 Трибологічні властивості покриттів $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$

Вивчення механічних характеристик (твердості) шарів покриттів проводилося на твердомері ДМ-8. Із метою зниження впливу крапельної складової (шорсткості) і для більш точного вимірювання твердості частина покриттів після осадження полірувалася. Твердість покриттів $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ складала $HV_{0,2} = 51$ ГПа при $P = 0,4$ Па, $HV_{0,2} = 38$ ГПа при $P = 0,093$ Па для покриттів отриманих при $U_{\text{пл}} = -150$ В и середнього значення $HV_{0,2} = 40$ ГПа для покриттів, отриманих при $U_{\text{пл}} = -70$ В. Зразок серії 5 досліджувався в початковому стані, не після іонної імплантації.

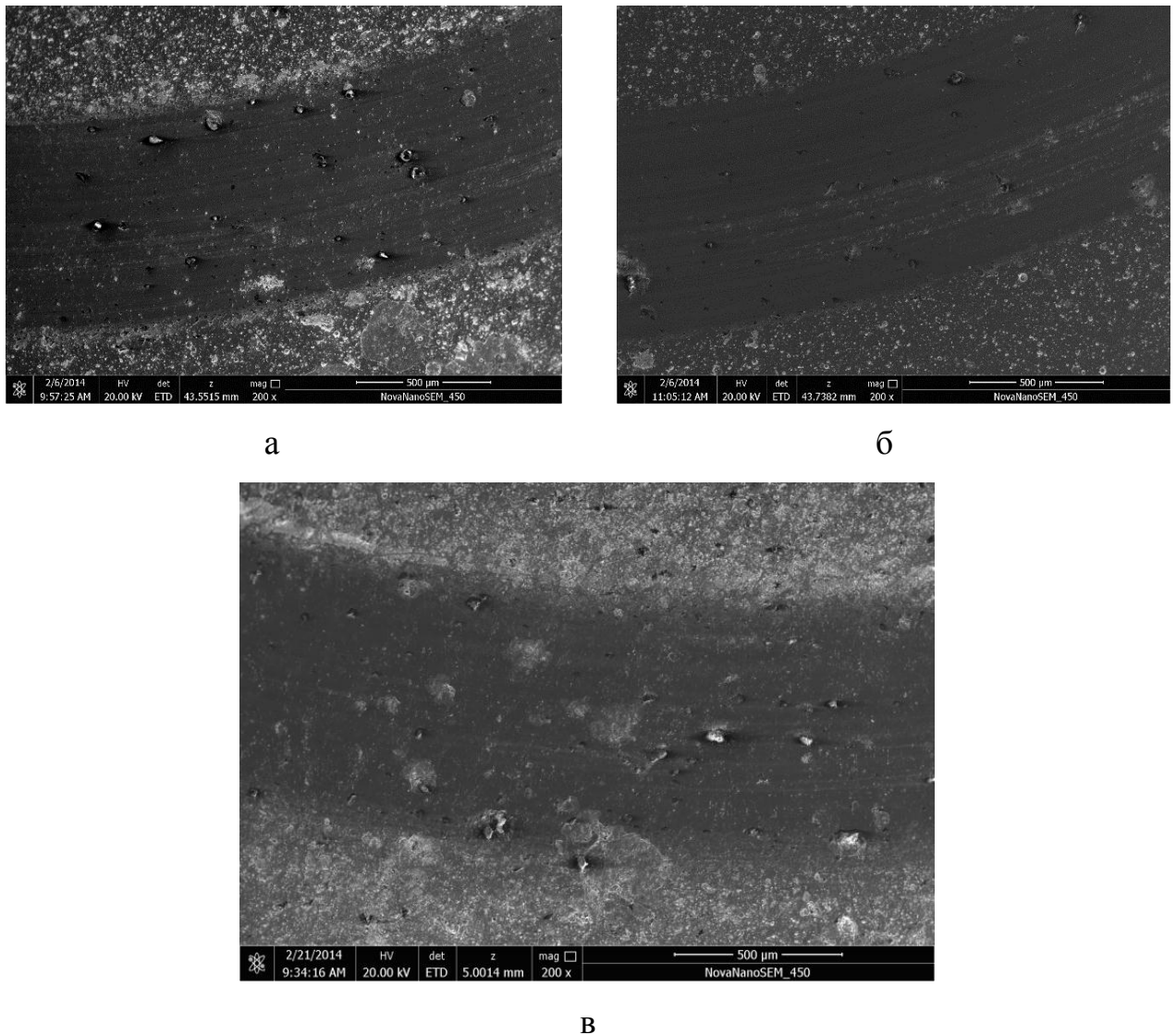


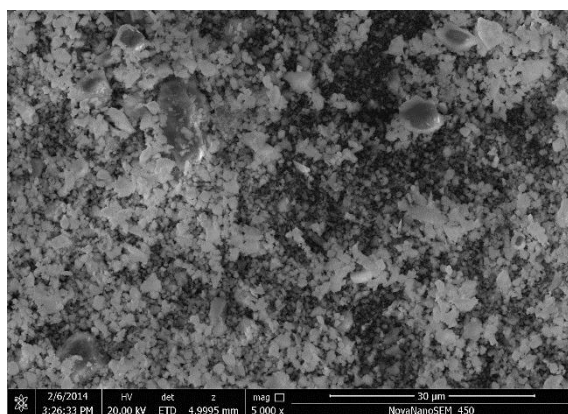
Рис. 5.4. Мікрофотографії доріжок зношування покриттів, отриманих за допомогою РЕМ: (а) – покриття, отримане при тиску реакційного газу $P = 0,4$ Па; (б) – при $P = 0,093$ Па ($U_{\text{пр}} = -150$ В), (в) – при $P = 0,093$ Па ($U_{\text{пр}} = -70$ В)

Із аналізу зображень доріжок зношування (рис. 5.4), отриманих за допомогою РЕМ, і результатів елементного аналізу (таблиця 2) випливає, що покриття після всього процесу стирання не втрачають цілістності й не стираються до появи підкладки. Результати свідчать, що в процесі тертя відбувається окисно-механічне зношування. Процес окисно-механічного зношування здійснюється в умовах впливу навколишнього середовища й динамічних взаємодій між контактуючими матеріалами [130–132].

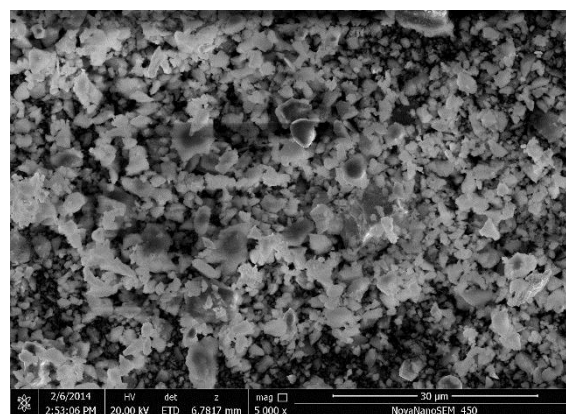
Елементний аналіз поверхні доріжок тертя покриттів (ат.%)

№ серії	N,	O	Zr	Nb	Ti	V	Hf	Ta
5	51,48	2,49	8,48	8,17	8,11	6,64	9,39	5,2
6	50,63	1,97	8,73	8,18	10,23	7,03	8,67	4,54
7	34,81	15,73	10,26	10,42	15,36	4,8	4,1	4,52

У процесі зношування на поверхні доріжок тертя, можливо, формуються плівки окислів, про що й свідчать дані рентгенівського енергодисперсійного аналізу продуктів зношування, знімки поверхні яких наведено на малюнку 5.5, а дані елементного аналізу в таблиці 5.3.



а



б

Рис. 5.5. Структура зношування покриттів $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$: (а) – при стиранні покриттів серії 1; (б) – при стиранні покриттів серії 2

Елементний аналіз продуктів зношування (ат.%)

№ серії	N	O	Al	Hf	Zr	Nb	Ti	V	Ta	Fe
5	27,26	49,07	2,98	3,4	3,76	3,65	3,57	2,93	2,91	0,47
6	23,01	51,67	8,85	2,59	2,97	2,86	3,2	2,24	2,18	0,43
7	–	75,76	6,72	–	4,72	4,51	8,28	–	–	–
8	17,92	37,28	9,93	4,69	5,58	5,81	9,37	–	–	9,42

Як видно з отриманих результатів, у покриттях, отриманих при використанні меншого потенціалу зсувуна підкладці під час осадження (-70 В) відбувається більш сильне забруднення киснем поверхні, що можна зв'язати з меншою величиною макродеформації, що розвивається в цьому випадку.

Такі продукти зношування з однієї сторони захищають поверхню тертя від зношування, а з іншого боку утворюючи окисли з металами, такими як Ti, Nb, Hf продукти окисного зношування можуть мати більшу твердість і викликають абразивне зношування. У зв'язку з цим, важливими даними механічних властивостей покриттів є коефіцієнт тертя й зносостійкість у порівнянні зі зношуванням контртіла.

На рис. 5.6 приведені графіки залежності коефіцієнта тертя й сили тертя під час випробування, від часу вимірів для зразка серії 7. Як видно із графіка, з початку випробувань коефіцієнт тертя збільшується, і змінюється в межах 0,8 – 0,92. Також, на кривій не спостерігається стабільних ділянок – можливо, це пов'язане з особливостями рельєфу поверхні зразка.

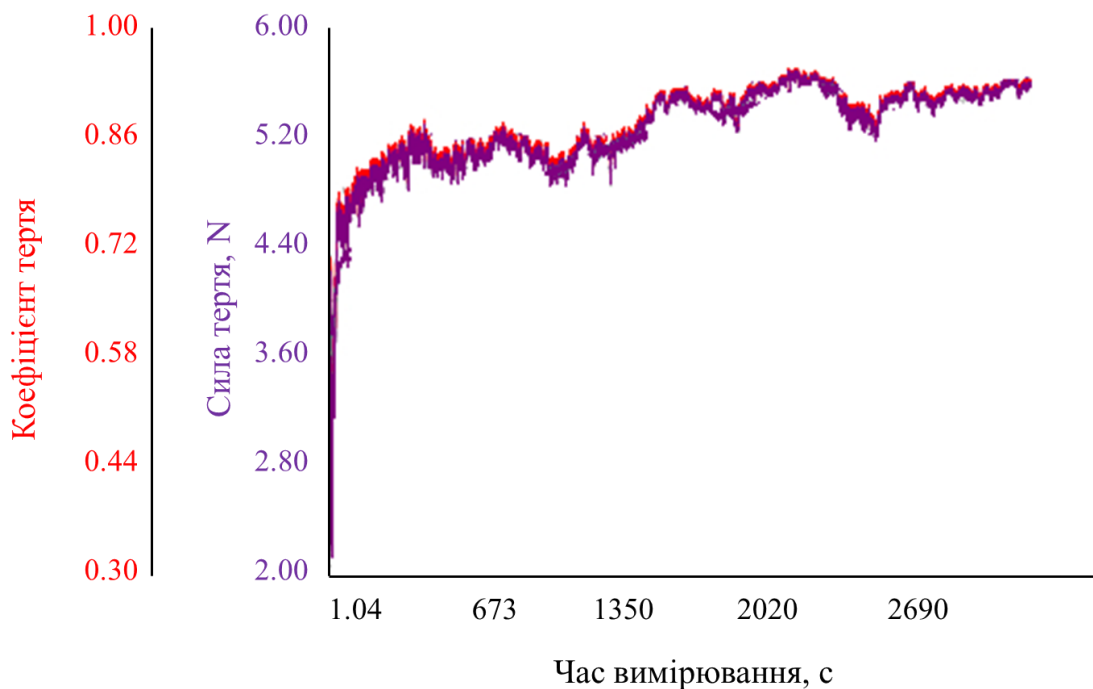


Рис. 5.6. Результати трибологічних випробувань сталевого диска після нанесення покриття $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$, зразок серії 7

Значення коефіцієнта тертя μ і зносостійкості, отримані при випробуваннях «покриття $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ – контртіло Al_2O_3 », показано в таблиці 5.4.

Таблиця 5.4

Трибологічні характеристики систем «підкладка Сталь 45 – Al_2O_3 » і «покриття $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ – Al_2O_3 »

Зразок / покриття	Коефіцієнт тертя, μ		Фактор зношування $\text{мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{мм}^{-1}$	
	Початковий	При випробуваннях	Контртіла ($\cdot 10^{-6}$)	Зразка ($\cdot 10^{-5}$)
Сталь Р6М5	0,211	0,474	4,69	5,12
Серія 5	0,611	0,901	8,74	2,74
Серія 6	0,507	0,864	9,92	2,12
Серія 7	0,687	0,98	7,11	3,27
Серія 8	0,701	1,01	6,98	3,83

Для всіх зразків коефіцієнт тертя приблизно рівний 0,9. Настільки високі значення можна пояснити наявністю крапельної фракції, яка властива покриттям, отриманим із прямогочного плазмового пучка. За отриманими результатами можна також відзначити, що в умовах тертя, реалізованого в наших експериментах, багатоеlementні покриття на основі $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ мають високу зносостійкість. Найбільша зносостійкість досягається в покриттях отриманих при $P = 0,093$ Па і $U_{\text{пп}} = -150$ В, для яких характерна відсутність переважної орієнтації зерен-кристалітів і спостерігається найбільша величина мікродеформації. У випадку $U_{\text{пп}} = -70$ В ця тенденція зберігається, хоча з більш високим ступенем зношування, що також можна зв'язати з меншою по абсолютній величині мікродеформацією.

Порівнюючи отримані результати, наприклад, з результатами дослідження зносостійкості покриттів $(\text{TiHfZrVNb})\text{N}$ [8], покриття на основі $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ демонструють більший фактор зношування – його мінімальне значення рівне $2,12 \cdot 10^{-5} \text{мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{мм}^{-1}$, в той час, як для покриттів п'ятиelementної системи $(\text{TiHfZrVNb})\text{N}$ даний параметр дорівнює $0,039 \cdot 10^{-5} \text{мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{мм}^{-1}$.

Висновки до розділу 5

1. Досліджений вплив іонної імплантації на механічні властивості багатокомпонентних нітридних покриттів $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$. Показано, що покриття демонструють збільшення твердості до 34,22 ГПа, і наведеного модуля Юнга до 278,14. Також, збільшується коефіцієнт в'язкопластичності до 0,123.

2. Показано, що найбільші значення відносного збільшення твердості для покриттів після проведення іонної імплантації зафіксовані на глибині пробігу іонів – 20 – 30 нм від поверхні покриття.

3. Показаний взаємозв'язок мікроструктури імпантованих покриттів і механічної нанотвердості – зменшення розміру нанозерен, збільшення кількості інтерфейсів, зміцнення меж зерен за рахунок аморфної фази приводять до збільшення твердості покриттів.

4. Показано, що нанесення покриття $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ на сталевий диск приводить до підвищення коефіцієнта тертя від 0,474 до максимального значення 1,01. Також, спостерігається підвищення стійкості зразка до зношування – фактор зношування зменшується від $5,12 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{мм}^{-1}$ до мінімального значення $2,12 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{мм}^{-1}$.

ВИСНОВКИ

1. У результаті дослідження елементного й фазового складу, напружено-деформованого стану покриттів п'яти- та шестикомпонентних нітридів $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ і $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$, отриманих за різних умов осадження (тиску робочого газу), було виявлено наступне:

- підвищення тиску робочого газу від 0,053 до 0,53 Па під час осадження покриттів $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ та від 0,04 до 0,4 Па – для покриттів $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ приводить до підвищення концентрації азоту в покритті (від 35,3 до 57,8 % та від 45,7 до 54,4 % відповідно) і зменшення концентрації легких атомів;

- у покриттях $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ і $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ відбувається формування двох основних кристалічних фаз – ОЦК (фази високоентропійного сплаву у вихідному стані) і ГЦК (фази нітриду високоентропійного сплаву); об'ємна частка ГЦК фази зростає в покриттях за зростання тиску робочого газу від 0,053 до 0,53 Па та від 0,04 до 0,4 Па відповідно;

- у разі п'ятикомпонентних покриттів $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ зміна умов осадження обумовлює зміну фазового стану від аморфного до нанокластерного та нанокристалічного, із середнім розміром кристалітів 5–10 нм і переважного напрямку росту кристалітів по осі (200);

- для шестиеlementних покриттів $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ не спостерігається формування аморфної фази за низького тиску робочого газу, проте відбувається формування нанокристалічної фази із середнім розміром кристалітів 17–20 нм та переважним напрямком росту кристалітів по осі (111);

- покриття у вихідному стані перебувають під напруженнями стиснення розміром від $-0,25$ до $-3,14$ ГПа для покриттів $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ та від $-2,97$ ГПа до $-3,86$ ГПа для $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$, що пояснюється впровадженням атомів азоту в кристалічні ґратки, спричинюючи їх деформацію.

2. Іонна імплантація покриттів $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ і $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ негативними іонами Au^- дозою $8 \cdot 10^{20}$ та $1 \cdot 10^{21}$ іон/м² призводить до:

- розупорядковування поверхневого шару покриття, збільшення об'ємної частки ОЦК-фази і зменшення розміру нанозерен до 0,8–1 нм за рахунок балістичної взаємодії матеріалу покриттів з імплантованими іонами;

- збільшення кількості точкових дефектів у покритті, що зумовлено ефектом каналування, зміщенням кристалічних площин під час балістичної взаємодії матеріалу покриття та іонів золота, а також відновленням зруйнованих зерен за епітаксійним механізмом під час релаксаційних процесів;

- збільшення внутрішніх напружень покриттів для площини (200) та зменшення – для площини (110).

3. У результаті дослідження нанотвердості та трибологічних властивостей (коефіцієнта тертя й фактора зношування) покриттів шестиелементних нітридів $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ до і після проведення іонної імплантації було показано, що:

- твердість покриттів після іонної імплантації зростає до максимального значення 39,05 ГПа (за значення відносного модуля Юнга 296,85 ГПа), а індекс в'язкопластичності збільшується до 0,123, що пояснюється зміною дефектного стану покриттів і формуванням точкових дефектів;

- найбільші значення відносної зміни твердості $\Delta H_L/H_L$ для покриттів після проведення іонної імплантації спостерігаються безпосередньо в області проективного пробігу іонів (20–30 нм);

- спостерігається збільшення коефіцієнта тертя для покриттів $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ від 0,474 до максимального значення 1,01 та відбувається покращання зносостійкості покриттів (фактор зношення зменшується від $5,12 \cdot 10^{-5}$ до $2,12 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{мм}^{-1}$); зношування покриттів відбувається за окисно-механічним механізмом, про що свідчить наявність кисню в поверхні доріжок тертя та продуктах зношення;

- після проведення імплантації відбувається збільшення індексу в'язкопластичності $H/E_r \geq 0,1$, що свідчить про покращання зносостійкості даного покриття.

ПРИМІТКИ

На закінчення хотілося б висловити глибоку подяку своєму науковому керівнику, завідувачу кафедри наноелектроніки, доктору фізико-математичних наук, професору Олександрові Дмитровичу Погребняку за керівництво в аспірантурі, надану всебічну допомогу у виконанні досліджень, обговорень і аналізі результатів дисертаційної роботи.

Також, автор вдячний науковій групі доктора наук, проф. Й. Такеди (NIMS, Цукуба, Японія) за допомогу в проведенні досліджень елементного, фазового аналізу, ПЕМ досліджень, і проведенні іонної імплантації, і співавторам статей за обговорення отриманих результатів, та допомогу у формулюванні висновків.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- [1] A. D. Pogrebnjak *et al.*, “Influence of Deposition Parameters and Thermal Annealing on the Structure and Properties of Nitride Coatings (TiHfZrVNb)N,” *Acta Phys. Pol. A*, vol. 125, no. 6, pp. 1296–1299, Jun. 2014.
- [2] A. D. Pogrebnjak *et al.*, “Influence of the Structure and Elemental Composition on the Physical and Mechanical Properties of (TiZrHfVNb)N Nanostructured Coatings,” in *Advanced Processing and Manufacturing Technologies for Nanostructured and Multifunctional Materials*, vol. 35, no. 6, 2015, pp. 173–183.
- [3] A. D. Pogrebnjak *et al.*, “Influence of deposition parameters on the structure and properties of nitride coatings (Ti, Hf, Zr, V, Nb)N of highentropy alloys before and after annealing under 600°C,” in *Proceedings of the 8th International Conference “New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation” NEET, Zakopane, Poland, 2013*, p. 54.
- [4] O. V. Bondar, V. M. Beresnev, I. V. Yakushchenko, Takeda, Y., R. Krause-Rehberg, and D. A. Kolesnikov, “Influence of deposition parameters and annealing on phase-elemental composition of nitride high entropy alloys (Ti-Zr-Hf-V-Nb)N,” in *Proceedings of the 23rd Int. Crimean Conference “Microwave & Telecommunication Technology” (CriMiCo’2013), Sevastopol, Ukraine, 2013*, pp. 802–803.
- [5] A. D. Pogrebnjak *et al.*, “Influence of Deposition Parameters on Physical and Mechanical Properties of Nitride High- Entropy Alloys (Ti-Zr-Hf-V-Nb)N,” in *Proceedings of the 3rd international conference NAP-2013, Alushta, Ukraine, 2013*, p. 02FNC26-1 – 02FNC26-3.
- [6] I. V. Yakushchenko *et al.*, “Influence of residual gas pressure on the properties of nitride high-entropy alloys (TiZrAlYNb)N,” in *Radiation Interaction with materials: fundamentals and application 2014*”, Kaunas, Lithuania, 2014, pp. 222–225.
- [7] A. D. Pogrebnjak, O. V. Bondar, I. V. Yakushchenko, C. Kozak, and K. Czarnacka, “Influence of High- Dose Ion Implantation on Structure and Properties

of Nitrides of High-Entropy Alloys,” in *Proceedings of the 9th International Conference “New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation” NEET 2015, Zakopane, Poland, 2015*, p. 146.

- [8] A. D. Pogrebnjak *et al.*, “The effect of the deposition parameters of nitrides of high-entropy alloys (TiZrHfVNb)N on their structure, composition, mechanical and tribological properties,” *J. Superhard Mater.*, vol. 35, no. 6, pp. 356–368, Nov. 2013.
- [9] М. В. Каверин *и др.*, “Влияние дефектов и примесных атомов на физико-механические свойства наноструктурных покрытий в области границ их раздела,” *ФИИП*, vol. 11, no. 2, pp. 160–184, 2013.
- [10] A. D. Pogrebnjak, A. A. Bagdasaryan, I. V. Yakushchenko, and V. M. Beresnev, “The structure and properties of high-entropy alloys and nitride coatings based on them,” *Russ. Chem. Rev.*, vol. 83, no. 11, pp. 1027–1061, Nov. 2014.
- [11] A. D. Pogrebnjak *et al.*, “Microstructure, physical and chemical properties of nanostructured (Ti–Hf–Zr–V–Nb)N coatings under different deposition conditions,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 147, no. 3, pp. 1079–1091, 2014.
- [12] A. D. Pogrebnjak *et al.*, “Influence of implantation of Au⁻ ions on the microstructure and mechanical properties of the nanostructured multielement (TiZrHf VNbTa)N coating,” *Phys. Solid State*, vol. 57, no. 8, pp. 1559–1564, Aug. 2015.
- [13] A. D. Pogrebnjak *et al.*, “Influence of residual pressure and ion implantation on the structure, elemental composition, and properties of (TiZrAlYNb)N nitrides,” *Tech. Phys.*, vol. 60, no. 8, pp. 1176–1183, Aug. 2015.
- [14] О. В. Соболев и И. В. Якущенко, “Влияние ионной имплантации на структурно-напряженное состояние и механические свойства нитридов высокоэнтропийных сплавов (TiZrAlYNb)N и (TiZrHfVNbTa)N,” *Ж. нано-электрон. физ.*, vol. 7, no. 3, pp. 3044-1-3044–6, 2015.
- [15] A. D. Pogrebnjak *et al.*, “Irradiation resistance, microstructure and mechanical properties of nanostructured (TiZrHfVNbTa)N coatings,” *J. Alloys Compd.*, vol. 679, pp. 155–163, 2016.

- [16] A. D. Pogrebnyak, A. P. Shpak, N. A. Azarenkov, and V. M. Beresnev, "Structures and properties of hard and superhard nanocomposite coatings," *Uspekhi Fiz. Nauk*, vol. 52, no. 1, pp. 29–54, Jan. 2009.
- [17] S. Veprek, "Recent search for new superhard materials: Go nano!," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 31, no. 5, p. 50822, Sep. 2013.
- [18] H. C. Barshilia, A. Jain, and K. S. Rajam, "Structure, hardness and thermal stability of nanolayered TiN/CrN multilayer coatings," *Vacuum*, vol. 72, no. 3, pp. 241–248, Nov. 2003.
- [19] S. PalDey and S. Deevi, "Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti,Al)N: a review," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 342, no. 1–2, pp. 58–79, Feb. 2003.
- [20] A. V. Nikulina, "Zirconium alloys in nuclear power engineering," *Met. Sci. Heat Treat.*, vol. 46, no. 11–12, pp. 458–462, Nov. 2004.
- [21] M. Ras and P. Pistorius, "Possible mechanisms for the improvement by vanadium of the pitting corrosion resistance of 18% chromium ferritic stainless steel," *Corros. Sci.*, vol. 44, no. 11, pp. 2479–2490, Nov. 2002.
- [22] L. A. Mikhailova, E. V. Kasatkin, V. E. Kasatkin, and S. G. Prutchenko, "Manufacturing corrosion-resistant electrode materials on the Basis of Ti, Ta, Nb, and W covered with thin electrodeposited platinum layers," *Russ. J. Electrochem.*, vol. 36, no. 8, pp. 866–873, Aug. 2000.
- [23] H. A. Jehn, "Multicomponent and multiphase hard coatings for tribological applications," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 131, no. 1–3, pp. 433–440, Sep. 2000.
- [24] J. W. Yeh, Y. L. Chen, S. J. Lin, and S. K. Chen, "High-Entropy Alloys – A New Era of Exploitation," *Mater. Sci. Forum*, vol. 560, pp. 1–9, 2007.
- [25] Y. Zhang *et al.*, "Microstructures and properties of high-entropy alloys," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 61, pp. 1–93, Apr. 2014.
- [26] J.-W. Yeh *et al.*, "Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 6, no. 5, pp. 299–303, May 2004.
- [27] T.-T. Shun, C.-H. Hung, and C.-F. Lee, "Formation of ordered/disordered nanoparticles in FCC high entropy alloys," *J. Alloys Compd.*, vol. 493, no. 1–2,

pp. 105–109, Mar. 2010.

- [28] J.-W. Yeh, “Recent progress in high-entropy alloys,” *Ann. Chim. Sci. des Matériaux*, vol. 31, no. 6, pp. 633–648, Dec. 2006.
- [29] Y. Zhang and Y. J. Zhou, “Solid Solution Formation Criteria for High Entropy Alloys,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 561–565, pp. 1337–1339, 2007.
- [30] K.-Y. Tsai, M.-H. Tsai, and J.-W. Yeh, “Sluggish diffusion in Co–Cr–Fe–Mn–Ni high-entropy alloys,” *Acta Mater.*, vol. 61, no. 13, pp. 4887–4897, Aug. 2013.
- [31] X. Yang and Y. Zhang, “Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 132, no. 2–3, pp. 233–238, Feb. 2012.
- [32] X. Feng, G. Tang, X. Ma, M. Sun, and L. Wang, “Characteristics of multi-element (ZrTaNbTiW)N films prepared by magnetron sputtering and plasma based ion implantation,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 301, pp. 29–35, Apr. 2013.
- [33] N. D. Stepanov *et al.*, “Effect of V content on microstructure and mechanical properties of the CoCrFeMnNiV_x high entropy alloys,” *J. Alloys Compd.*, vol. 628, pp. 170–185, Apr. 2015.
- [34] T. Nagase, P. D. Rack, J. H. Noh, and T. Egami, “In-situ TEM observation of structural changes in nano-crystalline CoCrCuFeNi multicomponent high-entropy alloy (HEA) under fast electron irradiation by high voltage electron microscopy (HVEM),” *Intermetallics*, vol. 59, pp. 32–42, Apr. 2015.
- [35] P.-K. Huang and J.-W. Yeh, “Effects of substrate temperature and post-annealing on microstructure and properties of (AlCrNbSiTiV)N coatings,” *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 1, pp. 180–184, Nov. 2009.
- [36] V. Braic, A. Vladescu, M. Balaceanu, C. R. Luculescu, and M. Braic, “Nanostructured multi-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C hard coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 211, pp. 117–121, Oct. 2012.
- [37] H.-W. Chang, P.-K. Huang, J.-W. Yeh, A. Davison, C.-H. Tsau, and C.-C. Yang, “Influence of substrate bias, deposition temperature and post-deposition annealing on the structure and properties of multi-principal-component (AlCrMoSiTi)N

- coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 14, pp. 3360–3366, Apr. 2008.
- [38] T. K. Chen, T. T. Shun, J. W. Yeh, and M. S. Wong, “Nanostructured nitride films of multi-element high-entropy alloys by reactive DC sputtering,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 188–189, pp. 193–200, Nov. 2004.
- [39] V. Braic, M. Balaceanu, M. Braic, A. Vladescu, S. Panseri, and A. Russo, “Characterization of multi-principal-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C coatings for biomedical applications,” *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 10, pp. 197–205, Jun. 2012.
- [40] S.-C. Liang *et al.*, “Effects of substrate temperature on the structure and mechanical properties of (TiVCrZrHf)N coatings,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 17, pp. 7709–7713, Jun. 2011.
- [41] P.-K. Huang and J.-W. Yeh, “Effects of nitrogen content on structure and mechanical properties of multi-element (AlCrNbSiTiV)N coating,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 203, no. 13, pp. 1891–1896, Mar. 2009.
- [42] H.-W. Chang, P.-K. Huang, A. Davison, J.-W. Yeh, C.-H. Tsau, and C.-C. Yang, “Nitride films deposited from an equimolar Al–Cr–Mo–Si–Ti alloy target by reactive direct current magnetron sputtering,” *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 18, pp. 6402–6408, Jul. 2008.
- [43] S.-Y. Chang and D.-S. Chen, “(AlCrTaTiZr)N/(AlCrTaTiZr)N_{0.7} bilayer structure of high resistance to the interdiffusion of Cu and Si at 900°C,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 125, no. 1–2, pp. 5–8, Jan. 2011.
- [44] M.-H. Hsieh, M.-H. Tsai, W.-J. Shen, and J.-W. Yeh, “Structure and properties of two Al–Cr–Nb–Si–Ti high-entropy nitride coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 221, pp. 118–123, Apr. 2013.
- [45] D.-C. Tsai, Z.-C. Chang, B.-H. Kuo, M.-H. Shiao, S.-Y. Chang, and F.-S. Shieu, “Structural morphology and characterization of (AlCrMoTaTi)N coating deposited via magnetron sputtering,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 282, pp. 789–797, Oct. 2013.
- [46] D.-C. Tsai, Z.-C. Chang, B.-H. Kuo, T.-N. Lin, M.-H. Shiao, and F.-S. Shieu, “Interfacial reactions and characterization of (TiVCrZrHf)N thin films during

thermal treatment,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 240, pp. 160–166, Feb. 2014.

- [47] C. D. Gómez-Esparza, J. Camarillo-Cisneros, I. Estrada-Guel, J. G. Cabañas-Moreno, J. M. Herrera-Ramírez, and R. Martínez-Sánchez, “Effect of Cr, Mo and Ti on the microstructure and Vickers hardness of multi-component systems,” *J. Alloys Compd.*, vol. 615, pp. S638–S644, Dec. 2014.
- [48] X. Feng, G. Tang, M. Sun, X. Ma, and L. Wang, “Chemical state and phase structure of (TaNbTiW)N films prepared by combined magnetron sputtering and PBII,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 280, pp. 388–393, Sep. 2013.
- [49] D.-C. Tsai, S.-C. Liang, Z.-C. Chang, T.-N. Lin, M.-H. Shiao, and F.-S. Shieu, “Effects of substrate bias on structure and mechanical properties of (TiVCrZrHf)N coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 207, pp. 293–299, Aug. 2012.
- [50] S.-Y. Chang, Y.-C. Huang, C.-E. Li, H.-F. Hsu, J.-W. Yeh, and S.-J. Lin, “Improved Diffusion-Resistant Ability of Multicomponent Nitrides: From Unitary TiN to Senary High-Entropy (TiTaCrZrAlRu)N,” *JOM*, vol. 65, no. 12, pp. 1790–1796, Dec. 2013.
- [51] W. H. Liu, Y. Wu, J. Y. He, T. G. Nieh, and Z. P. Lu, “Grain growth and the Hall–Petch relationship in a high-entropy FeCrNiCoMn alloy,” *Scr. Mater.*, vol. 68, no. 7, pp. 526–529, Apr. 2013.
- [52] C.-Y. Hsu, C.-C. Juan, W.-R. Wang, T.-S. Sheu, J.-W. Yeh, and S.-K. Chen, “On the superior hot hardness and softening resistance of AlCoCr_xFeMo_{0.5}Ni high-entropy alloys,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 528, no. 10–11, pp. 3581–3588, Apr. 2011.
- [53] L. S. Zhang, G. L. Ma, L. C. Fu, and J. Y. Tian, “Recent Progress in High-Entropy Alloys,” *Adv. Mater. Res.*, vol. 631–632, pp. 227–232, Jan. 2013.
- [54] S. Zhang, D. Sun, Y. Fu, and H. Du, “Recent advances of superhard nanocomposite coatings: a review,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 167, no. 2–3, pp. 113–119, Apr. 2003.
- [55] А. Д. Погребняк и др., “Влияние параметров осаждения на сверхтвердость и стехиометрию наноструктурных пленок Ti-Hf-Si-N,” *Известия вузов.*

Физика, vol. 54, no. 11, pp. 38–45, 2011.

- [56] C. S. Sandu, M. Benkahoul, R. Sanjinés, and F. Lévy, “Model for the evolution of Nb–Si–N thin films as a function of Si content relating the nanostructure to electrical and mechanical properties,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 6, pp. 2897–2903, Dec. 2006.
- [57] O. V. Sobol’, A. D. Pogrebnyak, and V. M. Beresnev, “Effect of the preparation conditions on the phase composition, structure, and mechanical characteristics of vacuum-Arc Zr-Ti-Si-N coatings,” *Phys. Met. Metallogr.*, vol. 112, no. 2, pp. 188–195, Aug. 2011.
- [58] C. S. Sandu, R. Sanjinés, M. Benkahoul, F. Medjani, and F. Lévy, “Formation of composite ternary nitride thin films by magnetron sputtering co-deposition,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 7, pp. 4083–4089, Dec. 2006.
- [59] Y. Zhang, Y. J. Zhou, J. P. Lin, G. L. Chen, and P. K. Liaw, “Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 10, no. 6, pp. 534–538, Jun. 2008.
- [60] Y. Zhang, “Mechanical Properties and Structures of High Entropy Alloys and Bulk Metallic Glasses Composites,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 654–656, pp. 1058–1061, Jun. 2010.
- [61] S. Singh, N. Wanderka, B. S. Murty, U. Glatzel, and J. Banhart, “Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy,” *Acta Mater.*, vol. 59, no. 1, pp. 182–190, Jan. 2011.
- [62] M.-H. Tsai *et al.*, “Morphology, structure and composition of precipitates in Al_{0.3}CoCrCu_{0.5}FeNi high-entropy alloy,” *Intermetallics*, vol. 32, pp. 329–336, Jan. 2013.
- [63] R. W. Cahn and P. Haasen, *Physical metallurgy*. North-Holland, 1996.
- [64] C.-J. Tong *et al.*, “Microstructure characterization of Al x CoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 36, no. 4, pp. 881–893, Apr. 2005.
- [65] K.-H. Cheng, C.-H. Lai, S.-J. Lin, and J.-W. Yeh, “Structural and mechanical properties of multi-element (AlCrMoTaTiZr)N_x coatings by reactive magnetron

sputtering,” *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 10, pp. 3185–3190, Mar. 2011.

- [66] D.-C. Tsai, Z.-C. Chang, B.-H. Kuo, M.-H. Shiao, S.-Y. Chang, and F.-S. Shieu, “Structure and properties of (TiVCrZrY)N coatings prepared by energetic bombardment sputtering with different nitrogen flow ratios,” *Appl. Phys. A*, vol. 115, no. 4, pp. 1205–1213, Jun. 2014.
- [67] А. А. Андреев, Л. П. Саблев, и С. Н. Григорьев, *Вакуумно-дуговые покрытия*. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2010.
- [68] Н. А. Азаренков, О. В. Соболев, А. Д. Погребняк, В. М. Береснев, С. В. Литовченко, и О. Н. Иванов, *Материаловедение неравновесного состояния модифицированной поверхности: монография*. Сумы: Сумский государственный университет, 2012.
- [69] А. А. Андреев, В. М. Шулаев, В. Ф. Горбань, и В. А. Столбовой, “Влияние давления азота при осаждении сверхтвердых TiN покрытий на их свойства,” *ФИП*, vol. 5, no. 3–4, pp. 203–206, 2007.
- [70] В. М. Шулаев, А. А. Андреев, и В. П. Руденко, “Модернизация вакуумно-дуговых установок для синтеза покрытий и азотирования методом ионной имплантации и осаждения,” *ФИП*, vol. 4, no. 3–4, pp. 136–142, 2006.
- [71] R. Hellborg, H. J. Whitlow, and Y. Zhang, Eds., *Ion Beams in Nanoscience and Technology*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- [72] B. Schmidt and K. Wetzig, *Ion Beams in Materials Processing and Analysis*. Vienna: Springer Vienna, 2013.
- [73] A. R. Chelyadinskii and F. F. Komarov, “Defect-impurity engineering in implanted silicon,” *Physics-Uspekhi*, vol. 46, no. 8, pp. 789–820, Aug. 2003.
- [74] T. R. Rautray, R. Narayanan, and K.-H. Kim, “Ion implantation of titanium based biomaterials,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 56, no. 8, pp. 1137–1177, 2011.
- [75] F. F. Komarov, “Defect and track formation in solids irradiated by superhigh-energy ions,” *Physics-Uspekhi*, vol. 46, no. 12, pp. 1253–1282, Dec. 2003.
- [76] A. Meldrum, L. A. Boatner, and C. W. White, “Nanocomposites formed by ion implantation: Recent developments and future opportunities,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 178, no. 1–4,

pp. 7–16, May 2001.

- [77] K. Thanigaiarul *et al.*, “Surface modification of nanocrystalline calcium phosphate bioceramic by low energy nitrogen ion implantation,” *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 3, pp. 3027–3034, Apr. 2013.
- [78] R. Krause-Rehberg and H. S. Leipner, *Positron Annihilation in Semiconductors*. Berlin: Springer-Verlag, 1999.
- [79] A. D. Pogrebnjak, A. G. Ponomarev, A. P. Shpak, and Y. A. Kunitskii, “Application of micro- and nanoprobes to the analysis of small-sized 3D materials, nanosystems, and nanoobjects,” *Physics-Uspekhi*, vol. 55, no. 3, pp. 270–300, Mar. 2012.
- [80] C. A. Chen, X. Xiang, Y. Sun, C. L. Zhou, C. X. Ma, and L. Wei, “Vacancy-type defects near Al surface studied by slow positron annihilation spectroscopy before and after He⁺ implantation,” *Fusion Eng. Des.*, vol. 85, no. 5, pp. 734–738, 2010.
- [81] S. Komagata *et al.*, “Study on Defects in H⁺ ion Implanted B2 type Fe-Al Alloy using Slow Positron Beam,” *Phys. Procedia*, vol. 35, pp. 75–79, 2012.
- [82] A. Kinomura, R. Suzuki, T. Ohdaira, N. Oshima, K. Ito, and Y. Kobayashi, “Depth profiling of defects in ion-implanted Ni and Fe by positron annihilation measurements,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 206, no. 5, pp. 834–836, 2011.
- [83] M. Fujinami, T. Miyagoe, T. Sawada, and T. Akahane, “Improved depth profiling with slow positrons of ion implantation-induced damage in silicon,” *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 7, pp. 4382–4388, Oct. 2003.
- [84] T. Aruga, S. Takamura, K. Nakata, and Y. Ito, “Depth profiles of defects in Ar-ion-dashirradiated steels determined by a least-squares fit of S parameters from variable-energy positron annihilation,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 85, pp. 229–238, Jan. 1995.
- [85] A. J. T. Holmes and G. Proudfoot, “Negative-ion sources for ion implantation,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 55, no. 1–4, pp. 323–327, Apr. 1991.
- [86] V. Bandourko *et al.*, “Nanoparticles formation in insulators induced by Au[–] and Au^{2–} ion implantation,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam*

Interact. with Mater. Atoms, vol. 206, pp. 606–609, 2003.

- [87] D. P. Datta, Y. Takeda, H. Amekura, M. Sasase, and N. Kishimoto, “Controlled shape modification of embedded Au nanoparticles by 3MeV Au²⁺-ion irradiation,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 310, pp. 164–168, Aug. 2014.
- [88] H. Tsuji *et al.*, “Delta layer formation of silver nanoparticles in thin silicon dioxide film by negative ion implantation,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 196, no. 1–3, pp. 39–43, Jun. 2005.
- [89] Y. Takeda, J. Lu, O. A. Plaksin, H. Amekura, K. Kono, and N. Kishimoto, “Optical properties of dense Cu nanoparticle composites fabricated by negative ion implantation,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 219, pp. 737–741, 2004.
- [90] S. F. Belykh, U. K. Rasulev, A. V. Samartsev, and I. V. Veryovkin, “Comparative study of kinetic energy spectra and mass distributions of Tan⁺ ions sputtered from tantalum by atomic and molecular ion bombardment,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 136–138, pp. 773–778, Mar. 1998.
- [91] S. Belykh, B. Habets, U. K. Rasulev, A. Samartsev, L. Stroeve, and I. Veryovkin, “Relative yields, mass distributions and energy spectra of cluster ions sputtered from niobium under keV atomic and polyatomic gold ion bombardment,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 164–165, pp. 809–819, Apr. 2000.
- [92] M. Döbeli, P. W. Nebiker, R. Mühle, and M. Suter, “Sputtering and defect production by focused gold cluster ion beam irradiation of silicon,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 132, no. 4, pp. 571–577, Dec. 1997.
- [93] Y. Takeda, J. Lu, N. Okubo, and N. Kishimoto, “Nonlinear optical response of Ta nanoparticles embedded in insulators by 60 keV negative ion implantation,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 225, no. 3, pp. 261–266, 2004.
- [94] C. Pierret *et al.*, “Friction and wear properties modification of Ti–6Al–4V alloy

surfaces by implantation of multi-charged carbon ions,” *Wear*, vol. 319, no. 1, pp. 19–26, 2014.

- [95] Y. Z. Liu, X. T. Zu, S. Y. Qiu, L. Wang, W. G. Ma, and C. F. Wei, “Surface characterization and corrosion resistance of Ti–Al–Zr alloy by niobium ion implantation,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 244, no. 2, pp. 397–402, 2006.
- [96] J. Narojczyk, Z. Werner, D. Morozow, and W. Tuszyński, “Wear resistance of TiN coatings implanted with Al and N ions,” *Vacuum*, vol. 81, no. 10, pp. 1275–1277, 2007.
- [97] D. Sansom, J. L. Viviente, F. Alonso, J. J. Ugarte, and J. I. Oñate, “Ion implantation of TiN films with carbon or nitrogen for improved tribomechanical properties,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 84, no. 1–3, pp. 519–523, Oct. 1996.
- [98] K.-W. Weng, T.-N. Lin, and D.-Y. Wang, “Tribological property enhancement of CrN films by metal vapor vacuum arc implantation of Vanadium and Carbon ions,” *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 6, pp. 1012–1019, 2008.
- [99] K. P. Purushotham *et al.*, “Wear behaviour of CrN coatings MEVVA ion implanted with Zr,” *Wear*, vol. 257, no. 9, pp. 901–908, 2004.
- [100] Y.-Y. Chang, D.-Y. Wang, and W. Wu, “Tribological enhancement of CrN coatings by niobium and carbon ion implantation,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 177, pp. 441–446, 2004.
- [101] В. Г. Падалка, Г. Н. Гутник, и А. А. Андреев, *Опыт эксплуатации и повышение эффективности использования установок “Булат.”* Москва: ЦНИИ-атоминформ, 1986.
- [102] В. М. Береснев, Д. Л. Перлов, и А. И. Федоренко, *Экологически безопасные вакуумно-плазменное оборудование и технологии нанесения покрытий.* Харьков: ХИСПИ, 2003.
- [103] Л. Энгель, *Растровая электронная микроскопия.* Москва: Металлургия, 1986.
- [104] В. В. Углов, Н. Н. Черенда, и В. М. Анищик, *Методы анализа элементного состава поверхностных слоев: учебное пособие.* Минск: Белорусский

госуниверситет, 2007.

- [105] В. М. Анищик, В. В. Углов, и Н. Н. Черенда, *Резерфордовское обратное рассеяние: Метод. указания к лабораторным работам для студентов физ. фак. спец. 1-31 04 01 «Физика»*. Минск: БГУ, 2004.
- [106] G. Kaupp, *Atomic Force Microscopy, Scanning Nearfield Optical Microscopy and Nanoscratching*. Springer Berlin Heidelberg, 2006.
- [107] В. Т. Chait and K. G. Standing, “A time-of-flight mass spectrometer for measurement of secondary ion mass spectra,” *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, vol. 40, no. 2, pp. 185–193, Oct. 1981.
- [108] В. М. Анищик, В. В. Понарядов, и В. В. Углов, *Дифракционный анализ*. Минск: Выш. Шк., 2011.
- [109] Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков, А. Н. Иванов, и Л. Н. Расторгуев, *Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия*. Москва: Металлургия, 1982.
- [110] Н. В. Волков, В. И. Скрытный, В. П. Филиппов, и В. Н. Яльцев, *Методы исследования структурно-фазового состояния материалов, том 3*. Москва: МИФИ, 2008.
- [111] С. Н. Дуб, “Испытания твердых тел на нанотвердость,” *Сверхтвердые материалы*, no. 6, pp. 1–18, 2004.
- [112] Y. I. Golovin, “Nanoindentation and mechanical properties of solids in submicrovolumes, thin near-surface layers, and films: A Review,” *Phys. Solid State*, vol. 50, no. 12, pp. 2205–2236, Dec. 2008.
- [113] W. C. Oliver and G. M. Pharr, “An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments,” *J. Mater. Res.*, vol. 7, no. 6, pp. 1564–1583, Jun. 1992.
- [114] N. Kishimoto, V. Gritsyna, Y. Takeda, C. Lee, and T. Saito, “Dose-rate dependence of negative copper ion implantation into silica glasses and effects on colloid formation,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 141, no. 1–4, pp. 299–303, May 1998.
- [115] S. Mahieu and D. Depla, “Reactive sputter deposition of TiN layers: modelling

the growth by characterization of particle fluxes towards the substrate,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 5, p. 53002, Mar. 2009.

- [116] G. Abadias, Y. Y. Tse, P. Guérin, and V. Pelosin, “Interdependence between stress, preferred orientation, and surface morphology of nanocrystalline TiN thin films deposited by dual ion beam sputtering,” *J. Appl. Phys.*, vol. 99, no. 11, p. 113519, Jun. 2006.
- [117] G. Abadias, L. E. Koutsokeras, A. Siozios, and P. Patsalas, “Stress, phase stability and oxidation resistance of ternary Ti–Me–N (Me=Zr, Ta) hard coatings,” *Thin Solid Films*, vol. 538, pp. 56–70, 2013.
- [118] Л. С. Палатник, М. Я. Фукс, и В. М. Косевич, *Механизм образования и субструктура конденсированных пленок*. Москва: Издательство “Наука”, Главная редакция физико-математической литературы, 1972.
- [119] C. Genzel and W. Reimers, “A Study of X-Ray Residual Stress Gradient Analysis in Thin Layers with Strong Fibre Texture,” *Phys. status solidi*, vol. 166, no. 2, pp. 751–762, Apr. 1998.
- [120] O. V. Sobol’, A. A. Andreev, V. A. Stolbovoi, and V. E. Fil’chikov, “Structural-phase and stressed state of vacuum-arc-deposited nanostructural Mo-N coatings controlled by substrate bias during deposition,” *Tech. Phys. Lett.*, vol. 38, no. 2, pp. 168–171, Feb. 2012.
- [121] O. V. Sobol’ *et al.*, “Reproducibility of the single-phase structural state of the multielement high-entropy Ti-V-Zr-Nb-Hf system and related superhard nitrides formed by the vacuum-arc method,” *Tech. Phys. Lett.*, vol. 38, no. 7, pp. 616–619, Jul. 2012.
- [122] J. F. Ziegler, M. D. Ziegler, and J. P. Biersack, “SRIM - The stopping and range of ions in matter (2010),” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 268, no. 11–12, pp. 1818–1823, Jun. 2010.
- [123] D. C. Wallace and J. L. Patrick, “Stability of crystal lattices,” *Phys. Rev.*, vol. 137, no. 1, pp. A152–A160, Jan. 1965.
- [124] Ю. А. Быковский, В. Н. Неволин, и В. Ю. Фоминский, *Ионная и лазерная имплантация металлических материалов*. Москва: Энергоатомиздат, 1991.

- [125]P. H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman, and H. Clemens, “Microstructural design of hard coatings,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 51, no. 8, pp. 1032–1114, 2006.
- [126]J. Musil, F. Kunc, H. Zeman, and H. Poláková, “Relationships between hardness, Young’s modulus and elastic recovery in hard nanocomposite coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 154, no. 2, pp. 304–313, 2002.
- [127]С. А. Фирстов и Т. Г. Рогуль, “Теоретическая (предельная) твердость,” *Докл. НАН Украины*, no. 4, pp. 110–114, 2007.
- [128]В. Ф. Горбань, Н. А. Мамека, Э. П. Печковский, и С. А. Фирстов, “Идентификация структурного состояния материалов методом автоматического индентирования,” *Сб. докл. Харьковской нанотехнологической ассамблеи*, 2006, pp. 52–55.
- [129]A. V Khomenko and I. A. Lyashenko, “Statistical theory of the boundary friction of atomically flat solid surfaces in the presence of a lubricant layer,” *Physics-Uspekhi*, vol. 55, no. 10, pp. 1008–1034, Oct. 2012.
- [130]S. N. Grigor’ev, O. V. Lanovoi, A. M. Mandel’, V. B. Oshurko, and G. I. Solomakho, “On mechanisms of decreasing friction in coatings of transition metal dichalcogenides due to effect of radiation,” *J. Frict. Wear*, vol. 34, no. 3, pp. 238–243, May 2013.
- [131]A. A. Andreev, M. A. Volosova, and V. F. Gorban, “The use of pulsed ion stimulation to modify the stressed structure state and mechanical properties of vacuum arc tin coatings,” *Met. Nov. Tekhnol.*, vol. 35, no. 7, pp. 953–963, 2013.

ДОДАТОК А

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА
ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ

1. Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати

1. The effect of the deposition parameters of nitrides of high-entropy alloys (TiZrHfVNb)N on their structure, composition, mechanical and tribological properties / [A.D. Pogrebnjak, **I.V. Yakushchenko**, G. Abadias, P. Chartier, O.V. Bondar, V.M. Beresnev, Y. Takeda, O.V. Sobol', K. Oyoshi, A.A. Andreyev, B.A. Mukushev] // Journal of Superhard Materials. – 2013. – Vol. 35. – P. 356-368.

2. Влияние дефектов и примесных атомов на физико-механические свойства наноструктурных покрытий в области границ их раздела / [М.В. Каверин, R. Krause-Rehberg, В.М. Береснев, Б.А. Постольный, Д.А. Колесников, **И.В. Якущенко**, М.А. Билокур, Б.Р. Жоллыбеков] // Физическая Инженерия Поверхности. – 2013. – Т. 11. – С. 160-184.

3. Influence of Deposition Parameters and Thermal Annealing on the Structure and Properties of Nitride Coatings (TiHfZrVNb)N / [A.D. Pogrebnjak, G. Abadias, P. Chartier, O.V. Bondar, **I.V. Yakuschenko**, Y. Takeda, R. Krause-Rehberg, D.A. Kolesnikov, V.M. Beresnev, J. Partyka] // Acta Physica Polonica A. – 2014. – Vol. 125. – P. 1296-1299.

4. Structure and properties of high entropy alloys and nitride coatings on these base / A.D. Pogrebnjak, A.A. Bagdasaryan, **I.V. Yakushchenko**, V.M. Beresnev // Russian Chemical Reviews. – 2014. – Vol.83. – P. 1027-1061.

5. Microstructure, physical and chemical properties of nanostructured (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N coatings under different deposition conditions / [A.D. Pogrebnjak, **I.V. Yakushchenko**, A.A. Bagdasaryan, O.V. Bondar, R. Krause-Rehberg, G. Abadias, P. Chartier, K. Oyoshi, Y. Takeda, V.M. Beresnev, O.V. Sobol] // Materials Chemistry and Physics – 2014. – Vol. 147. – P. 1079-1091.

6. Influence of implantation of Au⁻ ions on the microstructure and mechanical properties of the nanostructured multielement (TiZrHfVNbTa)N coating / [A.D. Pogrebnyak, **I.V. Yakushchenko**, O.V. Bondar, O.V. Sobol', V.M. Beresnev, K. Oyoshi, H. Amekura, Y. Takeda] // *Physics of the Solid State*. – 2015. – Vol. 57. – P. 1559-1564.

7. Influence of residual pressure and ion implantation on the structure, elemental composition, and properties of (TiZrAlYNb)N nitrides / [A.D. Pogrebnyak, **I.V. Yakushchenko**, O.V. Sobol', V.M. Beresnev, A.I. Kupchishin, O.V. Bondar, M.A. Lisovenko, H. Amekura, K. Kono, K. Oyoshi, Y. Takeda] // *Technical Physics*. – 2015. – Vol. 60. – P. 1176-1183.

8. Влияние ионной имплантации на структурно-напряженное состояние и механические свойства нитридов высокоэнтропийных сплавов (TiZrAlYNb)N и (TiZrHfVNbTa)N / [О.В. Соболев, **И.В. Якущенко**] // *Журнал нано- та електронної фізики* – 2015. – Т. 7. – С. 03044-01 – 03044-06.

9. Irradiation resistance, microstructure and mechanical properties of nanostructured (TiZrHfVNbTa)N coatings / [A.D. Pogrebnyak, **I.V. Yakushchenko**, O.V. Bondar, V.M. Beresnev, K. Oyoshi, O.M. Ivasishin, H. Amekura, Y. Takeda, M. Opielak, Cz. Kozak] // *Journal of Alloys and Compounds* – 2016. – Vol. 679. – P. 155–163.

2. Наукові праці апробаційного характеру

10. Influence of the Structure and Elemental Composition on the Physical and Mechanical Properties of (TiZrHfVNb)N Nanostructured Coatings, / [A.D. Pogrebnyak, **I.V. Yakushchenko**, O.V. Bondar A.A. Bagdasaryan, V.M. Beresnev, D.A. Kolesnikov, G. Abadias, P. Chartier, Y. Takeda, M.O. Bilokur] // *Advanced Processing and Manufacturing Technologies for Nanostructured and Multifunctional Materials: A Collection of Papers Presented at the 38th International Conference on Advanced Ceramics and Composites*. – Daytona Beach, Florida. – 2014. – P. 173-183.

11. Influence of deposition parameters on the structure and properties of nitride coatings (Ti, Hf, Zr, V, Nb)N of high-entropy alloys before and after annealing under

600°C / [A.D. Pogrebnjak, G. Abadias, A.V. Bondar, **I.V. Yakushchenko**, Y. Takeda, R. Krause-Rehberg, D.A. Kolesnikov, V.M. Beresnev, J. Partyka] // Proceedings of the 8th International Conference "New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation" [«NEET 2013»], (Zakopane, 18 – 21 June 2013). – Zakopane (Poland). – 2013.– P. 54.

12. Influence of deposition parameters and annealing on phase-elemental composition of nitride high entropy alloys (Ti-Zr-Hf-V-Nb)N / [O.V. Bondar, V.M. Beresnev, **I.V. Yakuschenko**, Y. Takeda, R. Krause-Rehberg, D.A. Kolesnikov] // Proceedings of the 23rd Int. Crimean Conference “Microwave & Telecommunication Technology” [«CriMiCo’2013»], (Sevastopol, 9 –13 September 2013). – Sevastopol, 2013. – P. 802-803.

13. Influence of Deposition Parameters on Physical and Mechanical Properties of Nitride High-Entropy Alloys (Ti-Zr-Hf-V-Nb)N / [A.D. Pogrebnjak, V.M. Beresnev, G. Abadias, P. Chaitier, Y. Takeda, M.O. Bilokur, **I.V. Yakuschenko**, M.O. Lisovenko] // Proceedings of the 3rd international conference Nanomaterials: Applications and Properties, [«NAP-2013»], (Alushta, 16 –21 September, 2013). – Alushta, 2013. – Vol. 2. – P. 02FNC26-1 – 02FNC26-3.

14. Influence of residual gas pressure and ion implantation on the properties of nitride high-entropy alloys (TiZrAlYNb)N / [**I.V. Yakushchenko**, O.V. Sobol, V.M. Beresnev, A.I. Kupshishin, O.V. Bondar, H. Amekura, K. Kono, K. Oyoshi, Y. Takeda, M.O. Lisovenko] // Proceedings of the 24th Int. Crimean Conference “Microwave & Telecommunication Technology” [«CriMiCo’2014»], (Sevastopol, 7 – 13 September 2014). – Sevastopol, 2014. – P. 744-745.

15. Influence of residual gas pressure on the properties of nitride high-entropy alloys (TiZrAlYNb)N / [**I.V. Yakushchenko**, O.V. Sobol, V.M. Beresnev, A.I. Kupshishin, O.V. Bondar, H. Amekura, K. Kono, K. Oyoshi, Y. Takeda, M.O. Lisovenko] // 5th International Conference “Radiation Interaction with materials: fundamentals and application 2014”, (Kaunas, 12 –14 May 2014). – Kaunas, 2014. –P. 222-225.

16. Influence of High-Dose Ion Implantation on Structure and Properties of Nitrides of High-Entropy Alloys / [A. Pogrebnjak, O. Bondar, **I. Yakushchenko**, Cz. Kozak, K. Czarnacka] // Proceedings of the 9th International Conference "New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation" [«NEET 2015»], (Zakopane, 23 – 26 June 2015). – Zakopane (Poland). – 2015. – P. 146.

3. Відомості про апробацію

1. 38th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites, Daytona Beach, Florida, 26.01 – 31.01.2014. – Тези доповіді, стаття по матеріалам тезисів.

2. "New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation" «NEET 2013», Zakopane, Poland, 18.06 – 21.06.2013. – Тези доповіді, постерна сесія.

3. 23rd Int. Crimean Conference “Microwave & Telecommunication Technology” «CriMiCo’2013», Sevastopol, Ukraine, 9.09 – 13.09.2014. – Тези доповіді, презентація по матеріалам тезисів.

4. 3rd international conference Nanomaterials: Applications and Properties, «NAP-2013», Alushta, Ukraine, 16.09 – 21.09.2013. – Тези доповіді, постерна сесія.

5. 24th Int. Crimean Conference “Microwave & Telecommunication Technology” «CriMiCo’2014», Sevastopol, Ukraine, 7.09 – 13.09.2014. – Тези доповіді, презентація по матеріалам тезисів.

6. 5th International Conference “Radiation Interaction with materials: fundamentals and application 2014”, Kaunas, Lithuania, 12.05 – 14.05.2014. – Тези доповіді, постерна сесія.

7. "New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation" «NEET 2015», Zakopane, Poland, 23.06 – 26.06.2015. – Тези доповіді, постерна сесія.

8. European Materials Research Society (E-MRS) Spring Meeting 2015, Lille, France, 26.05 – 30.05.2015. – Постерна сесія.