

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ ТА НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

Кравченко Ярослав Олегович

УДК 539.25; 539.26

ДИСЕРТАЦІЯ

Структура та властивості багат шарових та багат елементних покриттів
нанометрового масштабу на основі $(\text{TiAlSiY})\text{N}/\text{MeN}$ ($\text{Me}=\text{Mo}, \text{Cr}, \text{Zr}$)

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

Я.О. Кравченко

Науковий керівник: Погребняк Олександр Дмитрович, д.ф.-м.н, професор

Суми – 2020

АНОТАЦІЯ

Кравченко Я.О. Структура та властивості багатошарових та багатоелементних покриттів нанометрового масштабу на основі $(\text{TiAlSiY})\text{N}/\text{MeN}$ ($\text{Me}=\text{Mo}, \text{Cr}, \text{Zr}$). – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Сумський державний університет, Суми; 2020.

Дисертаційна робота присвячена виявленню особливостей процесів синтезу, елементного і фазового складу, субструктури та властивостей багатоелементних та багатошарових покриттів нанометрового масштабу $(\text{TiAlSiY})\text{N}/\text{MeN}$ ($\text{Me}=\text{Mo}, \text{Cr}, \text{Zr}$), що отримані методом вакуумно-дугового осадження. Визначення зв'язків між структурою та механічними і трибологічними властивостями покриттів.

Науковою новизною роботи є наступне:

1. Проведено комплексне дослідження елементного і фазового складу, напруженого стану та дефектності структури, багатоелементних TiAlSiY , $(\text{TiAlSiY})\text{N}$ і комбінованих багатошарових $(\text{TiAlSiY})\text{N}/\text{MeN}$ ($\text{Me}=\text{Mo}, \text{Cr}, \text{Zr}$) покриттів отриманих вакуумно-дуговим методом осадження. Встановлено, що для багатоелементних нітридних шарів та покриттів характерно формування фаз на основі кубічного TiN з кристалічною ґраткою типу NaCl (B1). Атоми Al та Y виконують ізоморфні заміщення атомів титану у вузлах кристалічної решітки.

2. Виявлено утворення аморфного прошарку на основі Si_3N_4 в багатошарових $(\text{TiAlSiY})\text{N}/\text{MeN}$ ($\text{Me}=\text{Mo}, \text{Cr}, \text{Zr}$) покриттях, що дозволяє їх віднести до класу нанокомпозитів. Встановлено нерівномірність розподілу легких елементів у поперечному перерізі покриттів обумовлену радіаційно-стимульованими процесами та окисненням поверхневого шару.

3. Вперше визначено сумісний вплив іонного очищення підкладки та нанесення підшару хрому на адгезійну міцність багатошарових $(\text{TiAlSiY})\text{N}/\text{CrN}$ покриттів. Показано, що очищення підкладки високоенергетичними іонами N та

нанесення підшару хрому дозволяє підвищити спротив критичному навантаженню до значень пластичного руйнування 188,6 Н. Пластичне руйнування зразка без підшару Cr відбувається при 150,1 Н, що є найнижчим показником.

4. Вперше мікротопологія покриттів TiAlSiY-серії вивчалася в рамках методу двовимірного мультифрактального флуктуаційного аналізу (2D-MFDFA). Для поверхні TiAlSiY покриття спостерігається найширший діапазон узагальнених значень показника Херста $h(q)$. Встановлено, що TiAlSiY зразок характеризується найвищою шорсткістю поверхні, а найбільш гладкій поверхні відповідає (TiAlSiY)N/MoN покриття, оскільки воно має найвужчий $h(q)$ спектр.

5. Вперше встановлено, що багат шарове покриття (TiAlSiY)N/MoN має максимальні значення нанотвердості 36 ГПа та модуля Юнга 406,8 ГПа, що у 1,5 рази вище, ніж в покриттях з Cr та Zr. Зміцнення в першу чергу обумовлено найменшими серед зразків серії значеннями періоду модуляції шарів та розміром кристалографічного зерна у поєднанні з найбільш чітко вираженими границями між шарами композиції.

Практичне значення отриманих результатів полягає у їх використанні під час створення нової концепції функціональних комбінованих нанобагат шарових систем на основі перехідних та розширеної групи тугоплавких металів з перспективою застосування в якості модифікуючого шару для різального і свердлильного інструмента, бар'єрного шару в ядерній енергетиці для захисту від іонізуючого випромінювання та авіаційній промисловості з метою підвищення зносостійкості деталей в умовах сухого тертя і змащення. Результати можуть бути впроваджені у навчальний процес Сумського державного університету, кафедри наноелектроніки для вивчення технологій з нанесення та модифікації матеріалів і методів аналізу тонких плівок та масивних матеріалів.

Багатоелементні TiAlSiY, (TiAlSiY)N та комбіновані багат шарові (TiAlSiY)N/MeN (Me=Mo, Cr, Zr) покриття були отримані методом вакуумно-дугового осадження на установці «Булат-6». Досліджено 8 серій покриттів, синтезованих при різних умовах осадження та різною архітектурою. Потенціал зсуву

підкладки варіювався від (-50 – -280 В), тиск робочого газу - (0,0013 – 0,54) Па. Період модуляції Λ ступенево збільшували від 5 до 15 нм.

На поверхні всіх зразків серії виявлено присутність крапельної фракції та мікрочасток катоду, що є характерним для всіх катодно-дугових конденсатів, отриманих з несепарованих потоків плазми. Розмір крапельної фракції для багат шарових конденсатів варіюються в межах 1-10 мкм, найбільший розмір мікрочасток (1-40 мкм), з їх подальшим нашаруванням, належить металідному TiAlSiY зразку.

Методами рентгенодифракційного аналізу та раманівської спектроскопії досліджено фазово-структурний стан покриттів. В об'ємі нітридних багатоелементних (TiAlSiY)N покриттів формуються фази на основі ГЦК-TiN с кристалічною ґраткою типу NaCl. Відмінність періоду ґратки від табличних значень об'ємного TiN для (TiAlSiY)N $U_{зс} = -150В$ покриття ($a_{111} = 4,2511 \text{ \AA}$) вказує на ізоморфні заміщення атомів титану атомами Al, що призводять до зменшення періоду ґратки TiN. Механізм ізоморфних заміщень реалізується і для багатоелементних (TiAlSiY)N шарів в n-MeN/MeN конденсатах. Зміна переважної орієнтації hkl фазового складу n-MeN шарів пояснюється енергетичним внеском від Me - атомів при осадженні MeN шарів.

Для шаруватих n-MeN/MeN систем характерним є формування двухфазної системи пропорційно до складу бішару, так в (TiAlSiY)N/MoN покритті переважаючою є ГЦК-фаза з переважною орієнтацією (200) та суміш орієнтацій (111) + (220) + (020) + (311) малої інтенсивності. Разом з тим в бінарному шарі присутня фаза δ -MoN. Відмінною особливістю (TiAlSiY)N/CrN покриття є активні процеси міжшарової дифузії. На границі розділу шарів (TiAlSiY)N та CrN відбувається дифузія атомів титану в шари бінарного CrN, що призводить до утворення перехідних шарів з фазовою структурою кубічного TiCrN. Збільшення періоду модуляції Λ і зміна компоненти бішару n-MeN/ZrN покриття призводить до формування простих бінарних сполук TiN (200) і ZrN (111) зі значним зростанням середнього розміру зерна до 50 нм (проти 9,7 нм для (TiAlSiY)N/MoN).

Результати дослідження механічних властивостей вказують на збільшення показників нанотвердості відповідно до ускладнення композиції. Найнижчі значення нанотвердості (2,5 ГПа) та модуля Юнга (80 ГПа) має інтерметаллідний TiAlSiY зразок, що обумовлено впорядкованою структурою Me-Me. Осадження покриттів в умовах азотної атмосфери дозволяє суттєво збільшити нанотвердість багатоеlementного конденсату до 23,2 ГПа, а модуль Юнга до 230 ГПа. Подальше збільшення механічних показників можливе за рахунок багаточарової архітектури конденсатів. Для покриття досягнуто значень наближених до надтвердого стану, 36 ГПа складає нанотвердість і 406,8 ГПа - модуль Юнга. Підсилення твердості при переході до багаточарової архітектури пов'язано з декількома додатковими ефектами. Ефект Келера (англ. Koehler's effect) можна виділити, як найбільш ефективний механізм блокування дислокацій в багаточарових системах, через різний модуль зсуву шарів потрібно задіяти надзвичайно високу напругу зсуву для переміщення дислокацій крізь структуру.

Визначено впливу іонного очищення підкладки на адгезійну міцність багаточарового TiAlSiYN/CrN покриття, для чого було осаджено додаткову серію зразків та проведено серію скретч-тестів L_{C1} - L_{C5} . Для іонного очищення підкладки використовувався азот, аргон, іони Cr та нанесено підшар з Cr. Зразок без підшару Cr починає демонструвати невисокі значення критичного навантаження вже на етапі когезійно-адгезійного руйнування (L_{C4}), після чого пластична деформація відбувається при найнижчих показниках $L_{C5} = 150,1$ Н серед інших зразків серії. Найкращі показники має покриття після 30 хв очищення іонами N при 1000В з підшаром Cr $L_{C5} = 188,6$ Н. Різниця між найнижчим (L_{C1}) та найвищим (L_{C5}) критичним навантаженням вказує на запас міцності для поглинання енергії під час деформації покриття.

Поверхня вакуумних конденсатів TiAlSiY-серії вивчалася в рамках методу двовимірного мультифрактального флуктуаційного аналізу. Найширший діапазон значень $h(q)$ отримано для зразка осадженого в безазотній атмосфері, що свідчить про яскраво виражену мультифрактальну природу об'єкта. Потім спостерігається послідовне звуження діапазону розкиду показника Херста для (TiAlSiY)N,

(TiAlSiY)N/ZrN і (TiAlSiY)N/CrN відповідно. При цьому (TiAlSiY)N/MoN покриття має найвужчий спектр $h(q)$, що є показником гладкості поверхні. Метод 2D-MFDFA можна рекомендувати, як допоміжний інструмент при розробці нових матеріалів для яких визначний фактором є стан поверхні та її параметризація.

Ключові слова: вакуумно-дугове осадження, багат шарові покриття, мікроструктура, потенціал зсуву, нанотвердість, фазоутворення, конгруентний ріст, мультифрактальний аналіз.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати

1. Structural Features and Tribological Properties of Multilayer Coatings Based on Refractory Metals / A.D. Pogrebnyak, **Ya.O. Kravchenko**, O.V. Bondar, B. Zhollybekov, A.I. Kupchishin // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. — 2018. Vol. — 54. — No. 2, P. — 298–316.
2. Microstructure, phase composition and mechanical properties of novel nanocomposite (TiAlSiY)N and nano-scale (TiAlSiY)N/MoN multifunctional heterostructures / A.V. Pshyk, **Ya. Kravchenko**, E. Coy, M. Kempinski, I. Iatsunskyi, K. Załęski, A.D. Pogrebnyak, S. Jurga // Surface & Coatings Technology. — 2018. — Vol. 350. — P.376 – 390.
3. Experimental and numerical study of multicomponent nitride coatings based on TiAlSiY fabricated by CA-PVD method / **Ya. O. Kravchenko**, I. Iatsunskyi, O.V. Maksakova, B.V. Natalich, A.V. Dvornichenko, A.D. Pogrebnyak, V.N. Borysiuk // Materials Research Express — 2019. — Vol. — 6. — P. 066406-8.
4. Nano-multilayered coatings of (TiAlSiY)N/MeN (Me = Mo, Cr and Zr):Influence of composition of the alternating layer on their structural and mechanical properties / **Ya.O. Kravchenko**, L.E. Coy, B. Peplinska, I. Iatsunskyi, K. Załęski, M. Kempinski, V.M. Beresnev, P. Konarski, S. Jurga , A.D. Pogrebnyak // Journal of Alloys and Compounds. — 2018. — Vol. 767. — P. 483 – 495

5. Multifractal Analysis of the Surfaces of Protective (TiAlSiY)N, Me_{1-x}N/CrN and Me_{1-x}N/ZrN Coatings / **Ya. Kravchenko**, B. Natalich, M. Opielak, V. Borysiuk // Advances in thin films, nanostructured materials, and coatings. — Singapore: Springer Nature Ltd., 2019. — P. 89-96.
6. Characteristics of Arc-PVD TiAlSiY and (TiAlSiY)N Coatings / **Ya. Kravchenko**, I.L. Lebedynskyi, I. Iatsunskyi, V.N. Borysiuk, M.K. Kylyshkanov, K.V. Smyrnova // 2017 IEEE 7th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties — 2017.— Vol 1. — P.01FNC02-1-01FNC02-4 – Ukraine.
7. Influence of the deposition conditions on the morphology and structural-phase state of multilayer vacuum condensates (TiAlSiY)N/MoN / **Ya.O. Kravchenko**, A.D. Pogrebnjak, I. Iatsunskyia, S. Jurga. — Poznań, Poland: NanoTech Poland International Conference & Exhibition. — P.104. – 2017.
8. The development of multielement and multilayered protective coatings based on (Ti, Al, Si, Y, Mo)N/A. Pogrebnjak, **Ya. Kravchenko**, M. Kylyshkanov, M. Lisovenko. — Zakopane, Poland: 10th International Conference "New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation. — P. 95. – 2017.
9. **Kravchenko Ya.O.** Development of multilayer condensates based on refractory compounds with a variable composition of the second layer in the composition / Ya.O. Kravchenko, O. Bondar, A. Pogrebnjak — Kazimierz Dolny, Poland: XII-th International Conference on Ion Implantation and other Applications of Ions and Electrons. — P. 97. — 2018.
10. Structure and phase composition of nanostructured functional coatings (TiAlSiY)N/MoN / **Ya.O. Kravchenko**, I. Iatsunskyi, O.V. Maksakova, A.D. Pogrebnjak, K. Kierczynski, T.N. Koltunowicz, P. Zukowski. — Kazimierz Dolny, Poland: XII-th International Conference on Ion Implantation and other Applications of Ions and Electrons. — P.98. — 2018.
11. **Kravchenko Ya.O.** Preparation and study of layered vacuum condensates based on refractory compounds with variable composition of the bilayer / Ya.O. Kravchenko, O. Bondar, A.D. Pogrebnjak. — Kyiv: 6th International Samsonov conference "Material Science of refractory compounds. — P.110. — 2018.

ABSTRACT

Kravchenko Ya. O. Structure and properties of nanoscale multilayered and multielemental coatings based on (TiAlSiY)N/MeN (Me=Mo, Cr, Zr). – Manuscript.

Thesis for a candidate of physics and mathematics sciences degree, by specialty 01.04.07 – solid state physics. – Sumy State University, Sumy, 2020.

The dissertation is devoted to the detection of features of synthesis processes, elemental and phase composition, substructure and properties of multi-element and multilayer nano-scale coatings (TiAlSiY)N /MeN (Me = Mo, Cr, Zr) synthesized by the vacuum-arc deposition method. The determination of the interrelations between the structure and mechanical and tribological properties of the coatings is done.

The scientific novelty of the work is as follows:

1. Complex investigation of elemental and phase composition, stress state and defect structure of multielement TiAlSiY, (TiAlSiY)N and combined multilayer (TiAlSiY)N/MeN (Me = Mo, Cr, Zr) coatings obtained by vacuum arc deposition was done. It was established that the formation of phases on the basis of cubic TiN with a crystalline lattice of type NaCl (B1) is typical for multielement nitride layers and coatings. Al and Y atoms perform isomorphic substitutions of titanium atoms in the nodes of the crystallite lattice.

2. The formation of an amorphous sublayer based on Si₃N₄ in the multilayer (TiAlSiY)N/MeN (Me = Mo, Cr, Zr) coatings is revealed, which allows to refer them to the nanocomposites class. The uneven distribution of light elements in the cross-section of coatings due to radiation-stimulated processes and oxidation of the surface layer has been established.

3. For the first time, it was determined the joint effect of ionic substrate purification and chromium sub-layer deposition on the adhesive strength of multilayer (TiAlSiY)N/CrN coatings. It is shown that the cleaning of the substrate with high-energy N ions and the presence of the chromium sub-layer allow increasing the critical load

resistance to plastic fracture values of 188.6 N. Plastic fracture of the sample without Cr sub-layer occurs at 150.1 N, which is the lowest parameter.

4. The micro-topology of vacuum condensates was studied in the framework of the MF DFA method. The calculated numerical parameters showed that the widest range of generalized Hurst exponent values was for the TiAlSiY coating surface. This suggests that the TiAlSiY sample is characterized by the highest surface roughness in comparison with other samples of the series. At the same time, the (TiAlSiY)N/MoN coating corresponds to the smoothest surface, since it has the narrowest $h(q)$ spectrum.

5. For the first time, it was found that the multilayer (TiAlSiY)N/MoN coating has maximum values of nanohardness of 36 GPa and Young's modulus of 406.8 GPa, which is 1.5 times higher than corresponding values for Cr and Zr coatings. The hardening is primarily due to the smallest among all samples in the series, the values of the modulation period and the size of the crystallographic grain in combination with the most clearly defined boundaries between the layers of the composition.

The practical significance of the obtained results is possibility of using them for creating a new concept of functional combined nano-multilayer systems based on the transition and extended group of refractory metals with the prospect of using them as a modifying layer for cutting and drilling tools, as a barrier layer in nuclear power for protection against ionizing radiation and in aviation industry in order to increase the wear of parts under the influences of dry friction and lubrication. The results can be implemented in the educational process of Sumy State University, the department of nanoelectronics, for the studying the technologies, application and modification of the materials, and studying the analysis methods of thin films and materials.

Multielement TiAlSiY, (TiAlSiY)N and combined multilayer (TiAlSiY)N/MeN (Me = Mo, Cr, Zr) coatings were obtained by arc-vacuum deposition on the Bulat-6 unit. Eight series of coatings deposited with different working parameters and different architectures have been investigated. The value of substrate bias varied from -50 to -280 V, the working gas pressure – from 0,0013 to 0,54 Pa. The modulation period Λ was gradually increased from 5 to 15 nm.

On the surface of all samples of the series, the presence of droplet fractions and cathode particles was detected, which is the common characteristic of all cathode-arc condensates, obtained from non-separated plasma flows. The size of the droplet fraction for multilayer condensates varies in the range of 1–10 μm ; the largest particle size (1–40 μm), with the subsequent layering, was observed in the metallic TiAlSiY sample.

The phase-structural state of the coatings was investigated by X-ray diffraction analysis and Raman spectroscopy. In the volume of nitride multielement (TiAlSiY)N coatings, fcc-based TiN phases, with a NaCl-type crystal lattice, are formed. The difference between the lattice period and the values of bulk TiN for (TiAlSiY)N ($U_b = -150\text{B}$) coating ($a_{111} = 4.2511 \text{ \AA}$) indicates isomorphic replacement of titanium atoms by Al atoms, which leads to a decrease in the TiN lattice period. The mechanism of isomorphic substitutions were also observed in multi-element (TiAlSiY)N layers in n-MeN/MeN condensates. The change in the preferred orientation and phase composition of the n-MeN layers is explained by the energy contribution from the Me atoms during the deposition of the MeN layers.

For layered n-MeN/MeN systems, the formation of a two-phase system is proportional to the composition of the bilayer, so in (TiAlSiY)N/MoN coating the fcc phase with the preferred orientation (200) and the mixture orientation of (111) + (220) + (020) + (311) with low intensity. In this case, the δ -MoN phase was presented in the binary layer. A distinctive feature of (TiAlSiY)N/CrN coating is active interlayer diffusion processes. At the interface between the (TiAlSiY)N and CrN layers, titanium atoms diffuse into the binary CrN layers, which leads to the formation of transition layers with the phase structure of cubic TiCrN. An increase in the modulation period of Λ and a change in the bilayer component of the n-MeN/ZrN coating leads to the formation of simple binary compounds TiN (200) and ZrN (111) with a significant increase in the average grain size to 50 nm (against 9.7 nm for (TiAlSiY)N/MoN).

The results of mechanical properties investigation demonstrate an increase of nanohardness along with the composition complication. The lower values of nanohardness (2.5 GPa) and Young's modulus (80 GPa) have an intermetallic TiAlSiY sample due to the ordered in Me-Me structure. Deposition of the coatings in nitrogen atmosphere can significantly increase the nanohardness of the multielement condensate

to 23,2 GPa, and the Young's modulus to 230 GPa. Further increase of mechanical parameters is possible due to the multilayer condensate architecture. For the coating the values of the superconducting states are reached, 36 GPa is nanohardness and 406,8 GPa is the Young's modulus. Increased hardness for multi-layered architecture is associated with several additional effects. Koehler's effect can be assigned as the most effective mechanism for preventing the dislocations movement in multilayer systems, because of the different shear modulus. It is also important to notice an extremely high shear stress that must be applied to move dislocations through the structure.

The influence of substrate ionic cleaning on the adhesive strength of the multilayer TiAlSiYN/CrN coating was determined, for which an additional series of samples was deposited and a series of scratch tests $L_{C1} - L_{C5}$ was conducted. For ionic substrate cleaning, Nitrogen, Argon and ions of Cr were used and the sublayer of Cr was deposited. The sample without Cr sublayer begins to show low values of critical load already at the stage of cohesion-adhesion fracture (L_{C4}), after which plastic deformation occurs at the lowest values $L_{C5} = 150.1$ N among other samples of the series. The best performance ($L_{C5} = 188.6$ N) refers to the coating purified by N ions at 1000V for 30 min with Cr sublayer. The difference between the lowest (L_{C1}) and the highest (L_{C5}) critical load indicates the strength reserve for the energy absorption during deformation of the coating.

The surface of vacuum condensates of the TiAlSiY-series was studied using the method of two-dimensional multifractal fluctuation analysis. The widest range of values of $h(q)$ was obtained for the sample deposited without nitrogen, which indicates the obvious multifractal nature of the object. Then there is a consistent narrowing of the range of the Hurst index for (TiAlSiY)N, (TiAlSiY)N/ZrN and (TiAlSiY)N/CrN coatings, respectively. At the same time (TiAlSiY)N/MoN coating has the narrowest spectrum $h(q)$, which is an indicator of smoothness of the surface. The 2D-MFDFA method can be recommended as an auxiliary tool in the development of new materials for some of the most important factors in the area of surface parametrization.

Key words: arc-vacuum deposition, multilayered coatings, microstructure, substrate bias, nanohardness, phase formation, congruent growth, multifractal analysis.

LIST OF THE PUBLICATIONS BY THE THESIS TOPIC

1. Proceedings with the main scientific results published

1. Structural Features and Tribological Properties of Multilayer Coatings Based on Refractory Metals / A.D. Pogrebnjak, **Ya.O. Kravchenko**, O.V. Bondar, B. Zhollybekov, A.I. Kupchishin // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. — 2018. Vol. — 54. — No. 2, P. — 298–316.
2. Microstructure, phase composition and mechanical properties of novel nanocomposite (TiAlSiY)N and nano-scale (TiAlSiY)N/MoN multifunctional heterostructures / A.V. Pshyk, **Ya. Kravchenko**, E. Coy, M. Kempinski, I. Iatsunskyi, K. Załęski, A.D. Pogrebnjak, S. Jurga // Surface & Coatings Technology. — 2018. — Vol. 350. — P.376 – 390.
3. Experimental and numerical study of multicomponent nitride coatings based on TiAlSiY fabricated by CA-PVD method / **Ya. O. Kravchenko**, I. Iatsunskyi, O.V. Maksakova, B.V. Natalich, A.V. Dvornichenko, A.D. Pogrebnjak, V.N. Borysiuk // Materials Research Express — 2019. — Vol. — 6. — P. 066406-8.
4. Nano-multilayered coatings of (TiAlSiY)N/MeN (Me = Mo, Cr and Zr):Influence of composition of the alternating layer on their structural and mechanical properties / **Ya.O. Kravchenko**, L.E. Coy, B. Peplinska, I. Iatsunskyi, K. Załęski, M. Kempinski, V.M. Beresnev, P. Konarski, S. Jurga , A.D. Pogrebnjak // Journal of Alloys and Compounds. — 2018. — Vol. 767. — P. 483 – 495
5. Multifractal Analysis of the Surfaces of Protective (TiAlSiY)N, Me_{1-x}N/CrN and Me_{1-x}N/ZrN Coatings / **Ya. Kravchenko**, B. Natalich, M. Opielak, V. Borysiuk // Advances in thin films, nanostructured materials, and coatings. — Singapore: Springer Nature Ltd., 2019. — P. 89-96.
6. Characteristics of Arc-PVD TiAlSiY and (TiAlSiY)N Coatings / **Ya. Kravchenko**, I.L. Lebedynskyi, I. Iatsunskyi, V.N. Borysiuk, M.K Kylyshkanov, K.V. Smyrnova // 2017 IEEE 7th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties — 2017.— Vol 1. — P.01FNC02-1-01FNC02-4 – Ukraine.

7. Influence of the deposition conditions on the morphology and structural-phase state of multilayer vacuum condensates (TiAlSiY)N/MoN / **Ya.O. Kravchenko**, A.D. Pogrebnjak, I. Iatsunskyia, S. Jurga. — Poznań, Poland: NanoTech Poland International Conference & Exhibition. — P.104. — 2017.
8. The development of multielement and multilayered protective coatings based on (Ti, Al, Si, Y, Mo)N/A. Pogrebnjak, **Ya. Kravchenko**, M. Kylyshkanov, M. Lisovenko. — Zakopane, Poland: 10th International Conference "New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation. — P. 95. — 2017.
9. **Kravchenko Ya.O.** Development of multilayer condensates based on refractory compounds with a variable composition of the second layer in the composition / Ya.O. Kravchenko, O. Bondar, A. Pogrebnjak — Kazimierz Dolny, Poland: XII-th International Conference on Ion Implantation and other Applications of Ions and Electrons. — P. 97. — 2018.
10. Structure and phase composition of nanostructured functional coatings (TiAlSiY)N/MoN / **Ya.O. Kravchenko**, I. Iatsunskyi, O.V. Maksakova, A.D. Pogrebnjak, K. Kierczynski, T.N. Koltunowicz, P. Zukowski. — Kazimierz Dolny, Poland: XII-th International Conference on Ion Implantation and other Applications of Ions and Electrons. — P.98. — 2018.
11. **Kravchenko Ya.O.** Preparation and study of layered vacuum condensates based on refractory compounds with variable composition of the bilayer / Ya.O. Kravchenko, O. Bondar, A.D. Pogrebnjak. — Kyiv: 6th International Samsonov conference "Material Science of refractory compounds. — P.110. — 2018.

ЗМІСТ

СПИСОК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ.....	16
ВСТУП.....	17
РОЗДІЛ 1	
СТРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ СТАН І МЕХАНІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ БАГАТОЕЛЕМЕНТНИХ ТА БАГАТОШАРОВИХ НІТРИДНИХ ПОКРИТТІВ.....	26
1.1 Мікроструктура одношарових багатоелементних нітридних покриттів.....	27
1.1.1 Структурні особливості і механічні характеристики $Ti_{1-x}Al_xN$ покриттів при легуванні малими добавками ітрію.....	30
1.2 Концепція і дизайн багатощарових систем.....	33
1.2.1 Багатощарові нітридні покриття типу MeN/MeN й MeN/Me.....	34
1.2.2 Комбіновані багатоелементні і багатощарові нітридні покриття типу n-MeN/MeN.....	37
1.3 Методи отримання багатоелементних і комбінованих багатощарових покриттів.....	39
Висновки до розділу 1.....	49
РОЗДІЛ 2	
МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СТАНУ І ВЛАСТИВОСТЕЙ НІТРИДНИХ ПОКРИТТІВ.....	45
2.1 Матеріали та обладнання для нанесення нітридних покриттів.....	45
2.2 Методи дослідження структурно-фазового стану і властивостей багатоелементних і багатощарових покриттів.....	47
2.2.1 Аналіз морфології поверхні нітридних покриттів.....	47
2.2.2. Елементний аналіз нітридних покриттів	49
2.2.3 Структурно-фазовий аналіз нітридних покриттів.....	55
2.3 Методи дослідження механічних та трибологічних властивостей багатоелементних і багатощарових покриттів.....	59
2.4 Двовимірний мультифрактальний флуктуаційний аналіз.....	60
Висновки до розділу 2.....	64

РОЗДІЛ 3

ВПЛИВ УМОВ ОСАДЖЕННЯ І ШАРУВАТО-КОМБІНОВАНОЇ СТРУКТУРИ НА ЕЛЕМЕНТНИЙ І СТРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ СТАН ПОКРИТТІВ ТИПУ n-Me, n-MeN, та n-MeN/MeN.....65

3.1 Морфологія поверхні та елементний склад багатоелементних і багатошарових покриттів.....66

3.2 Структурно-фазовий стан багатоелементних і багатошарових покриттів TiAlSiY – серії.....76

Висновки до розділу 3.....91

РОЗДІЛ 4

МЕХАНІЧНІ ТА ТРИБОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКРИТТІВ ТИПУ n-Me, n-MeN, та n-MeN/MeN.....92

4.1 Механічні характеристики багатоелементних та багатошарових покриттів TiAlSiY - серії.....93

4.2 Трибологічні характеристики багатоелементних і багатошарових покриттів TiAlSiY – серії.....102

Висновки до розділу 4.....110

РОЗДІЛ 5.

МУЛЬТИФРАКТАЛЬНИЙ АНАЛІЗ МІКРОГЕОМЕТРІЇ ПОВЕРХОНЬ ПОКРИТТІВ ТИПУ n-Me, n-MeN, та n-MeN/MeN.....112

5.1 Дослідження морфології поверхні багатошарових і багатоелементних покриттів.....112

5.2 Результати двумірного мультифрактального флуктуаційного аналізу.....113

Висновки до розділу 5.....122

ВИСНОВКИ.....123

ПРИМІТКИ.....125

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....126

СПИСОК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ВПЕМ – високороздільна просвічуюча електронна мікроскопія

ОЦК – об'ємноцентрована кубічна (гратка)

ГЦК – гранецентрована кубічна (гратка)

РЕМ – растрова електронна мікроскопія

XRD – рентгеноструктурний аналіз

GIXRD – рентгеноструктурний аналіз в геометрії ковзного падіння пучка

РФЕС – рентгенівська фотоелектронна спектроскопія

2D-MFDFA – двумірний мультифрактальний флуктуаційний аналіз

PLD – імпульсне лазерне осадження

PVD – фізичне осадження з парової фази

ЕДС – енергодисперсійний аналіз

ВІМС – вторинна іона мас-спектрометрія

$f(\alpha)$ – функція мультифрактального спектра

$h(q)$ – узагальнений показник Херста

H/E^* – пружна деформація руйнування

H^3/E^{*2} – спротив пластичній деформації

ВСТУП

Актуальність теми.

Інтенсифікація розвитку сучасної інструментальної промисловості, розробка та вдосконалення технологій виробництва нано- і мікроелектроніки диктує нові вимоги до конструкційних матеріалів і переліку їх можливостей. Конструкційними матеріалами, в тому числі, є функціональні покриття і тонкі плівки на основі перехідних та тугоплавких металів. Нанесення таких покриттів на поверхню виробів методом вакуумно-дугового осадження може вирішувати завдання щодо підвищення механічної міцності ріжучого інструменту, зниження коефіцієнтів тертя деталей, покращення зносостійкості, а також виконувати функцію екранування радіаційного випромінювання. Особлива цінність вбачається у можливості використання покриттів, як виробів подвійного призначення.

Розширення спектру властивостей існуючих плівок та покриттів можливо за рахунок комплексного підходу до їх модифікації. Сучасні методи структурної інженерії дозволяють легування бінарних нітридів, достатньо широкою кількістю домішок. Це потребує оптимізації умов осадження (склад катодів, тиск робочої атмосфери, потенціал зсуву підкладки, температура підкладки, тощо). Крім того, доцільним передбачається використання багат шарової архітектури, яке дозволяє контролювати не тільки структурний стан кожного з шарів окремо, але і створювати штучні структури з унікальними властивостями шляхом варіювання періоду модуляції Λ та кількості шарів. Особливо перспективним є перехід до шарів нанометрового масштабу, оскільки саме формування в матеріалах наноструктури дозволяє забезпечити значне підвищення твердості та покращення зносостійкості захисних покриттів.

Таким чином, системні дослідження, комплексу властивостей наноструктурних багатоелементних та багат шарових покриттів, які отримані вакуумно-дуговим методом є актуальним. Результати дослідження фізичних процесів, що відбуваються при синтезі покриттів, дослідження їх структури, властивостей та механізмів росту мають прикладне значення. З'ясування залежностей між складом,

структурним станом і фізико-механічними властивостями покриттів дозволить отримати матеріали із заздалегідь прогнозованими параметрами.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Проведені дослідження, результати яких включені до дисертаційної роботи виконані в рамках держбюджетних НДР «Розробка матеріалознавчих основ структурної інженерії вакуумно-плазмових надтвердих покриттів з метою досягнення необхідних функціональних властивостей» (2015–2017 рр., № 0115U00682), «Розробка перспективних наноструктурних багат шарових покриттів з покращеними фізико-механічними та трибологічними властивостями» (2016-2018 рр., № 0116U006816), «Фізичні властивості двовимірних наноматеріалів та металевих наночастинок» (2017–2020 рр., № 0117U003923) в яких дисертант брав участь як виконавець та відповідальний виконавець. Також здобувач отримав індивідуальний грант за програмою Європейського Союзу Erasmus Mundus EMINENCE II та проходив наукове стажування у NanoBioMedical Centre при університеті ім. Адама Міцкевича (2016–2017 рр., м. Познань, Польща).

Мета і основні завдання дослідження.

Основною метою дисертаційної роботи є виявлення особливостей процесів синтезу, елементного і фазового складу, субструктури та властивостей багатоелементних та багат шарових покриттів нанометрового масштабу $(\text{TiAlSiY})\text{N}/\text{MeN}$ ($\text{Me}=\text{Mo}, \text{Cr}, \text{Zr}$), що отримані методом вакуумно-дугового осадження. Визначення зв'язків між структурою та механічними і трибологічними властивостями покриттів.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі завдання:

- методом вакуумно-дугового осадження отримати зразки багатоелементних одношарових покриттів TiAlSiY , $(\text{TiAlSiY})\text{N}$ та багат шарових композицій на їх основі $(\text{TiAlSiY})\text{N}/\text{MeN}$ ($\text{Me}=\text{Mo}, \text{Cr}, \text{Zr}$) з шарами нанорозмірної товщини;
- визначити елементний та фазовий склад покриттів; дослідити кристалічну структуру та морфологію поверхні методом просвічуючої та растрової електронної мікроскопії;

- з'ясувати доцільність застосування двумірного мультифрактального флуктуаційного аналізу для чисельної оцінки мікротопології поверхні вакуумно-дугових покриттів.

- порівняти і проаналізувати механізми росту та особливості напруженого стану одношарових та багатошарових покриттів;

- вивчити механічні і трибологічні властивості покриттів;

- встановити зв'язок між структурно-фазовим станом та властивостями покриттів різного складу і визначити систему, що забезпечує найкращій комплекс захисних характеристик.

Об'єкт дослідження – процеси формування складу і структури багатокомпонентних та багатошарових покриттів нітридів перехідних і тугоплавких металів, що осаджуються вакуумно-дуговим способом, зв'язок структурних характеристик з фізико-механічними властивостями покриттів.

Предмет дослідження – елементний та фазовий склад, морфологія поверхні, субструктура, напружений стан, механічні та трибологічні властивості багатоелементних покриттів TiAlSiY, (TiAlSiY)N та багатошарових композицій нанометрового масштабу (TiAlSiY)N/MeN (Me=Mo, Cr, Zr).

Методи дослідження.

Відповідно до поставлених задач, використовувалися наступні методи досліджень: Вакуумно-дуговий метод осадження дозволяє виконувати практично повне відтворення хімічного складу мішені в складі конденсованого матеріалу. Змінюючи негативний потенціал підкладки можна регулювати енергетичну складову іонів, тим самим забезпечуючи необхідні фізико-механічні, трибологічні та інші властивості. Дослідження морфології поверхні та поперечного перерізу зразків проведено за допомогою растрової електронної мікроскопії з приставкою для енергодисперсійного аналізу, яка дозволяє проводити вимірювання з точністю до сотих відсотка. Так само, на основі енергодисперсійного аналізу побудовані карти розподілу елементів за глибиною покриттів. Хімічний аналіз з поверхні конденсатів із застосуванням методу рентгенівської фотоелектронної

спектроскопії дозволив якісно підтвердити елементний склад і утворення хімічних зв'язків у верхніх шарах. Вторинна іонна мас-спектрометрія з поверхні була використана для вимірювання розподілу концентрації елементів за глибиною зразка. Отримані максимуми відповідають періоду модуляції наночарів. Рентгеноструктурний аналіз та аналіз в геометрії ковзного падіння пучка є широко використовуваними методами для дослідження структурно-фазового та напружено-деформованого стану покриттів. Зміна кутів нахилу у площинах ω та χ робить можливим отримання даних по глибині покриття, що є надзвичайно важливим при дослідженні шаруватих структур. Раман-спектроскопія є неруйнівним методом аналізу для вивчення мікроструктури матеріалів, в основі якої лежить зміна довжини хвилі падаючого світла внаслідок взаємодії світла з коливальними квантами розсіючої молекули. Високороздільна просвічуюча електронна мікроскопія дозволяє отримати інформацію про мікроструктуру покриттів з роздільною здатністю отриманих зображень на рівні 1 - 2 нм та виконувати локальний хімічний аналіз. Методом наноіндентування отримані дані щодо механічної твердості та пружності покриттів в приповерхневій області. До переваг методу можна віднести відсутність впливу підкладки на реєстрацію показників. Використання машини тертя та скретч-тестеру дозволяє отримати повне уявлення про характер зношування, коефіцієнт тертя та адгезійну міцність покриттів. За допомогою двовимірного методу мультифрактального флуктуаційного аналізу досліджена мікротопологія вакуумних конденсатів, оцінена відносна шерсткість поверхні.

Таким чином, морфологія поверхні та поперечний переріз зразків досліджувались методами растрової електронної мікроскопії та двовимірного методу мультифрактального флуктуаційного аналізу. Кількісний та якісний елементний аналіз проводився методом енерго-дисперсійного аналізу та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. Фазово-структурний та напружено-деформований стан досліджувались методами рентгеноструктурного аналізу, аналіз в геометрії ковзного падіння пучка та раман-спектроскопії. Ряд структурних параметрів розрахований з використанням псевдо-Войтовської

апроксимації. Розподіл елементів у покритті встановлений за допомогою карт розподілу елементів та методом вторинної мас-спектрометрії. Мікроструктура вакуумних конденсатів досліджувалася за допомогою високороздільної просвічуючої електронної мікроскопії. Аналіз механічних властивостей проведено методом наноіндентування. Адгезійна міцність та механізм руйнування покриттів оцінено за допомогою скретч-тестеру. Трибологічні властивості досліджені з використанням машини тертя в автоматичному режимі, досліджувані покриття контактували з контртілом при різному навантаженні.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Проведено комплексне дослідження елементного і фазового складу, напруженого стану та дефектності структури багатоелементних TiAlSiY , $(\text{TiAlSiY})\text{N}$ і комбінованих багатошарових $(\text{TiAlSiY})\text{N}/\text{MeN}$ ($\text{Me}=\text{Mo}, \text{Cr}, \text{Zr}$) покриттів з періодом модуляції Λ в межах 10-15 нм, осаджених вакуумно-дуговим методом. Встановлено, що склад і кристалічна структура багатоелементних нітридних шарів в одношарових і багатошарових покриттях подібні: формуються тверді розчини на основі кубічного TiN з кристалічною ґраткою типу NaCl (B1). Бінарні шари CrN та ZrN також мають ГЦК структуру типу NaCl , а в покриттях з Mo формується $\delta\text{-MoN}$ з гексагональною структурою.

2. Виявлено утворення аморфного прошарку на основі Si_3N_4 в багатошарових $(\text{TiAlSiY})\text{N}/\text{MeN}$ ($\text{Me}=\text{Mo}, \text{Cr}, \text{Zr}$) покриттях, що дозволяє їх віднести до класу нанокмполітів. Встановлено нерівномірність розподілу легких елементів у поперечному перерізі покриттів обумовлену радіаційно-стимульованими процесами та окисленням поверхневого шару.

3. Вперше визначено сумісний вплив іонного очищення підкладки та нанесення підшару хрому на адгезійну міцність багатошарових $(\text{TiAlSiY})\text{N}/\text{CrN}$ покриттів. Показано, що очищення підкладки високоенергетичними іонами N та нанесення підшару хрому дозволяє підвищити спротив критичному навантаженню до значень пластичного руйнування 188,6 Н. Пластичне руйнування зразка без підшару Cr відбувається при 150,1 Н, що є найнижчим показником.

4. Вперше мікротопологія покриттів TiAlSiY-серії вивчалася в рамках методу двовимірного мультифрактального флуктуаційного аналізу (2D-MFDFA). Для поверхні TiAlSiY покриття спостерігається найширший діапазон узагальнених значень показника Херста $h(q)$. Встановлено, що TiAlSiY зразок характеризується найвищою шорсткістю поверхні, а найбільш гладкій поверхні відповідає (TiAlSiY)N/MoN покриття, оскільки воно має найвужчий $h(q)$ спектр.

5. Вперше встановлено, що багат шарове покриття (TiAlSiY)N/MoN має максимальні значення нанотвердості 36 ГПа та модуля Юнга 406,8 ГПа, що у 1,5 рази вище, ніж в покриттях з Cr та Zr. Зміцнення в першу чергу обумовлено найменшими серед зразків серії значеннями періоду модуляції шарів та розміром кристалографічного зерна у поєднанні з найбільш чітко вираженими границями між шарами композиції.

Практичне значення отриманих результатів.

Практичне значення отриманих результатів полягає у їх використанні під час створення нової концепції функціональних комбінованих нано-багат шарових систем на основі перехідних та розширеної групи тугоплавких металів з перспективою застосування в якості модифікуючого шару для різального і свердлильного інструмента, бар'єрного шару в ядерній енергетиці для захисту від іонізуючого випромінювання та авіаційній промисловості з метою підвищення зносостійкості деталей в умовах сухого тертя і змащення.

Результати дослідження впливу іонного очищення підкладки на адгезійну міцність багат шарових покриттів можуть бути використані в якості рекомендацій для покращення зчеплення покриттів до основи (інструменту), зокрема біосумісних стентів, стоматологічних імплантатів, ідентифікаторів та ін. Осадження перехідних шарів спрямоване на підвищення пластичних властивостей конденсатів та збереження природних процесів метаболізму.

Числові дані отримані на основі якісного та кількісного аналізу растрових мікрофотографій можуть бути використані для параметризації шорсткості поверхні матеріалів. Беручи до уваги виконані розрахунки, 2D-MFDFA - аналіз можна

рекомендувати як допоміжний інструмент при розробці нових нано- та макророзмірних матеріалів з акцентом на мікрорельєф робочих поверхонь.

Особистий внесок здобувача.

Автором дисертації було здійснено пошук й аналіз літератури, за темою дисертаційного дослідження, розглянуто еволюцію нітридних покриттів, можливі напрямки модернізації та методи отримання конденсованих матеріалів. Разом з науковим керівником, доктором фіз.-мат. наук, професором Погребняком О.Д. були визначені й сформульовані мета й завдання дисертаційної роботи, обрані експериментальні й теоретичні методи дослідження вакуумних конденсатів. Безпосередньо автором або за його партнерської участі проведено дослідження поверхні та поперечних перерізів методом растрової електронної мікроскопії, отримано дані енергодисперсійного аналізу та побудовані карти розподілу елементів по глибині; проведено дослідження структури методом рентгенодифракційного аналізу; підготовлені поперечні перерізи зразків для проведення досліджень. Дисертант приймав участь у інтерпритації ВПЕМ – досліджень, обробці даних вимірювання нанотвердості та трибологічних випробувань, аналізі спектрів рамановської, вторинної іонної мас-спектрометрії та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. Особисто автором підготовлені статті [1, 4], зроблено внесок до тез доповідей [7-11], статті [2, 3, 5, 6] підготовлені у співавторстві. Підготовка досліджуваних зразків та трибологічні дослідження проведені під керівництвом проф. Береснева В.М., осадження покриттів проведено за безпосередньої участі с.н.с. Стобового В.О. Розрахунок статистичних параметрів методом двовимірного мультифрактального флуктуаційного аналізу проводився разом з доцентом Борисюком В.М. Експериментальні дослідження мікроструктури і властивостей покриттів проведено за безпосередньої участі докторів Емерсона Коя та Ігора Яцунського з НаноБіоМедичного центру (Університет імені Адама Міцкевича, Польща). Основна частина результатів була представлена обговорена на конференціях. Висновки та формулювання викладених результатів обговорені з усіма співавторами опублікованих робіт та науковим керівником.

Апробація результатів дисертації.

Основні наукові й практичні результати роботи опубліковані й обговорювалися на: NanoTech Poland International Conference & Exhibition, (Poznań, Польща 2017 р.), 10-й Міжнародній конференції "New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation" (Zakopane, Польща 2017 р.), 7-й, 8-й Міжнародних конференціях «Nanomaterials: Application & Properties» (Затока, Україна, 2017-2018 рр.), 12-й Міжнародній конференції "Ion Implantation and other Applications of Ions and Electrons" (Kazimierz Dolny, Польща 2018 р.), 6-та Міжнародна Самсонівська конференція "Матеріалознавство тугоплавких сполук" (Київ, Україна 2018 р.). Всі опубліковані матеріали були представлені до обговорення на конференціях або дисертантом або співавторами робіт, без заочної публікації.

Публікації. Результати дисертаційної роботи опубліковані в 11 наукових працях, серед яких 4 статі в іноземних наукових виданнях [1-4], 1 глава книги, 1 стаття в матеріалах конференції [6] і 5 тезових доповідей на конференціях [7,8, 10-11], з яких 7 робіт у видавництвах, що індексуються науково метричними базами даних Scopus та Web of Science Core Collection [1-6].

Структура й зміст роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, 5 основних розділів, висновків і списку використаних джерел. У цілому дисертаційна робота містить 146 друкованих сторінки, з яких 90 – основного тексту, 31 рисунок і 11 таблиць. Додаток А вміщує список літератури та відомості про апробації. Список використаної літератури налічує 168 джерел, що безпосередньо було використане під час аналізу теоретичних основ та інтерпретації експериментальних результатів дисертаційної роботи.

РОЗДІЛ 1

СТРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ СТАН І МЕХАНІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ БАГАТОЕЛЕМЕНТНИХ ТА БАГАТОШАРОВИХ НІТРИДНИХ ПОКРИТТІВ

Розробка і синтез функціональних нано- та субструктурних матеріалів з прогнозованими фізико-механічними властивостями, є одним із пріоритетних напрямків розвитку сучасної науки в області нанотехнологій та модифікації матеріалів [1-9]. Особливий інтерес представляють дослідження процесів, що відбуваються на межі розподілу гетерогенних систем «підкладка-покриття» і безпосередньо в об'ємі конденсованого матеріалу [10-15]. Бінарні нітридні покриття, типу TiN, набули широкого поширення для підвищення міцності, абразивно-корозійної стійкості і трибологічних характеристик механізмів, що працюють в умовах підвищених контактних навантажень [16-18]. Нітриди або металоподобні нітриди можуть утворюватися з перехідними і тугоплавкими металами, атоми яких мають незавершені d- або f- оболонки [19]. Ці нітриди є структурами впровадження атомів азоту в кристалічні решітки перехідних і тугоплавких металів. Для металоподібних нітридів перехідних металів характерний металевий і змішаний іонно-ковалентно-металевий тип зв'язку. Оскільки у зв'язку між атомами металів і азоту беруть участь не тільки зовнішні s-електрони, а й d-електрони (формування гібридних ds-орбіталей) хімічний зв'язок в таких з'єднаннях дуже міцний, що позитивно впливає на тугоплавкі властивості матеріалу [19]. Крім того, нітриди d-елементів мають високу твердість, зносостійкість і слабку окислювальну здатність, що в сукупності обумовлює широке застосування і розробку функціональних покриттів на їх основі.

Фізико-механічні властивості нітридних покриттів, так само, як і інших функціональних конденсатів, визначаються структурними особливостями (фазовим складом, розміром зерна, рівнем внутрішніх напружень, наявністю дефектів упаковки, ітд.) матеріалу. Зокрема, істотних змін мікроструктури і кінцевих характеристик можна досягти шляхом легування бінарних сполук такими

елементами, як: Al, Si, Y, V, Cr та ін. [20, 21]. Особливу ефективність демонструють елементи нерозчинні в рівноважних умовах у зв'язку з їх сегрегацією на границях зерен TiN, що призводить до обмеження зростання останніх.

1.1 Мікроструктура одношарових багатоелементних нітридних покриттів

Функціональні системи Ti-Al-N були запропоновані і є якісною альтернативою і варіантом модифікації сполуки TiN. Основними перевагами Ti-Al-N покриттів є поліпшена стійкість до окислення, висока твердість та стабілізація механічних властивостей в умовах підвищених температурних навантажень. Оскільки зв'язки Me-N є сильно ковалентними, а Me-Al-зв'язки – металеві, всі $Me_{n+1}AlN_n$ фази демонструють незвичайну комбінацію властивостей металу і кераміки [22].

Аналіз фазових діаграм стану для системи TiAl-N в діапазоні температур 450-550°C і 1000°C вказує на те, що в рівноважних умовах Al і N погано розчиняються в TiN і TiAl відповідно, і при високих температурах вступають в реакцію з Ti. Згідно з теоретичними розрахунками при 1000°C можливе утворення двох з'єднань: Ti_2AlN і Ti_3AlN [23]. Ti_3AlN має кубічну структуру і співіснує з фазами TiN_{1-x} та Ti_3Al . Можливе формування гексагональної Ti_2AlN -фази зі сталою ґратки - $a = 0,2991$ нм і $c = 1,3621$ нм. Встановлено її співіснування з фазами Ti_3AlN , TiN_{1-x} , AlN, TiAl при 1000°C. Зниження температури утворення до 450-550°C робить можливим формування $Ti_3Al_2N_2$. Згідно з розрахунками [24] Ti_4AlN_3 є напівметал, а Ti_2AlN - металом, подібно TiN.

Потрійні нітридні $Ti_{1-x}Al_xN$ конденсати являють собою метастабільні тверді розчини заміщення з кубічними ґратками типу B1 нітриду титану при $0 \leq x \leq 0,6$. Зі збільшенням вмісту алюмінію стала решітки зменшується з 0.426 нм для TiN до 0,416 нм для $Ti_{0,3}Al_{0,7}N$. Оскільки атом алюмінію (0,118 нм) менше атома титану (0,134 нм), зміни ґратки будуть вказувати на ізоморфні заміщення атомів титану атомами алюмінію в решітці TiN [25]. Підвищення концентрації алюмінію у

з'єднанні до/ї вище значення $x = 0,85$ призводить до утворення структури типу вюрцит. На рис. 1.1 показано зміну сталої ґратки для $Ti_{1-x}Al_xN$ покриттів в залежності від кількості AlN.

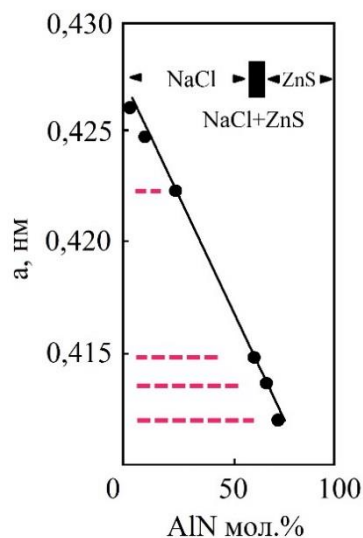


Рис. 1.1 – Зміна сталої решітки $Ti_{1-x}Al_xN$ покриттів в залежності від концентрації AlN. Адаптовано із роботи [26]

Фазові перетворення здійснюють визначальний вплив на кінцеві властивості конденсованого матеріалу, з урахуванням цього ключовим є питання розчинності фаз при варіюванні умов отримання матеріалу. Суттєвим фактором, що впливає на межу розчинності нітриду алюмінію в плівках TiN , є неоднорідність розміщення атомів алюмінію в вузлах кристалічної решітки $Ti_{1-x}Al_xN$. Авторами роботи [27] були виконані неемпіричні розрахунки впливу розподілу алюмінію в металевій підґратці для кубічної і вюрцитної гексагональної $Ti_{1-x}Al_xN$ фази на структурно-фазову стабільність і пружні властивості матеріалу. Згідно з результатами розрахунків, перерозподіл атомів алюмінію призводить до зменшення кількості зв'язків $Ti-Al$, що дозволяє підвищити межу розчинності нітриду алюмінію для $Ti_{1-x}Al_xN$ фази до 0,74 від початкового значення 0,64. У свою чергу цей параметр впливає на електронну структуру, енергії зв'язків і конфігураційну ентропію.

Фазово-структурний стан вакуумних конденсатів визначає їх фізико-механічні властивості. Так, питомий електричний опір зростає в міру збільшення вмісту AlN і різкому збільшенні вмісту ≥ 60 моль. %, що пов'язано з фазовими перетвореннями та діелектричними властивостями самого нітриду алюмінію.

В умовах вакуумно-дугового осадження зберігається залежність мікротвердості $Ti_{1-x}Al_xN$ покриттів від концентрацій легуючого елемента. Для TiN це значення знаходиться на рівні 20 ГПа. При збільшенні x від 0 до 0.6 мікротвердість становить 32 ГПа. В роботі [28] авторами отримані плівки $Ti_{1-x}Al_xN$ методом реактивного магнетронного розпилення з відносним вмістом Al $0 \leq x \leq 0.41$ і підвищенням мікротвердості з 23 до 33 ГПа.

Відомо, що включення Si призводить до формування нанокристалічної структури і зміцнення бінарного TiN покриття. Це відповідає співвідношенню Холла-Петча, з якого випливає, що зменшення розміру зерна до певного критичного значення призводить до підвищення твердості і міцності нітридних сполук. Велика кількість наукових робіт присвячена отриманню та аналізу системи $Ti-Si-N$ [29], головним чином у зв'язку з отриманням авторами [30] рекордних значень твердості $H_{\mu} \approx 100$ ГПа для сплаву $n-TiN/a-SiN_x$ при розмірах зерен $d \approx 3-5$ нм, що відповідає твердості алмазу. Залежність твердості (H_{μ}) від концентрацій кремнію не є лінійною і досягає максимальних значень $H_{\mu} \approx 30-32$ ГПа при $Si \geq 20$ ат. %. Великий діапазон значень максимальної твердості для $Ti-Si-N$ і неможливість отримання надтвердого і ультратвердого станів вказує на наявність проблеми повторюваності результатів і необхідність проведення подальших досліджень тонких плівок, покриттів і сплавів.

В роботах S. Нао, S. Veprek та ін. [31, 32] було показано за допомогою моделювання структури $Ti-Si-N$ у вигляді ґраток TiN і SiN , вплив границь розділу фаз і домішок (варіант домішки: кисень) на значну зміну твердості покриття. На рис.1.2 представлені кристалічні ґратки фаз TiN і SiN та можливі варіанти вбудовування в ґратки атомів домішок [31], де (в) проста структура (1×1) з доданим шаром Si між двома 10-шаровими плитами TiN (111) з утворенням зв'язків $N-Si-Ti$, (а) доданий шар SiN з утворенням зв'язків $N-Si-N-Ti$ і (г), де доданий шар $TiSi$ з утворенням $N-Ti-Si-Ti$ зв'язків. На рис. 1. 2(б) можна побачити структуру багату азотом, найменш енергетична структура являє собою β -подібну Si_2N_3 в якій атоми Si пов'язані тільки з атомами азоту. Маленькі темні, великі сірі та білі кульки відповідають атомам N , Ti та Si , відповідно.

Автори відзначають, що згідно з розрахунками, внесок коливальної енергії і ентропії системи в вільну енергію утворення β -подібного Si_2N_3 для температур до 1000 К незначні ($\leq 3 \text{ meV}/\text{\AA}^2$) і не впливають на відносну стабільність. Для виконання експериментів було обрано такі умови отримання: S. Verrek та ін. ($T = 773 \text{ K}$, $p = 10^{-4} \text{ atm}$) [42] і Meng та ін. ($T = 523 \text{ K}$, $p = 2,3 \times 10^{-7} \text{ atm}$) [34]. Отримані показники твердості мали різницю не менше половини максимального значення, 50-60 ГПа проти < 35 ГПа, ґрунтуючись на термодинаміці формування (енергія формування границь, як функція від хімічного потенціалу азоту) найбільш стійкою геометрією границь є β -подібний Si_2N_3 . Різницю в значеннях твердості може бути пояснено більш низькою температурою утворення [34], що стало кінетичним бар'єром для досягнення фазової рівноваги. Альтернативною причиною зниження твердості можуть стати домішки кисню у зв'язку з утворенням відповідних сполук.

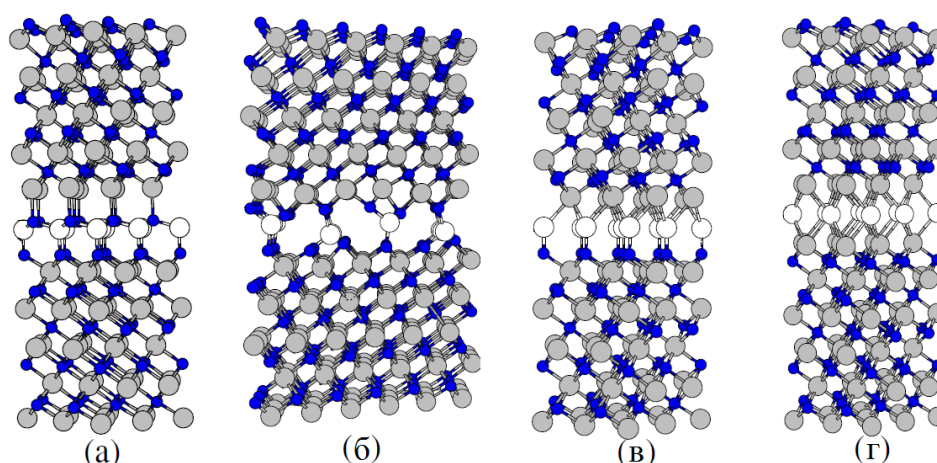


Рис. 1.2 - Границі розділу фаз з низькою енергією: (а) (1×1) top-top-SiN, (б) β -подібний (1×3) - Si_2N_3 , (в) (1×1) top-ГПУ-Si, (г) (1×1) ГПУ-ГЦК-TiSi. Відстань між шарами наведено у \AA . Адаптовано із роботи [31]

1.1.1 Структурні особливості і механічні характеристики $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ покриттів при легуванні малими добавками ітрію

Включення ітрію до складу конденсатів на основі нітридів перехідних металів може сприяти втраті характерної колумнарної структури, поліпшення

механічних характеристик і стійкості до окислення за рахунок можливого утворення фази Y_2O_3 на границях зерен [35].

Авторами роботи [31] були вивчені ефекти, що виникають в $Ti_{1-x}Al_xN$ покритті при легуванні добавками ітрію. В об'ємі вакуумно-дугових $Ti_{0.45}Al_{0.55}N$ і $Ti_{0.45}Al_{0.54}Y_{0.01}N$ конденсатів відбувається формування однофазної структури, утвореної $(Ti,Al)N$ фазою твердого розчину з кубічною граткою типу NaCl. Згідно з результатами XRD-аналізу, додавання 1 ат.% Y призводить до значних змін на дифракційних спектрах, таким як уширення рефлексів і зміщення в сторону низьких кутів. Параметр гратки $Ti_{0.45}Al_{0.54}Y_{0.01}N$ покриття збільшується у зв'язку з ізоморфними заміщеннями атомів Al і/або Ti атомами Y з великим атомним радіусом (атомний радіус 0,18 нм). Включення Y в $Ti_{0.45}Al_{0.54}Y_{0.01}N$ призводить до підвищення твердості до значень 36,4 ГПа, різниця складає 24% у порівнянні з $Ti_{0.45}Al_{0.55}N$ покриттям (Таблиця 1.1). Приріст твердості є сукупним результатом таких процесів, як зменшення розмірів зерна і підвищення стискаючих напруг, останні виконують функцію бар'єрів або перешкод для руху дислокацій [36].

Таблиця 1.1

Порівняльна таблиця структурних параметрів $Ti_{0.45}Al_{0.55}N$ і $Ti_{0.45}Al_{0.54}Y_{0.01}N$ покриттів

Покриття	Параметр гратки (нм)	Розмір зерна	Мікротвердість (ГПа)	Залишкові напруги (МПа)
$Ti_{0.45}Al_{0.55}N$	0,4154	20	29,3	-720
$Ti_{0.45}Al_{0.54}Y_{0.01}N$	0,4163	12	36,4	-2405

При підвищенні вмісту ітрію до 9 ат.% домінує вюрцитна кристалічна структура, що вирізняється однорідністю поперечного перерізу і помітним погіршенням механічних характеристик.

Впровадження великих і, отже, відносно нерухомих атомів призводить до безперервного повторного зародження під час осадження, крім того, розмноження дислокацій, викликане зазначеним впровадженням атомів ітрію, сприяє процесу повторного зародження. Зокрема, дослідження нітридних моношарових $TiAlSiY$

конденсатів та багат шарових конструкцій на основі $Ti(A):Si$ шарів представлені в роботах Береснева В.М., Соболя О.В. та інших [37-38].

Спротив окисленню вакуумно-дугового $Ti_{0.45}Al_{0.54}Y_{0.01}N$ конденсованого покриття перевищує контрольний зразок без легування Y на що вказує стоншення товщини оксидного шару від 4,9 мкм до 3,1 мкм, і відповідно сповільнене його зростання. Можна припустити, що одночасне легування $Ti_{1-x}Al_xN$ конденсатів атомами Y і Si ще більше підвищить стійкість системи до окислення.

В роботі [39] проведено порівняльний аналіз одношарових багатоеlementних $Ti_{0.3}Al_{0.7}N$ и $Ti_{0.39}Al_{0.55}Si_{0.05}Y_{0.01}N$ покриттів, отриманих за допомогою реактивного магнетронного розпилення на постійному струмі (для мішені Ti) і з подачею однополярних імпульсів частотою 25 МГц (для мішеней Al і $AlSiY$). Другим варійованим параметром був прикладений до підкладки негативний потенціал зсуву зі значеннями 0 і -100В. Легування $(TiAl)N$ невеликими кількостями Si і Y призводить до зниження розміру зерен (26 нм проти 9,5 нм) і зниженню колумнарної структури. На рис. 1.3 представлені рентгенодифракційні спектри для $Ti_{0.3}Al_{0.7}N$ и $Ti_{0.39}Al_{0.55}Si_{0.05}Y_{0.01}N$ покриттів.

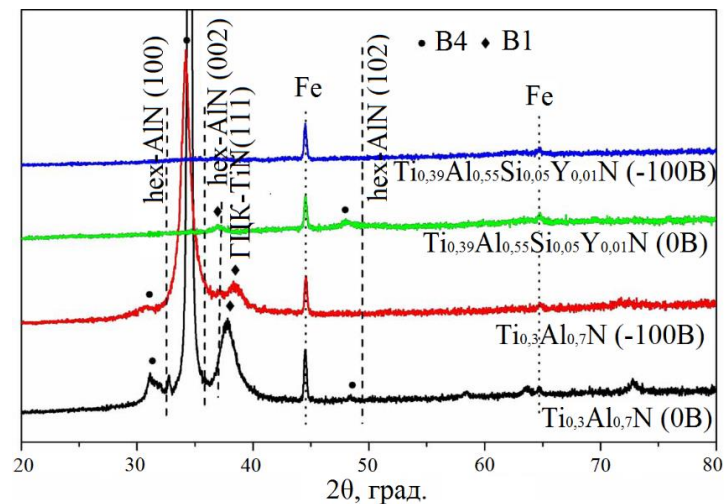


Рис. 1.3 - Ділянки рентгенодифракційних спектрів $Ti_{0.3}Al_{0.7}N$ та $Ti_{0.39}Al_{0.55}Si_{0.05}Y_{0.01}N$ покриттів [53]

Для трьохелементних зразків характерним є утворення двофазної структури $B1 NaCl$ та $B4 ZnS$ з переважною орієнтацією $B4 (002)$, високий вміст алюмінію

призводить до формування вюрцитоподібного гексагонального AlN, що узгоджується з літературними даними про зародження другої фази в системі $Ti_{1-x}Al_xN$ при $x \geq 0.7$. Зниження вмісту алюмінію і наявність добавок в $Ti_{0.39}Al_{0.55}Si_{0.05}Y_{0.01}N$ покритті при нульовому потенціалі зсуву призводить до практично повної втрати інтенсивності від фази hex-AlN і ГЦК-TiN зі зміщенням рефлексів в сторону низьких кутів. $Ti_{0.39}Al_{0.55}Si_{0.05}Y_{0.01}N$ покриття з прикладеним потенціалом зсуву утворює аморфну структуру.

Аналіз стійкості до окиснення здійснювався за допомогою термічного відпалу при температурі 850°C. Тривалість відпалу 50 і 200 год. Збільшення маси $Ti_{0.3}Al_{0.7}N$ конденсату склала 13,4 і 65,8 мг·см⁻² відповідно. Цей показник для $Ti_{0.39}Al_{0.55}Si_{0.05}Y_{0.01}N$ склав 0.06 і 0.13 мг·см⁻², що вказує на значне підвищення окислювальної стійкості легованого покриття. Після 200 год. відпалу інтенсивність рефлексів від hex-AlN і c-TiN посилюється, з'являється слабкий рефлекс TiO_2 . Атоми алюмінію швидше атомів титану дифундують в поверхневу зону і утворюють шар Al_2O_3 , нижче цього шару утворюється дефіцит атомів Al, що призводить до ступеневого окислення з утворенням шару TiO_2 .

1.2 Концепція і дизайн багат шарових систем

Загальною метою або інакше кажучи надзавданням більшості досліджень, як в області розробки плівкових матеріалів, так і в розділі завдань фізики твердого тіла є створення універсального багатофункціонального матеріалу, який би володів відтворюваними фізико-механічними і трибологічними характеристиками. Одним із можливих варіантів подальшого вдосконалення нітридних покриттів був обраний синтез шаруватих систем з багаторазовим повторюванням бішарів на основі нітридів перехідних металів. Багат шарова архітектура робить можливим вплив на структурно-фазовий стан шарів завдяки варіюванню періоду модуляції Λ шарів та комбінування переваг різних матеріалів [40]. У свою чергу, зміна періоду модуляції Λ впливає на стан границь розділу осаджуваних матеріалів, які відіграють вирішальну роль у властивостях покриттів.

Поліпшення такого параметру як твердість, за рахунок багат шарової архітектурної композиції, полягає в чергуванні шарів металів, з сильно відмінними пружними властивостями і близькими коефіцієнтами термічного розширення. Реалізація цього ефекту в багат шарових покриттях можлива за рахунок кількох механізмів: невідповідності ґраток нан шарів, розподілу деформацій всередині нан шарів; відмінності модуля пружності нан шарів; і т.д.

Чергування полів напружень за рахунок гетероструктурності матеріалу слугує бар'єром для руху дислокацій. Виникнення міжфазних границь перешкоджає руху дислокацій від більш м'якого шару в більш твердий і полегшує їх рух у зворотний бік (тобто від більш твердого шару; звільняючи тим самим тверді шари від дислокацій повністю або частково) [41].

Невідповідність періодів ґраток суміжних фаз також є обмежуючим фактором для дислокацій і буде призводити до того, що один з шарів буде розтягнутий, а інший - стиснутий. Виконуючи аналогічну функцію до чергування полів напружень невідповідність ґраток збільшує твердість покриттів. Разом з тим, виявлено, що модуль пружності буде в 2-3 рази більше у порівнянні з однофазним матеріалом усередненого складу.

1.2.1 Багат шарові нітридні покриття типу MeN/MeN й MeN/Me

Однією з досить простих у відтворенні варіацій багат шарових систем є комбінація двох і більше бінарних шарів типу MeN на основі перехідних і тугоплавких металів. Така конструкція дозволяє досягати двократного збільшення твердості, тобто для наноструктурних моношарових матеріалів з твердістю ≥ 20 ГПа можлива сумарна твердість ≥ 40 ГПа.

В роботі [38] авторами була отримана серія зразків наноструктурного багат шарового MoN/CrN покриття методом вакуумно-дугового осадження. Вивчено вплив періоду модуляції Λ би шарів на мікроструктуру, твердість і елементний склад покриття. Прикладений потенціал зсуву підкладки U_{zc} становив -20 і -150В при періоді модуляції $\Lambda = 300, 180, 70, 20$ і 12 нм. На рис. 4 наведено

РЕМ-зображення перетину багат шарового покриття (44 шари, загальна товщина покриття близько 7 мкм), шарувата структура добре розрізняється за допомогою скануючого електронного мікроскопа, границі шарів чіткі і добре помітні. Склад по металевим компонентам близький до еквіатомного, причому атомне відношення Мо/Сг змінюється від 0,90 до 0,93. Отже, можна стверджувати, що товщини одержуваних шарів будуть практично рівними, що узгоджується з результатами на рис. 1.4.

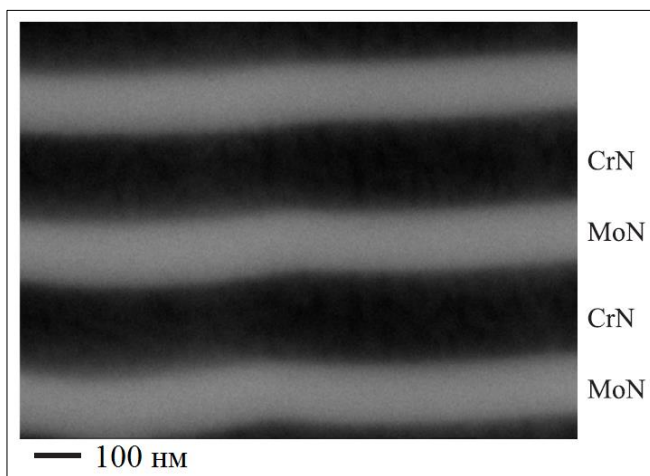


Рис. 1.4 – РЕМ-зображення поперечного перерізу багат шарового МоN/CrN $U_{зс}=-150В$ покриття [38]

Відомо, що потенціал зсуву підкладки є значимим чинником, що впливає на фазовий склад і мікроструктуру покриття. При невеликому потенціалі $U_{зс} = -20В$ в покриттях МоN/CrN формується однаковий тип кристалічних ґраток: кристалічні ґратки структурного типу В1 (ГЦК, тип NaCl), що характерно для CrN і γ -Мо₂N. Подання на підкладку більшого потенціалу зсуву $U_{зс} = -150В$ призводить до зміни переважної орієнтації зростання кристалітів з вісі [311] на вісь [111], яка поліпшується зі збільшенням періоду модуляції Λ , проте не призводить до чіткого відокремлення рефлексів від відповідних фаз двох нітридних шарів при великих кутах дифракції, що свідчить про утворення твердого розчину. Наявність структур з однаковими міжплощинними відстанями в суміжних шарах, таких як мононітрид хрому CrN та γ -Мо₂N, може вказувати на конгруентне зростання цих двох структур.

Для багат шарових МоN/CrN конденсатів, осаджених при $U_{зс} = -20$ і $-150В$ були знайдені залежності показників твердості від періоду модуляції Λ . Встановлено, що для низького $U_{зс}$ при зменшенні Λ спостерігається підвищення

твердості багат шарового композиту. Автори пов'язують це з характерними ефектами зменшення розміру зерен (рівняння Холла-Петча). Співвідношення Холла-Петча, застосоване до твердості, показує, що твердість полікристалічного матеріалу збільшується, коли зменшуються розміри зерен. Залежність для мікротвердості зберігається в нанометровому діапазоні розмірів зерен, хоча зазначений ефект виражений значно слабше, ніж для крупнозернистих матеріалів.

Така тенденція зберігається до періоду модуляції $\Lambda \approx 40$ нм ($U_{zc} = -150$ В), в той час як при меншому періоді Λ спостерігається втрата твердості, що можна пов'язати з утворенням великої кількості границь і збільшенням їх об'ємної частки в покритті. У таблиці 2 наведено залежності мікротвердості (Н) від періоду модуляції Λ для MoN/CrN покриттів, отриманих при різних $-U_{zc}$. При цьому втрата чітких меж розділу шарів з утворенням твердого розчину (Mo, Cr)N викликана переміщенням високоенергетичних частинок з конденсованого потоку, що спричиняє зниження показників твердості.

Таблиця 1.2

Залежність мікротвердості (Н) від періоду модуляції Λ для покриттів, отриманих при $U_{zc} = -20$ (I) и -150 В

Λ , нм	300, нм	150, нм	70, нм	20, нм	12, нм
$U_{zc} = -20$ В	30	32,5	32,5	36	39
$U_{zc} = -150$ В	28	28	29	29	25

MeN/Me конденсати передбачають наявність більш м'якого другого шару на основі чистих металів (наприклад, Cu, Ag, Ni, Co), останнім часом все частіше використовуються тугоплавкі елементи для створення металевого шару, такі як Ta, Mo, Zr, Cr та Ti. Інтерес до таких покриттів обумовлений насамперед приростом міцнісних та антикорозійних властивостей за рахунок розподілу функцій структурних складових: тверда нітридна фаза забезпечує зносостійкість, а м'яка металева фаза забезпечує закріплення часток твердої фази та покращення пластичності.

1.2.2 Комбіновані багатоелементні і багат шарові нітридні покриття типу n-MeN/MeN

Синтез n-MeN/MeN покриттів, з двох-трьох-і більше компонентним шаром ускладнює процес їх отримання. Існують лише два методи отримання багатокомпонентних покриттів: по-перше, нанесення покриттів із сплавів, по-друге, одночасне розпилення двох або декількох матеріалів. У роботах Соболя О.В. та ін. [43, 13] осадження здійснювалося з двох джерел: TiAlSi та (Mo або Cr або Nb або Zr) методом вакуумно-дугового осадження. Нанесення відбувалося при потенціалах зсуву підкладки $U_{zc} = -110$ і -200 В протягом однієї години, що дозволило отримати покриття загальною товщиною ≈ 9 мкм [13]. Відомо, що характер взаємодії плазми з матеріалом підкладки визначається енергією іонів і щільністю їх потоку при інших рівних умовах. Іонне бомбардування призводить до зменшення розмірів кристалітів, ущільнення границь зерен, формуванню радіаційних дефектів і внутрішніх напруг (як стискаючих, так і їх релаксації). У випадку наявності негативного потенціалу зсуву підкладки енергія іонів, що бомбардують підкладку, складається з їх початкової енергії і енергії, надбаної в дебаєвському полі, що примикає до підкладки:

$$E_i = E_0 + ezU_{\pi}, \quad (1.1)$$

де E_i – енергія іона;

E_0 – початкова енергія;

z – кратність заряду іона;

U_{π} – потенціал підкладки.

Згідно даних енергодисперсійного аналізу (TiAlSi)N/MeN покриттів співвідношення компонентів (TiAlSi)N шару при $U_{zc} = -110$ В становить 3/1, тоді як при $U_{zc} = -200$ В $C_{Ti}/C_{Al} = 5/1$. Найбільш обґрунтованою причиною такої зміни є вторинне розпорошення атомів з поверхні під час формування покриття. В цьому

випадку бомбардування атомами важких металів призводить до селективного розпорошення більш легких (у порівнянні з титаном) атомів алюмінію.

Фазовий склад, очікувано, має гетерофазну структуру відповідно до повторюваних бішарів. На відміну від однофазного (TiAlSi)N покриття в шаруватому конденсаті другий шар впливає на загальну структуру. Таким чином, в багатошаровому покритті (TiAlSi)N/ZrN ($U_{зс} = -110\text{В}$) присутність шару ZrN призводить до відсутності текстури як в шарах ZrN, так і в шарах (TiAlSi)N. Використовуючи з'єднання на основі Cr в якості другого шару утворюється текстура [111], як в шарах (TiAlSi)N, так і в CrN. При $U_{зс} = -200\text{ В}$, в системі (TiAlSi)N (одношарове покриття), а також в системах (TiAlSi)N/CrN, (TiAlSi)N/NbN, (TiAlSi)N/ZrN, формується текстура з віссю [111], а в (TiAlSi)N/MoN покритті утворюється текстура [100].

Шаруваті структури з нанометровим розміром шарів, що складаються з матеріалів, які мають сильно відмінні сталі кристалічних ґраток (в умовах термодинамічної рівноваги), мають тенденцію формувати неконгруентні границі між шарами. Це означає, що термодинамічно невигідний стан однієї з поверхонь секції врівноважується зростанням метастабільної структури матеріалу другого шару, який здатний будувати конгруентну поверхню секції з подальшим шаром. Отже, мінімізація межфазної енергії є рушійною силою епітаксійного ефекту стабілізації. Фактором, що сприяє стабілізації наноструктурного стану і підвищенню функціональних властивостей, є створення багатошарових систем з нанорозмірним періодом модуляції Λ .

1.3 Методи отримання багатоелементних і комбінованих багатошарових покриттів

У багатьох роботах присвячених структурній інженерії поверхні і створенню вакуумних конденсатів [44-47], автори вказують на ключову роль методів і умов отримання покриттів. Існує велика кількість сучасних методів отримання багатокомпонентних і шаруватих сполук: термічне випаровування, лазерне

парофазне осадження [48], вакуумно-дугове осадження, розпорошення іонним пучком, магнетронне розпорошення [49-51]. Магнетронного розпорошення і вакуумно-дугове осадження є найбільш поширеними з PVD - методів, що використовуються для отримання нітридних покриттів. Ці методи дозволяють керувати структурним станом кожного шару окремо шляхом підбору товщини шару, типу матеріалу, що є основою шару, кількості шарів в періоді, тим самим дозволяючи створювати структури з унікальними фізико-механічними властивостями.

Магнетронний метод отримання плівок (в англомовних джерелах можна зустріти абревіатуру MSIP - Magnetron Sputtering Ion Plating - іонне осадження магнетронним розпорошенням) являє собою різновид розпорошення катоду за рахунок бомбардування поверхні мішені іонами робочого газу [52]. За умови високої напруги в атмосфері інертного газу (як правило, аргону) виникає тліючий розряд. Іони інертного газу з плазми, володіючи високою енергією, вдаряються об мішень, увімкнену як катод. За рахунок ударного імпульсу матеріал розпорошується, минаючи проміжну рідку фазу. Наявність магнітних полів, як замкнених, так і розімкнених подовжують шлях електронів (по спіралі уздовж ліній магнітного поля), збільшуючи щільність плазми і ударну енергію.

Утворення хімічних зв'язків в процесі реактивного розпорошення є таким, що може спостерігатися на трьох стадіях процесу:

1. Утворення з'єднань в прикатодній області. В напрямку мішені надходить змішаний потік іонів з атомами відповідно до перемішування Ag і реакційного газу. Збуджені атоми і хімічно активні іони не тільки беруть участь в розпорошенні мішені, але і утворюють на поверхні з'єднання. Проте, такий процес підвищує ймовірність прояву ефекту "отравлення" мішені і гетерування (поглинання) реакційного газу.

2. Стадія прольотного синтезу. При цьому не виключений процес взаємодії розпорошених атомів з частинками плазми і атомами робочого газу, включаючи утворення хімічних зв'язків;

3. Стадія синтезу сполуки на підкладці. Конденсовані на поверхню підкладки атоми мають високу міграційну здатність за рахунок значної енергії та активно взаємодіють між собою та атомами реакційного газу (утворення хімічного зв'язку).

Відмінною особливістю даного методу є велика концентрація плазми в безпосередній близькості від розпорошеної мішені завдяки наявності магнітного поля. Тому в магнетронних розпорошувальних системах можливе досягнення великих значень негативного зсуву, а, отже, і більшої ефективності розпорошення [53]. Розпорошення металевих моно- і бінарних мішеней в середовищі чистого аргону буде призводити до утворення металевої плівки, характеристики якої більшою мірою залежатимуть від чистоти залишкового вакууму [54].

Імпульсне лазерне осадження (PLD), в основі якого лежить процес лазерної абляції, відноситься до групи методів фізичного осадження з газової фази (PVD), при якому високоенергетичний імпульсний лазерний пучок фокусується всередині вакуумної камери і взаємодіє з матеріалом мішені, що призводить до утворення цілого ряду продуктів, серед яких присутні не тільки електрони, іони і нейтральні частинки, але і мікрочастинки матеріалу мішені, що відриваються при вибухоподібному випаровуванні матеріалу. Після поглинання мішенню лазерного імпульса, початкові витрати енергії йдуть на збудження електронів, а потім енергія перетворюється в теплову, хімічну і механічну, що призводить до випаровування, абляції, утворення плазми і експлозіції [55, 56].

Обсяг видалених атомів з поверхні матеріалу залежить від падаючого імпульсу і глибини проникнення в об'єм матеріалу. У свою чергу глибина проникнення залежить від довжини хвилі лазера і показника заломлення мішені. З урахуванням умов, останнє накладає обмеження на осадження тонких плівок на основі речовин слабо поглинаючих (найчастіше оксиди) або ряд металів відбиваючих когерентне випромінювання в видимій і близькій до ІЧ-області спектра. Абляція поверхні матеріалів може відбуватися, як під дією коротких (<3 пс) пікосекундних лазерних імпульсів, так і ультракоротких - фемтосекундних і субпікосекундних [57]. Глибина проникнення когерентного імпульсу при процесах в межах 10 пс (наносекундна імпульсна система) зазвичай становить близько 10 нм

для більшості матеріалів. Локальному нагріву мішені передують нелінійні процеси, такі як багатофотонна іонізація і осциляція вільних електронів в електромагнітному полі, які можуть стикатися з атомами матеріалу тим самим передаючи частину енергії кристалічній ґратці мішені в області проникнення.

До недоліків PLD - методу варто віднести низький коефіцієнт використання площі мішені, а точніше вузьку зону ерозії катоду (приблизно 10^{-2} см²). Усунення цього недоліку можливо шляхом застосування швидкісної системи пласкопаралельного сканування мішені/катода. Однак дане рішення значно підвищує загальну вартість фінальної конструкції і знижує її доступність.

Для синтезу нітридних, оксидних, інтерметалідних та ін. покриттів широке застосування отримав метод вакуумно/катодно-дугового осадження [59-61]. Між катодом і анодом відбувається механічне запалювання катодної дуги, яка формує на поверхні мішені одну або кілька емісійних зон з концентрацією потужності заряду в цих зонах. Локальна температура емісійних зон (далі катодних плям) може становити від 5000 до 15000°C з щільністю струму близько 10^6 А/см², що викликає утворення високошвидкісних потоків плазми з частинок матеріалу катода, зі ступенем їх іонізації близько 100%. При осадженні в високому вакуумі на підкладці утворюється шар катодного матеріалу, товщина якого пропорційна часу і щільності плазмового потоку. Напуск газів в робочий об'єм камери (азот, сірководень, вуглеводні гази та ін.) дозволяє отримувати плівки і покриття на основі міцних з'єднань газів з матеріалами катоду. Впливати на фазово-структурний стан, а як результат на фізико-механічні та трибологічні властивості синтезованих плівок можна регулюючи енергію падаючих іонів за рахунок прикладеного до підкладки потенціалу зсуву. До важливих переваг даного методу варто віднести високий ступінь відтворення хімічного складу випаровуваної мішені і можливість незалежного просторового розміщення випарників; останнє дозволяє реалізувати мультикатодне нанесення покриттів [62].

Негативною особливістю катодної дуги є наявність макрочасток катоду в потоках плазми. Потрапляння макрочасток в об'єм матеріалу і їх наявність на поверхні тонкої плівки/покриття порушує його однорідність і згубно впливає на

експлуатаційні властивості (оптичні, триботехнічні, антиерозійні ітд.) кінцевого виробу. Усунення цієї особливості можливо шляхом встановлення додаткових фільтрів плазмового потоку (сепараторів) та інших технологічних прийомів [63].

При вакуумно-дуговому розряді на холодному катоді струм дуги на катоді стягується в окремі точки або по-іншому катодні плями. Катодні плями (КП) візуально нагадують крапки, що світяться і переміщуються по поверхні мішені. Існують катодні плями 1, 2-го і 3-го типу. КП 1-го типу існують в низькому вакуумі, у разі присутності органічних та неорганічних забруднень, діелектричних плівок КП 1-го типу можуть виникати в високому вакуумі. КП 1-го типу властива висока швидкість переміщення (100 ... 500 м/с), як наслідок і низька ерозія катода. Емісійна зона складається з декількох десятків одночасно існуючих комірок з розмірами близько мікрметра, відстань між комірками знаходиться в межах 20 ... 50 мкм [64]. КП 2-го типу мають зворотню лінійну залежність, за якої зниження швидкості переміщення плями по поверхні катода на два порядки, призводить до аналогічного зростання ступеня ерозії (у порівнянні з КП 1-го роду) [65]. Високий ступінь ерозії характерний для КП 3-го типу, через їх малорухомість. Утворення КП 3-го типу переважно відбувається на легкоплавких металах [66].

При тривалому розряді або малорухомості катодної плями підвищується локальна температура, знижується механічна міцність матеріалу навколо області КП, що сприяє ерозії за рахунок крапель або уламків катода. Під коефіцієнтом ерозії прийнято розуміти кількість видаленого матеріалу пропорційно заряду (χ , мкг/Кл). У таблиці 1.3 наведені значення коефіцієнта ерозії для деяких металів.

Зниження коефіцієнта ерозії досягається підвищенням тиску газу в розрядному проміжку до значень 10^{-3} – 10 Па, що сприяє утворенню КП 1-го типу з низьким ступенем ерозії [72]. При цьому, найбільше зниження коефіцієнта ерозії досягається при формуванні хімічно-активної пари газ-метал. Формування стійких з'єднань відбувається біля/на поверхні катода, що прискорює повернення частинок на катод в результаті зіткнень з атомами і молекулами. Весь процес супроводжується зростанням температури у зв'язку з підвищенням температури плавлення новоствореного з'єднання.

Коефіцієнти ерозії деяких металів

Матеріал катода	Коефіцієнти ерозії (χ , мкг/Кл)				
	[67]	[68]	[69]	[70]	[71]
Zn	320	225	-	-	-
Al	120	-	28	-	-
Ag	140	150	35	-	-
Cu	130	115	-	-	-
Ni	100	47	-	-	-
Fe	-	73	47	-	-
Ti	-	52	30	-	-
Mo	-	47	36	-	-
W	-	62	55	-	-
Cr	-	-	-	36	22, 40
Zr	-	-	-	51	

На відміну від магнетронного методу ступінь іонізації і енергія осаджуваних частинок при катодного-дуговому методі значно вище, завдяки цьому досягаються високі значення адгезії конденсованого матеріалу ((63 ± 2) Н для TiAlN [73]). Подання високого потенціалу зсуву (1200В) на підкладку дозволяє виконувати очищення поверхні від забруднень і її активацію. За умови поетапного вирівнювання потенціалу зсуву до "робочих" значень на кордоні підкладка-покриття утворюється перехідний (дифузний) шар, який забезпечує адгезію покриття. Автори роботи [73] відзначають, що використання активного хрому в якості матеріалу перехідного шару в два рази підвищує ступінь адгезії для TiAlN покриття, при цьому зростає і сама товщина перехідного шару (2,5 - 5 мкм).

Висновки до розділу 1

1. Функціональні системи на основі комбінації (Ti, Al)N викликають особливий науковий інтерес та є якісною альтернативою TiN. Оскільки зв'язки Me-N є сильно ковалентними, а Me-Al-зв'язки – металеві, всі $Me_{n+1}AlN_n$ фази демонструють незвичайну комбінацію властивостей металу і кераміки. Подальше

покращення властивостей системи $TiAlN$ може бути здійснено за рахунок збільшення кількості легуючих елементів.

2. Концепція багат шарових вакуумних конденсатів робить можливим вплив на структурно-фазовий стан шарів, завдяки варіюванню періода модуляції (Λ) по чергово нанесених шарів і комбінуванню переваг різних матеріалів. Утворення міжфазних границь перешкоджає руху дислокацій від більш м'якого шару в більш твердий і полегшує їх рух у зворотний бік. Виконано предметне порівняння шаруватих покриттів типу MeN/MeN , $n-MeN/MeN$ та MeN/Me , де ключовою конструктивною особливістю є наявність більш м'якого другого шару на основі чистих металів.

3. Розглянуто особливості PVD-методів отримання покриттів, серед яких найбільший інтерес представляє реактивне магнетронне розпорошення та вакуумно-дугове осадження. На відміну від магнетронного методу ступінь іонізації і енергія осаджуваних частинок при катодного-дуговому методі значно вище, завдяки цьому для конденсованих матеріалів на основі $[Ti (Al)]N$ досягаються високі значення адгезії конденсованого матеріалу (63 ± 2) Н. Для отримання досліджуваних покриттів був обраний дуговий розряд на холодному катоді.

4. Проведений огляд показав, що, $Ti_{1-x}Al_xN$ конденсати з подальшим легуванням добавками Si та Y є перспективними системами для застосування, як для одношарових і в складі багат шарових $n-MeN/MeN$ покриттів. Додаткових досліджень потребують $n-MeN/MeN$ системи з малим періодом модуляції Λ шарів (порядку декількох нм) і малою невідповідністю сталої ґраток для вивчення особливостей конгруентного росту.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СТАНУ І ВЛАСТИВОСТЕЙ НІТРИДНИХ ПОКРИТТІВ

2.1 Матеріали та обладнання для нанесення нітридних покриттів [2]

Осадження покриттів здійснювалося методом вакуумно-дугового випаровування на спеціалізованому обладнанні "Булат-6" (рис. 2.1), що складається з вакуумної камери, панелі керування, високовольтного випрямляча та джерел живлення дугових випарників (в залежності від конфігурації в кількості 1 або 2) [2]. Вакуумна камера являє собою циліндричну ємність з внутрішнім діаметром 500 мм і довжиною 500 мм. Вісь камери проходить горизонтально. З двох протилежних боків камери розміщено кришки з фланцями в центрі, на яких закріплено вакуумно-дугові випарники. У нижній частині камери розташовано патрубок з фланцем, де закріплено поворотний пристрій, на якому розміщується тримач підкладки. Обертальний пристрій електрично ізольовано від вакуумної камери з можливістю витримувати напруги понад 3 кВ. Його механізм забезпечує швидкість обертання 8 об/хв. Камера оснащена агрегатом для відкачування з паромасляним і механічним вакуумними насосами [2]. Джерело плазми складається з двох основних частин (катодного і анодного). Анодною частиною може слугувати корпус вакуумної камери. Для фокусування плазмового потоку передбачена окрема частина у вигляді патрубків з магнітними котушками. Катодна частина містить випарований катод з магнітною системою утримання катодної плями на поверхні катода і пристроєм для підпалювання дугового розряду.

Основні параметри осадження для багатоелементних і багатошарових покриттів TiAlSiY-серії наведені в табл. 2.1. Високовольтний випрямляч забезпечує напругу від 0,1 до 1,7 кВ з ступеневим регулюванням у 5 діапазонів і плавним регулюванням всередині кожного діапазону. Максимальний струм випрямляча 15 А. Обладнання оснащено системою подачі газу з автоматичною підтримкою тиску в камері в діапазоні від 0,01 до 15 Па [75].

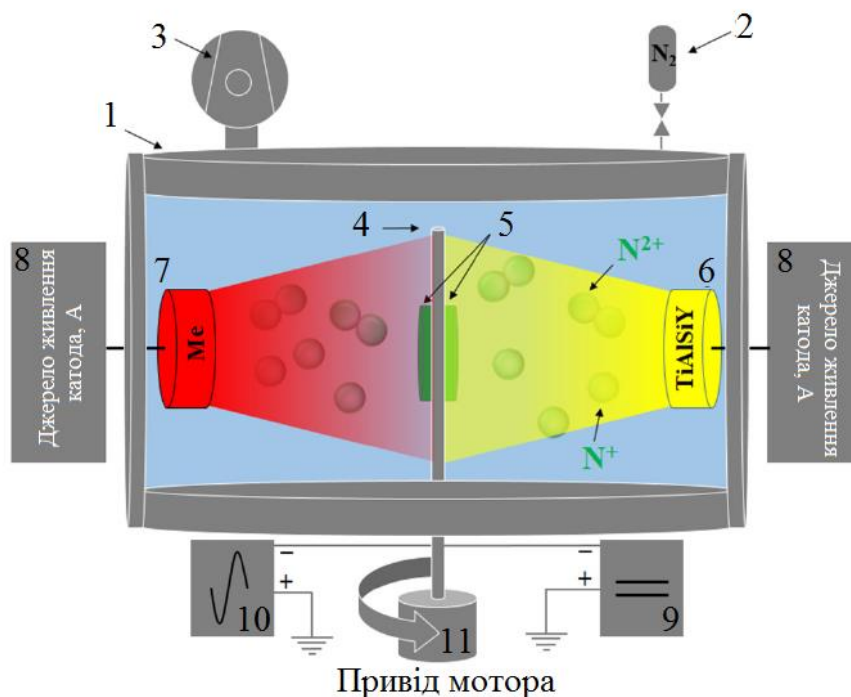


Рис.2.1 – Схема модернізованого обладнання "Булат-6" для отримання багат шарових конденсатів: 1 - вакуумна камера, 2 – натікач, 3 – випарник №1, 4 – дугові джерела живлення, 5 – тримач підкладки, 6 - підкладки, 7 – система вакуумного відкачування, 8 - випарник № 2, 9 – джерело живлення підкладки, 10 – автоматична система обертання підкладки [2]

Таблиця 2.1

Параметри осадження нітридних покриттів TiAlSiY – серії

Зразок	TiAlSiY	(TiAlSiY)N	(TiAlSiY)N/ MoN	(TiAlSiY)N/ CrN	TiAlSiY)N/ ZrN
Струм дуги, А	100	100	100/150	100/90	100/90
Фокус котушки, А	0,5	0,5	0,5/0,4	0,5/0,4	0,5/0,4
Потенціал підкладки, В	-50	-150	-110	-110, - 280	-110
Густина іонного струму на підкладці, А/см ²	95÷105				
Температура підкладки, С	250	300	250	250	250
Матеріал підкладки	сталь 12Х18Н9Т (аналог сталей SUS321 и 321S51)				
Тиск робочої атмосфери, Па	0,0013	0,53			

Нанесення багат шарових конденсатів відбувалося з двох металевих джерел: складеного катоду за співвідношенням речовин: Ti – 58 ат. %; Al – 38 ат. %; Si – 3 ат. %, Y – 1 ат. % і катодів Mo, Cr та Zr (з чистотою матеріалу 99,8%). Склад катоду для багат елементних конденсатів повністю відповідає процентному складу для комбінованих багат шарових покриттів. Спінання катоду здійснено на приладі для іскрового плазмового спінання SPS 25-10. Процес підготовки підкладок складався з полірування 1 мм алмазною пастою та подальшого ультразвукового очищення від органічних забруднень в етанолі і/або ацетоні. Попередньо був проведений підігрів підкладок до 450°C за рахунок іонного бомбардування протягом 3 - 6 хв. Після чого температура и U_{zc} поступово знижувалися до робочих значень.

2.2 Методи дослідження структурно-фазового стану і властивостей багат елементних і багат шарових покриттів

2.2.1. Аналіз морфології поверхні нітридних покриттів

Дослідження морфології поверхні та поперечного перерізу нітридних і металідних покриттів проводилося за допомогою растрової електронної мікроскопії на мікроскопі JEM-7001TTLS (JEOL) з приставкою для ЕДС-аналізу OXFORD X-Max. Для відтворення мікрорельєфу або мікрооб'єму поверхні використовувався сфокусований потік електронів направлений перпендикулярно до зразка або зі зміною кута. Додатково було модернізовано тримач підкладки з можливістю попереднього встановлення зразка з нахилом 45°, що підвищило діапазон нахилу поверхні по відношенню до потоку електронів. Енергія падаючих електронів під час експерименту варіювалася від 3 до до 30 кеВ. Фокусування пучка в електронній гарматі можливо до діаметра $\approx 10 \text{ \AA}$.

На початковому етапі взаємодії енергія падаючих частинок (E) є великою і реалізується механізм пружного розсіювання на малих кутах відповідно до формули Резерфорда (2.1)

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{2mv^2} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \frac{\vartheta}{2}}, \quad (2.1)$$

де $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ – перетин розсіювання в одиничний тілесний кут, ϑ - кут розсіювання,

v - відносна швидкість (різниця швидкостей частинок), m - зведена маса (m_1 і m_2 - маси частинок, що стикаються), Z_{1e} і Z_{2e} - електричні заряди частинок.

Після проникнення електронів вглиб зразка відбувається втрата частини енергії і зростання кута розсіювання, що призводить до збільшення поперечних розмірів області взаємодії (σ_r) [76]. На поперечному перерізі область взаємодії електронів зонда із зразком набуває форму краплі (Рис. 2.2).

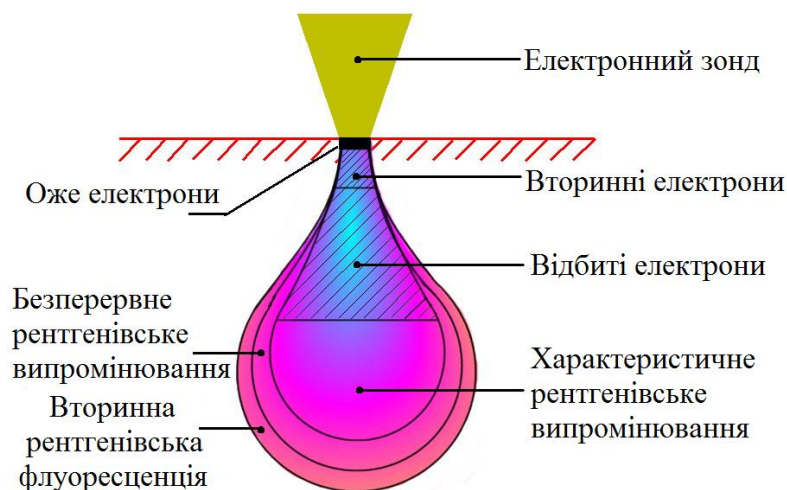


Рис. 2.2 – Схематичне зображення області взаємодії електронів зі зразком. Адаптовано із роботи [77]

Отримання зображення можливо при різних режимах. Найбільший інтерес представляють зображення, отримані за допомогою вторинних і відбитих електронів та в режимі СОМРО. Режим візуалізації на вторинних електронах використовує непружне розсіювання електронів, викликане взаємодією між електронами зразка і падаючими електронами, що призводить до вивільнення електронів низької енергії поблизу поверхні зразка. Ця локальна зміна

інтенсивності електронів створює контраст. В режимі автоелектронної (польової) емісії роздільна здатність ідеального зразка становить 1,5 нм.

Режим візуалізації на відбитих електронах забезпечує контраст зображення в залежності від елементного складу, а також від топографії поверхні. Матеріал з більш високим атомним номером здається більш яскравим, ніж матеріал з низьким атомним номером в режимі відбитих електронів. Оптимальна роздільна здатність на відбитих електронах становить близько 5,5 нм. СОМРО - режим являє собою сумарний сигнал від декількох напівпровідникових детекторів і часто використовується для посилення контрасту матеріалу.

2.2.2 Елементний аналіз нітридних покриттів

Якісна і кількісна оцінка елементного складу всіх зразків TiAlSiY - серії виконана енергодисперсійним методом (ЕДС). Енергодисперсійна спектроскопія є метод хімічного мікроаналізу твердої речовини, що базується на реєстрації характеристичного рентгенівського випромінювання, що виникає в результаті переходів електронів між внутрішніми енергетичними рівнями атомів.

Відповідно до моделі атома Резерфорда-Бора, електрони обертаються навколо позитивного ядра. У нормальному стані число орбітальних електронів дорівнює числу протонів в ядрі (задано атомним номером Z). Переважно енергія оболонки визначається головним квантовим числом (n). Оболонка, найближча до ядра ($n = 1$), відома як К-оболонка; наступна – L-оболонка ($n = 2$), а потім M-оболонка ($n = 3$) і т. д. L-оболонка розділяється на три підоболонки, позначені як L1, L2 і L3, які мають різні квантові конфігурації (при цьому К- оболонка є унітарною).

Для переходу на більш низький енергетичний рівень електрон повинен бути вилучений, щоб створити вакансію, для електрона з більш високого енергетичного рівня. В ЕДС-аналізі цей процес відбувається примусово шляхом електронного бомбардування. Лінії рентгенівських променів ідентифікуються відповідно позначеним електронним оболонкам (К, L, M) з додаванням індексу групи у

вигляді грецької букви (K_{α} , K_{β} і т.д.) та числа інтенсивності 1, 2, ... 12 (для L- серії) [78-80].

Кількісний аналіз (анг. Quantitative Analysis) або визначення концентрації окремого елемента в матеріалі, являє собою вимірювання інтенсивності безперервного випромінювання. Масову частку елемента можна визначити за такою формулою [81]:

$$C_i = \frac{I_i \cdot I_{(B)} \cdot C_{(i)} \cdot G_i}{I_B \cdot I_{(i)} \cdot G_{(i)}}, \quad (2.2)$$

де C_i і $C_{(i)}$ – масові частки елемента i в аналізованому матеріалі і еталоні відповідно;

I_i – виміряна інтенсивність характеристичного рентгенівського випромінювання;

I_B – виміряна інтенсивність безперервного випромінювання.

Використовуючи можливості приставки OXFORD X-Max були побудовані карти розподілу елементів по глибині покриттів (анг. Elemental Mapping). Під час експерименту записується одна або кілька карт з використанням різної яскравості і кольору зображення в залежності від локальної відносної концентрації присутнього елемента(ів). Можлива роздільна здатність для поперечного перерізу становить 1 мкм.

Хімічний аналіз поверхні нано-багатошарових Me_xN/MeN конденсатів методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (анг. XPS) дозволив визначити елементний склад і утворення хімічних зв'язків у верхніх шарах. Експеримент проведено на Omicron Nanotechnology multiprobe UHV system з використанням монохроматизованого рентгенівського випромінювання $Al-K_{\alpha}$, в якості джерела збудження. Застосовувалось програмне забезпечення CasaXPS для аналізу даних РФЕС.

Основою методу фотоелектронної спектроскопії є фотоэффект - поглинання атомом кванта з енергією $h\nu$ і випускання атомом фотоелектрона. Кінетична енергія

останнього, яка рахується від відповідного нуля енергії, залежить від енергії зв'язку електрона в атомі мішені. В цьому процесі налітаючий фотон передає всю свою енергію пов'язаному електрону, і ідентифікація елемента відбувається шляхом вимірювання енергії електронів, що вийшли з зразка. У спрощеному підході до фотоemisії можна припустити, що спектр енергії фотоелектронів просто відображає густину заселених електронних станів на поверхні, що зміщена вгору за шкалою енергій на величину $h\nu$. Якщо не брати до уваги співвідношення між амплітудами (площами) фотоелектронних піків і заселення певних станів, енергія зв'язку E_b , яку він (фотон) долає, така ж, якою вона була до взаємодії. У такому випадку процес фотоemisії підпорядковується теоремі Коопмана. Якщо E_b рахується від рівня вакууму, кінетична енергія електрона, що виходить задається виразом (2.3)

$$E_k = h\nu - E_b. \quad (2.3)$$

В умовах реального експерименту електрони з енергією Коопмана не реєструються через релаксаційний зсув. Для випадку вільного атома ця відмінність по енергії від енергії Коопмана може бути представлена внутрішньоатомним релаксаційним зсувом E_a і тоді згідно з формулою (2.4)

$$E_k = h\nu - E_b + E_a. \quad (2.4),$$

З урахуванням «миттєвості» процесів збурення, кінцевий стан може бути таким, при якому один електрон знаходиться в збудженому зв'язаному стані атома або інший електрон, як правило, валентний, інжектуються в тверде тіло (континуум).

Існування «хімічних зсувів», які базуються на різному хімічному і електронному оточенні, обумовлює додаткову значну практичну цінність РФЕС. Хімічні зсуви виникають через накладення ефекту релаксації в кінцевому стані і ефекту початкового стану. Останній викликаний зсувом початкової енергії зв'язку через зміни електронного оточення атома. Ефект релаксації в кінцевому стані виникає у зв'язку з заміною сусідніх атомів (наприклад металу) на атоми кисню, що може змінювати внутрішньоатомний релаксаційний зсув. Концепція хімічних

зсувів заснована на припущенні, що валентні електрони зміщуються до ядра або від нього в залежності від типу зв'язку. Чим більше електронегативність оточуючих атомів, тим більше зсув електронного заряду від центру атома і тим вище енергії зв'язку внутрішніх електронів. На практиці ми можемо спостерігати зміну інтенсивності і зміщення піків спектра.

Вторинна-іонна мас-спектрометрія (анг. SIMS) один з найефективніших методів діагностики поверхні серед застосовуваних для вимірювання розподілу концентрації елементів по глибині зразка. Межа роздільної здатності по глибині для такого методу не перевищує 5 нм, а межа чутливості досягає 10^{14} ат./см³. ВІМС використовувалася для аналізу розподілу елементів по глибині нано-багатошарових покриттів типу n-Me/MeN. Експеримент проведено з використанням аналізатора SAJW-05, оснащеного іонною гарматою Physical Electronics 06-350E і квадрупольним мас-аналізатором QMA-410 Balzers. Аргонівий іонний пучок 1,7 кеВ був направлений під кутом падіння 45° з подальшим цифровим скануванням площі 2 мм × 2 мм. Для аналізу профілю глибини було обрано позитивні вторинні іонні струми, що випускалися з центральної частини відсканованої області (близько 15% електронного затвору). В ході експерименту підтримувався базовий тиск $1 \cdot 10^{-9}$ мбар і ток пучка 100 нА.

В основу методу ВІМС покладено процес бомбардування поверхні твердого тіла пучком прискорених іонів, який ініціює ряд взаємозв'язаних процесів, що призводять до емісії вторинних частинок різних типів. Наліюча частка (іон), стикаючись з атомом мішені внаслідок пружних взаємодій, передає йому кінетичну енергію. Налітаючий високоенергетичний іон, може викликати каскад атомних зсувів. Зміщені атоми, що знаходяться близько до поверхні і мають можливість вилетіти з поверхні, іншими словами відбувається процесом розпорошення. Розпорошені атоми і молекули вибиваються з поверхневих шарів у вигляді нейтральних частинок, що знаходяться в нейтральному (збудженому) стані, або у вигляді позитивних чи негативних іонів. Швидкість розпилення матеріалу характеризується виходом продуктів розпилення Y (коефіцієнт розпилення), який визначається наступним чином:

$$Y = \frac{\text{Середнє значення розпорошених частинок}}{\text{Кількість падаючих частинок}}. \quad (2.5)$$

Найважливішим параметром процесу розпилення є кількість енергії, що поглинається на поверхні (механізм ядерних втрат енергії). Саме цей механізм призводить до утворення вторинних високоенергетичних частинок і процесу розпилення.

Вихід продуктів розпилення повинен бути пропорційний числу зміщених атомів при нормальному падінні частинок на поверхню. Вихід продуктів розпорошення можна представити у вигляді:

$$Y = \Lambda F_D(E), \quad (2.6)$$

де Λ описує властивості речовини; $F_D(E)$ – густину поглинутої енергії з поверхні. Поглинуту на поверхні енергію можна представити у вигляді

$$F_D(E) = \alpha N S_n(E), \quad (2.7)$$

де N – концентрація атомів мішені;

$S_n(E)$ – переріз ядерного гальмування,

$N S_n(E) = dE / dx|_n$ – ядерні втрати енергії,

α – виправляючий множник, що враховує кут падіння пучка і відношення мас іона та атомів мішені.

Для полікристалічного матеріалу переважаюче розпорошення одного з елементів (вибіркове розпорошення) може привести до змін в складі поверхневого шару. Описуючи розпорошення багатокомпонентної системи необхідно враховувати вплив вибіркового розпорошення і поверхневої сегрегації. Для однорідного зразка з атомними компонентами А і В концентрації елементів на поверхні C^s та в об'ємі C^b співпадають, якщо на поверхні відсутня сегрегація, яка могла б відбуватися в результаті теплових процесів. Тоді на початку розпорошення виконується співвідношення (2.8).

$$C_A^s / C_B^s = C_A^b / C_B^b. \quad (2.8)$$

Парціальні виходи окремих елементів А і В можна визначити на основі виразу (2.9):

$$Y_{A,B} = \frac{\text{Кількість розпорошених частинок } A,B}{\text{Кількість падаючих частинок}}. \quad (2.9)$$

Парціальний вихід Y_A розпорошення елемента А пропорційний до концентрації на поверхні C_A^s , і аналогічно вихід Y_B пропорційний до C_B^s . Співвідношення парціальних виходів:

$$\frac{Y_A}{Y_B} = f_{AB} = \frac{C_A^s}{C_B^s}, \quad (2.10)$$

де множник f_{AB} враховує відмінності поверхневих енергій зв'язку, глибин виходу розпорошених частинок і переданих енергій в каскаді.

Інакше кажучи, склад поверхні змінюється таким чином, що повний вихід продуктів розпорошення відповідає об'ємному складу, незважаючи на відмінність виходу окремих елементів. Аналіз складу новоутвореного поверхневого шару буде сильно відрізнятися від складу в об'ємі зразка. Для розпорошення необхідно бомбардувати поверхню іонами з енергією більше 1 кеВ з довжиною пробігу, що набагато перевищує глибину виходу розпорошуваних іонів та зазвичай перевищує глибину аналізу зразка.

2.2.3 Структурно-фазовий аналіз нітридних покриттів

Дослідження структурно - фазового складу проведено на рентгенівському дифрактометрі X'Pert PRO MRD від PANalytical у фільтрованому випромінюванні Cu-k α . Профілі розкладено на складові з використанням пакету програм «HighScore Plus».

Рентгенодіфракційний аналіз проведений базуючись на тому, що аналізований матеріал є твердим тілом з полікристалічною структурою, який в свою чергу складається з періодично відтворених пласких атомних шарів. Відбиття рентгенівського випромінювання відбувається на кут, що дорівнює куту падіння, частина якого відбивається на першій площині, решта випромінювання проникає крізь площину і відбивається від наступної. Відбиття буде відбуватися для хвиль, довжина яких підкоряється закону Брегга - Вульфа (2.11):

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}, \quad (2.11)$$

де n - порядок розсіяння,

d_{hkl} – відстань між паралельними атомними площинами з індексами Міллера h , k і l , θ_{hkl} - кут між падаючим променем і нормаллю до площин.

Визначення напрямку дифрагованих променів дозволяє визначити розміри елементарної комірки і її симетрію. Узагальнюючи рівняння Шеррера та враховуючи визначення оберненої ґратки можна отримати співвідношення (2.12):

$$\bar{S} - \bar{S}_0 = \bar{H}_{hkl}, \quad (2.12)$$

де \bar{S} - відбитий промінь,

\bar{S}_0 - падаючий промінь,

\bar{H}_{hkl} - вектор оберненої ґратки з індексами Міллера h , k , l .

Для більш наглядного опису дифракції за допомогою рівняння (2.12) використовують допоміжну побудову, так звану сферу Евальда. Це сфера з радіусом $2\pi/\lambda$ та центром на початку вектора \bar{S}_0 .

При детальному аналізі структури і фазового стану матеріалу важливим є не тільки наявність і позиція дифракційних рефлексів на рентгенограмі, а й їх характер (тобто уширення, зміщення, накладення/перекриття рефлексів і інтенсивність). Ширина дифракційного максимуму безпосередньо залежить від дефектності

кристалу - області когерентного розсіяння (ОКР) та мікронапруг (тобто відхилення міжплощинної відстані від середнього значення). Інтенсивність дифракційного випромінювання визначається накладенням хвиль, розсіяних різними атомами однієї елементарної комірки i , таким чином, несе інформацію про кристалічну структуру об'єкта (розташування атомів в елементарній комірці).

У загальному випадку інтенсивність дифрагованого променя можна записати як:

$$I(\theta) = A(\theta) \cdot \left| \sum_j \sigma_j(H_{hkl}) \cdot \exp(i2\pi \cdot (hx_j + ky_j + lz_j)) \right|^2, \quad (2.13)$$

де $A(\theta)$ - кутова функція приладу,

j - номер атома в елементарній комірці,

x_j, y_j, z_j - відносні координати променя,

$\sigma_j(H_{hkl})$ - переріз розсіяння випромінювання j -м атомом у напрямку, що відповідає вектору зворотної ґратки H_{hkl} .

Проведено рентгеноструктурний аналіз в геометрії ковзного падіння пучка (GIXRD) для багат шарового зразка (TiAlSiY)N/MoN. Дифракційна геометрія складає вимірювання в площині наступних кутів: 2-theta (2θ) (кут між падаючим і дифрагованим рентгенівським променем), Omega (ω) (кут між падаючим пучком рентгенівського випромінювання і поверхнею зразка). Omega і 2-theta знаходяться в одній площині, на відміну від кута Chi (χ) (обертання в площині нормалі до площини Omega і 2-theta) [82]. Отримання дифракційних спектрів відбувалося в поточковому режимі з кроком сканування Chi (χ) = 7°, в діапазоні 7° - 35° і omega (ω) = 0,3° в діапазоні 0,3° - 2,5°. На рис. 2.3 наведено схематичне зображення дифракційної геометрії експерименту.

Додатковий аналіз структури (TiAlSiY)N/MoN покриття проведено за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії та високороздільної просвічуючої мікроскопії на мікроскопі JEOL ARM 200F в темнопольному режимі з прискорюючою напругою 200 кеВ.

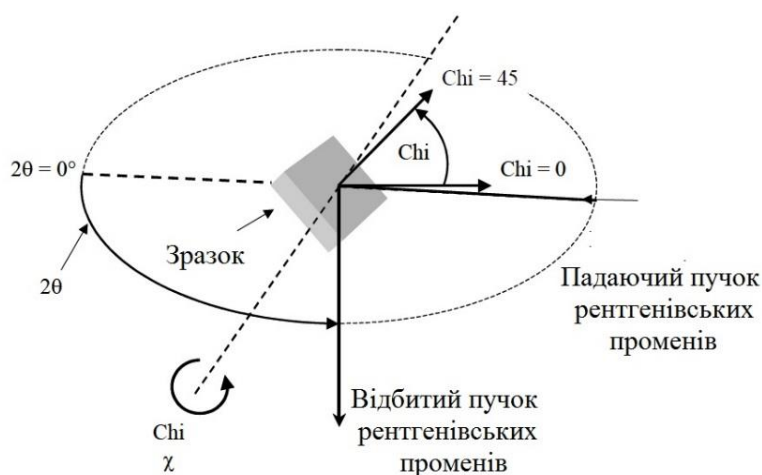


Рис. 2.3 – Схематичне зображення дифракційної геометрії експерименту. Нормаль до поверхні зразка, що зображена на схемі відповідає кутам $\chi = 0^\circ$ та $\chi = 45^\circ$ (показано з $2\theta = 140^\circ$, $\Omega = 70^\circ$, $\chi = 45^\circ$) [82]

Аналіз мікродифракції в темнопольному режимі дає можливість виявляти наявність двох і більше фаз розміром до 4-5 нм, визначати місця їх розташування, а також їх розміри і просторову форму. Зображення, отримане під час дії невідхиленого пучка електронів, називається світлопольним, а зображення, отримане під час дії будь-якого з дифрагованих пучків, - темнопольним. Роздільна здатність темнопольного зображення вища, оскільки остання залежить від умов розсіяння всіх дифрагованих пучків [83]. Зі свого боку високороздільні зображення атомної структури дозволяють встановити зміни локального складу об'єкта від точки до точки та структуру фаз.

Спектроскопія комбінаційного розсіяння є затребуваним методом аналізу для вивчення мікроструктури сучасних наноматеріалів, в основі якої лежить зміна довжини хвилі падаючого світла внаслідок взаємодії світла з коливальними квантами розсіючої молекули. Для вимірювання раманівського розсіяння було використано Renishaw micro-Raman spectrometer оснащений конфокальним мікроскопом (Leica). Вимірювання проводилися в геометрії зворотнього розсіяння зі спектральною здатністю більше $1,0 \text{ cm}^{-1}$. Експеримент виконаний при кімнатній температурі в природному середовищі.

Раман-спектроскопія є неруйнуючим методом аналізу. Грунтуючись на квантовій теорії зміна енергетичного стану речовини є результатом взаємодії фотона світла з молекулою і її перехід до «віртуального» стану. Розсіяння світла розділяють на еластичне (Релеєвське) - без зміни довжини хвилі і нееластичне

(раманівське) - зі зміною довжини хвилі світла. У разі комбінаційного розсіяння в спектрі розсіяного випромінювання з'являються спектральні лінії, яких немає в спектрі первинного (збуджуючого) світла.

Перехід молекули з нижнього на верхній коливальний рівень в результаті поглинання і розсіяння кванта світла називають стоксовскою раманівською лінією. Антистоксова раманівська лінія - перехід молекули з верхнього на нижній коливальний рівень. Більшість раманівських вимірювань виконуються тільки при стоксовому зсуві.

Потужність розподіленого світла P_s , дорівнює інтенсивності падаючих фотонів, I_o , або перерізу раманівського розсіяння σ_R . Це можна виразити як:

$$\sigma_R \propto \frac{1}{\lambda^4}, \quad (2.14)$$

де λ – це довжина хвилі падаючого фотона. Тому:

$$P_s \propto \frac{I_o}{\lambda^4}. \quad (2.15)$$

Зміна енергії фотона свідчить про перехід молекули на інший енергетичний рівень. На відбитому спектрі це супроводжується появою додаткових ліній. Відповідно до положення ліній в спектрі можна визначити енергії молекулярних коливань, а, отже, і хімічний склад речовини.

Одночасно з спектроскопією комбінаційного аналізу використання високороздільної просвічуючої електронної мікроскопії (ВПЕМ) дозволяє доповнити дослідження фазового складу матеріалу усередненими значеннями розміру зерен та субзерен, визначенням типу дислокаційної субструктури, і аналізом поля напружень. Представлені результати отримані за допомогою мікроскопа JEOL ARM 200F (200 кВ) в темнопольному режимі з прискорюючою напругою 200 кеВ. Для отримання високороздільних темнопольних зображень трансмісійний мікроскоп оснащений електромагнітною системою нахилу

освітлювача на кут до 3° з метою суміщення обраного дифрагованого пучка з оптичною віссю електронного мікроскопа. Це дає можливість ідентифікувати діючий рефлекс, співставивши дифракційний контраст в темному полі з відповідною величиною і напрямком вектора чинного відображення [83].

Вивчення об'єктів за допомогою ПЕМ - мікроскопії вимагає особливої методики підготовки зразків. Об'єкт або фольга не повинен перевищувати певну товщину, тобто не повинен бути надто «товстим», оскільки в цьому випадку він не буде прозорим для електронів. Обмеження товщини об'єктів дослідження (тонкої фольги) близько 1 мкм.

Підготовку поперечного перерізу зразків для ВПЕМ з ЕДС було виконано з використанням сфокусованої іонно-променевої системи JIB-4000 (JEOL) з іонами Ga. Отримання прийнятної поверхні поперечних перерізів вимагало поступового зменшення струму і напруги іонного пучка з 10×10^3 пА і 30 кВ до 23 пА і 3 кВ.

2.3 Методи дослідження механічних та трибологічних властивостей багатоелементних і багат шарових покриттів

Вимірювання твердості (H) та приведенного модуля пружності (E^*) проведено з урахуванням глибини навантаження на сучасному нанотвердомірі Hysitron TriboIndenter 950 оснащеного індентором Берковича з накінецьником TI-0039 (конічний кут $142,3^\circ$ і радіус накінецьника 100 нм). Индентор був відкалібрований за допомогою зразка сплавленого кварцу. Вимірювання твердості (H) і визначення приведенного модуля пружності (E^*) представляють собою цикл навантажень до різної глибини зразка для підвищення точності отриманих результатів. Точність вимірювання глибини відбитка становить $<0,2$ нм з навантаженням <30 нН. Твердість зразка і стандартні відхилення визначені за методом Олівера - Фарра. Даний метод дозволяє визначити нанотвердість в одній точці кривої при максимальному навантаженні. Таким чином, для дослідження матеріалу у певному діапазоні глибин, необхідно провести серію випробувань до максимального навантаження з певним кроком по навантаженню. Зазначена методика передбачає

виключення пружній вигин на краю відбитка при індентуванні, що, в свою чергу, призводить до визначення твердості без урахування пружної складової [84].

Трибологічні випробування проведено з допомогою автоматизованої машини для тертя NanoTribometer 2 (Версія 6.2.9) в атмосфері повітря за схемою «куля-диск» при температурі $T = 22^{\circ}\text{C}$ та вологості. У якості контртіла використовували кулю діаметром $d = 1,1$ мм, виготовлену з сертифікованого матеріалу SiC. На протязі трибологічних випробувань покриття не стирається до підкладки. Навантаження на зразок складало 1,000 мН.

Для визначення адгезійної міцності використовувався скретч-тестер Revetest (CSM Instruments). На поверхню покриття наносилися подряпини при наростаючому навантаженні алмазним сферичним індентором типу «Роквелл С» з радіусом заокруглення 200 мкм. Навантаження на індентор збільшувалося від 0,9 до 70 Н, швидкість переміщення індентора становила 1 мм/хв, довжина утвореної подряпини - 10 мм, швидкість програми навантаження -6,91 Н / хв. Заключний етап випробувань адгезійної міцності складався з аналізу контактної ділянки індентора шляхом дослідження растрових мікрофотографій подряпин на поверхні досліджуваного покриття. Проаналізовано характер руйнування покриття.

2.4 Двовимірний мультифрактальний флуктуаційний аналіз

Багатьом об'єктам навколишнього світу властива самоподібність або статистична самоподібність [85, 86]. Це означає, що об'єкт, в точності або приблизно співпадає з частиною себе самого. Самоподібність є характерною властивістю фрактала. Під терміном «фрактал» розуміється геометрична або математична множина для якої властива самоподібність. В процесі опису властивостей фрактальних об'єктів важливу роль відіграє фрактальна розмірність, яка дуже часто представлена дробовими значеннями. Проте проста фрактальна розмірність не може охопити весь перелік характеристик існуючих об'єктів (періодичність, просторову впорядкованість, неоднорідність), а придатна тільки для вирішення однієї конкретної задачі. Мультифрактальний флуктуаційний аналіз

може компенсувати цей недолік, надати більш детальну інформацію про взаємозв'язок між матеріальною структурою і властивостями [86].

На цей час методи фрактальної геометрії починають активно використовувати для обробки зображень і ідентифікації образів, при вивченні властивостей поверхні твердих тіл, при аналізі втомного руйнування твердих тіл і т.д. Відомо, що якість поверхні значно впливає як на експлуатаційні властивості деталей, так і на виробу в цілому. До переліку таких властивостей входить спротив до зношування, корозійна стійкість, а також трибологічні та відбивні властивості [87]. В більшості ці властивості визначаються технологією виготовлення, проте кожна технологія виробництва не позбавлена недоліків.

Широко застосовуваною процедурою визначення фрактальної розмірності самоподібних об'єктів стало використання методу покриттів (англ. Box - counting method), різновидом якого є метод множників [88]. Хоча ці методи допускають узагальнення на багатомірні об'єкти, їх використання обмежене суттєвим ускладненням числової обробки даних, що представляють ці мультифрактали. У зв'язку з цим в сучасних умовах розроблено метод мультифрактального флуктуаційного аналізу (МФФА), що дає повний опис часового ряду в рамках простої числової процедури [89-91]. Важливою перевагою даного методу є наявність чіткої шкали скейлінгових значень, яка використовується для класифікації і забезпечує якісну кількісну оцінку шорсткості поверхні покриттів.

Для характеристики мультифракталів застосовують функцію мультифрактального спектра $f(a)$. Фізичний зміст функції полягає в тому, що вихідну множину можна розділити на однорідні підмножини. Враховуючи те, що фрактальна розмірність підмножини завжди менше або дорівнює фрактальній розмірності вихідної множини, то $f(a) \leq D_0$. Функція $f(a)$ має типовий дзвіноподібний вигляд. Водночас зменшення інтервалу (a_{min}, a_{max}) призводить до звуження мультифрактального спектру, що свідчить про наближення до монофрактальної поведінки (у цьому випадку $a_0 = D_0$).

Алгоритм методу двовимірного мультифрактального флуктуаційного аналізу (2D-MFDFA) наведено нижче.

Відповідно до робіт [91] представимо самоафінний інтерфейс поверхні як двовимірний масив $X(i, j)$, де дискретні аргументи i, j пробігають значення $i = 1, 2, \dots, M$ і $j = 1, 2, \dots, N$. Після чого досліджувана поверхня розбивається на $M_s \times N_s$ квадратних сегментів, що не перетинаються з розміром $s \times s$, примітно, $M_s = [M/s]$ і $N_s = [N/s]$ представляють цілі частини, отримані після поділу інтервалів зміни аргументів i, j на сегменти. В кожному сегменті сформуємо поверхню вигляду $X_{v, \omega}(i, j) = X(l_1 + i, l_2 + j)$ для $1 \leq i, j \leq s$ аргументів, де $l_1 = (v - 1)s$ і $l_2 = (\omega - 1)s$, де v, ω – номери сегментів досліджуваної функції. Далі для кожного з сегментів обчислюємо кумулятивного суму $U_{v, \omega}(i, j)$:

$$u_{v\omega}(i, j) = \sum_{k_1=1}^i \sum_{k_2=1}^j X_{v\omega}(k_1, k_2), \quad (2.16)$$

де аргументи $1 \leq i, j \leq s$. З геометричної точки зору залежність $U_{v, \omega}(i, j)$ визначає фрактальну поверхню.

Як і у випадку часових рядів, нерегулярну залежність $U_{v, \omega}(i, j)$ варто рахувати від гладкої поверхні $\check{U}_{v, \omega}(i, j)$, яка враховує тенденцію в зміні вихідної функції $U_{v, \omega}(i, j)$ та зветься трендом. Обчислення тренду відбувається за формулою:

$$\check{U}_{v, \omega}(i, j) = ai + bj + c, \quad (2.17)$$

де коефіцієнти a і b визначаються методом найменших квадратів. Далі обчислимо залишкову матрицю:

$$\varepsilon_{v\omega}(i, j) = u_{v\omega}(i, j) - \check{u}_{v\omega}(i, j) \quad (2.18)$$

використання цієї формули дає питому дисперсію сегмента

$$F^2(v, \omega, s) = \frac{1}{s^2} \sum_{i=1}^s \sum_{j=1}^s \varepsilon_{v\omega}^2(i, j). \quad (2.19)$$

Обчислимо повну середньоквадратичну флуктуаційну функцію шляхом усереднення всіх значень:

$$F_q(s) = \left\{ \frac{1}{M_s N_s} \sum_{\nu=1}^{M_s} \sum_{\omega=1}^{N_s} [F(\nu, \omega, s)]^q \right\}^{1/q}. \quad (2.20)$$

Відповідно до формули, негативні значення q підсилюють внесок сегментів, що відповідають малим флуктуаціям, а позитивні значення - виділяють великі збурення $F(\nu, \omega, s)$. Коли $q = 0$ визначення слід замінити виразом:

$$F_0(s) = \exp \left\{ \frac{1}{M_s N_s} \sum_{\nu=1}^{M_s} \sum_{\omega=1}^{N_s} \ln[F(\nu, \omega, s)] \right\}. \quad (2.21)$$

Далі для отримання достовірних даних слід змінювати значення масштабу s в діапазоні $s_{min} \approx 6$ до $s_{max} \approx \min(M, N)/4$ та обчислювати $F(s)$. Причому для самоподібних множин це призведе до скейлінгового співвідношення між дисперсією $F_q(s)$ і масштабом s , вираженого наступною залежністю:

$$F_q(s) \sim s^{h(q)}, \quad (2.22)$$

де $h(q)$ – узагальнений показник Херста.

У подвійних логарифмічних координатах остання залежність являє собою пряму лінію, нахил якої дає показник $h(q)$ при варіації значень параметра q . За знайденою залежністю $h(q)$ буде визначено масовий показник:

$$\tau(q) = qh - D, \quad (2.23)$$

де D – топологічна розмірність простору, що містить досліджуваний об'єкт (для дослідженої поверхні $D = 2$).

Перетворення Лежандра визначає мультифрактальний спектр $f(\alpha)$:

$$f(\alpha) = q\alpha - \tau(q), \quad \alpha = \frac{d\tau}{dq}, \quad (2.24)$$

Розрахунок значень масового показника і мультифрактального спектра є тими величинами, які дають повний набір мультифрактальних характеристик, що описують самоподібні об'єкти [144].

Висновки до розділу 2

1. Враховуючи вихідні дані попереднього літературного аналізу було визначено перелік базових і легуючих елементів, а також тип архітектури осаджуваних вакуумних конденсатів. Для нанесення багатоелементних шарів було використано складний сплавлений катод на основі елементів Ti, Al, Si, та Y. Бінарні шари сформовано із сполук азоту з атомами Zr, Mo і Cr. Підібраний діапазон параметрів осадження для вакуумно-дугового методу, так потенціал зсуву підкладки варіюється від -50 до -280 В, а тиск робочого газу від 0,0013 до 0,53 Па.

2. Фазово-елементний склад та механічні властивості вакуумних конденсатів типу n-Me, n-MeN, та n-MeN/MeN були вивчені за допомогою наступних методів досліджень: растрова електронна мікроскопія, енергодисперсійний аналіз, просвічуюча електронна високороздільна мікроскопія, вторинна іонна мас-спектрометрія, рентгенодифракційний аналіз, рентгенодифракційний аналіз в геометрії ковзного падіння пучка, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, метод наноіндентування, виконані трибологічні випробування.

3. Визначено раціональність використання двовимірного мультифрактального флуктуаційного аналізу (2D-MFDFA) в якості теоретичного інструменту для оцінки мікротопології і параметризації шорсткості поверхні вакуумних конденсатів. Наведено алгоритм методу двовимірного мультифрактального флуктуаційного аналізу.

РОЗДІЛ 3

ВПЛИВ УМОВ ОСАДЖЕННЯ І ШАРУВАТО-КОМБІНОВАНОЇ СТРУКТУРИ НА ЕЛЕМЕНТНИЙ І СТРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ СКЛАД ПОКРИТТІВ ТИПУ n-Me, n-MeN, та n-MeN/MeN

Використання катодно-дугового методу для отримання TiAlSiY-серії металлідних і нітридних покриттів обумовлено високим ступенем іонізації випаровуваних частинок, а також їх початковою енергією, яка в кілька разів вище, ніж, наприклад, при термічному або реактивному методі. Гальмування прискорених іонів відбувається в нанометровому поверхневому шарі, що спричиняє підвищення температури цього шару не змінюючи температуру підкладки. До переваг даного методу можна віднести очищення підкладки бомбардуванням іонами металу, а не інертного газу. Результати експериментів описаних раніше [93] показують помітне збільшення ширини перехідної зони TiAlN покриття при очищенні підкладок іонами металу з подальшим посиленням зв'язку підкладка-покриття.

Відмінність фазово-структурного стану конденсованих матеріалів головним чином залежить від умов отримання (енергія іонів конденсованого потоку, потенціал зсуву підкладки, наявність реакційного газу в камері осадження і т.д.). Зміна мікроструктури і напружено-деформованого стану відображається на кінцевих властивостях матеріалу, таких як твердість, тріщиностійкість, коефіцієнти тертя і т.д. Використовуючи в якості складових шарів перехідні та тугоплавкі метали з відносно невисокою теплою утворення нітридів (Ti, Mo, Cr, Zr) показані сучасні можливості структурної інженерії при створенні багатоелементних і шаруватих покриттів.

Багатошарова архітектура отримуваних покриттів дозволяє додатково впливати на фазово-структурний стан шарів завдяки варіюванню періоду модуляції Λ почергово нанесених шарів і комбінуванню переваг різних матеріалів [94]. Водночас зміна періоду модуляції Λ впливає на стан границь розділу осаджуваних матеріалів, які відіграють вирішальну роль у властивостях покриттів [95].

Зменшення товщини шарів до нанорозмірних, при константних значеннях загальної товщини покриття, дозволяє збільшити кількість границь розділу між шарами, які виступають бар'єром для міграції дислокацій і поширення мікротріщин [96, 97].

3.1 Морфологія поверхні та елементний склад багатоелементних і багат шарових покриттів [2, 9-12]

Аналіз морфології поверхні виконано за допомогою растрової електронної мікроскопії для всіх зразків серії: багатоелементних TiAlSiY, (TiAlSiY)N та багат шарових (TiAlSiY)N/MoN, (TiAlSiY)N/CrN і (TiAlSiY)N/ZrN покриттів, а також побудовані карти розподілу елементів по глибині.

На рисунку 3.1 а, в, показані мікрофотографії (TiAlSiY)N/MoN та (TiAlSiY)N/ZrN покриттів. Присутність крапельної фракції і макрочасток катоду характерно для більшості катодно-дугових конденсатів, отриманих з несепарованих потоків плазми. Для всіх багат шарових зразків розмір крапельної фракції варіюється в межах 1-10 мкм, при цьому в обсязі конденсатів реєструється невелика присутність макрочасток, що локально спотворюють шарувату структуру покриття. На рисунку 1в можна виявити ріст розмірів крапельної фракції і схильність до агломерації, що ймовірно пов'язано з коефіцієнтом ерозії Zr. Дані різних авторів про коефіцієнти ерозії Zr дещо різняться, проте вказують на те, що він значно вище коефіцієнтів Ti, Mo, W тощо. В [98, 99] результати отримані при тривалості дугових імпульсів в кілька секунд, коефіцієнт ерозії Zr становить 320 і 225 мкг/Кл відповідно.

Типового вигляду поперечний переріз багат шарових покриттів показано на рисунку 3.1 (б, г). Добре видно границю підкладка-покриття для всіх багат шарових систем. Система (TiAlSiY)N/MoN має виражену шарувату періодичну структуру по всій площині перерізу, де темні шари – це (TiAlSiY)N, а світлі шари – бінарний MoN. Товщина багатоелементних шарів (TiAlSiY)N знаходиться в межах від 3,76 до 5,6 нм, шарів MoN дещо більше, від 4,1 до 8 нм.

Під час осадження матеріалу було зроблено 520 повторень бішарів. Загальна товщина вакуумного конденсату становить 8,44 мкм.

Низька відмінність контрастів не дозволяє розрізнити періодичну структуру (TiAlSiY)N/CrN і (TiAlSiY)N/ZrN покриттів в діапазоні напруг 5,0 – 30,0 кВ. Загальна товщина (TiAlSiY)N/CrN покриття становить 5,14 мкм і 8,63 для (TiAlSiY)N/ZrN, відповідно. Утворення поздовжніх вижолобоків або колон не є свідченням колумнарної структури, це результат обробки поверхні іонами Ga. Зі зменшенням енергії частинок товщина вижолобоків зменшується або вони зникають зовсім. З метою підтвердження загальної товщини і розподілу елементів по глибині були побудовані карти розподілу елементів на основі поперечного перерізу (TiAlSiY)N/ZrN (Рис. 3.2 а) і багатоелементного (TiAlSiY)N покриття (Рис. 3.2 б). На карті розподілу елементів виразно видно границю концентрації заліза, яка відповідає початку підкладки. Для багат шарової композиції присутність Zr і Ti реєструється по всій товщині покриття, однак концентрація останнього збільшується в шарах, розташованих ближче до поверхні. Підвищення густини атомів азоту в поверхневих шарах вакуумних конденсатів викликано їх упорядкуванням при утворенні вакантних місць в результаті радіаційно-стимульованих процесів [100].

В таблиці 3.1 наведено елементний склад покриттів, згідно до відповідних енергодисперсійних спектрів. Кольором виділено область поверхні з якої здійснювався енергодисперсійний аналіз (Рис. 3.1 а, в). На ЕДС-аналізі зразків, не виявляється присутність Y, що ймовірно викликано наявністю в потоках плазми іонів важких металів і малою концентрацією останнього в вихідному катоді (Y = 1 ат.%). Проте ЕДС-аналіз виконаний на попереченому перерізі багат шарових зразків за допомогою ВПЕМ-мікроскопії реєструє виразний сигнал від ітрію і кореляцію концентрацій відповідно до бішару. Вміст азоту близько 50 ат.% вказує на високу стехіометричність покриттів. Концентрація Si не була встановлена методом енергодисперсійного аналізу з поверхні (TiAlSiY)N/MoN покриття, проте реєструється на попереченому перерізі карт розподілу елементів.

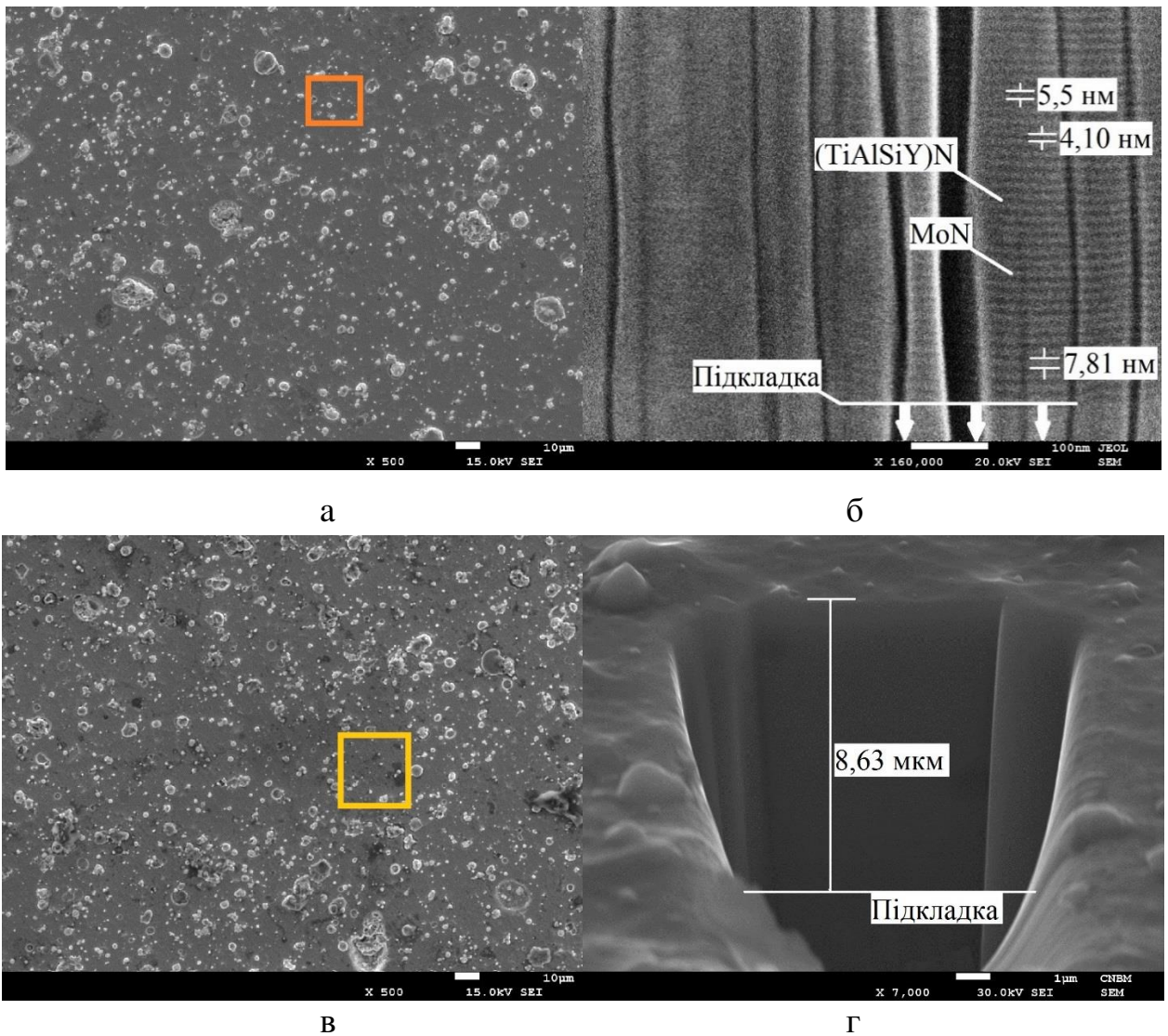
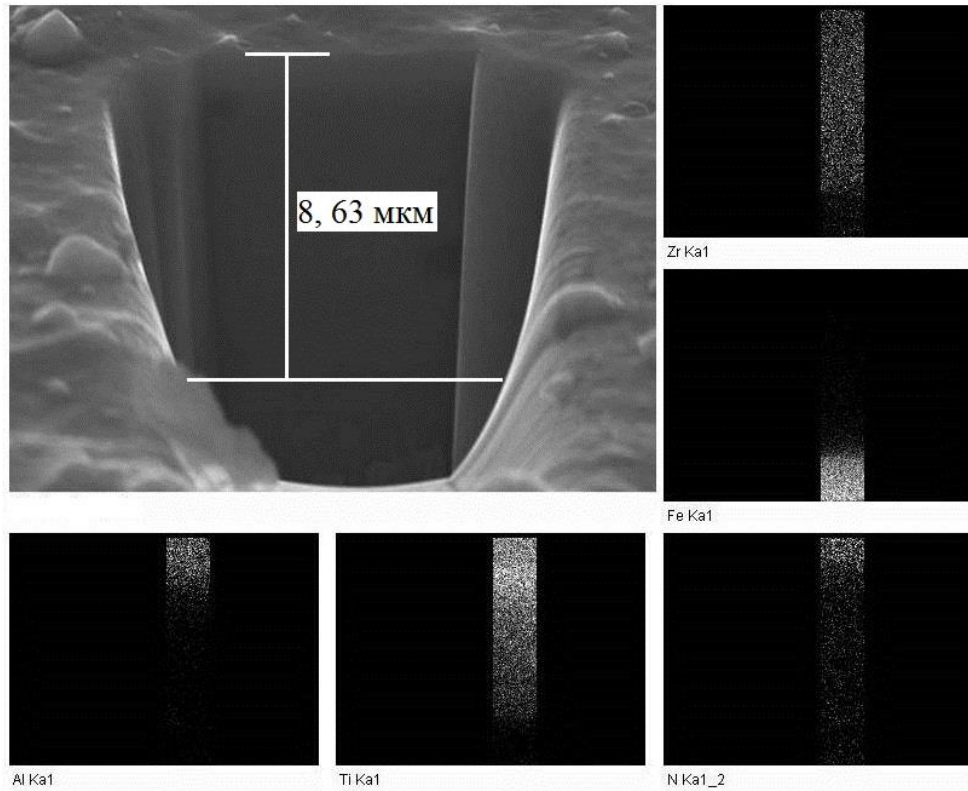


Рис. 3.1 - PEM-зображення поверхні і поперечного перерізу багат шарових покриттів: а, б - (TiAlSiY)N/MoN; в, г - (TiAlSiY)N/ZrN

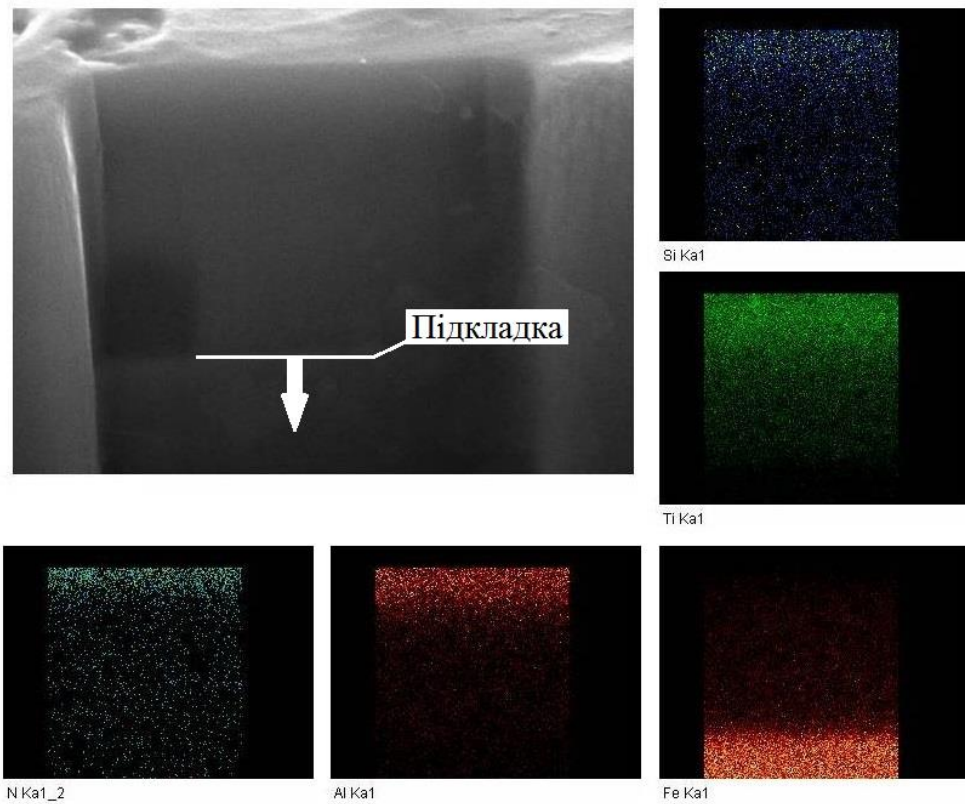
Таблиця 3.1

Результати елементного аналізу багатоеlementних і багат шарових вакуумних конденсатів TiAlSiY - серії

Зразок	Вміст елементів, ат. %									
	Ti	Al	Si	Y	Mo	Cr	Zr	N	O	C
(TiAlSiY)N/MoN	13,7	4,3	-	-	25,1	-	-	56,9	-	-
(TiAlSiY)N/CrN	19,4	7,2	0,4	-	-	18,2	-	54,8	-	-
(TiAlSiY)N/ZrN	15,4	5,1	2,4	-	-	-	25,8	49,0	4,6	-
(TiAlSiY)N	28,1	10,4	0,6	-	-			57,8	-	3,4
TiAlSiY	63,8	26,3	2,4							7,6



а



б

Рис. 3.2 - Карти розподілу елементів поперечного перерізу багат шарового $(\text{TiAlSiY})\text{N}/\text{ZrN}$ і багатоелементного $(\text{TiAlSiY})\text{N}$ покриття

(TiAlSiY)N покриття має найбільший серед зразків серії потенціал зміщення підкладки $U_{zc} = -150\text{В}$ і відповідно найбільший вміст азоту 57,8 ат. %. При подальшому збільшенні потенціалу зсуву буде відбуватися виснаження по легким елементам Al і Si. Наближення U_{zc} до високих значень (близько -500 В) може призвести до запуску процесів балістичного розпорошення і утворення недостатньої кількості зв'язків Me-N.

На поверхні (TiAlSiY)N/ZrN зразка присутній кисень в кількості 4,59 ат. %, що свідчить про наявність хемосорбованих з'єднань. Імовірно, це пов'язано з високою хімічною активністю цирконію, цей метал має високу ступінь окислення +4. Незважаючи на високу реакційну здатність, цирконій виключно корозійностійкий метал, завдяки утворенню на його поверхні тонкої стійкою оксидної плівки, яка надійно захищає від подальшого окислення і руйнування.

Метод рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС) був використаний для кращого розуміння формування хімічних зв'язків і кількісного елементного аналізу багат шарових покриттів. Для апроксимації спектрів була використана функція Гаусса - Лоренца. На рис. 3.3 представлено РФЕС - спектри з поверхні покриттів, отримані результати підтверджують результати ЕДС - аналізу в частині наявності елементів. Невелика невідповідність у виявленні O та елементів, що вказують на залишки органічних забруднень в складі верхніх шарів можуть бути пов'язані або з різною характерною глибиною методів аналізу ЕДС і РФЕС, або з перекриттям сигналів від легких елементів в аналізованому спектрі ЕДС. Відповідні максимуми з енергіями зв'язку 534,1 і 534,8 еВ, характерними для з'єднань карбонільної групи (C = O), виявлено на спектрах O1s.

Асиметричний дублет Mo 3d поверхні багат шарової (TiAlSiY)N/MoN композиції (Рис. 3.3 а) передбачає наявність піку 3d5/2 на 229,1 еВ, піки на 229,4 та 231,6 еВ можуть бути пов'язані з MoO₂, в той час як пік на 228,5 еВ нітриду молібдена. Спектр 3d3/2 з піками на 233,2 і 235,1 еВ відповідає поверхні MoO₃ [101]. Найбільш експресивний пік 232,1 еВ (3d3/2) пов'язаний з Mo₂N.

На рисунку 3.3 б представлено Al 2s спектр поверхні покриття з максимумом на 119,3 еВ, що може відповідати стехіометричній фазі Al₂O₃. Для деяких

матеріалів можуть виникати піки втрати плазми. Для провідників, втрата енергії (плазмон), яка обумовлена електронами провідності, відбувається в межах квантів групових коливань електронів провідності [102]. Пік Al 2p Plasmon2 розміщений на 103 еВ і пік Al 2s Plasmon2 розміщений на 152,6 еВ. Спектр Ti 2p являє собою асиметричні дуплети Ti 2p_{3/2} и Ti 2p_{1/2} (Рис. 3.3 в). Спектр Ti 2p_{3/2} деконвольовано на два максимуми, максимум на (455,4 еВ [103]) було віднесено до зв'язків TiN, а другий пік на 457 еВ можна пов'язати з TiO₂. Спектру Ti 2p_{1/2} так само являє собою два максимуми, максимум TiN на 461,6 еВ і максимум TiO₂ на 463,7 еВ.

На рис. 3.3 г наведено спектр N 1s з поверхні (TiAlSiY)N/MoN покриття розкладений на два піки. Пік на 396,3 еВ відповідає зв'язку TiN, більш інтенсивний пік на 397,7 еВ можна співставити з Si₃N₄ [104]. Спектр O 1s розділено на три компоненти (Рис. 3.3 г). Основний компонент близько до 532,6 еВ відповідає SiO₂. Другорядний складовий компонент (530,2 еВ [105]) вказує на наявність TiO₂. Метод РФЕС - аналізу дозволяє підтвердити верхній шар покриття (top-layer), для зразка (TiAlSiY)N/MoN це шар (TiAlSiY)N.

Спектр Cr 2p являє собою характерні асиметричні дуплети Cr 2p_{3/2} и Cr 2p_{1/2} (Рис. 3.3 д). Пік Cr 2p_{3/2} укомплектовано одним максимумом на 575,4 еВ, який може належати нітриду Cr, і мультиплети максимумів (576,1, 577,4, 578,4 еВ), що відповідають Cr (III) oxide (Cr₂O₃) [106]. Спектр Ti 2p багат шарового покриття (TiAlSiY)N/CrN складається з асиметричних дуплетів Ti 2p_{3/2} та Ti 2p_{1/2} (Рис. 3.3 е). Спектр Ti 2p_{3/2} деконвольовано на два піки, пік на (455,6 еВ) відповідає з'єднанню TiN, а другий пік на 457,2 еВ належить TiO₂. Спектр Ti 2p_{1/2} симетрично повторює Ti 2p_{3/2} і складається з піків TiN і TiO₂ на 461,9 і 463,9 еВ відповідно. На рис. 3.3 є представлено спектр N 1s з двома піками, де пік на 397,2 еВ відповідає з'єднанню Si₃N₄, а слабший пік на 400,2 еВ відповідає NSi₂O. Для O 1 s спектра (Рис. 3.3 ж) показано максимум на 532,6 еВ, який в більшості випадків відповідає SiO₂ [107], максимум на 534,8 еВ вказує на присутність органічних забруднень поверхні зразка. Аналіз стану зв'язування Y був неможливим, оскільки сигнал від Y3s був перекритий сигналом N1s, тоді як Y 3p лежить в діапазоні сигналу C 1s.

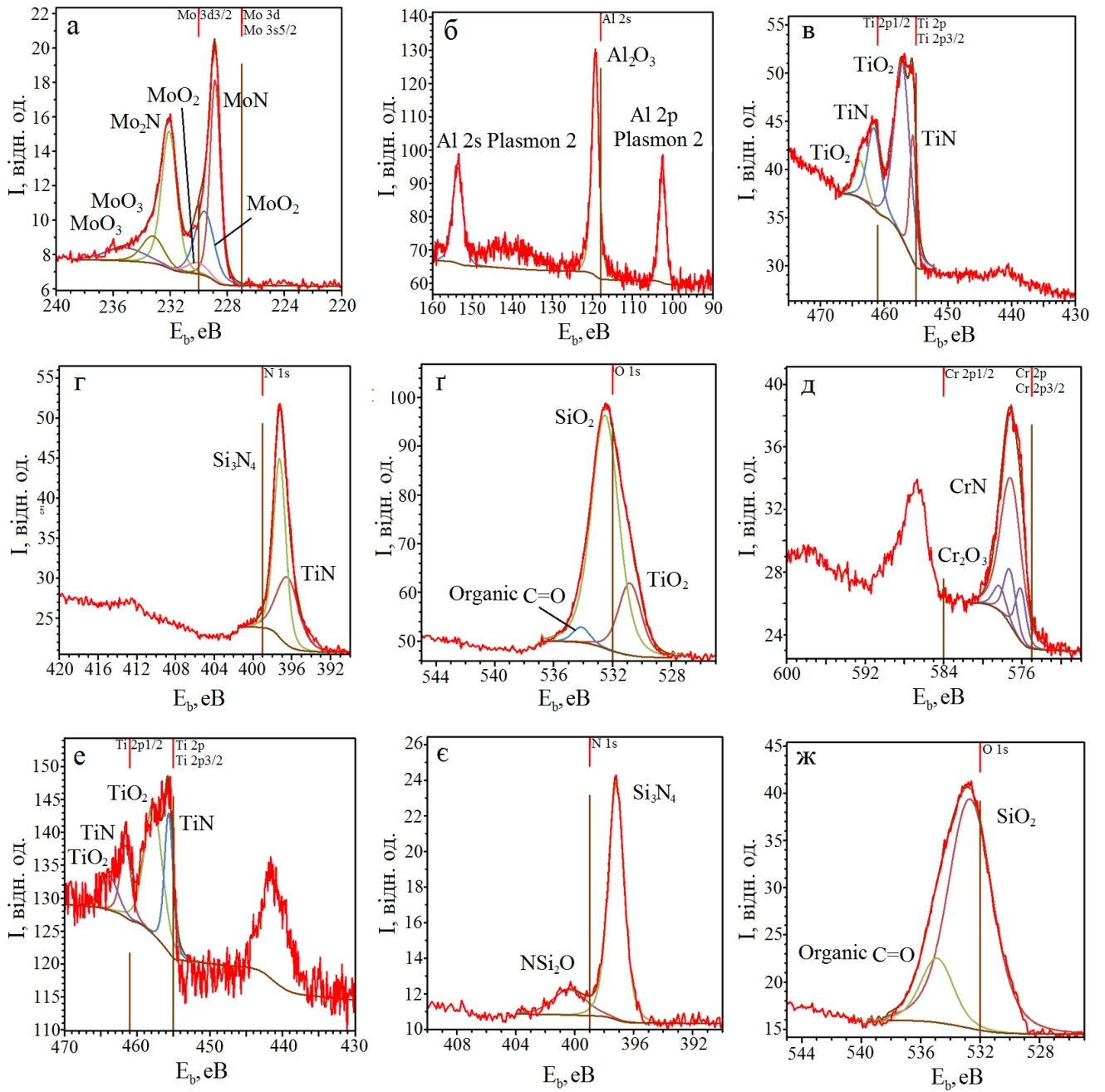


Рис. 3.3 – РФЕС-спектри нітридних багатoshарових покриттів: а, б, в, г, г - (TiAlSiY)N/MoN, д, е, е, ж - (TiAlSiY)N/CrN

Варто відзначити, що верхнім шаром (top-layer) для (TiAlSiY)N/CrN покриття є стійкий до окислення бінарний CrN. Формування Cr (III) oxide (Cr_2O_3) виконує функцію додаткового бар'єра для змішування атомів O і елементів покриття, так ми бачимо відсутність з'єднання Al_2O_3 і з'єднання TiO_2 в спектрі O 1 s при порівнянні з молібденовмістним зразком. Утворення на поверхні шаруватих конденсатів таких оксидних сполук як SiO_2 та NSi_2O добре узгоджується з картами розподілу елементів побудованих на поперечному перерізі. Спостерігається підвищення щільності атомів Si і N в верхніх шарах.

Як викладено раніше, на растрових мікрофотографіях не можливо правильно розрізнити періодичну структуру багат шарових (TiAlSiY)N/CrN і (TiAlSiY)N/ZrN вакуумних конденсатів. Необхідність використання вторинної іонної мас-спектрометрії (ВІМС) обумовлено можливістю отримати достовірну інформації про елементний склад і період модуляції покриттів. ВІМС є руйнівним методом аналізу, що добре видно за присутністю областей руйнування на поверхні зразка (Рис. 3.4).

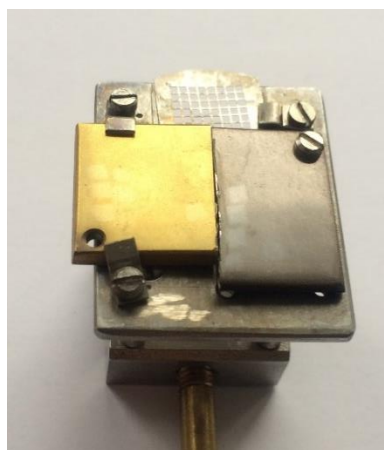


Рис. 3.4 – Тримач зразка з закріпленими зразками (TiAlSiY)N/ZrN (зліва) та (TiAlSiY)N/CrN (справа) після ВІМС - аналізу. На обох зразках виразно видно кратери розміром 2 мм x 2 мм

Впродовж аналізу профіля глибини для кожної плями (кратера) реєструвалися іонні струми двох елементів. На рис. 3.5 показані профілі ВІМС по глибині для

шаруватих конденсатів (TiAlSiY)N/CrN і (TiAlSiY)N/ZrN. Аналіз профіля глибини зразка (TiAlSiY)N/CrN показав коливання іонних ділянок Cr⁺. Також присутні коливання іонів Ti⁺ для обох покриттів. Результати експерименту для покриття (TiAlSiY)N/ZrN, показують коливання (осциляції) виключно іонів Ti⁺. Коливань цирконію та інших компонентів не виявлено.

Після отримання результатів зазначених вище, аналіз профіля глибини проведено з використанням так званого методу "кисневого затоплення". Експеримент виконано при парціальному тиску кисню $8 \cdot 10^{-8}$ мбар (Рис.3.5, а, б). Результати для багат шарових покриттів були записані попарно: Ti, Cr та Ti, Zr, відповідно. Варто відзначити, що дозований напуск кисню в аналітичну камеру ВІМС дещо поліпшив умови аналізу. З'являється можливість розрізнити кілька послідовних шарів досліджуваної періодичної структури. Попарний запис результатів наведений на рис. 3.5 с, д. Виходячи з результатів дослідження вторинної іонної мас-спектрометрії загальна товщина покриттів (TiAlSiY)N/CrN і (TiAlSiY)N/ZrN становить близько 13 нм і 12 нм відповідно. Верхнім або топ-шаром для покриттів (TiAlSiY)N/CrN і (TiAlSiY)N/ZrN було вибрано бінарну композицію, що відповідає даним РФЕС. Кількісний елементний аналіз підтвердив наявність всіх елементів катода. Присутність невеликих домішок (Н, С та О), вочевидь, пов'язано з наявністю залишкових газів в робочій камері і органічним забрудненням на поверхні зразків.

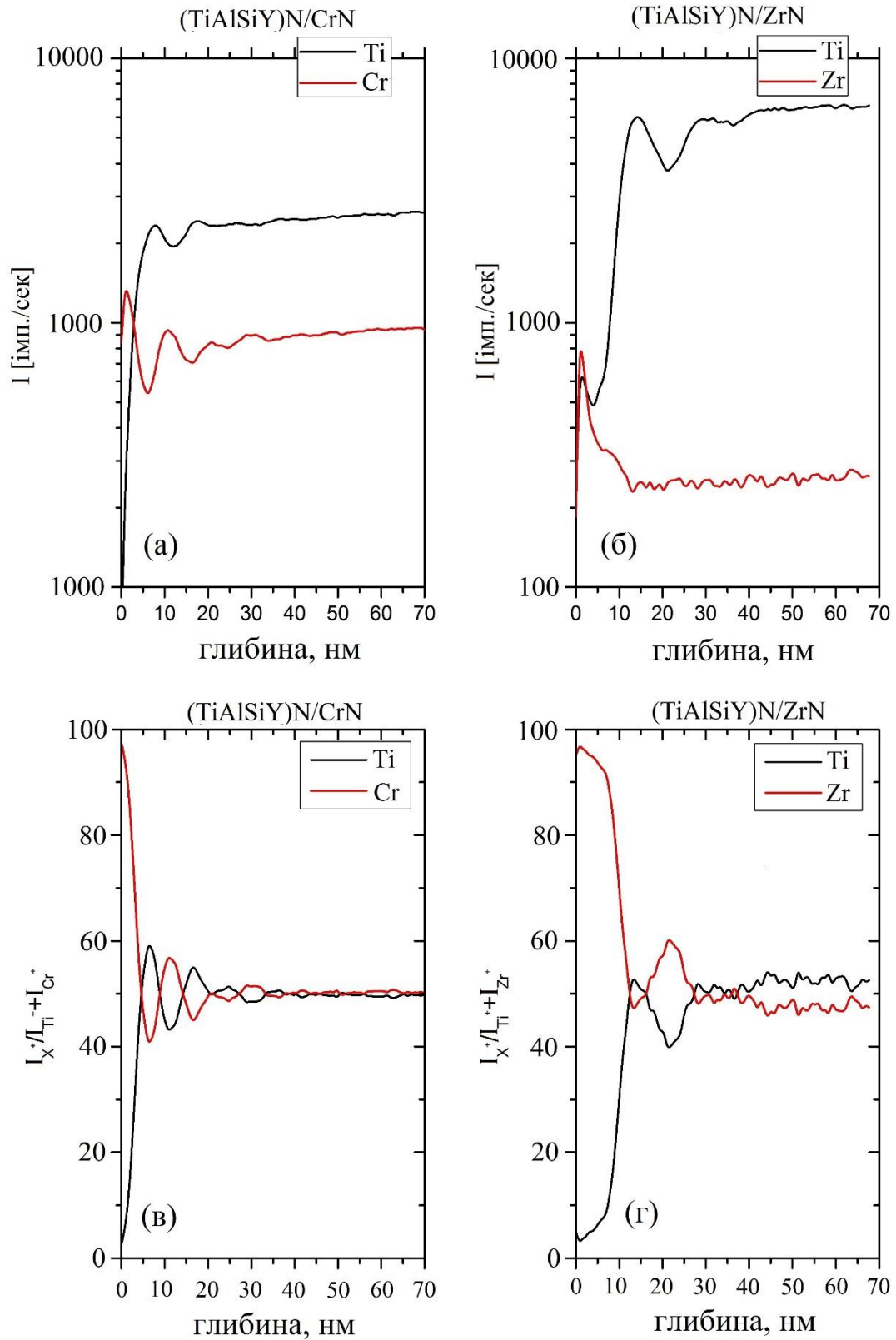


Рис. 3.5 – Профілі розподілу елементів по глибині отримані методом ВІМС для $(TiAlSiY)N/CrN$ та $(TiAlSiY)N/ZrN$ покриттів

3.2 Структурно-фазовий стан багатоелементних і багат шарових покриттів TiAlSiY - серії [2, 7, 9-12]

Результати рентгеноструктурного аналізу нітридного багатоелементного (TiAlSiY)N U_{3c}-150B та вихідного інтерметалідного TiAlSiY покриття показано на рис. 3.6 а, б. В багатоелементному (TiAlSiY)N покритті формується фаза кубічного TiN (ICCD: 04-001-2272) з кристалічною ґраткою типу NaCl-B1. На ділянках дифракційних спектрів найбільшу інтенсивність має рефлекс з переважною орієнтацією (111), також присутня низка низькоінтенсивних дифракційних рефлексів, що відповідають суміші орієнтованих зерен (200) + (220) + (311) + (222). Позиція рефлексу (111) $2\theta = 36,58^\circ$, таким чином, $a_{111} = 4,2511 \text{ \AA}$. Наведене значення дещо більше табличного значення для об'ємного TiN ($a_{\text{TiN}} = 4,242 \text{ \AA}$). Оскільки багатоелементне покриття було отримано з атомним відношенням Al(Al+Ti) $\sim 0,26$, існує ймовірність утворення метастабільного твердого розчину TiAlN шляхом заміщення атомів Ti меншими атомами Al. Відомо, що ізоморфні заміщення атомів титану призводять до зменшення періоду ґратки TiN в залежності від вмісту Al в ґратці. Проте реалізується протилежний сценарій, який можна пояснити високим рівнем залишкових стискаючих напруг в покритті у зв'язку зі збільшенням густини дефектів через інтенсивне іонне бомбардування покриття в період осадження. Залишкові стискаючі напруги можуть знаходитися в діапазоні - 1,5 ГПа з урахуванням напруги зсуву даного зразка [108]. Обидва вищезазначені конкурентні і паралельні ефекти впливають на параметр ґратки, але залишкові стискаючі напруги переважають над ефектом ізоморфного заміщення. Крім того, можна очікувати включення Si і Y в ґратку TiN, проте результуюче спотворення ґратки буде незначним через дуже низькі концентрації цих елементів в покритті [109]. Разом з тим, рефлекс (200) розміщений на $2\theta = 36,58^\circ$ має параметр ґратки $a_{200} = 4,222 \text{ \AA}$, що менше відповідного параметра ґратки об'ємного TiN. Зазначене зменшення параметра ґратки пов'язано з включенням атомів Al. Однак, вказане значення дещо вище в порівнянні з очікуваним $a_{200} = 4,145 \text{ \AA}$ для ідеального, позбавленого напружень (Ti_{0,74}Al_{0,26})N твердого розчину розрахованого згідно з

законом Вегарда. Відмінність в спотворенні ґратки зерен з орієнтацією (111) і (200) можна пояснити анізотропною деформацією ґратки TiN, яка сягає максимуму в кристалографічному напрямку $\langle 111 \rangle$ і мінімуму в напрямку $\langle 100 \rangle$. Було виявлено, що зерна з орієнтацією (111) можуть витримувати приблизно на $\sim 30\%$ більше стискаючих напруг, ніж зерна з орієнтаціями (200) [110].

Структурно-фазовий стан вихідного металідного зразка має істотні відмінності у порівнянні з нітридними конденсатами. TiAlSiY являє собою суміш конфігурацій інтерметаліду AlTi (хімічна формула $\text{Al}_3\text{Ti}_{17}$, PDF 01-077-6855) з гексагональною ґраткою типу Mg і орторомбічного інтерметаліду TiAlSi (PDF 04-001-5945). В об'ємі сплаву переважаючою є фаза AlTi (Рис. 3.6 б). Інтерметалід $\text{Al}_3\text{Ti}_{17}$ належить до просторової групі $R\bar{3}/mnc$. Період ґратки гексагонального $\text{Al}_3\text{Ti}_{17}$ становить: $a = 0,2925$, $c = 0,4667$ нм, а для орторомбічного TiAlSi $a = 0,3600$, $b = 1,3530$ нм.

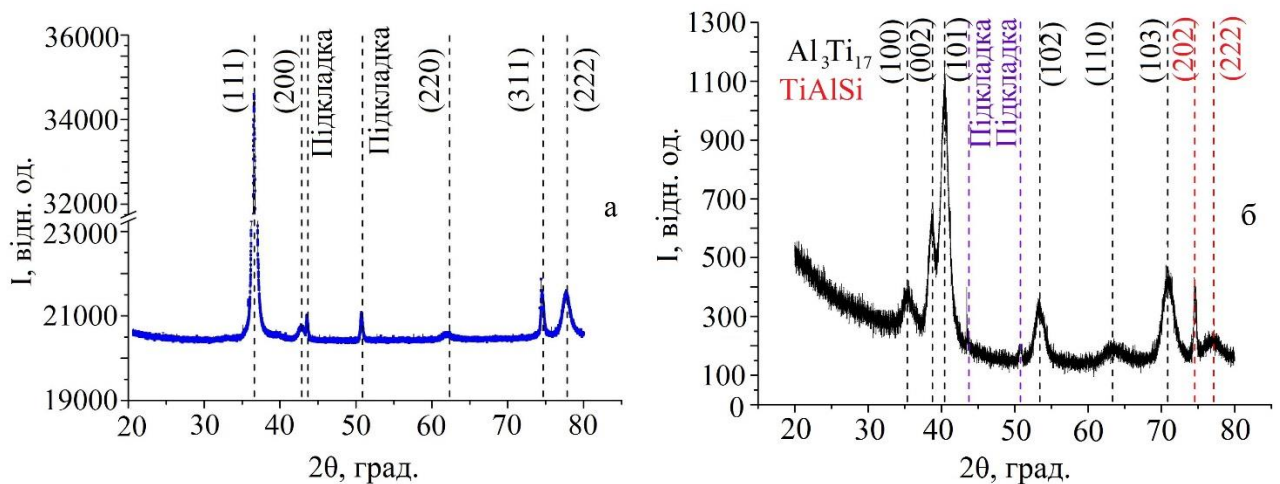


Рис. 3.6 - Ділянки рентгенодифракційних спектрів багатоелементних покриттів TiAlSiY-серії: TiAlSiY(a), (TiAlSiY)N(б)

У літературі відомо про 12 інтерметалічних сполук [111]. Інтерметалічні сполуки AlTi_3 , AlTi розглядаються як такі, що мають перемінний склад з широкою областю гомогенності. У деяких роботах інтерметалічні з'єднання Al_3Ti розглядаються як такі, що мають перемінний і постійний склад. Однак інтерметалід $\text{Al}_3\text{Ti}_{17}$ не представлений в бінарних фазових діаграмах Ti-Al, хоча і зустрічається

при концентрації Al від 0 до 50 ат.% [112]. Виходячи з цього, $\text{Al}_3\text{Ti}_{17}$ ми розглядаємо як метастабільну фазу. Утворення стабільних фаз TiAl при легуванні Y можливо при концентраціях Ti від 39 до 60 ат.% та концентраціях Al від 40 до 61 ат.%. Для утворення сполук TiAl + Ti_5Si_3 концентрація Ti повинна знаходитися в межах від 30 до 50 ат.%, і Al від 9 до 62 ат.% [113].

При малих потенціалах зсуву $U_{zc} = -50\text{В}$ найбільшу інтенсивність мають дифракційні рефлекси з орієнтацією (101), (002), (103). Орторомбічному з'єднанню TiAlSi відповідають тільки рефлекси з орієнтацією (202) і (172) в області високих кутів. Утворення включень орторомбічної структури викликано додаванням Si і Y в контрольний сплав TiAlSiY. Для інтерметалідних сполук та алюмінідів з високодисперсною структурою, таких як TiSi_2 , TiSi, YSi, Ti_2AlNb характерно утворення орторомбічної сингонії [114, 115]. Згідно з літературними даними, найбільш стійкими інтерметалідними сполуками, що підвищують фізико-механічні характеристики алюмініда титана, є $\gamma\text{-TiAl}$, $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ і $\gamma\text{-TiAl} + \alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ [113]. Як правило, для утворення стабільних сполук і зміни фізико-механічних показників необхідно виконати додатковий термічний відпал покриттів з метою гомогенізації і рекристалізації їх структури.

На рис. 3.7 представлені результати рентгенодифракційного аналізу з поверхні нано-багатошарових покриттів. Загальний вигляд кривих дифракції вказує на суттєві трансформації структури впродовж осадження комбінованих багатошарових покриттів. У ролі комбінуючих (почергових) шарів було обрано наступні бінарні нітриди: MoN, CrN, ZrN. Незважаючи на те, що з умов осадження було несуттєво зменшено тільки напругу зсуву системи (TiAlSiY)N/MoN (у порівнянні з багатоелементним зразком (TiAlSiY)N $U_{zc} = -150\text{В}$), відбувається зміна переважної орієнтації на (200) з появою кількох рефлексів малої інтенсивності від суміші площин (111) + (220) + (311). В об'ємі покриття формується двофазна система, що складається з стійких з'єднань AlTiN та MoN (Рис. 3.7 а). Переважаючою є фаза AlTiN з високим ступенем кристалічності, на що вказує характер і інтенсивність дифракційного рефлексу (200). З'єднання Aluminum Titanium Nitride с хімічною формулою $\text{Ti}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{N}$ має ГЦК структуру ґратки типу

NaCl і належить до просторової групи Fm-3m. Середній розмір кристалографічного зерна всіх досліджуваних зразків був розрахований за формулою Дебая-Шеррера. Для (TiAlSiY)N/MoN покриття це значення становить 9,7 нм. Стала ґратки кубічного AlTiN становить $a = 0,4226$ нм. Слабковиражений галообразний рефлекс на ділянці рентгенодифракційного спектру вірогідно відповідає області з утворенням фази MoN [116]. Водночас характерне уширення рефлексу свідчить про аморфізацію структури, імовірно з причини свехстехіометричного складу шарів [117].

На дифрактограмі (TiAlSiY)N/CrN покриття (Рис. 3.7 а) найбільш інтенсивний рефлекс відповідає кубічній фазі Aluminum Yttrium Titanium Nitride з переважною орієнтацією (111). Стала ґратки з'єднання AlYTiN $a = 0,4181$ нм, хімічна формула $Y_{0.05} Ti_{0.43} Al_{0.52} N$; належить до просторової групи: Fm-3m. Форма дифракційного максимуму (111) є показником сильної текстурованості покриття. Параметр ґратки c-YN (PDF 00-035-0779) $a = 0,4889$ нм, враховуючи це, зменшення сталої решітки свідчить про наявність ізоморфних заміщень титану меншими за розміром атомами алюмінію і малими заміщеннями атомами ітрію. Спостерігається зростання середнього розміру кристалітів до 19,4 нм. Ітрій розташовується на границях зерен та сприяє зменшенню колумнарної текстури аж до її повної ліквідації зі збільшенням процентного вмісту елемента [118]. Вказана тенденція узгоджується з роботами по (TiAlSiY)N і Ti-Al-Cr-Y-N [119, 120]. Крім фази AlYTiN в покритті реєструються включення гексагонального AlN, на що вказує рефлекс на куті $2\theta = 38,289^\circ$. Підвищення концентрації алюмінію призведе до збільшення частки AlN, при досягненні вмісту алюмінію ≥ 50 ат.% починає формуватися w - AlN зі зменшеним розміром зерен [110].

На границях розділу шарів (TiAlSiY)N і CrN відбувається дифузія атомів титану в шари бінарного CrN, що призводить до утворення перехідної зони (шару) з фазовою структурою кубічного TiCrN. Рефлекс від фази TiCrN на куті $2\theta = 43,25^\circ$ з орієнтацією (200) перекриває рефлекс від фази AlYTiN. Стала ґратки з'єднання TiCrN становить $a = 0,4180$ нм.

Ренгеноструктурний аналіз цирконійвмісного зразка (Рис. 3.7 б) вказує на формування двухфазної системи із з'єднань TiN (хімічна формула $Ti_{0,936}N$) і ZrN відповідно до чергування шарів (TiAlSiY)N і ZrN. З'єднання належать до просторової групи Fm-3m з ГЦК структурою та параметром сталої $a = 0,423$ нм для TiN і $a = 0,458$ нм для ZrN відповідно. Стала ґраток сполук TiN і ZrN відповідає літературним значенням (база даних ICDD для ZrN PDF-2 № 35-0753, пр. група 225, $a = 0,4578$ нм). Порівняльний аналіз інтенсивності та характеру дифракційних максимумів вказує на високу полікристалічність та разорієнтованість кристалітів матеріалу. Відповідно до розрахунків, збільшення середнього розміру зерен сягає близько 57 нм, що може бути пов'язано з формуванням простих бінарних сполук. Спостерігаються переважні орієнтації кристалітів площиною (111) і (200) для моношарів ZrN і (TiAlSiY)N.

Виходячи з інтенсивності дифракційних піків оцінювався коефіцієнт текстури. Коефіцієнт текстури $T_c(hkl)$ дозволяє кількісно визначити переважну орієнтацію обраних рефлексів по відношенню до підкладки покриття. $T_c(hkl) > 1$ вказує на те, що велика кількість кристалітів орієнтована на певну кристалічну площину, значення $T_c(hkl) \leq 1$ вказує на протилежне, тобто разорієнтованість кристалітів [121]. В таблиці 3.2 наведено результати розрахунків $T_c(hkl)$ для різних площин багат шарових вакуумних конденсатів. Найбільше значення T_c , отримано для площині (111) фази AlYTiN в покритті (TiAlSiY)N/CrN. Заразом площини з найбільшими інтенсивностями піків мають $T_c(hkl) > 1$.

Додатково був виконаний аналіз шаруватого (TiAlSiY)N/MoN покриття в геометрії ковзного падіння пучка (анг. GIXRD) (Рис. 3.8). На відповідній ділянці рентгенодифракційних спектрів помітна зміна характеру рефлексу в області кута $2\theta \approx 43.2^\circ$, який відповідає утворенню стехіометричної фази кристалічного hex-MoN. У міру віддалення від підкладки до поверхні зменшується перекривання дифракційного рефлексу hex-MoN інтенсивним рефлексом AlTiN, пік звужується, стає яскраво вираженим. Пояснити це можна дефіцитом неметалічних атомів в шарах розташованих поблизу підкладки. Висока ізоструктурність ГЦК - (Al, Y, Ti)N і ґратки B1-MoN сприяє конгруентному росту зерен MoN.

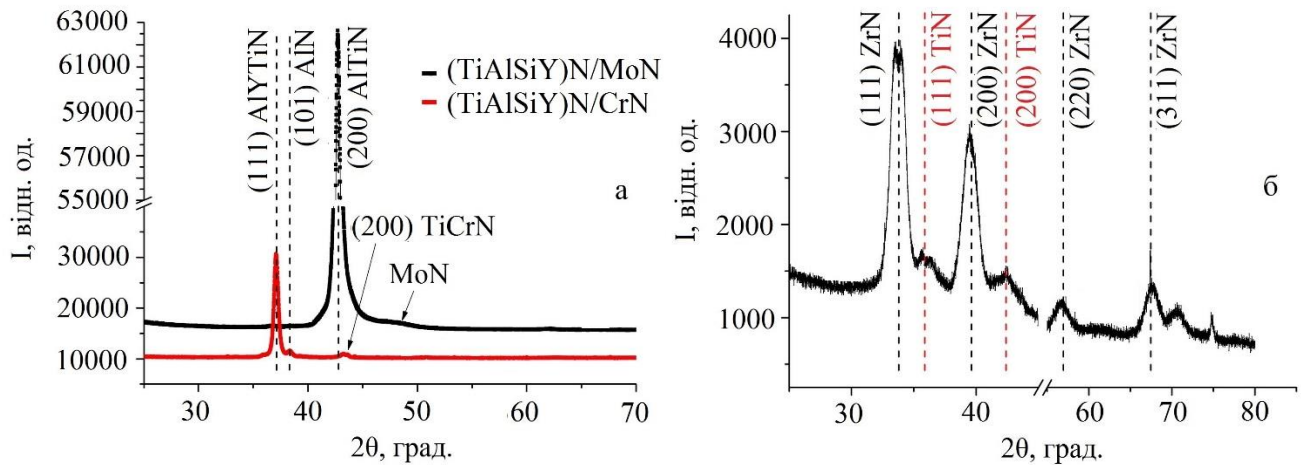


Рис. 3.7 - Ділянки рентгенодифракційних спектрів багат шарових покриттів: (TiAlSiY)N/MoN, (TiAlSiY)N/CrN (а), (TiAlSiY)N/ZrN (б).

Таблиця 3.2

Текстурний коефіцієнт $T_{c(hkl)}$ розрахований для багат шарових (TiAlSiY)N/MoN, (TiAlSiY)N/ZrN та (TiAlSiY)N/MoN покриттів

Текстурний коефіцієнт	Зразок		
	(TiAlSiY)N/MoN	(TiAlSiY)N/CrN	(TiAlSiY)N/ZrN
T_c AlTiN (200)	1.359	-	-
T_c MoN	0.641	-	-
T_c AlYTiN (111)	-	2.848	-
T_c AlN (101)	-	0.104	-
T_c AlTiN (200)	-	0.048	-
T_c ZrN (111)	-	-	1.579
T_c TiN (111)	-	-	0.848
T_c TiN (200)	-	-	0.289
T_c ZrN(220)	-	-	0.355
T_c ZrN(311)	-	-	1.021

Згідно бінарної фазової діаграми Mo-N існує три модифікації MoN стійких в тепловій рівновазі при різній кількості N: α -Mo \rightarrow γ -Mo₂N/ β -Mo₂N \rightarrow ГЦК-MoN \rightarrow δ -MoN (гексагональна сингонія) [122]. Високотемпературна фаза γ -Mo₂N має структурний тип NaCl та перетворюється в стехіометричну метастабільну фазу ГЦК-MoN при збільшенні включень азоту в ґратку. Водночас обидві фази формуються в однаковій ГЦК-ґратці (просторова група Fm-3m), у зв'язку з чим мають дуже схожі параметри, що ускладнює визначення фази. γ -Mo₂N описується як ГЦК-масив атомів Mo з N - атомами, що випадковим чином займають половину октаедричних міжвузіль металу-господаря.

Невідповідність ґраток знаходиться в діапазоні 0,02-1,2%, що дає можливість ґратці ГЦК- [Ti (Al)]N бути у ролі шаблону для подальшого зростання B1-MoN. Узгодження атомів відбувається окремо через границю розділу шарів, слабка невідповідність ґраток ГЦК-[Ti (Al)]N и B1-MoN передбачає, що більшість зерен мають конгруентний ріст: ГЦК-(Al, Y, Ti)N (200)||ГЦК-(MoN) (200); ГЦК-(Al, Y, Ti)N (020)||ГЦК-(MoN) (020) и ГЦК-(Al, Y, Ti)N (220)||ГЦК-(MoN) (220) мають конгруентну границю але з меншою кількістю конгруентних зерен [123].

Аналіз профілю дифракційних рефлексів від фази AlTiN (200), отриманих при різних кутах падіння Omega (ω) дозволяє розрахувати та оцінити трансформацію низки структурних параметрів на різних відстанях (глибині) від підкладки (див. Табл. 3.3). Беручи за основу псевдо-Войтівську апроксимацію [124] було визначено інтегральне уширення β_L , розмірні параметри деформації (мікронапруження та розміри кристалітів) та фактор форми (англ. shape factor). Уширення дифракційних рефлексів може вказувати на наявність дефектів ґратки (утворення дислокацій, вакансій та впровадження випадкових атомів в міжвузля кристалічної ґратки) або подрібнення кристалітів на некогерентно дифрагуючі області. Коефіцієнт текстури T_c (hkl) було розраховано окремо для кожної фазової орієнтації в об'ємі досліджуваного матеріалу використовуючи наступне рівняння:

$$T_c(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{(1/N)[\sum N I(hkl)/I_0(hkl)]}, \quad (3.1)$$

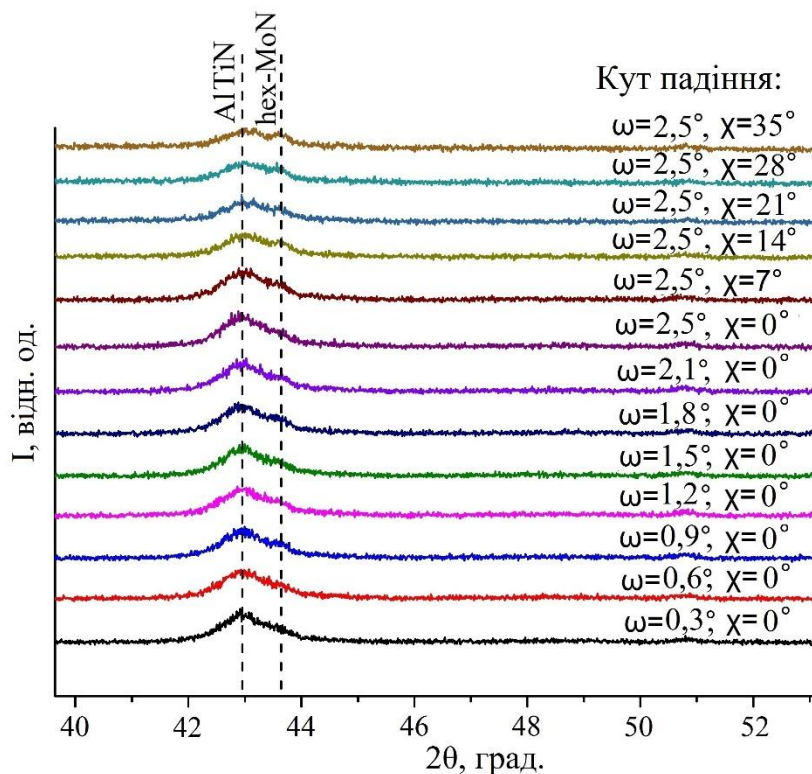


Рис. 3.8 – Ділянки дифракційних спектрів в геометрії ковзного падіння пучка (GIXRD) багат шарового (TiAlSiY)N/MoN покриття

Таблиця 3.3

Розмірні дані деформації багат шарового (TiAlSiY)N/MoN покриття

Кут(и) падіння:	$\omega=0.6$	$\omega=2.5^\circ$	$\omega=2.5^\circ, \chi=35^\circ$
Фактор форми, ϕ	0,9239	1,1674	0,9715
Густина дислокацій, δ [ліній/м ²] $\times 10^{-3}$	0,0170	0,0172	0,0200
Міжплощинна відстань	0,1975	0,1977	0,1979
Інтегральне уширення [град.] β_1	0,0219	0,0175	0,0227
Розмір кристалітів D [нм] (За Шеррером)	7,6	7,6	7,1
Мікронапруження $\langle \epsilon \rangle \times 10^2$	1,39	0,01	0,01

Згідно до співвідношення Харріса $T_{c(hkl)}$ є коефіцієнтом текстури площини hkl ,

$I_{(hkl)}$ - виміряна інтенсивність,

$I_{0(hkl)}$ - відносна інтенсивність відповідної площини виходячи з JCPDS даних,

N - кількість відбиттів.

Міжплощинна відстань d (TiAlSiY)N/MoN покриття розрахована за формулою Брегга:

$$d = \frac{h\lambda}{2 \sin \theta}. \quad (3.2)$$

Густина дислокацій δ молібденвмісного зразка визначена з використанням співвідношення Вільямсона-Смолмана:

$$\delta = 1/D^2, \quad (3.3)$$

де δ – густина дислокацій, D – розмір кристалітів.

Проаналізовано зміну форми дифракційних рефлексів виходячи з уширення повної ширини на напіввисоті (англ. FWHM) і інтегрального уширення β для спектрів, отриманих при $\omega=0,6^\circ$, $\omega=2,5^\circ$ и $\omega=2,5^\circ$, $\chi=35^\circ$. Результати, представлені в таблиці 3.3 свідчать про значно більшу присутність дислокацій і дефектів при наближенні до поверхні покриття (при $\omega = 0,6^\circ$), що корелює з інтегральним уширенням ($0,0219^\circ$). Підвищення напруженого стану пов'язане з дифузією неметалевих і атомів алюмінію; наявність легуючих атомів є центром розширення або стиснення. Це призводить до того, що сторонні атоми притягуються дислокацією та розташовуються навколо неї. Навколо дислокацій утворюється атмосфера домішкових атомів. Згідно з даними в таблиці 3.3 можна побачити незначне зменшення розміру кристалітів при зміні кута χ , що ймовірно пов'язано з неоднорідністю форми кристалітів або їх видовженістю уздовж переважної кристалографічної орієнтованості.

Спектроскопія комбінаційного розсіяння є затребуваним методом аналізу для вивчення мікроструктури сучасних наноматеріалів, в основі якої лежить зміна довжини хвилі падаючого світла внаслідок взаємодії світла з коливальними квантами молекули [126]. Зазвичай комбінаційне розсіяння першого порядку неможливо в структурованих з'єднаннях NaCl через O_h симетрію. Однак будь-яке відхилення від симетрії, таке як точкові дефекти, призводить до комбінаційного розсіяння першого порядку. На рис. 3.9 показані спектри комбінаційного розсіяння нано-багатошарових покриттів в інтервалі від 50 до 1600 cm^{-1} . Результати отримані за допомогою даного методу, добре доповнюють результати рентгенодифракційну аналізу. На коливальному спектрі (TiAlSiY)N/MoN покриття присутні піки в діапазоні зсуву на 180, 280 та 610 cm^{-1} (спектр 1). Здебільшого в акустичному діапазоні (150-350 cm^{-1}) відбуваються коливання Ti, утворення другого піку (180 cm^{-1}) на початку акустичного діапазону пов'язано з наявністю молібденових мод. У більш високочастотному діапазоні (610 cm^{-1}) було виявлено коливання іонів азоту, оскільки частота вібрації повинна збільшуватися пропорційно зменшенню маси об'єкта [127]. Збільшення інтенсивності в цій частині спектра відбувається для всіх зразків. На комбінаційному спектрі кожного покриття в серії не виявлено піків, що відповідають бінарному YN, проте відомо, що присутність атомів Y в ґратках TiN призведе до зміщення піків на більш низькі частоти [128].

Спектр 2 на рис. 3.9 відповідає нано-багатошаровому покриттю (TiAlSiY)N/CrN. Платоподібний пік в області 150-350 cm^{-1} виникає через акустичні вібрації іонів Ti і Cr (LA і TA). Інтенсивність оптичної та акустичної частини спектру подібні. Оскільки пік в оптичному діапазоні (570 cm^{-1}) відповідає коливанням (LO і TO) легких атомів, вирівнювання інтенсивності спектра може бути пов'язано з рівним співвідношенням металевих і неметалевих атомів в кубічній фазі. Пік в діапазоні зсуву на 650 cm^{-1} відповідає моді E2 гексагонального AlN.

Збільшення густини станів в діапазоні частот 400-500 cm^{-1} на спектрі 3 може бути пояснено збільшенням кількості дефектів ГЦК структури у зв'язку із зростанням розміру кристалітів [129]. До того ж, виконуючи порівняння піків

акустичних і оптичних мод з іншими шаруватими матеріалами було виявлено, що останні стали ширше та змістилися у напрямку один від одного, що також підтверджує зростання кристалітів і зменшення густини дефектів. Відсутність зсуву і утворення додаткових фазових смуг між акустичним і оптичним діапазоном ($350\text{-}550\text{ см}^{-1}$) узгоджується з рентгенодифракційним аналізом в частині утворення сполуки TiN з рідкісними заміщеннями атомів Ti атомами Al.

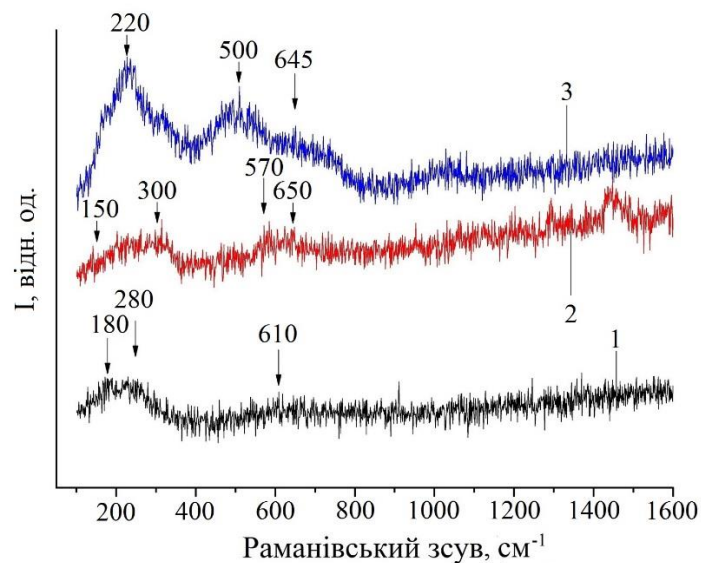


Рис. 3.9 – Спектри комбінаційного розсіяння багатошарових $(\text{TiAlSiY})\text{N}/\text{MoN}$ (1), $(\text{TiAlSiY})\text{N}/\text{CrN}$ (2), $(\text{TiAlSiY})\text{N}/\text{ZrN}$ покриттів

Зображення періодичної шаруватої структури та мікродифракційної картини для $(\text{TiAlSiY})\text{N}/\text{MoN}$ покриття наведено на рис. 3.10. Для отримання зображення використовувався світлопольний режим просвічуючого електронного мікроскопа з малим збільшенням. Покриття має товщину бішару близько 10 нм, де товщина шарів $(\text{TiAlSiY})\text{N}$ і MoN становить по 5 нм. Світлі і темні смуги відповідають $(\text{TiAlSiY})\text{N}$ та MoN шару, відповідно. З причини більш низького коефіцієнта розсіювання Ti і Al, в порівнянні з Mo, багатоелементні шари мають світлий відтінок. Шари мають рівну, пласку структуру та не містять видимих дефектів. Межа розділу шарів пряма і виразна. Аналіз картини мікродифракції (Рис. 3.10 б) підтверджує, що багатошарове покриття складається з кристалічної ГЦК-фази на основі $(\text{Ti, Al})\text{N}$, з переважною орієнтацією (200) та суміші орієнтацій (111) + (220)

+ (020) + (311), які важко розрізнити на XRD - спектрах. Крім того, на електронній дифракційній картині присутній набір дифракційних плям, які можуть бути ідентифіковані, як фаза δ -MoN.

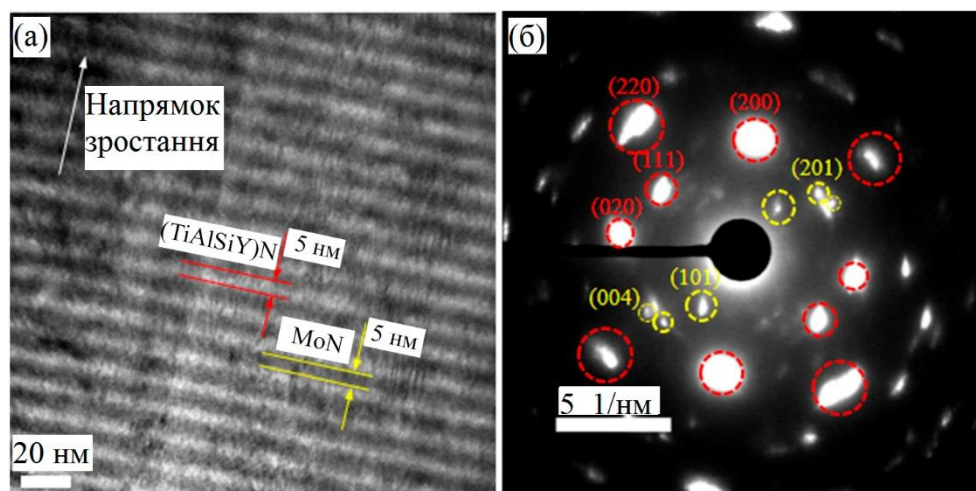


Рис. 3.10 – Зображення поперечного перерізу (TiAlSiY)N/MoN покриття, отримані методом ПЕМ, (а), електронна дифракція обраної ділянки (б) (червоними пунктирними колами позначена фаза на основі (Ti, Al)N, а жовтими пунктирними колами - фаза δ -MoN)

Границі розділу шарів та мікроструктуру (TiAlSiY)N/MoN покриття досліджено за допомогою високороздільної просвічуючої мікроскопії (ВПЕМ). Шари (TiAlSiY)N та MoN нанесені перпендикулярно напрямку росту покриття (Рис. 3.11 а), добре видно чіткі смуги від кристалічних ґраток. Індксація зображення за допомогою швидкого перетворення Фур'є (ШПФ, англ. FFT) підтверджує ГЦК структуру конденсату (Рис.3.11 б). Три плями оберненої ґратки, що відповідають (020), свідчать про утворення субзеренної структури, як наслідок разорієнтації ґратки. Зображення після накладення фільтрів на плями оберненої ґратки, що відповідають орієнтації зерен (200), (020) і (220), візуалізують нанокристалічні границі і подовження (ріст, витягнута форма) зерен через (крізь) бішари (Рис. 3.11 в, г, г). Досліджувана область має щільну мікроструктуру з однорідними зернами розміром близько 10 нм. До того ж, зерна з орієнтацією (200), одночасно розміщені на кількох періодах шаруватої структури (рис. 3.12 а, в). На

рис. 3.12 в показано нанозерно δ -MoN з орієнтацією (200), яке сильно некогерентне по відношенню до нанозерна на основі [Ti (Al)]N (200) і розташоване під кутом $45,5^\circ$. Енергодисперсійний аналіз виконаний спільно з ПЕМ-аналізом реєструє добре виражений сигнал від γ , який було складно отримати за допомогою приставки для РЕМ-мікроскопії (див. рис. 3.13)

Переривання епітаксійного росту шарів призводить до ініціювання процесів повторного зародження і подальшого розриву столбчатого росту з розвитком хаотично орієнтованих змішаних орієнтацій. При відносно невеликих товщинах шарів, коли міжфазна енергія домінує над об'ємною енергією, формуються включення метастабільного ГЦК-MoN. ГЦК-MoN має локальні епітаксійні напруження у зв'язку з накопиченням надлишкових деформацій в результаті невідповідності ґраток та наявністю точкових дефектів (Рис. 3.11 д, е). Хоча спостережувана епітаксія є локальною, термін «епітаксійний ріст» може бути застосований, як сильніший по відношенню до «конгруентного росту» [130].

Як правило, епітаксійна стабілізація метастабільних фаз в тонких плівках за допомогою багат шарової архітектури добре описана для досить широкого спектру матеріалів. За такого підходу більш термодинамічно стабільний матеріал використовується в якості матриці для стабілізації. Прикладом такої стабілізації є метастабільний ГЦК-AlN, псевдоморфно (з ознаками більш ранньої кристалізації) стабілізований між шарами TiN [131, 132], CrN [133], NbN [134] з когерентною деформацією. Енергія метастабільної фази повинна бути нижче енергії «матричних» шарів, неважливо, чи то енергія деформації або енергія границь розділу, для полегшення епітаксійної стабілізації нерівноважної фази. У літературі присутньо небагато досліджень щодо стабілізації ГЦК - MoN. Найбільш часто зустрічається опис епітаксійного росту нестехіометричного γ -Mo₂N в шарах TiN. Було виявлено використання γ -Mo₂N як матрицю для епітаксійної стабілізації метастабільних фаз ГЦК-AlN і ГЦК-SiN [135 - 137]. У багатьох останніх роботах присвячених багат шаровим системам MoN з нанорозмірною товщиною шару, як «матричного», так і стабілізованого, обрана товщина виявилася надміру високою

для епітаксійної стабілізації ГЦК-MoN. За таких умов, фаза γ -Mo₂N спостерігається навіть в покриттях CrN/Mo₂N з періодом модуляції 120 нм і вище [138].

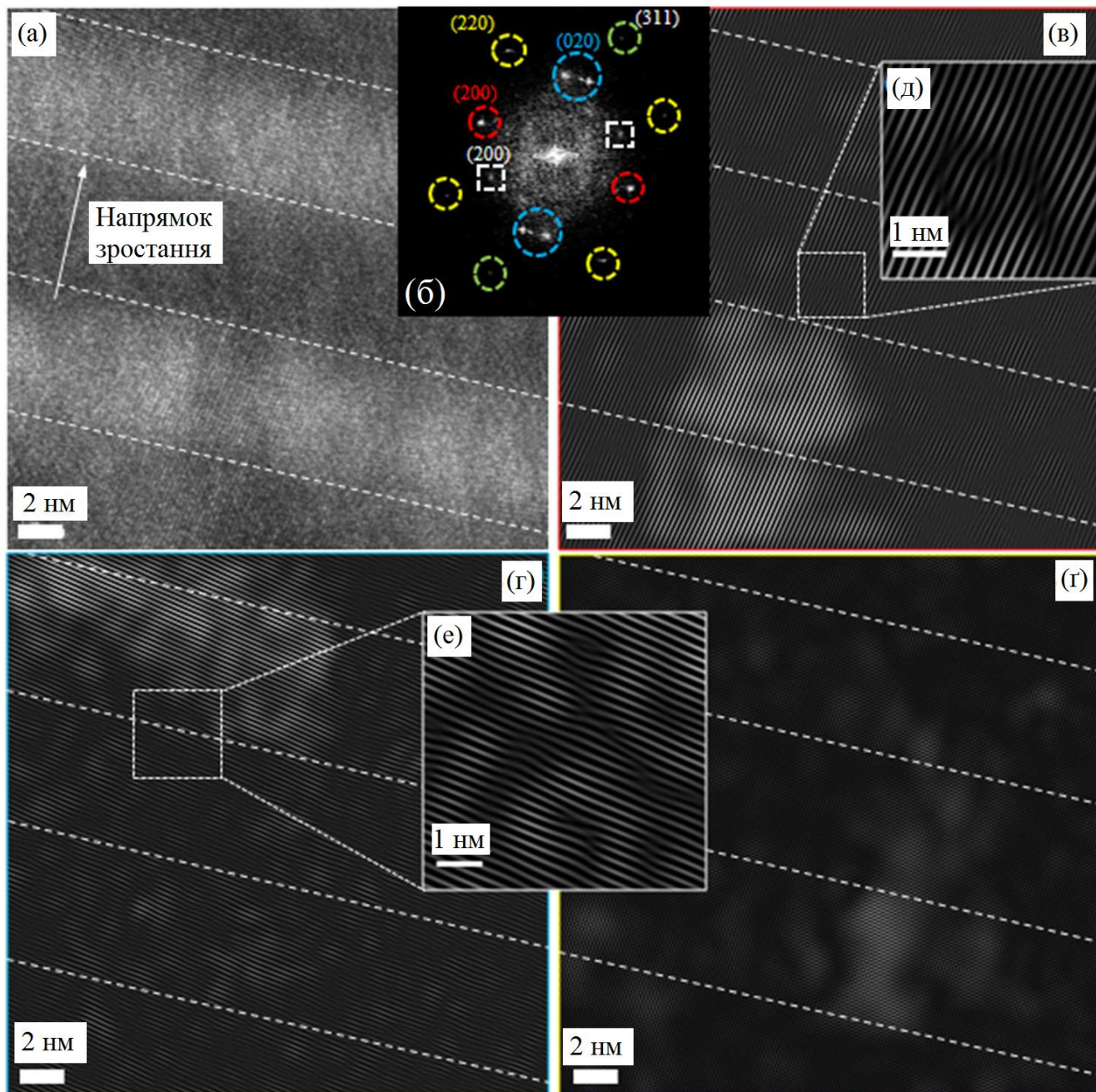


Рис. 3.11 - Мікрофотографія поперечного перерізу (TiAlSiY)N/MoN покриття, отримана методом ВПЕМ, в світлопольному режимі вздовж $[001]_{\text{ГЦК}}$ напрямку (а), ділянка (а) після ШПФ (б), зображення площини (200) після накладення фільтру ШПФ, площини (020) і (220) (г), на вставках (д) і (е) показані дислокації невідповідності в зернах з орієнтацією (200) та (020) відповідно. Пунктирним квадратом на рисунку (б) виділені точки оберненої ґратки, відповідно до зерен фази δ -MoN (200)

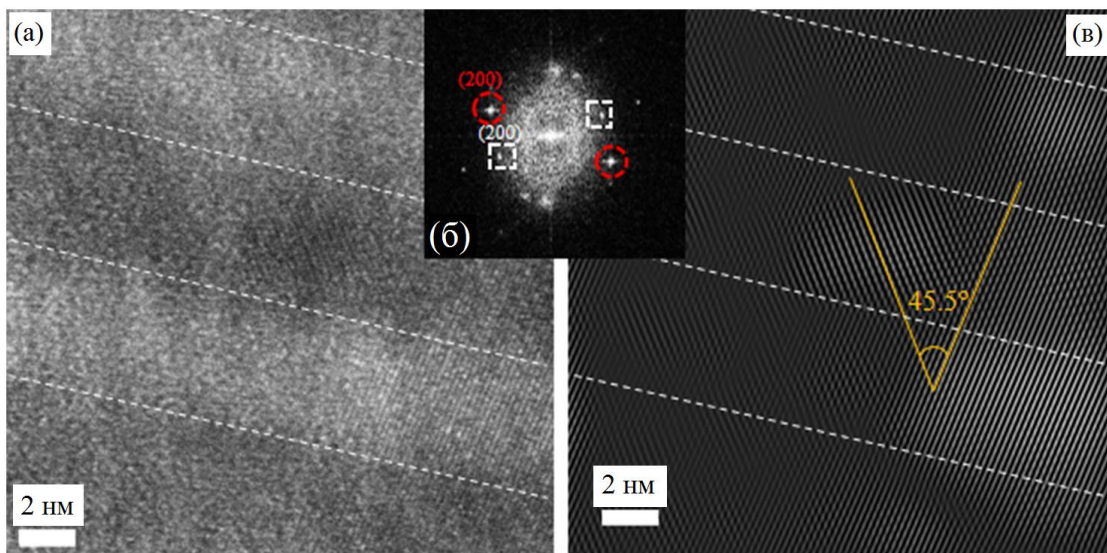


Рис. 3.12 – Мікрофотографія поперечного перерізу $(\text{TiAlSiY})\text{N}/\text{MoN}$ покриття, отримана методом ВПЕМ, в світлопольному режимі, що демонструє некогерентний ріст зерен в шарах на основі $[\text{Ti}(\text{Al})]\text{N}(200)$ та $\delta\text{-MoN}(200)$ з кутом разорієнтації $\sim 45,5^\circ$ (а), пунктирним квадратом на позиції (б) позначені точки оберненої ґратки, що відповідають зернам $\delta\text{-MoN}(200)$, пунктирним колом позначені точки оберненої ґратки, для зерен ГЦК-фази на основі $[\text{Ti}(\text{Al})]\text{N}(200)$. На позиції с наведено зображення віддзеркалень після накладення фільтра ШПФ

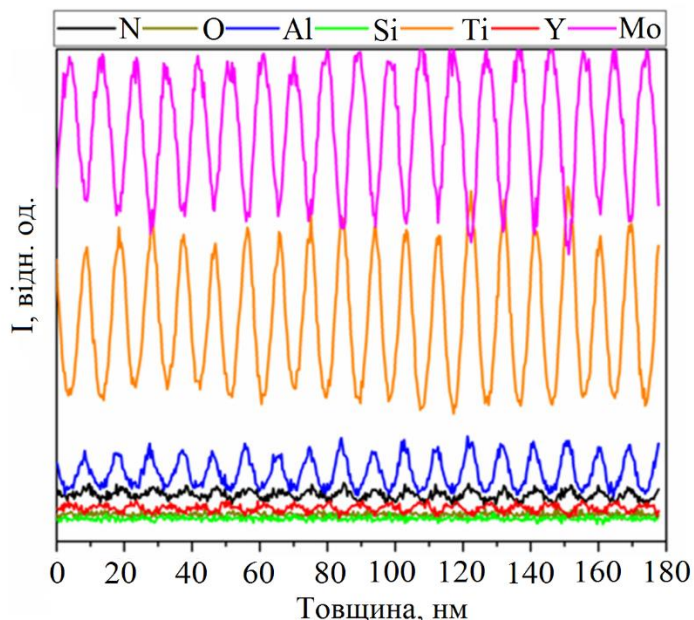


Рис. 3.13 – ЕДС – спектри $(\text{TiAlSiY})\text{N}/\text{MoN}$ покриття отримані за допомогою ВПЕМ – мікроскопії з поперечного перерізу зразка, що відображає розподіл концентрацій елементів відповідно до шаруватої структури.

Висновки до розділу 3

1. Присутність крапельної фракції та макрочастинок катоду характерно для всіх катодно-дугових конденсатів TiAlSiY-серії. Розміри крапельної фракцій багат шарових покриттів варіюються в межах 1-10 мкм. Водночас на поверхні (TiAlSiY)N/ZrN покриття виявлено збільшення крапельної фракції та схильність до агломерації, що, ймовірно, пов'язано з високим коефіцієнтом ерозії Zr.

2. В об'ємі нітридних багатоеlementних (TiAlSiY)N покриттів формуються фази на основі кубічного TiN з кристалічною ґраткою типу NaCl (B1). Відмінність періоду ґратки від табличних значень об'ємного TiN для (TiAlSiY)N $U_{zc} = -150V$ покриття ($a_{111} = 4,2511 \text{ \AA}$) вказує на ізоморфні заміщення атомів титану атомами Al, що призводять до зменшення періоду ґратки TiN в залежності від вмісту Al в ґратці. Механізм ізоморфних заміщень реалізується і для багатоеlementних (TiAlSiY)N шарів в n-MeN/MeN конденсатах.

3. Зміна переважної орієнтації та фазового складу n-MeN шарів пояснюється енергетичним вкладом від атомів Mo, Cr і Zr при осадженні бінарних шарів.

4. Структуру (TiAlSiY)N/MoN покриття досліджено за допомогою ВПЕМ - мікроскопії. Покриття має товщину бішару близько 10 нм, структура шарів рівна, пласка і не містить видимих дефектів. Границя розділу шарів пряма і виразна. До того ж, на електронній дифракційній картині присутній набір дифракційних рефлексів, які дозволили ідентифікувати фазу MeN-шару як δ -MoN.

5. РФЕС - спектри отримані з поверхні покриттів вказують на утворення аморфного Si_3N_4 в багат шарових зразках, що дозволяє класифікувати покриття як нанокompозитне. Так само на поверхні шаруватих конденсатів виявлено оксидні з'єднання SiO_2 , та NSi_2O , що добре узгоджується з картами розподілу елементів виконаних на поперечному перерізі покриттів. Спостерігається підвищення густини атомів Si і N в поверхневих шарах.

РОЗДІЛ 4

МЕХАНІЧНІ ТА ТРИБОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРИТТІВ ТИПУ n-Me, n-MeN, та n-MeN/MeN

Підвищений інтерес до властивостей функціональних покриттів на основі групи тугоплавких і перехідних металів пояснюється головним чином широкою сферою їх потенційного застосування. В аерокосмічній, автомобільній та військової промисловості постійно зростають вимоги до деталей, вузлів та цілих механізмів, які працюють в умовах сухого тертя, при підвищених температурах і під впливом агресивного середовища. Властивості багатошарових покриттів обумовлені їх мікроструктурою та елементним складом, логічним продовженням комплексного дослідження є аналіз механічних та трибологічних характеристик зразків TiAlSiY - серії.

Полікристалічні наноструктурні матеріали набувають особливих властивостей при зменшенні розміру зерен d до значень в 100-10 нм і температурах $T > 0.3 T_m$ (де T_m - температура плавлення). Однією з таких властивостей є надпластичний стан речовини, стійкість матеріалу на розтягнення підвищується до 10^3 - 10^4 %. В умовах низьких температур та температури навколишнього середовища відбувається помітне зміцнення матеріалу відповідно до співвідношення Холла - Петча, згідно якого зменшення розміру зерна супроводжується зростанням твердості H ($H \sim d^{-1/2}$) до деяких критичних значень. Моношарові багатоелементні матеріали можна розглядати як двокомпонентні структури навіть при наявності однієї фази, оскільки властивості зерен відрізняються від властивостей їх границь. У випадку нанобагатошарових покриттів n-MeN/MeN новоутвоєні границі розділу шарів стають ще одним елементом структури і ефективним механізмом блокування дислокацій (анг. Koehler's effect). У зв'язку з різним модулем зсуву шарів у багатошаровому покритті, необхідна надзвичайно висока напруга зсуву для переміщення дислокацій через (крізь) структуру, що додатково сприяє підвищенню міцності.

Основна частина отриманих зразків є нітридами, найбільш важливою властивістю яких є висока твердість. Твердість нітридних сполук пов'язана з типом та характером утворюваних зв'язків. Для металоподобних нітридів перехідних металів характерне накладення декількох типів хімічного зв'язку, головним чином іонного та металевого. Зміцнення нітридних матеріалів відбувається пропорційно зростанню енергії ґратки, теплоти утворення та енергії атомізації. Покриття з високим модулем пружності демонструють пропорційно високі показники твердості. Це є наслідком залежності між напругою, необхідною для руху дислокацій, та модулем пружності.

В даному розділі проаналізовано механічні та трибологічні характеристики багатоелементних та багат шарових покриттів типу n-Me, n-MeN, та n-MeN/MeN, а також залежності цих характеристик від обраних параметрів осадження.

4.1 Механічні характеристики багатоелементних та багат шарових покриттів TiAlSiY – серії [2, 12]

На рис. 4.1 показані результати дослідження нанотвердості та модуля пружності для багат шарових систем (TiAlSiY)N/MoN і (TiAlSiY)N/ZrN. Максимальні значення нанотвердості та модуля пружності, 36 ГПа і 406,8 ГПа, відповідно, отримано для (TiAlSiY)N/MoN покриття і досягнуто на різній глибині вимірювання (Рис. 4.1 а). Показники нанотвердості та модуля пружності (TiAlSiY)N/CrN (23,4 ГПа і 300,2 ГПа) і (TiAlSiY)N/ZrN (22,1 ГПа і 271 ГПа) покриттів значно нижче, проте їх значення достатні для порівняльного аналізу (Табл. 4.1 і Рис. 4.1 б). Відмінність фазово-структурного стану, зокрема зміна розмірів кристалографічних зерен в сторону збільшення, обмовило відмінність механічних властивостей покриттів. Крім того, більші значення нанотвердості (TiAlSiY)N/MoN зразка у порівнянні з (TiAlSiY)N/CrN та (TiAlSiY)N/ZrN покриттям можна пов'язати з відмінністю у топ-шарі.

Очікувано низькі механічні показники були отримані для безазотного TiAlSiY покриття (Табл 4.1). Невисокі значення мікротвердості (до 5 ГПа)

характерні для інтерметалічних сполук (без подальшої модифікації поверхні) зважаючи на впорядковану структуру Ме-Ме. Відносно невелике зростання термічної стабільності та трибомеханічних властивостей інтерметалідного сплаву TiAlSiY є можливим за рахунок формування стійких фаз стану, таких як Al_3Ti , Al_5Ti_3 , Al_2Ti , $Al_{11}Ti_5$. Відповідно до бінарних фазових діаграм Ti-Al [140], для формування таких стійких з'єднань, необхідною умовою є висока температура утворення сплавів (понад $500^\circ C$) і певна концентрація формуючих елементів. Оптимальна температура осадження може бути досягнута за допомогою додаткового термічного нагріву підкладки та за рахунок підвищення напруги зсуву $U_{зс}$.

Представлені результати дозволяють продемонструвати перевагу багатокomпонентних нітридних з'єднань над інтерметалідними матеріалами у сфері триботехнічного застосування.

Відомо, що крім твердості та наведеного модуля Юнга, важливою характеристикою функціональних покриттів є співвідношення H/E^* (пружна деформація руйнування) та H^3/E^{*2} (опір пластичній деформації). Співвідношення H^3/E^{*2} визначає рівень опору покриття до пластичної деформації. Так само, індекс пластичності дозволяє оцінити деформацію контактуючих поверхонь. Розраховані співвідношення H/E^* та H^3/E^{*2} для розглянутих нано-багатошарових покриттів наведені в таблиці 8. Високе значення H/E^* означає зменшення контактного тиску, оскільки прикладене навантаження розподіляється на велику площу. Тому, покриття з високими значеннями H/E^* ($H/E^* \geq 0,1$) демонструють високу зносостійкість та рекомендовані до промислового застосування [141]. Багатошарове (TiAlSiY)N/MoN покриття демонструє найбільш високі показники H/E^* та H^3/E^{*2} серед усіх зразків, окремо варто відзначити суттєво відмінне значення опору пластичної деформації (0,28). Величина H^3/E^{*2} дозволяє прогнозувати механізми локалізованої деформації, негомогенна (з утворенням сходинок зсуву) деформація відбувається лише в разі низьких значень параметра. Це впливає з теоретичного аналізу виконаного в роботі [142].

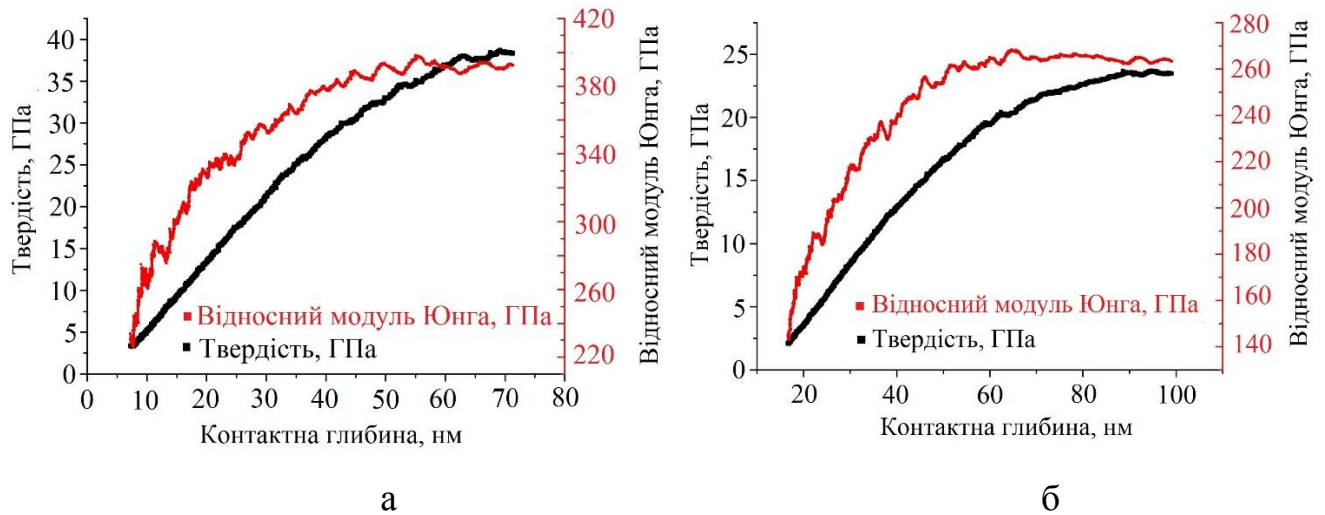


Рис. 4.1 - Залежність нанотвердості й відносного модуля Юнга від контактної глибини для багат шарових покриттів: а - (TiAlSiY)N/MoN, б - (TiAlSiY)N/ZrN

Таблиця 4.1

Механічні показники та розраховані співвідношення H/E^* та H^3/E^{*2} для багат шарових покриттів

Зразок	H^3/E^{*2}	H/E^*	Нанотвердість(H), ГПа	Модуль Юнга (E), ГПа
(TiAlSiY)N ($U_{zc}=-150B$)	0,24	0,100	23,2	230
TiAlSiY	0,02	0,031	2,5	80
(TiAlSiY)N/MoN	0,28	0,088	36	406,8
(TiAlSiY)N/CrN	0,14	0,077	23,4	300,2
(TiAlSiY)N/ZrN	0,15	0,081	22,1	271

Відмінність механічних властивостей покриттів серії можна пояснити різними механізмами їх зміцнення. Основний механізм зміцнення в багатоеlementному нітридному покритті реалізується за рахунок заміщення атомів Ti атомами Al (та меншою мірою атомами Y) в ГЦК-гратці [143]. Включення атомів Al до гратки призводить до порушення фізичної однорідності зі спотворенням гратки та утворенням локального поля напружень. Локальні поля напружень перешкоджають руху дислокацій в покритті. Додатковим ефектом зміцнення в багатоеlementних покриттях може слугувати утворення полів відштовхуючого напруження через атомну невідповідність кристалографічних зерен, що так само стримує рух дислокацій. У покриттях отриманих вакуумно-дуговим методом, високоенергетичне іонне бомбардування стимулює до утворення стискаючих залишкових напружень, що також сприяє збільшенню твердості. Таким чином, описані вище механізми можуть доповнювати один одного, перешкоджаючи дислокаційній активності одношарових конденсатів.

Підвищення твердості при переході до багатшарової архітектури пов'язано з декількома додатковими ефектами. Найбільш ефективним механізмом блокування дислокацій в багатшарових системах є ефект Келера (Koehler's effect). У багатшаровому покритті, у зв'язку з різним модулем зсуву шарів, необхідна надзвичайно висока напруга зсуву для переміщення дислокацій через (крізь) структуру [144]. У випадку (TiAlSiY)N/MoN, підвищення твердості також викликано формуванням нанорозмірної фази δ -MoN, що додатково перешкоджає руху дислокацій. Крім того, невідповідність ґраток між кристалічними шарами (TiAlSiY)N і MoN ефективно сприяє зміцненню, за рахунок чергування полів напруження - деформація, викликаного пружними деформаціями когерентності [144]. Це підтверджують спостережувані масиви дислокацій невідповідності, які частково релаксують сильні напруження (Рис. 3.11).

Багатшарова архітектура сприяє зменшенню розмірів зерен і збільшенню об'ємної частки атомів, розташованих в границях, тим самим перешкоджаючи поширенню дислокацій. Об'ємна частка атомів в границях для (TiAlSiY)N/MoN $\sim 30\%$ та прагне до зменшення аж до розмірів зерна близько 100 нм. При розмірі

понад 100 нм об'ємна частка атомів в границях стає менше 3% [145]. Зміцнення матеріалу зі зменшенням розмірів кристалітів відображено відношенням Холла-Петча (4.1).

$$H = H_0 + k_H/d^{1/2}, \quad (4.1)$$

де H – твердість матеріалу,

H_0 – твердість монокристалу,

k_H – константа інтенсивності Холла-Петча,

d – середній розмір зерен.

Ця залежність виконується в нанометровому діапазоні розмірів кристалітів (≥ 10 до 100 нм). Передбачається, що при подрібненні зерен нижче критичної величини відбувається зернограничне ковзання або обертання зерен. Цим можна пояснити зниження твердості матеріалу з дуже малим розміром зерен.

Досягнення надтвердого стану в наноструктурних покриттях можливо при створенні структури з нанозернами без дислокацій або з невеликою їх кількістю, і цей фактор важливіший, ніж величина міжатомних зв'язків в кристалічній ґратці [146]. Встановлено [147], що джерела розмноження дислокацій не можуть діяти в нанозернах з розмірами менше 10 нм, такі нанозерна позбавлені дислокацій, а наявні дислокації не є стабільними, вони виштовхуються, наприклад, в аморфну матрицю та зникають, а сама аморфна матриця пристосовується до невідповідностей кристалічних ґраток випадково орієнтованих нанокристалітів [62]. Враховуючи утворення аморфної фази Si_3N_4 , багат шарові покриття $(\text{TiAlSiY})\text{N}/\text{MeN}$ можуть мати нанокомпозитну структуру та реалізовувати вищеописаний механізм зміцнення.

Крім іншого, механічні властивості конденсатів залежать від залишкових макронапружень в матеріалі. Залишкові напруги можна розділити на дві (4.2) основні групи в залежності від джерела їх генерації: внутрішні напруження (σ_{in}) та термічні напруження (σ_{th}):

$$\sigma_{in} + \sigma_{th} = \sigma. \quad (4.2)$$

Термічні напруження виникають через відмінності в коефіцієнтах теплового розширення покриття та підкладки, і можуть бути описані для одношарового покриття наступним рівнянням нульового порядку [148]:

$$\sigma_{th} = E_{biax} \Delta \alpha \Delta T, \quad (4.3)$$

де E_{biax} - двохвісний модуль пружності покриття,

$\Delta \alpha$ - різниця коефіцієнтів термічного розширення (КТР) між підкладкою і покриттям,

ΔT - різниця температур в момент осадження та після осадження (температура навколишнього середовища).

Зважаючи на анізотропію пружних властивостей TiN, двохвісний модуль пружності одношарового покриття з вираженою текстурою <200> був би ізотропним в площині покриття. Не будемо враховувати низький вклад інших зерен в першому наближенні. Отже, двохвісний модуль пружності одношарового покриття може бути визначений наступною формулою для текстури <001>:

$$E_{biax}(001) = C_{11} + C_{12} = \frac{2C_{12}^2}{C_{11}}, \quad (4.4)$$

де C_{11} , C_{12} - константа (стала) пружної жорсткості (Табл 4.2), КТР можна визначити, як $9.57 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ застосовуючи правило сумішей для складених бінарних нітридів ($\alpha_{TiN} = 9.4 \times 10^{-6}$ [149], $\alpha_{AlN} = 10.05 \times 10^{-6}$ [150]). Нехтуємо YN та Si_3N_4 через їх низьку концентрацію в покритті і отже майже несуттєвий вплив на КТР. Таким чином, не враховуючи внесок інших зерен покриття, багатоелементне (TiAlSiY)N покриття оцінювалося за формулою (4.3), стискаючи напруги між підкладкою ($\alpha_p = 1.55 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) та конденсатом становлять близько 1,29 ГПа. Проте, якщо розглянути двохвісний модуль пружності багатоелементного покриття $E_c/(1-\nu_c)$, де E_c - модуль

пружності (рівняння 4.5) та ν_c - коефіцієнт Пуассона ($\nu_c = 0,25$) стискаючі напруження складають близько 0,869 ГПа, що дещо нижче значення, розрахованого з використанням двовісного модуля пружності. Ймовірно, це пов'язано з релаксацією стискаючих напружень на границях зерен покриття;

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu_i}{E_i} + \frac{1-\nu_c}{E_c}, \quad (4.5)$$

де E^* - наведений модуль пружності покриття, модуль пружності ($E_i = 1140$ ГПа) та коефіцієнт Пуассона ($\nu_i = 0.07$) алмазного індентора.

Методологія розрахунку внутрішніх макронапружень може бути використана для покриттів з довільною орієнтацією, для прикладу виконаємо розрахунок параметрів (TiAlSiY)N/MoN (111) покриття. У шаруватому (TiAlSiY)N/MoN покритті на теплові напруження кожного шару буде впливати присутність інших шарів, термічні напруження кожного шару можуть бути розраховані відповідно до наближення першого порядку [151]:

$$\sigma_i = -\frac{E_{biax,s} h_s^2}{6h_i r_i} + \frac{2E_{biax,i} h_s}{3r}, \quad (4.6)$$

де $E_{biax,s}$ - двовісний модуль пружності підкладки, $E_s/(1-\nu_s)$, де E_s та ν_s - модуль пружності і коефіцієнт Пуассона підкладки, відповідно ($E_s = 198$ ГПа, $\nu_s = 0,3$);

h_s - ширина підкладки,

h_i - ширина шару,

r_i - радіус кривизни системи підкладка - покриття через теплову неузгодженість між i -шаром та підкладкою,

$E_{biax,i}$ - двовісний модуль пружності шару,

r - результуюча кривизна системи підкладка - покриття через термічну неузгодженість між підкладкою та кожним шаром.

Кривизна системи підкладка - покриття наведена в [152]

$$\frac{1}{r} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{r_i} = \sum_{i=1}^n \frac{6E_{bias,i} h_i (\alpha_i - \alpha_s) \Delta T}{E_{bias,s} h_s^2}. \quad (4.7)$$

Якщо припустити, що переважна текстура багат шарового покриття (111), його двовісний модуль пружності можна розрахувати наступним чином [153]:

$$E_{bias}(111) = \frac{6C_{44}(C_{11} + 2C_{12})}{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}}, \quad (4.8)$$

де C_{11} , C_{12} та C_{44} – стала пружної жорсткості (див. таблицю 4.2).

Таким чином, в першому наближенні розраховано, що в шарах (TiAlSiY)N та MoN, стискаючі напруження складають приблизно $\sigma_{(TiAlSiY)N} = -1,24$ і $\sigma_{MoN} = -1,50$ ГПа відповідно. Залишкове напруження всього шаруватого покриття (σ), яке складається з парної кількості шарів (TiAlSiY)N та MoN, може відповідати усередненому значенню залишкових напружень кожного шару і отже, бути розраховано відповідно до [154]:

$$\sigma = \frac{\sum_{i=1}^n \sigma_i t_i}{\sum_{i=1}^n t_i} = \frac{\sigma_{(TiAlSiY)N} \cdot t_{(TiAlSiY)N} + \sigma_{MoN} \cdot t_{MoN}}{t_{(TiAlSiY)N} + t_{MoN}}, \quad (4.9)$$

де $t_{(TiAlSiY)N}$ і t_{MoN} - товщина шару (TiAlSiY)N та MoN відповідно.

Згідно рівняння (4.9) залишкові напруження в шаруватому покритті становлять близько -1,37 ГПа. Якщо використовувати наближення нульового порядку (рівняння 4.3) для аналізу термічних напружень в багат шаровому покритті, яке не враховує температурну невідповідність шарів і вимірний двовісний модуль пружності шаруватого покриття (рівняння 4.5), термічні напруження в покритті

можна розглядати як стискаючі зі значенням -2,16 ГПа. Вказане значення вище за теоретичне і може бути результиуючим внеску інших джерел напруженого стану.

Таблиця 4.2

Розраховані сталі пружної жорсткості для ГЦК-Ti_{0.76}Al_{0.24}N, ГЦК-MoN

	ГЦК-Ti _{0.76} Al _{0.24} N[155]	ГЦК-MoN[156]
C11	500	461±34
C12	170	-72
C44	180	171

Іншим важливим джерелом напружень в покриттях є внутрішні напруження, природою яких є висока густина границь зерен, невідповідність міжфазної структури і/або дефекти, утворені енергіями бомбардуючих іонів. Генерація залишкових напружень за допомогою іонного бомбардування може призводити до стискаючого характеру напружень через пряме розпилення або розтягуючого внаслідок анігіляції дефектів за рахунок перенесення енергій від падаючих іонів і термічно активованої анігіляції дефектів. Генерація дефектів шляхом іонного бомбардування (σ_{bomb}) росту покриттів може викликати значні зміни об'єму (інкремент) зростаючого шару, і тому ця зміна пропорційна до концентрації дефектів c_{di} , але пропорційність залежить від характеру дефектів [157]:

$$\sigma_{bomb} = -\frac{1}{3} E_{blax} \sum \Omega_i c_{di}, \quad (4.10)$$

де Ω_i - зміна питомого об'єму, викликане дефектом i .

Це говорить про те, що напруження, викликані іонним бомбардуванням, обумовлені передачею імпульсу від іонів до поверхневих атомів $\frac{P}{a_D}$ [158]:

$$\frac{P}{a_D} \sum_i \frac{\sqrt{2E_i \gamma_i M_i}}{a_D}, \quad (4.11)$$

де P - густина іонного струму підкладки,

a_D - швидкість осадження,

E_i - енергія іонів,

M_i - маса атомів мішені,

γ_i - максимальне перенесення енергії від іона до поверхневого атома,

$\gamma_i = (4 m M)/(m + M)^2$, де M і m - маса бомбардуючих атомів і маса бомбардуючих іона відповідно.

Оскільки маси атомів багатоелементного (TiAlSiY)N покриття і шару (TiAlSiY)N в багат шаровому покритті в значній мірі відрізняються від мас атомів MoN шару (або ZrN шару для (TiAlSiY)N/ZrN покриття), перенесення (передавання) енергії γ_i буде нижче для росту (TiAlSiY)N покриття і шару в n-MeN/MeN. Отже, в результаті передачі більшого імпульсу важких іонів Mo, бомбардуючих поверхню шарів MoN, в останніх будуть розвиватися більш високі стискаючі напруги. Проте, висока середня енергія падаючих іонів під час осадження одношарового покриття може спричинити більш високу густину дефектів у порівнянні з (TiAlSiY)N-шаром багат шарового покриття.

Згідно літературних даних [159] залишкові напруження в покриттях на основі TiN мають тенденцію до зменшення напружень при збільшенні товщини покриття згідно наступного співвідношення:

$$\sigma(h) = -7.17 \times 10^6 g^{-0.37}, \quad (4.12)$$

де g - товщина покриття.

У першому наближенні можна припустити, що (TiAlSiY)N покриття має фактичні напруження близько -0,84 ГПа, тоді як багат шарове покриття з більшою загальною товщиною має менші стискаючі напруження, близько -0,54 ГПа. З урахуванням отриманих даних можна припустити, що зменшення напружень за рахунок потовщення буде більш вираженим для багат шарового покриття. Як результат, коефіцієнт посилення механічних властивостей за допомогою збільшення стискаючих напружень буде знижуватися пропорційно потовщенню багат шарового покриття.

Основна причина більш високої стійкості до поширення тріщин багат шарових n-MeN/MeN конденсатів пов'язана з механізмом відхилення росту тріщин на міжшарових границях і розшарування границь розділу, що вимагає додаткового споживання енергії та її дисипації (розсіяння) під час поширення тріщини. Крім того, сприяти зміцненню може контакт тріщин з періодичними полями напружень на границях розділу.

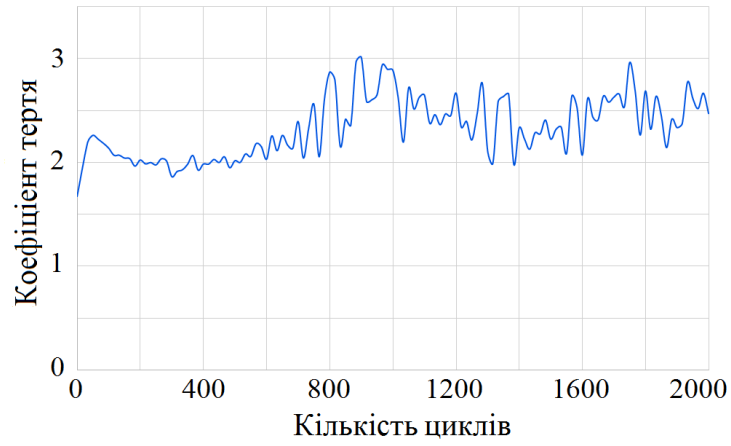
4.2 Трибологічні характеристики багатоелементних та багат шарових покриттів TiAlSiY – серії

З метою оптимізації трибологічних характеристик, аналізу механізмів зносу та руйнування багатоелементних покриттів були виконані трибологічні випробування для TiAlSiY $U_{zc} = -50$ В та (TiAlSiY)N $U_{zc} = -150$ В покриттів. На рис. 4.2 представлено коливальні спектри для коефіцієнта тертя, з урахуванням кількості пройдених циклів при різному прикладеному навантаженні та швидкості обертів контртіла. Початкове навантаження для зразка отриманого у безазотній атмосфері TiAlSiY $U_{zc} = -50$ В становить 300 мН при 180 об/хв (Рис. 4.2 а). За таких умов проведення експерименту, покриття демонструє високі показники коефіцієнта тертя, який змінюється в межах від 2 до 3 та має нелінійний характер. Процес вимірювання коефіцієнта тертя можна умовно розділити на два етапи. Початковий (притиральний) етап починається з відносно низьких значень з поетапним підвищенням амплітуди коливань після 600 циклів ковзання, що є результатом змін контактних напружень і впливу витертого матеріалу поверхні. Після 600 циклів відбувається різке підвищення значень коефіцієнта тертя, амплітуди коливань та об'єму витертого матеріалу. Об'єм витертого матеріалу складає 2343,8 мкм³. На рис. 4.2 б наведено коливальний спектр для TiAlSiY покриття при підвищенні навантаження до 500 мН та зменшенні кількості обертів до 60 об/хв. На спектрі можна побачити суттєве зростання показників тертя до 4,5 та високу амплітуду коливання, яка вказує на процес нерівномірного витирання та руйнування конденсату. Після 2500 обертів наявність рівномірних ділянок спектру

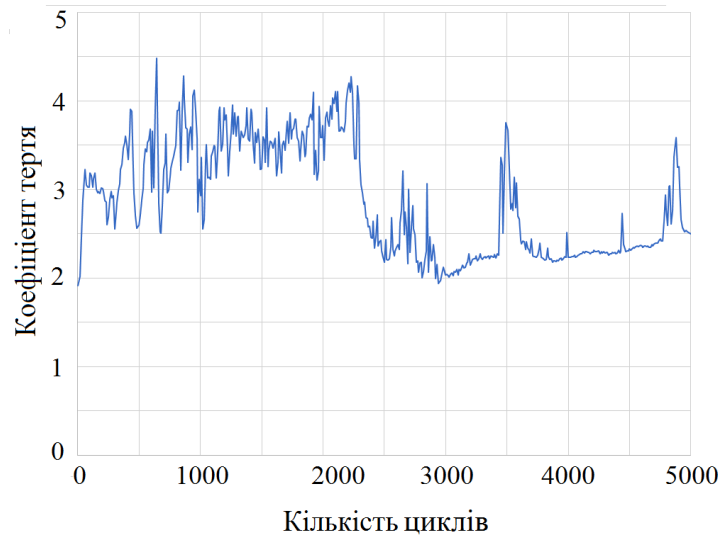
є результатом накопичення витертого матеріалу і запресовування стертих частинок на поверхні доріжки тертя.

Проведені трибологічні випробування вказують на суттєві відмінності у процесі витирання нітридного (TiAlSiY)N зразка. Стале навантаження контртіла на покриття складало 300 мН при 180 об/хв, загальна кількість зроблених циклів склала 30000 (проти 5000 циклів для TiAlSiY покриття). Покриття не протерлося до підкладки, що вказує на порівняно високу зносостійкість. На початку експерименту коефіцієнт тертя складає 1,5 та не перевищує значення 2 до 15000 циклів. Коефіцієнт тертя зростає лінійно протягом усього випробування (Рис. 4.2 в). Об'єм витертого матеріалу складає 186,3 мкм³, що є у 12 разів менше аналогічного показника для інтерметалідного покриття. Розраховане середнє значення коефіцієнта тертя становить 1,9. Суттєве підвищення зносостійкості нітридного покриття пов'язане з утворенням впорядкованих Me-N зв'язків. При тривалому експерименті не утворюється великої кількості рештків покриття, що призводило б до ступеневого підвищення коефіцієнтів тертя та абразивного витирання зразка.

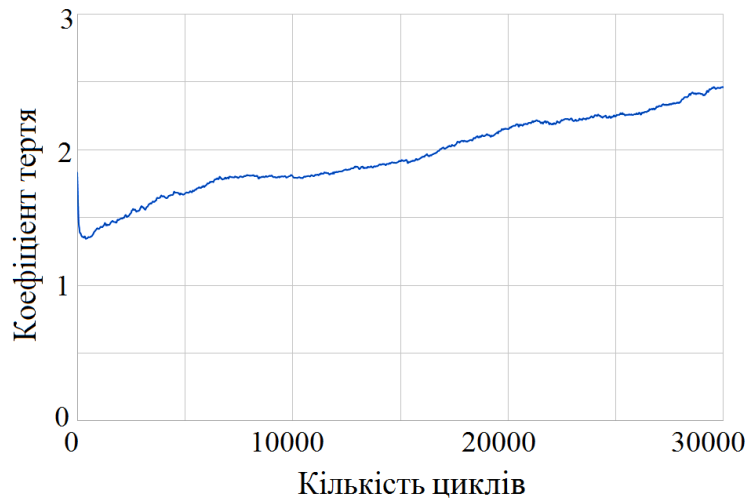
Для визначення впливу іонного очищення підкладки на адгезійну міцність було осаджено додаткову серію TiAlSiYN/CrN покриттів та проведено серію скретч-тестів L_{C1} - L_{C5}. Як зазначалось раніше [73] використання іонів металу, зокрема активного хрому, в якості матеріалу перехідного шару підвищує ступінь адгезії покриття. В таблиці 4.3 наведено умови осадження додаткової серії багатошарових зразків, де для "активації підкладки" використовувався азот, аргон, іони Cr та нанесено підшар з Cr. L_{C1} - початкове навантаження для якого характерно утворення першої шевронної тріщини; L_{C2} - відповідає утворенню шевронних тріщин в найнижчій точці (на дні) доріжки; L_{C3} - локальне розшарування покриття; L_{C4} - руйнування відбувається за когезійно-адгезійним механізмом з локальним відшаруванням; L_{C5} - найвище критичне навантаження, за якого відбувається пластичне руйнування зразка, що призводить до його відмови [160]. Значення критичних точок та L_{C1} - L_{C5} додаткові умови осадження наведено у таблиці 4.4



а



б



в

Рис. 4.2 – Залежність коефіцієнта тертя від кількості циклів та прикладеного навантаження проти контртіла SiC: (а) TiAlSiY180 об/хв, 300 мН, (б) TiAlSiY 60 об/хв, 500 мН, (в) (TiAlSiY)N 180 об/хв, 500 мН

Таблиця 4.3

**Параметри осадження багат шарових нітридних покриттів
(TiAlSiY)N/CrN – серії**

Зразок	(TiAlSiY)N/ CrN	(TiAlSiY)N/ CrN	(TiAlSiY)N/ CrN	(TiAlSiY)N/ CrN
Струм дуги, А	90/90	90/90	90/90	90/90
Фокус котушки, А	0,5/0,5	0,5/0,5	0,5/0,5	0,5/0,5
Потенціал підкладки, В	- 280	- 280	- 280	- 280
Густина іонного струму на підкладці, А/см ²	95÷105			
Температура підкладки, С	300	300	300	300
Матеріал підкладки	сталь 12Х18Н9Т (аналог сталей SUS321 и 321S51)			
Час осадження	1 година			
Тиск робочої атмосфери, Па	0,53			

Таблиця 4.4

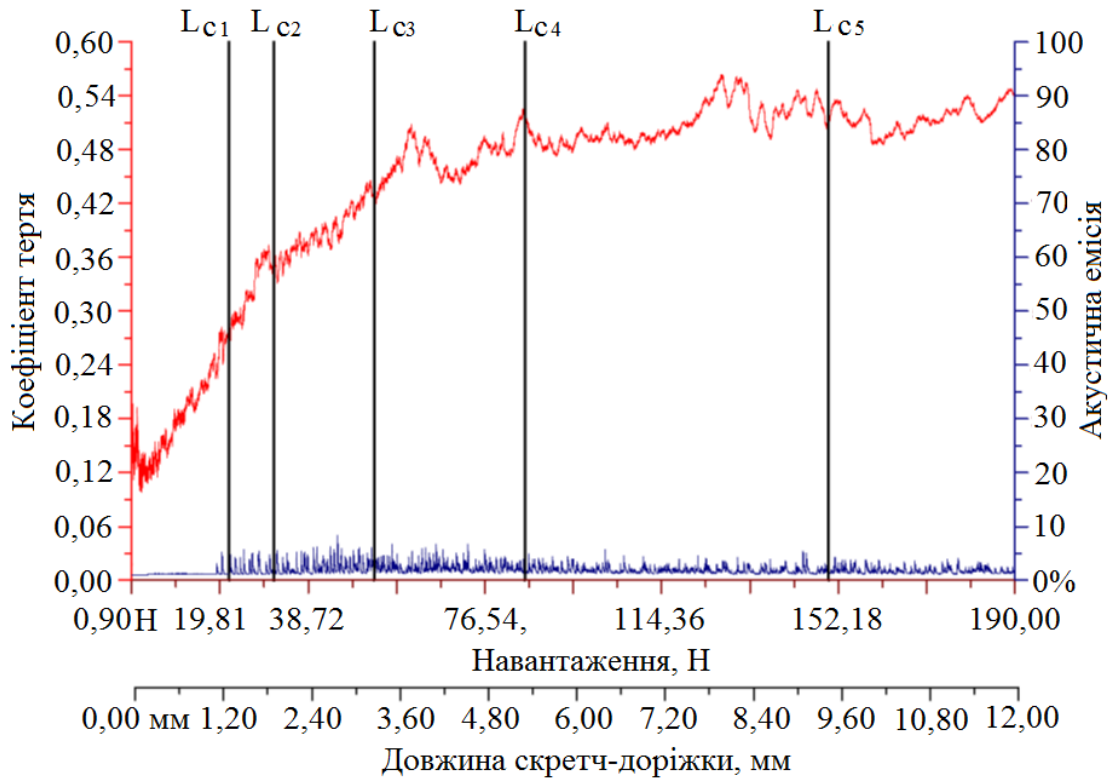
**Значення критичних точок L_c при навантаженні покриттів, отриманих за
різних умов осадження**

Зразок/№	Примітки	L_c , Н				
		1	2	3	4	5
(TiAlSiY)N/ CrN №1	Очищення N 30 хв при -1000 В Підшар Cr 5 хв Безперервне обертання	21,5	28,6	40,9	122,0	188,6
(TiAlSiY)N/ CrN №2	Очищення N 20 хв при -1000 В Без підшару Cr Безперервне обертання	21,7	41,3	52,8	85,1	150,1
(TiAlSiY)N/ CrN №3	Очищення Cr 20 хв при -1000 В Підшар Cr 5 хв Безперервне обертання	21,8	27,5	44,5	69,8	180,9
(TiAlSiY)N/ CrN №4	Очищення Ar 20 хв при -500 В Підшар Cr 5 хв Безперервне обертання	22,9	28,2	39,0	78,8	186,4

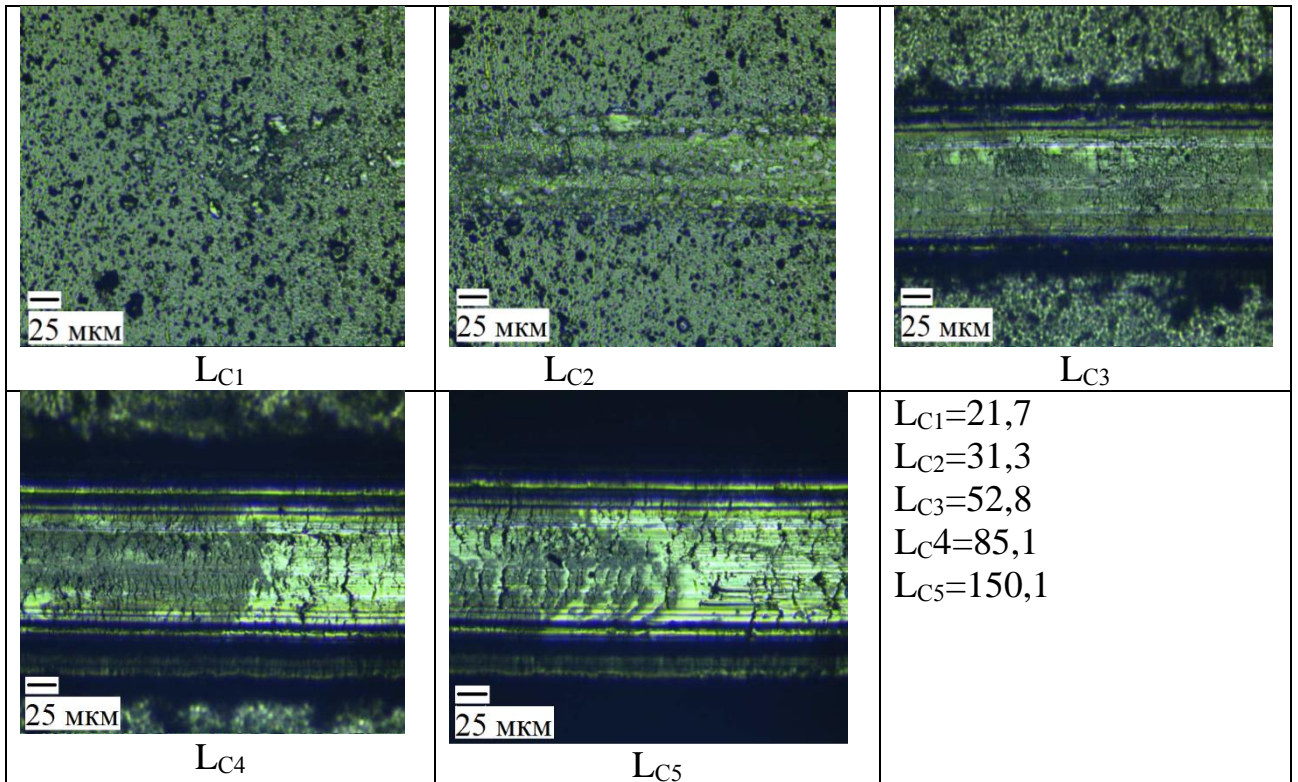
Добре видно, що початкова відмова (утворення тріщини) зразка відбувається при відносно однакових значеннях $L_{C1} = 21-25$ Н. Подальше поширення подряпини відбувається від значень $L_{C2} = 27,5$ Н для (TiAlSiY)N/CrN зразка очищеного Cr протягом 20 хв при 1000В з підшаром Cr осаджуваного протягом 5 хв. Найвищі показники на цьому етапі були отримані для зразка без підшару хрому $L_{C2} = 41,3$ Н. На етапі когезійно-адгезійного руйнування (L_{C4}) зразок без підшару Cr починає демонструвати гірші показники, після чого пластична деформація відбувається при найнижчих показниках $L_{C5} = 150,1$ Н серед інших зразків серії. Суттєво відмінні значення отримано для покриття після 30 хв очищення іонами N при -1000 В з підшаром Cr $L_{C5} = 188,6$ Н. Різниця між найнижчим (L_{C1}) та найвищим (L_{C5}) критичним навантаженням вказує на запас міцності для поглинання енергії під час деформації покриття.

На рис. 4.3-4.5 наведено дані коефіцієнтів тертя (КТ), акустичної емісії (автоматичної експозиції) та мікрофотографії поверхні доріжок тертя для багат шарових (TiAlSiY)N/CrN зразків. Найвищі значення коефіцієнту тертя відмовідають зразку з найнижчими показниками $L_{C5} = 150,1$ Н і досягають максимального значення 0,54 (див. Рис. 4.3). Динаміка показників коефіцієнта тертя не має рівномірного росту показників, спостерігаються стрибки значень та короткочасне збільшення амплітуди коливань КТ, отриманих з індентора. Беручи до уваги, що локальні "стрибки" значень КТ відбуваються після певного етапу експерименту, можна припустити, що така поведінка викликана нерівномірністю зношування покриття, сколювання невеликих частинок матеріалу і перехід до абразивного типу зношування.

Найнижчі значення коефіцієнта тертя отримано для покриття осадженого з підшаром хрому і після очищення азотом протягом 30 хв при 1000В (див. Рис. 4.4). Динаміка показників коефіцієнта тертя характеризується поступовим збільшенням до 0,45, з подальшим виходом на стаціонарний режим зношування. Максимальне значення у 0,46 зберігається до кінцевого етапу, коли покриття переходить у стадію пластичного руйнування (188,6 Н). На рис. 4.5 наведено результати трибологічного дослідження для (TiAlSiY)N/CrN зразка №3, що наведено в таблиці 4.4.

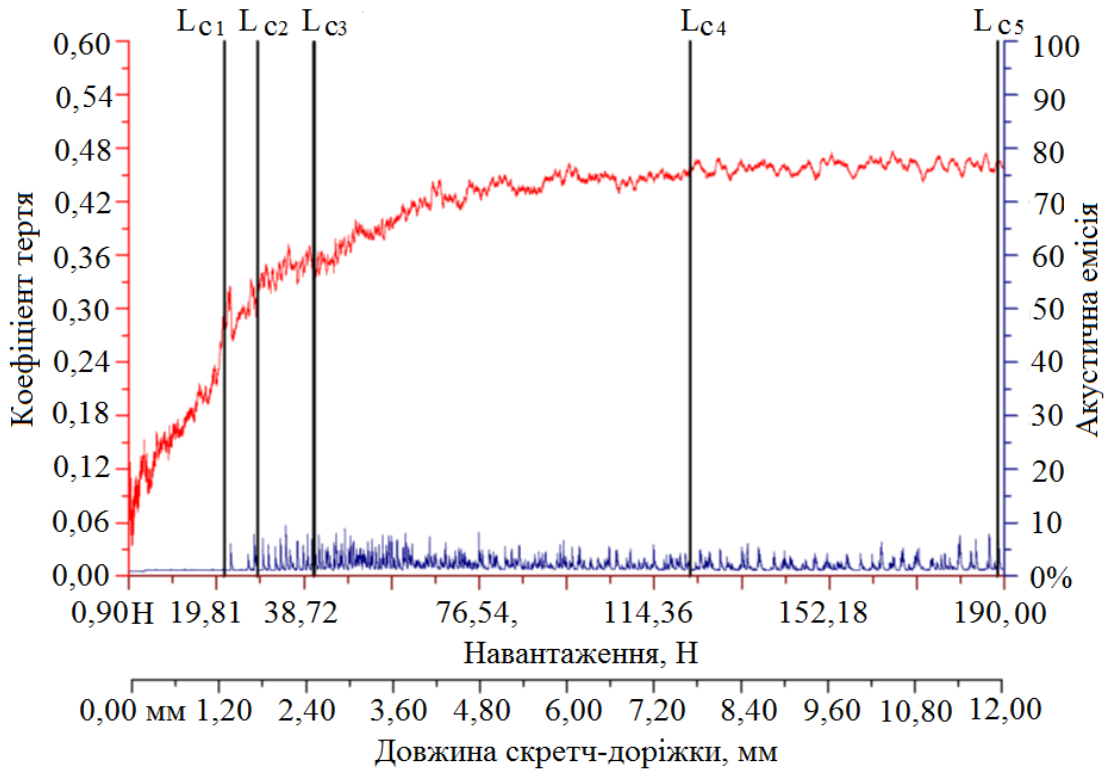


а

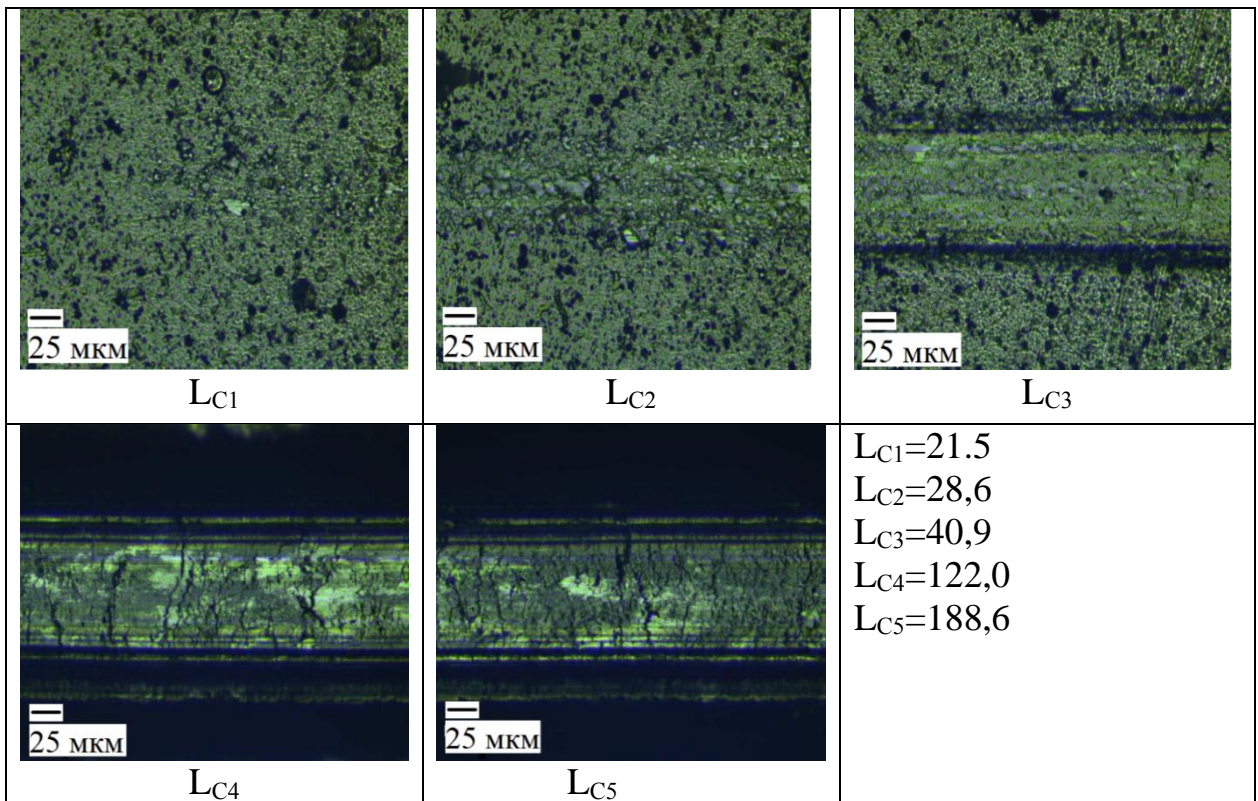


б

Рис. 4.3 - Значення коефіцієнта тертя та амплітуди акустичної емісії (а), мікрофотографії скретч - доріжок в області критичних точок $L_{C1} - L_{C5}$ (б) для $(TiAlSiY)N/CrN$ зразка №2

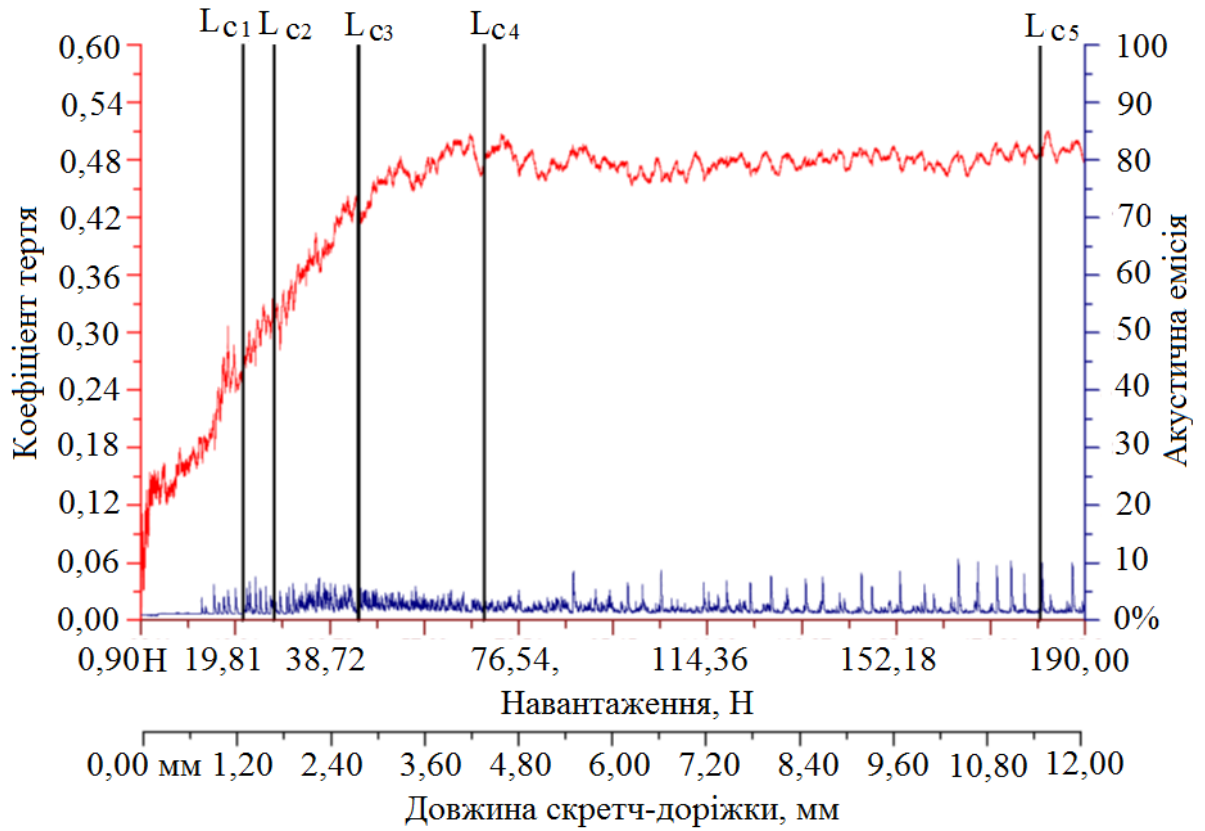


а

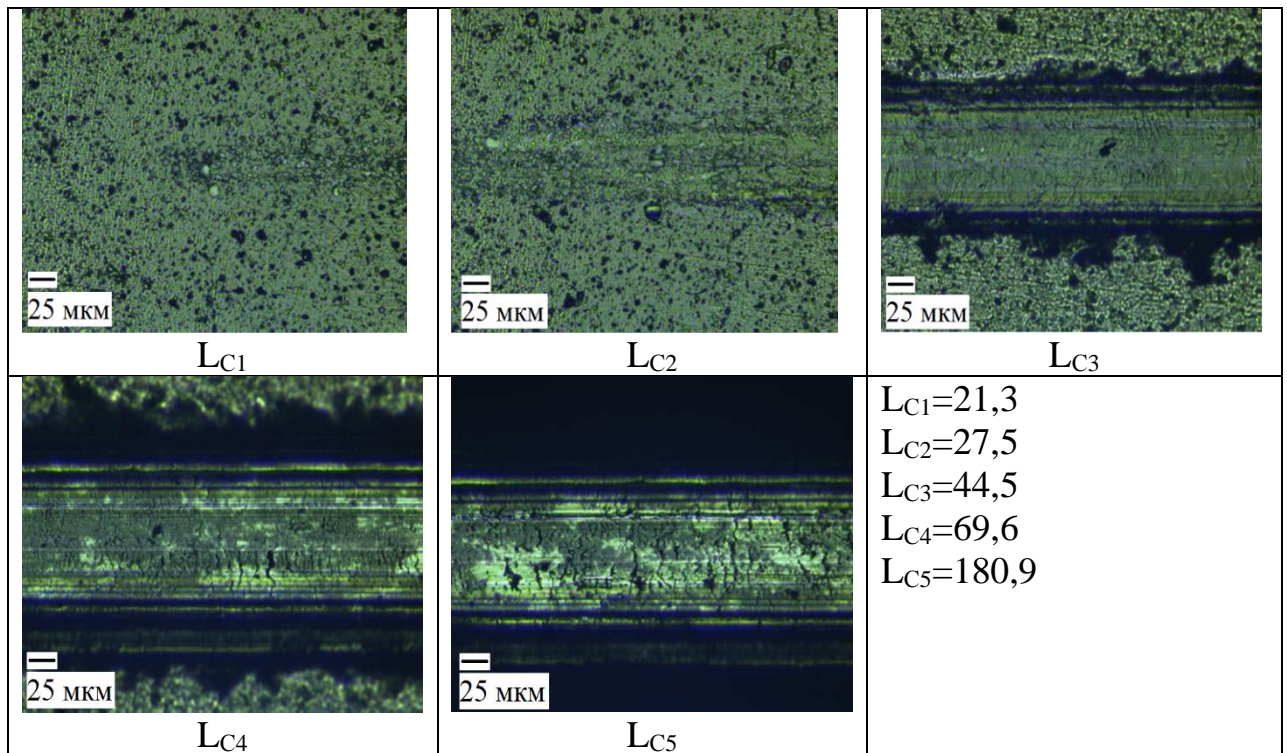


б

Рис. 4.4 - Значення коефіцієнта тертя та амплітуди акустичної емісії (а), мікрофотографії скретч - доріжок в області критичних точок L_{c1} - L_{c5} (б) для (TiAlSiY)/CrN зразка №1



а



б

Рис. 4.4 - Значення коефіцієнта тертя та амплітуди акустичної емісії (а), мікрофотографії скретч - доріжок в області критичних точок LC1 - LC5 (б) для (TiAlSiY)N/CrN зразка №3

Можно помітити, що значення КТ багатоелементного (TiAlSiY)N та багатошарового (TiAlSiY)N/CrN покриття достатно відрізняються. Проте головним чином це пов'язно із різним прикладеним навантаженням та методом дослідження. Суттєвий внесок у отримані коефіцієнти для багатоелементних зразків робить стан поверхні і приповерхневої зони, оскільки об'єм витертого матеріалу і занурення контртіла є невеликим.

Враховуючи отримані результати, багатошарові та багатоелементні покриття на основі (TiAlSiY)N можна вважати перспективними для нананесення на ріжучий інструмент при роботі з важкооброблюваними матеріалами (термооброблені сталі, жароміцні або нержавіючі сплави). Використання підшару Cr або як компонента бішару дозволяє збільшити адгезійну міцність та корозійної стійкості підкладки.

Висновки до розділу 4

1. Досліджено вплив структурно-фазового стану та шаруватої комбінації багатоелементних та бінарних шарів на механічні та трибологічні властивості вакуумних конденсатів типу n-Me, n-MeN, та n-MeN/MeN. Максимальні значення нанотвердості та модуля пружності, 36 ГПа і 406,8 ГПа, відповідно, отримано для (TiAlSiY)N/MoN покриття.

2. Виконано оцінку залишкових макронапружень на прикладі нітридного одношарового (TiAlSiY)N та нано-багатошарового (TiAlSiY)N/MoN покриття. Стискаючі макронапруження нано-багатошарового покриття складають -2,16 ГПа, для одношарового (TiAlSiY)N зразка це значення суттєво менше і складає -1,29 ГПа, що підтверджує вплив стискаючих макронапружень на зміцнення конденсатів, в якості одного з ключових механізмів.

3. Проведені трибологічні дослідження багатоелементних зразків показали, що об'єм витертого матеріалу нітридного (TiAlSiY)N покриття складає 186,3 мкм³, що є у 12 разів менше аналогічного показника для інтерметалідного покриття. Суттєве підвищення зносостійкості нітридного покриття пов'язане з утворенням стійких Me-N зв'язків, що одночасно призводить до зняття коефіцієнта тертя від 3 до 1,9.

4. Визначено вплив іонного очищення підкладки на адгезійну міцність багат шарових (TiAlSiY)N/CrN покриттів шляхом серії скретч-тестів L_{C1} - L_{C5} з варіюванням навантажень. Встановлено, що активація підкладки протягом 30 хв іонами N при 1000В та використання підшару Cr дозволяє підвищити спротив критичному навантаженню до значень $L_{C5} = 188,6$ Н. Пластичне руйнування зразка без підшару Cr відбувається при найнижчих показниках $L_{C5} = 150,1$ Н серед інших зразків серії.

РОЗДІЛ 5

МУЛЬТИФРАКТАЛЬНИЙ АНАЛІЗ МІКРОГЕОМЕТРІЇ ПОВЕРХОНЬ ПОКРИТТІВ ТИПУ n -Me, n -MeN, та n -MeN/MeN

5.1 Дослідження морфології поверхні багат шарових і багат елементних покриттів [161-163]

Серед актуальних завдань фізики твердого тіла важливе місце займає створення якісних поверхонь з певними властивостями, що необхідні для стабільного функціонування виробів в процесі їх експлуатації. Відомо, що якість поверхні значно впливає як на експлуатаційні властивості деталей, так і на виріб в цілому. До переліку таких властивостей відносять спротив до зношування, корозійну стійкість, а також трибологічні і відзеркалювальні властивості. Багато в чому ці властивості визначаються технологією виготовлення, проте кожна технологія виробництва не позбавлена недоліків.

Ефективним рішенням для досягнення бажаних властивостей може бути використання апарату фрактальної геометрії, який дозволяє виявляти структурні особливості об'єктів з різною природою [164]. Одним з центральних понять фрактальної геометрії є розмірність, яка є мірою самоподібності об'єкта. Існує кілька методів визначення даної величини [164]: визначення фрактальної розмірності геометричним методом, за допомогою спектру потужності, методом нормованого розмаху, методом максимумів модулів вейвлет-перетворення та інші.

На сьогоднішній день широко застосовуваною процедурою визначення фрактальної розмірності самоподібних об'єктів стало використання методу покриттів, різновидом якого є метод множників [165]. Хоча ці методи допускають узагальнення на багатовимірні об'єкти, їх використання обмежене суттєвим ускладненням числової обробки даних, що представляють ці мультифрактали. У зв'язку з цим в сучасних умовах був розроблений метод мультифрактального флуктуаційного аналізу (МФФА), що дає повний опис тимчасового ряду в рамках простої чисельної процедури [166]. Важливою перевагою даного методу є наявність чіткої шкали скейлінгових значень, яка використовується для

класифікації і забезпечує якісну та кількісну оцінку шорсткості поверхні покриттів для виявлення кореляцій інтерфейсу інших різних поверхонь.

Нині велика увага приділяється синтезу функціональних покриттів триботехнічного призначення. Нітридні покриття отримані PVD-методами осадження добре себе зарекомендували при виробництві ріжучого інструменту, деталей конструкційних механізмів, що рухаються при інтенсивних навантаженнях та в умовах сухого тертя, а також як вогнетривкі елементи [87]. Особливістю одношарових покриттів на основі $(Ti, Al)N$ є збереження стабільної однофазної кубічної структури в умовах теплових навантажень понад $800^{\circ}C$. Подальша модифікація покриттів може бути виконана шляхом введення легуючих елементів, таких як Si, Y, Mo, V та ін., а також за рахунок формування шаруватих нанорозмірних систем. Низька розчинність Si в нітридних сполуках сприяє формуванню аморфного прошарку Si_3N_4 , який знижує ймовірність утворення дислокацій і тим самим підвищує твердість й ударну в'язкість покриттів [164].

5.2 Результати двумірного мультифрактального флуктуаційного аналізу [161-163]

На рис. 5.1 (а - е) наведені растрові мікрофотографії поверхні для $TiAlSiY$ -серії. Як було зазначено раніше, наявність крапельної фракції та макрочасток катоду є типовим для вакуумно-дугових конденсатів, отриманих з несепарованих потоків плазми. Розміри крапельної фракції всіх багатшарових покриттів варіюються в межах 1-10 мкм, найбільший розмір макрочасток (1-40 мкм) належить металідному $TiAlSiY$ -пориттю з їх подальшим нашаруванням (Рис. 5.1 а). На поверхні нітридного багатоелементного $(TiAlSiY)N$ покриття крапельна фракція майже відсутня, проте відбувається утворення великої кількості кратерів схожого діаметру (Рис. 5.1 б). Враховуючи рівняння (1.3), підвищення негативного потенціалу зсуву U_{zc} буде призводити до підвищення енергії осаджуваних іонів і температури підкладки. В результаті чого в характері взаємодії іонів мішені будуть переважати пружні зіткнення та оплавлення макрочапельної фракції легкоплавких металів [25].

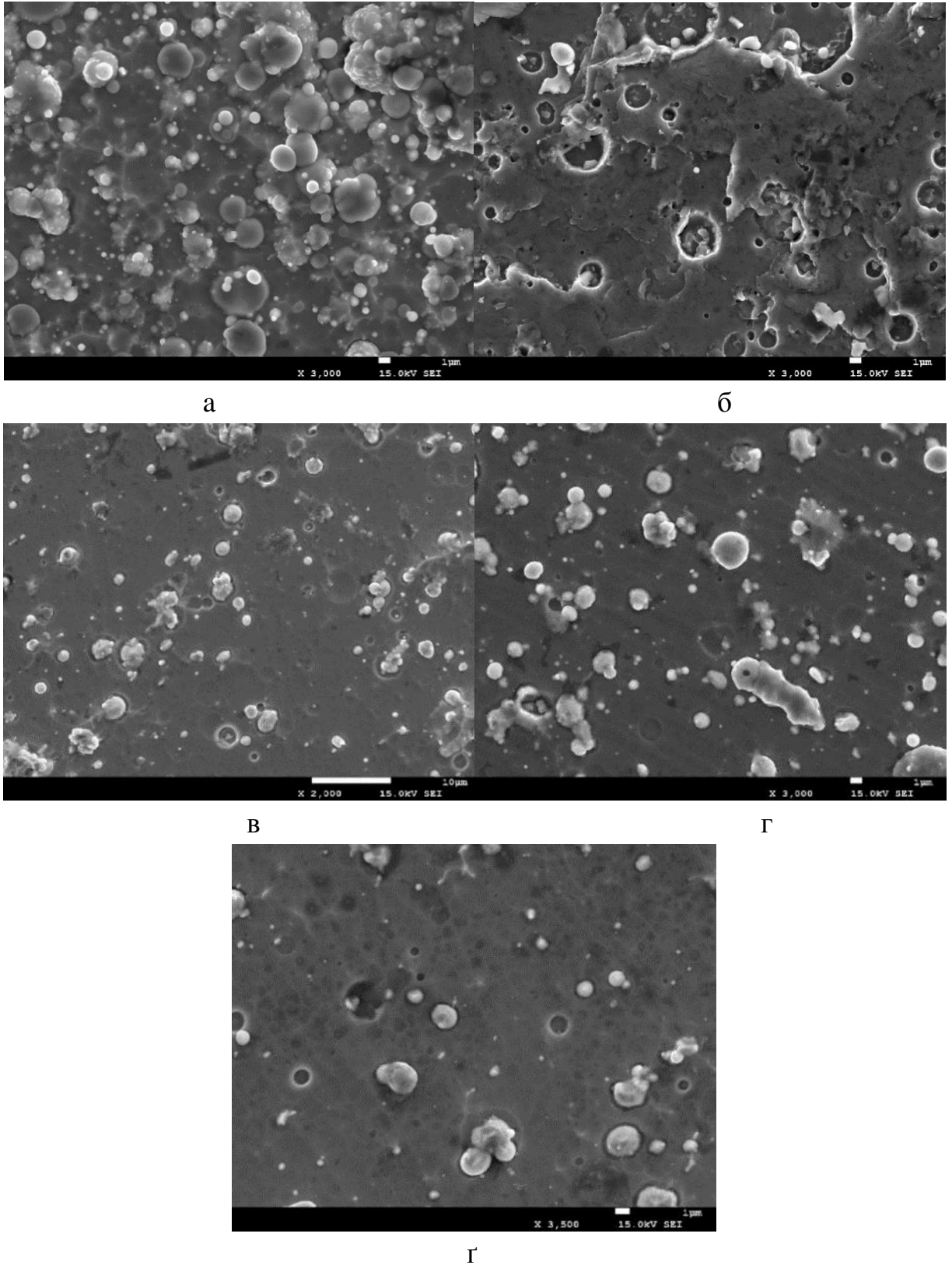


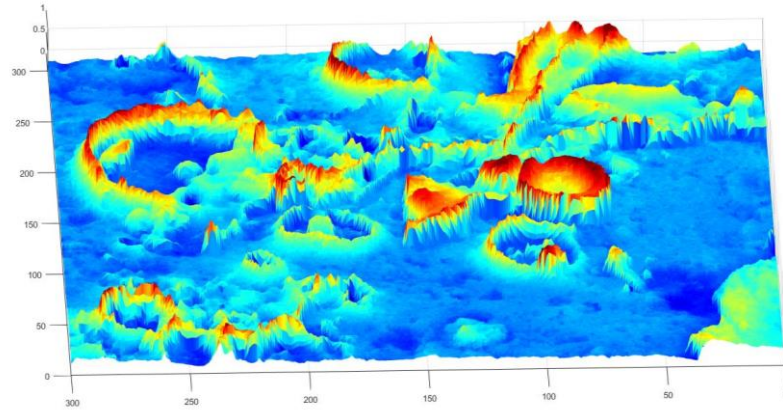
Рис. 5.1 – РЕМ-зображення поверхні вакуумно-дугових покриттів: TiAlSiY (а), (TiAlSiY)N (б), (TiAlSiY)N/MoN (в), (TiAlSiY)N/CrN (г), (TiAlSiY)N/ZrN (г)

Для виконання скейлінгового аналізу зразків були побудовані числові моделі на основі растрових мікрофотографій згідно добре відомої схеми [167]. Таким чином, поверхні зразків були представлені у вигляді двовимірних масивів даних з елементами, кожному з яких назначено індекс та рівень яскравості відповідного пікселя у відповідному РЕМ-зображенні. Приклади отриманих числових моделей представлені на рис. 5.2.

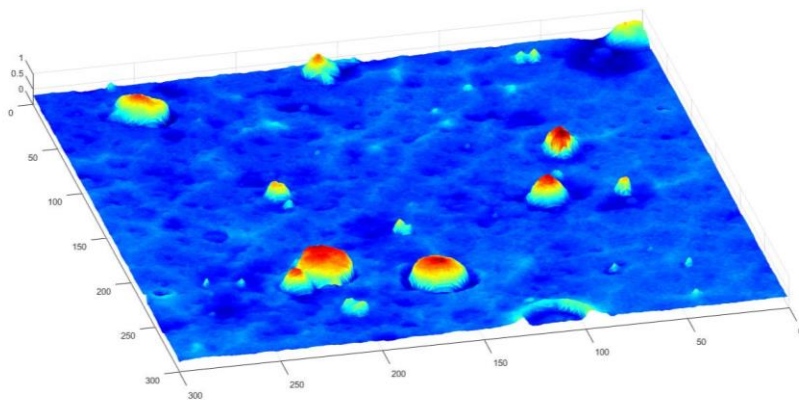
Результати мультифрактального аналізу досліджуваних зразків показано на рис. 5.3-5.4. На рис. 5.3 наведено типові залежності флуктуаційної функції $F_q(s)$ від розміру шкали s в логарифмічних координатах, отриманих при негативних (Рис.5.3 а, $q = -2$) та позитивних (Рис.5.3 б $q = 2$) значеннях параметра q . На рисунку видно, що для всіх досліджуваних зразків реалізується самоподібна поведінка. Отримані залежності мають близьку до лінійної форму з більшою лінійністю при позитивних q значеннях (у порівнянні з негативним q), що притаманне мультифрактальному аналізу. Таким чином, узагальнений показник Херста може бути розрахований для всіх зразків з лінійної регресії отриманих залежностей $F_q(s)$ на основі рівняння (2.22).

Виходячи з отриманих залежностей на рис. 5.4 а, поверхні всіх зразків серії проявляють мультифрактальну поведінку. Для поверхні TiAlSiY спостерігається найширший діапазон значень $h(q)$, що свідчить про яскраво виражену мультифрактальну природу об'єкта. Після чого спостерігається послідовне звуження діапазону розкиду показника Херста для (TiAlSiY)_N, (TiAlSiY)_N/ZrN та (TiAlSiY)_N/CrN покриттів, відповідно. Водночас зразок (TiAlSiY)_N/MoN має найвужчий спектр $h(q)$.

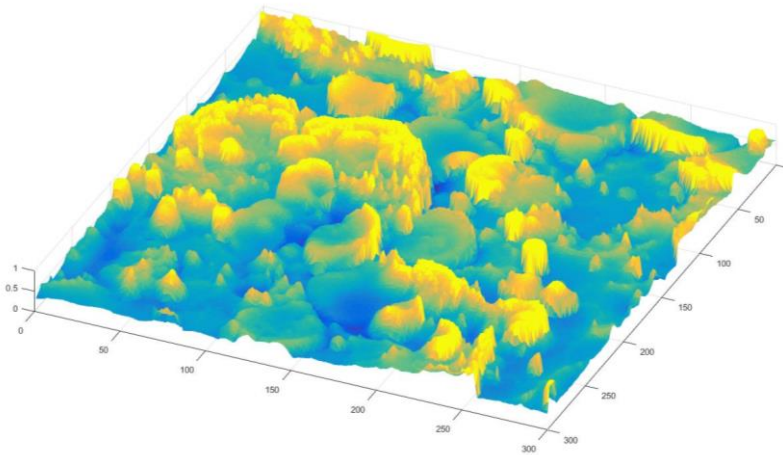
Наведені результати також підтверджуються багатofрактальним спектром $f(\alpha)$, що показано на рис. 5.4б. Математично це означає, що поверхня TiAlSiY зразка має найбільші (відповідно (TiAlSiY)_N/MoN найменші) коливання висот від гладкої поверхні (тренда) при різних масштабах. Аналіз мікроскопічних неоднорідностей потребує мультифрактального спектру $f(\alpha)$, замість значення фрактальної розмірності α . Спектр $f(\alpha)$ можна вважати кількісною мірою шорсткості покриття,



а



б



в

Рис. 5.2- Числові моделі поверхонь покриттів приведених на рис. 5.1: $(\text{TiAlSiY})\text{N}$ (а), $(\text{TiAlSiY})\text{N}/\text{ZrN}$ (б), TiAlSiY (в)

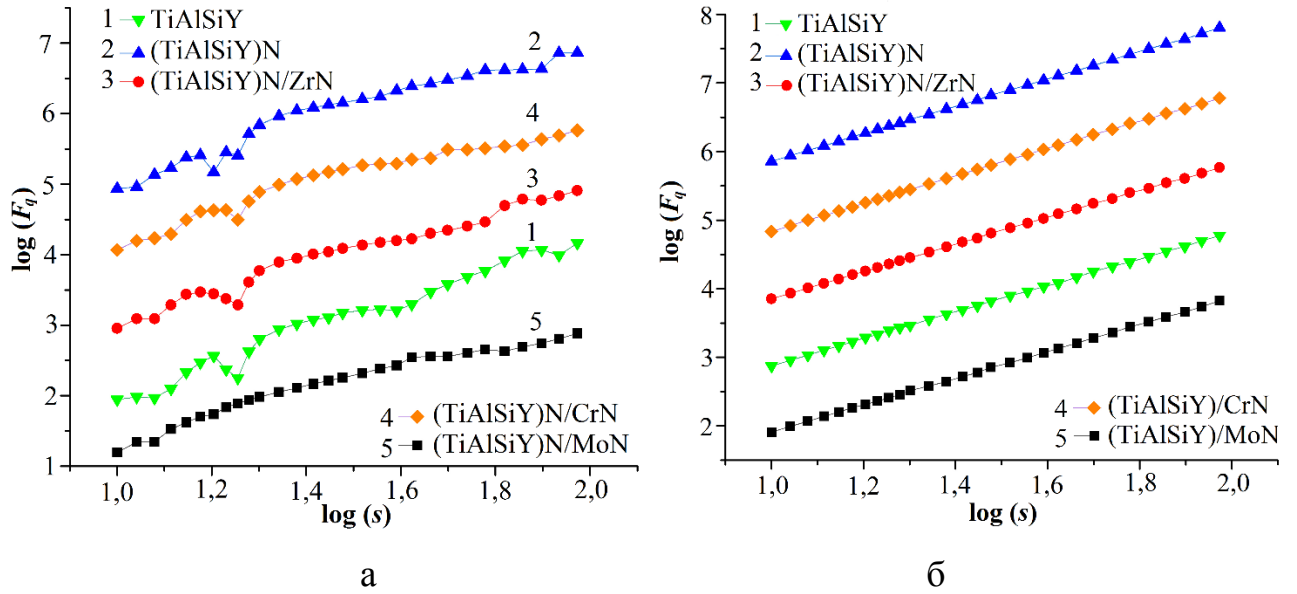


Рис. 5.3 Залежність (2.20) в подвійних логарифмічних осях для всіх зразків, показаних на рис.3, розраховано при $q=-2$ (а) та $q= 2$ (б). Криві зміщено по вертикалі для коректної візуалізації

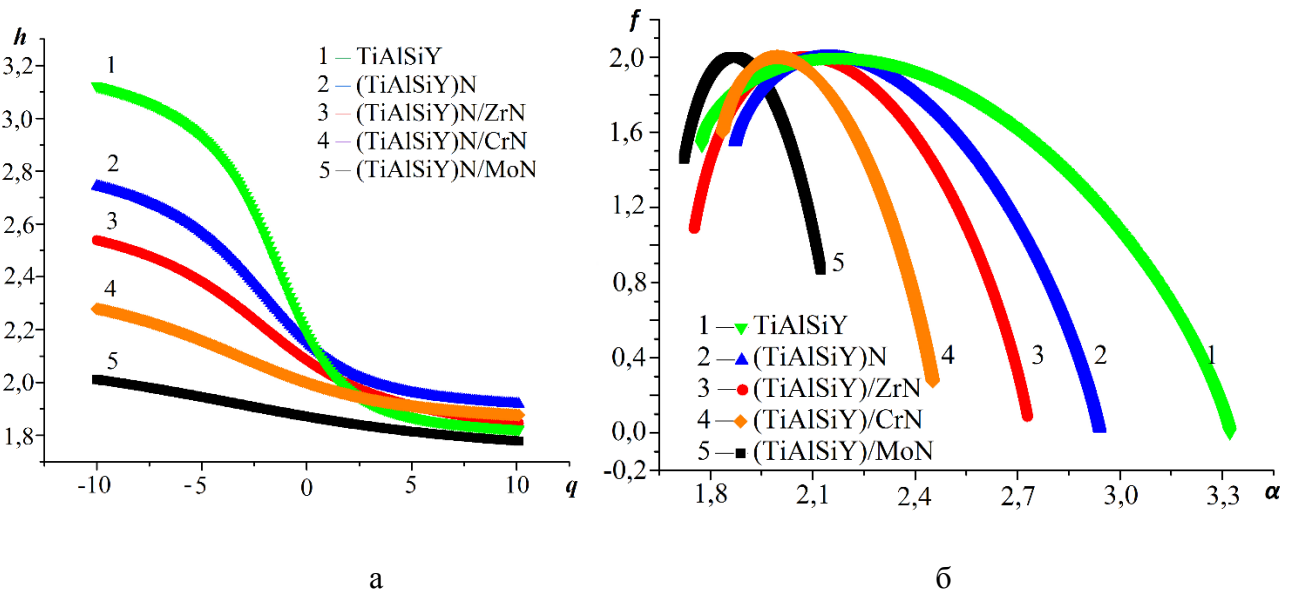


Рис. 5.4 - Узагальнений показник Херста $h(q)$ (а) та мультифрактальний спектр $f(\alpha)$ (б), отриманий на основі співвідношень (2.22) - (2.24) для всіх зразків, наведених на Рис. 5.2

оскільки значення фрактальної розмірності α пов'язані з різними сегментами поверхні, що описані флуктуаційними функціями $F_q(s)$.

На рис. 5.4 а видно, що залежності узагальненого показника Херста $h(q)$, які були отримані для всіх зразків серії, істотно відрізняються в діапазоні $q < 0$, натомість в області $q > 0$ всі криві мають відносно близькі значення або відбувається їх часткове перекривання. Поведінка отриманих залежностей при $q > 0$ та $q < 0$ визначається виразами (2.18) - (2.22). Із виразів випливає, що при великих позитивних q основний внесок у флуктуаційну функцію $F_q(s)$ (вираз (2.20)) складають члени, пов'язані з сегментами ij з великими флуктуаціями $F > 1$ (рівняння (2.19)), тоді як при негативних q значеннях $F_q(s)$ здебільшого визначається сегментами з дуже малими флуктуаціями $F \ll 1$.

Типова конфігурація сегментів з малим $F(s)$ може являти собою майже «пласку» область з малими локальними висотами, яка відповідає яскравим або темним областями у відповідному РЕМ-зображенні. «Пласкі» області – це група пікселів дещо різної яскравості. У свою чергу сегменти з великими флуктуаціями $F(s)$ можуть бути у вигляді ділянок з високими та низькими областями та відповідати яскравим та темним пікселям на зображенні (див. Рис.5.5). Разом з тим можуть бути сегменти з відносно рівномірною топологією, яким відповідають малі/великі значення флуктуаційних функцій (2.19) та відповідних значень $F_q(s)$ і $h(q)$. Таким чином, згідно з отриманими результатами головною відмінністю в топології між зразками є локальні області різної структури, де висота карти дещо коливається від плоскої поверхні (2.17).

Варто відзначити, що шум обладнання та артефакти присутні у всіх розглянутих цифрових зображеннях і можуть впливати на числові дані, отримані в рівняннях (2.16 – 2.22). Таким чином, проведений тільки порівняльний аналіз всіх зразків, абсолютні значення отриманих параметрів не вивчалися.

Високий рівень шорсткості вакуумно-дугових покриттів, ймовірно, є результатом ерозії катода. На коефіцієнт ерозії впливає сукупність факторів: матеріал мішені, тиск та склад робочого газу, температура мішені, ток дуги та ін. Металідне TiAlSiY покриття було отримано за відсутності реакційного газу N_2 ,

який утворює хімічно активні пари газ-метал, що істотно зменшує коефіцієнт ерозії. Тому, для багатоелементного нітридного (TiAlSiY)N покриття зменшення шорсткості, крім оплавлення крапельної фракції у зв'язку з підвищенням потенціалу зміщення $-U_{зм}$, пов'язано з утворенням на поверхні катода тугоплавких сполук і зменшенням коефіцієнта ерозії.

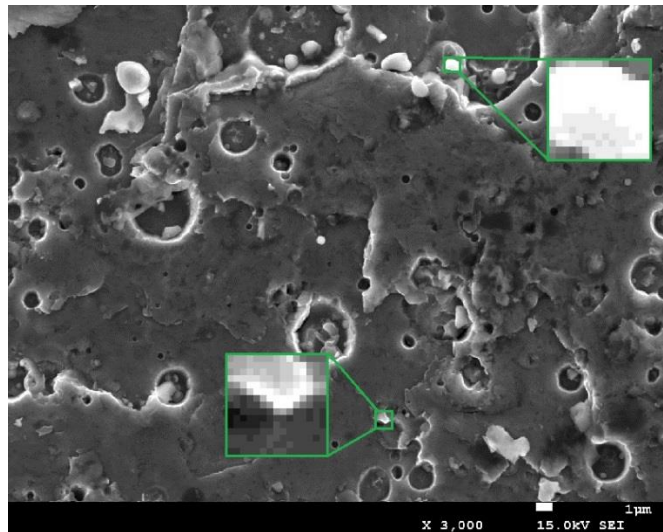
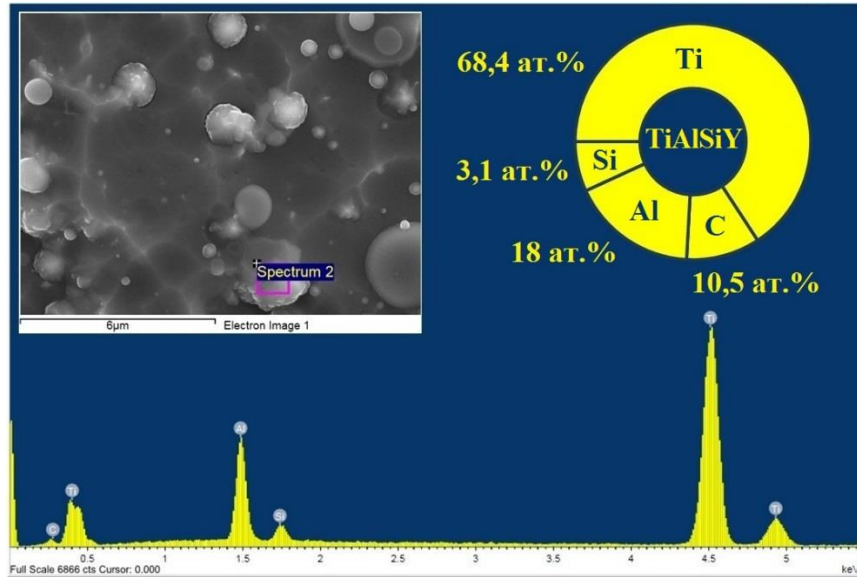


Рис. 5.5 - Приклади областей на РЕМ-зображенні (TiAlSiY)N покриття з великими та малими флуктуаційними функціями (2.19)

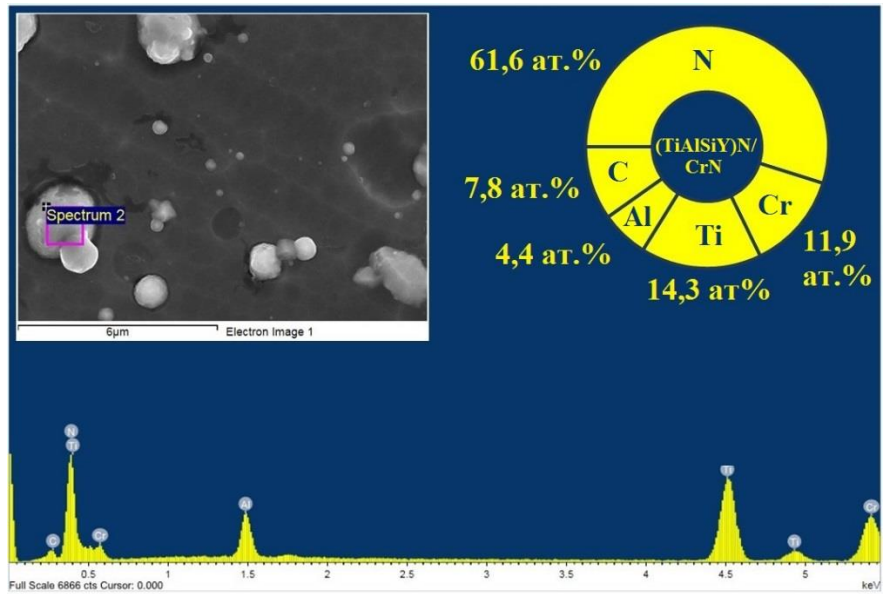
Синтез нано-багатошарових (TiAlSiY)N/MeN систем проведено за схожих умов (Табл. 2.1), на рис. 5.4 а, б спостерігається поетапне зменшення коливання висот, де найбільш гладку поверхню має (TiAlSiY)N/MoN покриття. Розкид в шорсткості (TiAlSiY)N/MeN покриттів можна пов'язати з різницею коефіцієнтів ерозії матеріалів. Беручи до уваги різницю у топ-шарі, для n-MeN/CrN і n-MeN/ZrN будуть актуальні табличні значення елементів бінарного шару, 40,36 мкг/Кл [98, 99] і 225 мкг/Кл [99] відповідно. Топ-шаром для (TiAlSiY)N/MoN системи обрано багатоелементний шар, з урахуванням цього коефіцієнт ерозії згідно [168] для Ti 30 мкг/Кл і 28 мкг/Кл для Al. Крім того, температура катода (мішені) значно впливає на генерацію макрочасток. З підвищенням температури катода швидкість переміщення емісійних зон знижується, що, в свою чергу, сприяє збільшенню температури в області емісійних зон і, відповідно, інтенсивності генерації

макрочасток. З огляду на однотипний (бінарний) топ-шар, коректно зазначити, що температури плавлення Zr і Cr практично рівні (2128 і 2176 К відповідно), а коефіцієнти теплопровідності відрізняються (29,5 і 88,6 Вт/(м·К)). При неперервному струмі розряду в ідентичних умовах кількість і розміри крапельної фракції для Zr майже на порядок більше, ніж для Cr. Навіть при інтенсивному охолодженні мішені Zr температура випаровуваної поверхні зростає зі збільшенням струму через його низьку теплопровідність, що призводить до зростання крапельної фракції і агломерацій на поверхні n-MeN/ZrN [19].

Результати енергодисперсійного аналізу крапельної фракції TiAlSiY та (TiAlSiY)N/CrN наведено на рис. 5.6 а, б. Співвідношення концентрацій елементів краплі TiAlSiY покриття відповідає розподілу елементів вихідного катоду. Основу крапельної фракції становить Ti (68,4 ат.%), при цьому не виявляється наявності Y, що ймовірно викликане високим вмістом в потоці плазми важких іонів Ti та малою концентрацією останнього у вихідному катоді (1 ат.%). Кількісний аналіз крапельної складової нітридного конденсату вказує на формування свехстехіометричного складу (N = 61,6 ат.%) зі збереженням переважаючого вмісту Ti (14,3 ат.%) по відношенню до інших елементів (рис. 5.6 б). Наявність неконтрольованих домішок C очевидно пов'язано з присутністю органічних забруднень на поверхні покриттів.



а



б

Рис. 5.6 - Энергодисперсійний спектр в області крапельної фракції: багатоеlementного TiAlSiY покриття (а), багат шарового (TiAlSiY)N/CrN покриття

Висновки до розділу 5

1. Мікротопологія вакуумних конденсатів типу n-Me, n-MeN, та n-MeN/MeN вивчалася в рамках методу MF DFA. Відповідно до проведених розрахунків лінійна залежність флуктуаційної функції від масштабу побудована у подвійних логарифмічних координатах спостерігалися для усіх досліджуваних зразків. В результаті чого можна зробити висновок, що досліджувані поверхні мають самоподібну будову та для їх аналізу та параметризації може бути використаний метод 2D-MF DFA.

2. Розраховані числові параметри показали, що для поверхні TiAlSiY покриття спостерігається найширший діапазон узагальнених значень показника Херста. Математично це означає, що структура поверхні TiAlSiY характеризується найбільшими локальними флуктуаціями. Що в свою чергу може свідчити про те, що інтерметалідний зразок характеризується найвищою шорсткістю поверхні у порівнянні з іншими зразками серії. Водночас найбільш гладку поверхню має (TiAlSiY)N/MoN зразок, оскільки йому відповідає найвужчий $h(q)$ спектр. Неоднорідна структура поверхні вакуумних конденсатів є небажаною при осадженні покриттів триботехнічного призначення.

3. Виконано якісний та кількісний аналіз РЕМ-зображень, отримані числові дані можуть бути використані для параметризації шорсткості поверхні зразків. Беручи до уваги виконані розрахунки, аналіз 2D-MF DFA можна рекомендувати як допоміжний інструмент при розробці нових нано- та макромасштабованих матеріалів з акцентом на мікрорельєфі робочих поверхонь.

ВИСНОВКИ

У результаті виконання роботи та узагальнення отриманих результатів розв'язана актуальна задача фізики твердого тіла стосовно виявлення особливостей процесів синтезу, складу, структури та властивостей багатоелементних та багат шарових нанометрового масштабу покриттів (TiAlSiY)N/MeN (Me=Mo, Cr, Zr), а також визначення зв'язків між їх структурою та механічними властивостями.

1. Досліджено вплив параметрів вакуумно-дугового осадження на склад, структуру та властивості металевих та нітридних покриттів синтезованих з використанням багатокомпонентного $Ti_{0,58}Al_{0,38}Si_{0,03}Y_{0,01}$ катоду. Встановлено, що в багатоелементних нітридних (TiAlSiY)N покриттях формується твердий розчин на основі TiN з ГЦК структурою типу NaCl і близьким до стехіометричного вмістом азоту. Показано вплив іонного очищення підкладки та використання підшару Cr на адгезійну міцність багат шарових покриттів. Активація підкладки іонами N протягом 30 хв при $U_{зм} = -1000$ В та використання підшару Cr дозволяє підвищити спротив критичному навантаженню до значень $L_{C5} = 188,6$ Н. Пластичне руйнування (TiAlSiY)N/CrN зразка без підшару Cr відбувається при значно нижчих показниках і становить $L_{C5} = 150,1$ Н.

2. Визначено параметри осадження, що дозволяють шляхом обертання підкладки, розташованої між двома катодами з $Ti_{0,58}Al_{0,38}Si_{0,03}Y_{0,01}$ та Me (Me=Mo, Cr, Zr), формувати багат шарові покриття (TiAlSiY)N/MeN, які мають період модуляції Λ в межах 10-15 нм, при відношенні товщини багатокомпонентного та бінарного шару близькому до 1. Встановлено, що склад і кристалічна структура твердого розчину (TiAlSiY)N у одношарових і багат шарових покриттях подібні, однак, виявлені відмінності в формуванні текстури. В покриттях (TiAlSiY)N/MoN переважає орієнтація кристалітів площиною (200) паралельно поверхні, на відміну від покриттів інших систем, для яких притаманна орієнтація (111). Показано, що бінарні шари CrN та ZrN також мають ГЦК структуру типу NaCl, а в покриттях з Mo формується δ -MoN з гексагональною структурою.

3. РФЕС-спектри від багат шарових покриттів вказують на утворення аморфного Si_3N_4 , що дозволяє класифікувати структуру багатокomпонентних шарів, як нанокomпозитну. Встановлено, що у разі застосування для верхнього шару покриття бінарного CrN , який має високу стійкість до окислення, останній відіграє роль додаткового бар'єру для змішування атомів кисню з нижчерозташованими шарами, про що свідчить відсутність піків від з'єднань Al_2O_3 та TiO_2 в спектрі O 1s. Багатокomпонентні нітридні шари $(\text{TiAlSiY})\text{N}$ демонструють меншу стійкість до окислення.

4. На поверхні усіх нітридних покриттів виявлена присутність макрокrapельної фракції з середнім розміром 1-10 мкм (найбільший розмір макрочасток до 40 мкм належить інтерметалідному TiAlSiY -зразку), що емітує катод при вакуумно-дуговому осадженні. Результати числової обробки електронно-мікроскопічних зображень поверхні свідчать про її статистичну самоподібність. Методом двовимірного мультифрактального флуктуаційного аналізу встановлено, що для інтерметалідного TiAlSiY зразка спостерігається найширший діапазон узагальнених значень експоненти Херста, що характеризує поверхню, як найбільш шорстку. З усіх покриттів найбільш гладку поверхню має багат шаровий зразок $(\text{TiAlSiY})\text{N}/\text{MoN}$, що обумовлено високими значеннями теплопровідності та температури плавлення катоду з Mo.

5. Встановлено, що в покритті $(\text{TiAlSiY})\text{N}/\text{MoN}$ наночарувата періодична структура виявляється найбільш чітко. Структура шарів рівна, пласка і не містить видимих дефектів, а границі їх розділу виразні. Розмір кристалографічного зерна є найменшим (9,7 нм) серед зразків серії та обумовлений малим періодом модуляції шарів. Така структура забезпечує максимальні значення нанотвердості та модуля Юнга, 36 ГПа та 406,8 ГПа, відповідно, що у 1,5 рази вище, ніж в покриттях з Cr та Zr. Різниця в структурі та властивостях багат шарових покриттів в першу чергу обумовлена відмінностями енергетичного впливу іонів Mo, Cr, Zr на радіаційно-стимульовані процеси формування шарів покриття.

ПРИМІТКИ

На закінчення, вважаю своїм приємним обов'язком висловити глибоку подяку своєму науковому керівнику, завідувачу кафедри наноелектроніки, доктору фізико-математичних наук, професору Олександру Дмитровичу Погребняку за запропонований науковий напрям та подальше керівництво в аспірантурі, за надану допомогу у виконанні досліджень та обговоренні результатів дисертаційної роботи. Автор також вдячний доценту кафедри наноелектроніки Борисюку Вадиму Миколайовичу за надану допомогу в написанні дисертації, а також проведенні та обговоренні результатів, що стосуються числових методів розв'язання.

Автор вдячний науковому колективу НаноБіоМедичного Центру при університеті ім. Адама Міцкевича (Познань, Польща) за допомогу в проведенні досліджень елементного та фазового складу, а також механічних властивостей, в особливості доктору Емерсону Кою за активну участь в проведенні експериментів, їх обговоренні та оприлюдненні, доктору Ігору Яцунському за допомогу в проведенні скануючої електронної мікроскопії та обговорення результатів, доктору Барбарі Пеплінській за допомогу у проведенні скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійного аналізу.

Автор висловлює подяку професору Петру Конарські (Теле- та Радіотехнічний інститут, Варшава, Польща) за проведення досліджень елементного складу та періодичної структури методом ВІМС, професору В.М. Бересневу за активну участь у обговоренні результатів досліджень та проведенні трибологічних випробувань, також автор вдячний Столбовому В'ячеславу Олександровичу за безпосередню участь у осадженні серій зразків, що досліджені в дисертаційній роботі.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Microstructure and adhesion of MeN/TiSiN (Me = Ti, Cr, Zr, Mo, Nb_xAl_{1-x}) multilayered coatings deposited by cathodic arc ion plating / Q.Wan, B.Yang, H.D. Liu, J.Chen, J.Zhang // *Applied Surface Science*. — 2019. — Vol. 497. — P. 143602
2. Microstructure, phase composition and mechanical properties of novel nanocomposite (TiAlSiY)N and nano-scale (TiAlSiY)N/MoN multifunctional heterostructures / A.V. Pshyk, Ya. Kravchenko, E. Coy, M. Kempieńska, I. Iatsunskyi, K. Załęski, A.D. Pogrebnjak, S. Jurga // *Surface & Coatings Technology*. — 2018. — Vol. 350. — P.376 – 390.
3. Tsai Y.Z. Tribological behavior of CrN/WN multilayer coatings grown by ion-beam assisted deposition / Y.Z. Tsai, J.G. Duh // *Surface & Coatings Technology*. — 2006. — Vol. 201. — P. 4266 – 4272.
4. Hard coating performance enhancement by using [Ti/TiN]_n, [Zr/ZrN]_n and [TiN/ZrN]_n multilayer system. J.C. Caicedo, C. Amaya, L. Yate, O. Nos, M.E. Gomez, P. Prieto // *Materials Science and Engineering. B*. — 2010. — Vol. 171. — P. 56 – 61.
5. Wang, Q. Evaluating mechanical properties and crack resistance of CrN, CrTiN, CrAlN and CrTiAlN coatings by nanoindentation and scratch tests / Q. Wang, F. Zhou, J. Yan // *Surface and Coatings Technology*. — 2016. — Vol. 285. — P. 203 – 213.
6. Effect of bilayer period on structural and mechanical properties of nanocomposite TiAlN/MoN multilayer films synthesized by cathodic arc ion-plating / M.I. Yousaf, V.O. Pelenovich, B. Yang, C.S. Liu, D.J. Fu // *Surface and Coatings Technology*. — 2015. — Vol. 282. — P. 94 – 102.
7. Influence of the deposition conditions on the morphology and structural-phase state of multilayer vacuum condensates (TiAlSiY)N/MoN / Ya.O. Kravchenko, A.D. Pogrebnjak, I. Iatsunskyia, S. Jurga. — Poznań, Poland: NanoTech Poland International Conference & Exhibition. — P.104. – 2017.

8. Malvajerdi S.S. Protection of CK45 carbon steel tillage tools using TiN coating deposited by an arc-PVD method / S.S. Malvajerdi, A.S. Malvajerdi, M. Ghanaatshoar // *Ceramics International*. — 2019. — Vol. 45. — P. 3816 – 3838.
9. Kravchenko Ya.O. Development of multilayer condensates based on refractory compounds with a variable composition of the second layer in the composition / Ya.O. Kravchenko, O. Bondar, A. Pogrebnjak — Kazimierz Dolny, Poland: XII-th International Conference on Ion Implantation and other Applications of Ions and Electrons. — P. 97. — 2018.
10. Structure and phase composition of nanostructured functional coatings (TiAlSiY)N/MoN / Ya.O. Kravchenko, I. Iatsunskyi, O.V. Maksakova, A.D. Pogrebnjak, K. Kierczynski, T.N. Koltunowicz, P. Zukowski. — Kazimierz Dolny, Poland: XII-th International Conference on Ion Implantation and other Applications of Ions and Electrons. — P.98. — 2018.
11. Kravchenko Ya.O. Preparation and study of layered vacuum condensates based on refractory compounds with variable composition of the bilayer / Ya.O. Kravchenko, O. Bondar, A.D. Pogrebnjak. — Kyiv: 6th International Samsonov conference “Material Science of refractory compounds. — P.110. — 2018.
12. Nano-multilayered coatings of (TiAlSiY)N/MeN (Me = Mo, Cr and Zr):Influence of composition of the alternating layer on their structural and mechanical properties / Ya.O. Kravchenko, L.E. Coy, B. Peplinska, I. Iatsunskyi, K. Załeski, M. Kempinski, V.M. Beresnev, P. Konarski, S. Jurga , A.D. Pogrebnjak // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2018. — Vol. 767. — P. 483 – 495
13. PalDey S. Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti,Al)N: A review / S. PalDey, S.C. Deevi // *Materials Science and Engineering*. — 2003. — Vol. A342. — P.58.
14. Behavior of molybdenum target in condition of irradiation by the high current relativistic electron beam / S.E. Donets, V.V. Lytvynenko, Yu.F. Lonin, A.G. Ponomarev, N.Ya. Rokhmanov, R.I. Starovoytov, V.T. Uvarov // *Problems of atomic science and technology*. — 2018. — Vol. 6, No 118. — P. 229-232.

15. Romanenko A.V. The use of nuclear scanning microprobe to study radiation-induced migration of impurities at the grain boundaries in construction materials / A.V. Romanenko, A.G. Ponomarev // *Journal of Nano- and Electronic Physics* — 2016. — Vol. 8, No.1. — P. 01014-1- 01014-4..
16. Effect of the deposition parameters on the phase-structure state, hardness, and tribological characteristics of Mo₂N/CrN vacuum-arc multilayer coatings / V.M. Beresnev, S.A. Klimenko, O.V. Sobol', S.S. Grankin, V.A. Stolbovoi, P.V. Turbin, V.Yu. Novikov, A.A. Meilekhov, S.V. Litovchenko, L.V. Malikov // *Journal of Superhard Materials*. — 2016. — Vol. 38, Issue 2. — P. 114-122.
17. Improving tribological performance of CrN coatings in seawater by structure design / L. Shan, Y. Wang, J. Li, X. Jiang, J. Chen // *Tribology International*. — 2015. — Vol. 82 — P. — 78–88.
18. The effect of the deposition parameters of nitrides of high-entropy alloys (TiZrHfVNb)N on their structure, composition, mechanical and tribological properties / A. D. Pogrebnyak, 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, No.6. — P. —356–368.
19. Самсонов Г.В. Нитриды / Г.В. Самсонов — К: Наукова думка, 1969. — 380 с.
20. Self-organized nanostructures in the Ti-Al-N system / P. H. Mayrhofer, A. Hörling, L. Karlsson, J. Sjöln, T. Larsson, C. Mitterer, L. Hultman. // *Applied Physics Letters*. — 2003. — Vol. 83. — P. — 2049–2051.
21. Effect of Hf on structure and age hardening of Ti-Al-N thin films / R. Rachbauer, A. Blutmager, D. Holec, P. H. Mayrhofer // *Surface and Coatings Technology*. — 2012. — Vol. 206, No 10. — P. — 2667–2672.
22. Investigation of (Ti–Zr–Hf–V–Nb)N multicomponent nanostructured coatings before and after thermal annealing by nuclear physics methods of analysis / A. D. Pogrebnyak, V. M. Beresnev, A. V. Bondar', M. V. Kaverin, A. G. Ponomarev // *Russian Physics Journal*. — 2013. — Vol.56, No. 5 — P. 532-541.

23. Технологические процессы и системы в микроэлектронике: плазменные, электронно-ионно-лучевые, ультразвуковые / А.П. Достанко, В.Г. Залесский, А.М. Русецкий, В.Л. Ланин, И.Б. Петухов, Д.А. Голосов, Е.В. Телеш, С.В. Бордусов, С.М. Завадский — Минск.: Бестпринт, 2009. 199 с.
24. Theory of the ternary layered system Ti-Al-N / B. Holm, R. Ahuja, S. Li, B. Johansson // *Journal of Applied Physics*. — 2002. — Vol. 91. — P. 9874–9877.
25. Андреев А.А. Вакуумно-дуговые покрытия / А.А. Андреев, Л.П. Саблев, С.Н. Григорьев. — Харьков, НИЦ ХФТИ, 2010. 318 с.
26. Ikeda T. Phase formation and characterisation of hard coatings in the Ti-Al-N system prepared by the cathodic arc ion plating method / T. Ikeda, H. Satoh // *Thin Solid Films*. — 1991. — Vol. 195, No 1-2. — P. 99–110.
27. Mayrhofer P. H. Influence of the Al distribution on the structure, elastic properties, and phase stability of supersaturated $Ti_{1-x}Al_xN$ / P. H. Mayrhofer, D. Music, J. M. Schneider // *Journal of Applied Physics*. — 2006. — Vol. 100. — P. 094906.
28. Liu Z.-J. Hardening mechanisms of nanocrystalline Ti-Al-N solid solution films / Z.-J. Liu, P. W. Shum, Y. G. Shen // *Thin Solid Films*. — 2004. — Vol. 468, No 1-2. — P. 161–166.
29. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites / S. Veprek, M.G.J. Veprek-Hejman, P. Kavrankova, J. Prohazka // *Thin Solid Films*. — 2005. — Vol. 476, No 1. — P. 1–29.
30. Hard tribological Ti-B-N, T-Cr-B-N, Ti-Si-B-N, Ti-Al-Si-B-N coatings/ D.V. Stansky, A.N. Sheveiko, M.J. Petrzehik, E.E. Levasov, A. Leyland, A.L. Yerokhin, D. Mathews // *Surface and Coatings Technology*. — 2005. — Vol. 200, No 1–4. — P. 208–212.
31. Superhard Nitride-Based Nanocomposites: Role of Interfaces and Effect of Imputing / Sh. Hao, B. Delley, S. Veprek, Stampf Cath. // *Physical Review Letters*. — 2006. — Vol. 97. — P. 086102–1.
32. Musil J., Barozh P., Zeman P. Plasma Surfaces Engineering and its practical Applications. Chapter 1 / edit R. // Wei. Hard nanocomposite coatings. Present status and trends, 2007.

33. Composition, nanostructure and origin of the ultrahardness in nc-TiN/a-Si₃N₄/a- and nc-TiSi₂ nanocomposites with HV=80 to ≥105 GPa / Veprek S., Niederhofer A., Moto K., Bolom T., Männling H.-D., Nesladek P., Dollinger G., Bergmaier A. // *Surface and Coatings Technology*. — 2000. — Vol. 133—134, P. 152-159.
34. Microstructure and mechanical properties of Ti—Si—N coatings / W.J. Meng, X. D. Zhang, B. Shi, R. C. Tittsworth, L. E. Rehn, P. M. Baldo // *Journal of Materials Research*. — 2002. — Vol. 17. — P. 2628.
35. Oxidation resistance and hardness of TiAlSiN/CrAlYN multilayer films deposited by the arc ion plating method / T. Moria, M. Noborisaka, T. Watanabe, T. Suzuki // *Surface and Coatings Technology*. — 2012. — Vol.213. — P.216–220.
36. Thermal stability of nanostructured superhard coatings: A review / A. Raveh, I. Zukerman, R. Shneck, R. Avni, I. Fried // *Surface and Coatings Technology*. — 2007. — Vol. 201, No 13. — P.6136.
37. Structure and Mechanical Properties of TiAlSiY Vacuum-Arc Coatings Deposited in Nitrogen Atmosphere/ V.M. Beresnev, O.V. Sobol, A.D. Pogrebnyak, S.V. Lytovchenko, S.A. Klimenko, V.A. Stolbovoy, P.A. Srebniuk, A.S. Manokhin, M.G. Kovaleva, V.Yu. Novikov, A.A. Meilekhov, U.S. Nyemchenko, A.E. Barmin, P.V. Turbin. // *Inorganic Materials: Applied Research*. — 2018. — Vol. 9, No. 3. — P. 410-417.
38. Structure and Properties of Vacuum Arc Single-Layer and Multiperiod Two-Layer Nitride Coatings Based on Ti(Al):Si Layers/ V. M. Beresnev, O.V. Sobol', A. D. Pogrebnyak, S. V. Lytovchenko, V. A. Stolbovoy, P. A. Srebniuk, V.Ju. Novikov, I. V. Doshchekina, A.A. Meylehov, A.A. Postelnyk, U.S. Nyemchenko, B.A. Mazylin, V. V. Kruhlova // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. — 2017. — Vol. 9, No 1. — P. 01033.
39. Oxidation-resistance of (TiAlSiY)N coatings at 850°C / M. Li, R. Wang, Y. Fan, L. Wang // *Materials Research Innovations*. — 2015. — Vol.19, No. 8. — P. S8–190–S8–194.

40. Composite coating materials for the moulding of diffractive and refractive optical components of inorganic glasses / M. Hock, E. Schaffer, W. Doll, G. Kleer // *Surface and Coatings Technology*. — 2003. — Vol.163-164. — P. 689–694.
41. Dislocation formation during deformation-induced synthesis of nanocrystals in amorphous and partially crystalline amorphous Al₈₈Y₇Fe₅ alloy / R. J. Hebert, J. H. Perepezko, H. Rosner, G. Wilde // *Scripta Materialia*. — 2006. — Vol. 54, No 1. — P. 25–29.
42. Veprek S. The search for novel, superhard materials / Veprek S. // *Journal of Vacuum Science and Technology*. — 1999. — Vol. A 17, No.5. — P. 2401 – 2420.
43. The effect of the substrate potential during deposition on the structure and properties of the binanolayer multiperiod composites (TiAlSi)N/MeN (Me — Zr, Nb, Cr, Mo)/ O.V. Sobol', A.A. Andreev, R.P. Mygushchenko, V.A. Stolbovoy, A.A. Postelnyk, A.A. Meylekhov, A.V. Dolomanov, Ye.M. Rebrova // *Problems of Atomic Science and Technology*. — 2018, Vol. 113, No 1.— P. 173–180.
44. Microstructure and oxidation-resistance of Ti_{1-x-y-z}Al_xCr_yY_zN layers grown by combined steered-arc/unbalance/ L.A. Donohue, I.J. Smith, W.-D. Münz, I. Petrov, J.E. Greene // *Surface and Coatings Technology*. — 1997. — Vol. 94-95. — P. 226.
45. Influence of Cr additions on the structure and oxidation resistance of multilayered TiAlCrN films / M. Danek, F. Fernandes, A. Cavaleiro, T. Polcar // *Surface and Coatings Technology*. — 2017. — Vol. 313. — P.158–167.
46. Zeng X.T. Multilayered (Ti, Al) ceramic coating for high-speed machining applications / X.T. Zeng, S. Zhang, L.S. Tan // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. — 2001. — Vol.19, No 4. — P.1919–1922.
47. Influence of the bias voltage on the structure and the tribological performance of nanoscale multilayer C/Cr PVD coatings / Y.N. Kok, P.E. Hovsepian, Q. Luo, D.B. Lewis, J.G. Wen, I. Petrov // *Thin Solid Films*. — 2005. — Vol. 475, No 1-2. — P. 219–226.
48. Анисимов С.И. Избранные задачи теории лазерной абляции / С.И. Анисимов, Б.С. Лукьянчук // *Успехи физических наук*. — 2002. — Vol. 127. — P. 301.

49. Структура и свойства Ti-Si-N покрытий полученных магнетронным методом распылением СВС-мишеней / Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, Д.В. Штанский, А.Н. Шевейко, Е.А. Леванов, И.В. Лясоцкий, Н.Б. Дьяконова // Физика металлов и металловедение. — 2004. — Т.97, № 3. — С. 96–103.
50. Liu K. Fabrication and tribological behavior of sputtering TaN coatings / K. Liu, J. Lee, F. Wu // Surface and Coatings Technology — 2014. — Vol.259. — P.123–128.
51. The effect of steel substrate pre-hardening on structural, mechanical, and tribological properties of magnetron sputtered TiN and TiAlN coatings / F.F. Komarov, V.M.Konstantinov, A.V.Kovalchuk, S.V.Konstantinov, H.A.Tkachenko // Wear. — 2016. — Vol. 352-353. — P. 92–101.
52. Локтев Д. Методы и оборудование для нанесения износостойких покрытий / Д.Локтев, Е.Ямашкин // Наноиндустрия. — 2007. — Т. 4. — 2007. — С.18-24.
53. Ионно-плазменное осаждение покрытий / П. В. Турбин, В. И. Фареник, А. Ф. Целуйко Н.Н. Юнаков, А.П. Яцков // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. — 2003. — Т. 5. № 5. — С. 37.
54. Bassett G.A. Continuous observation of the growth of vacuum evaporated metal films / G.A. Bassett // Proceeding of the European Regional Conference on Electron Microscopy. — 1960. — Vol. 1. — P. 270–275.
55. Kang Y. Effects of processing variables on the mechanical properties of Ta/TaN multilayer coatings / Y. Kang, C. Lee, J. Lee // Materials Science and Engineering. — 2000. — Vol. B75, No 1. — P.17–23.
56. Chrisey D.B. Pulsed Laser Deposition of Thin Films / D. B. Chrisey, G. K. Hubler. — New York: John Wiley & Sons, 1994.
57. Ионин А.А. Абляция поверхности материалов под действием ультракоротких лазерных импульсов / А.А. Ионин, С.И. Кудряшов, А.А. Самохин // Успехи физических наук. — 2017. — Т. 187, №. 2. — С.159–172.
58. Изучение теплофизических и механических свойств вещества в экстремальных условиях / И. К. Красюк, П. П. Пашинин, А. Ю. Семенов, В. Е. Фортов // Квантовая электроника. — 2003. — Vol. 33, No. 7. — P. 593–608.

59. Cytocompatible tantalum films on Ti6Al4V substrate by filtered cathodic vacuum arc deposition / A. C. Hee, H. Cao, Y. Zhao, S.S. Jamali, A. Bendavid, P.J. Martin // *Bioelectrochemistry*. — 2018. — Vol. 122. — P. 32–39.
60. Specific features of the microstructure and properties of multielement nitride coatings based on TiZrNbAlYCr / A.D. Pogrebnyak, V.M. Beresnev, O.V. Bondar, Ya. O. Kravchenko, B. Zhollybekov, A.I. Kupchishin // *Technical Physics Letters*. — 2018. — Vol.44, No 2. — P. 98-101.
61. Влияние высокоэнтропийных составляющих нитридных слоев на содержание азота и твердость вакуумно-дуговых многослойных покрытий (TiN-Cu)/(AlNbTiMoVCr)N / В.М. Береснев, О.В. Соболев, С.В. Литовченко, У.С. Немченко, В.А. Столбовой, Д.А. Колесников, А.А. Мейлехов, А.А. Постельник, П.В. Турбин, Л.В. Маликов // *Журнал нано- и электронной физики*. — 2016. — Т.8, № 2. — С. 02057-1-02057-4.
62. Андреев А.А. Электронно-магнитная модель катодного пятна вакуумной дуги / А.А. Андреев // *Вопросы атомной науки и техники*. — 2003. — Т 4. — С.203-207.
63. Voxman R.L. Vacuum arc deposition devices / R.L. Voxman, V.N. Zhitomirsky // *Review of Scientific Instruments* — 2006. — Vol. 77. — P. 1-15.
64. Juttner B. The retrograde motion of arc cathode spots in vacuum / B. Juttner, I. Kleberg. // *Journal of Physics D: Applied Physics* — 2000. — Vol. 33, No 16 — P. 2025 – 2036.
65. B. Juttner, V.F Cathode Spots. Handbook of Vacuum Arc Science and d Technology / R.L. Voxman, P. Martin, D. Sanders: ed. — Park Ridge, New York: Noyes Publications, 1995, P. 73 — 281.
66. Динамика развития катодной и анодной областей электрической дуги / Н.М. Зыкова, В.В. Канцель, В.И. Раховский, И.Ф. Селиверстова, А.П. Устимец // *Журнал технической физики*. — 1970. — Т. 11. — С. 2361 – 2367.
67. А.А. Плюто Высокоскоростные потоки вакуумных дуг / Плюто А.А., Рыжков В.Н., Капин А.Т. // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. — 1964. — Т. 47, №. 8. — С. 494 – 507.

68. Kimblin G.W. Erosion and ionization in the cathode spot regions of vacuum arcs/ G.W. Kimblin. // *Journal of Applied Physics*. — 1973. — Vol. 44, No 7. — P. 3074 – 3081.
69. Brown J.G. Cathode erosion rates in vacuum-arc discharges/ J.G. Brown, H. Shiraishi. // *IEEE Transactions on Plasma Science*. — 1990. — V. 18, No 1. — P. 170 – 171.
70. Хороших В.М. Эрозия катода и расход массы катодного материала в стационарной дуге низкого давления / В.М. Хороших // *Журнал физики и инженерии поверхности*. — 2004. — Т. 2. — С.184.
71. Daalder J. E., Erosion and the origin of charged and neutral species in vacuum arcs / J. E Daalder // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 1975. — Vol. 8. — P. 1647.
72. Исследование эрозии катода стационарной вакуумной дуги / Аксёнов И.И., Коновалов И.И., Падалка В.Г., Хороших В.М., Брень В.Г. — М.: ЦНИИ Атоминформ, 1984, 23 p.
73. Enhanced adhesion through local epitaxy of transition-metal nitride coatings on ferritic steel promoted by metal ion etching in a combined cathodic arc/unbalanced magnetron deposition system / S. Schonjahn, L.A. Donohue, D.W. Levis, W.-D. Munz, R.D. Twesten, I. Petrov. // *Journal of Vacuum Science Technology*. — 2000. — Vol. A18, No 4. — P. 1718 – 1723.
74. Pogrebnyak A. D. Arc-Evaporated Nanoscale Multilayer Nitride-Based Coatings for Protection Against Wear, Corrosion, and Oxidation / A. D. Pogrebnyak, O. M. Ivasishin, V. M. Beresnev // *Uspehi Fiziki Metallov*. — 2016. — Vol. 17. — P. 1.
75. Шулаев В.М. Модернизация вакуумно-дуговых установок для синтеза покрытий и азотирования методом ионной имплантации и осаждения / В.М. Шулаев, А.А. Андреев, В.П. Руденко // *Журнал физики и инженерии поверхности*. — 2006. — Т. 4, №. 3-4. — С. 136–142.
76. Энгель Л. Растровая электронная микроскопия / Л. Энгель. — М.: Металлургия. — 1986. — 232 p.
77. Materials evaluation and engineering inc. Handbook of analytical Methods for materials. — Plymouth, MN 55441, United Kingdom, 2016.

78. Agarwal B.K. X-ray Spectroscopy, 2nd ed / B.K. Agarwal. — Berlin: Springer-verlag, 1991.
79. Scanning Electron Microscopy and X-ray Micronalysis, 3rd ed, / J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, A. D. Romig, C. E. Lyman, E. Lifshin — New York: Plenum Press, 2003.
80. Reed, S.J.B. Electron Microprobe Analysis, 2nd ed. / S.J.B. Reed — Cambridge: Cambridge University Press, 1993.
81. Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Э. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. Том 2 / Под. ред. Петров И.В. — М.: Мир, 1984. 348 с.
82. Measurement Good Practice Guide No. 52: determination of residual stresses by X-ray diffraction. Issue 2 / M.E. Fitzpatrick, A.T. Fry, P. Holdway, F.A. Kandil, J. Shackleton, L. Suominen — United Kingdom: National Physical Laboratory, 2005. 69 p.
83. Физические методы Анализа материалов учебное пособие / Ю. К. Машков, К.Н. Полещенко, А.Л. Агафонов, М.Ю. Байбарацкая. — Омск: Издательство СибАДИ, 2003. — 111 p.
84. Сравнение расчетного метода оценки поверхностной нано- и микротвердости материалов с методом Оливера и Фарра / Мощенок В.И., Ляховицкий М.М., Дощечкина И.В., Кухарева И.Е. // Вестник харьковского национального автомобильно-дорожного университета. — 2009. — Т. 46. — С. 43–47.
85. Федер Е.Н. Фракталы / Е.Н. Федер. — М: Мир, 1991. — 254 с.
86. Multilayer adsorption on a fractally rough surface / Pfeifer P., Wu Y. J., Cole M. W., Krim J. // Physical Review Letters. — 1989. — Vol. 62. — P. 1997-2000.
87. Phase stability of epitaxially grown Ti_2AlN thin films / M. Beckers, N. Schell, R.M.S. Martins, A. Mücklich, W. Möller // Applied Physics Letters. — 2006. — Vol. 89. — P. 074101.
88. Олемской, О.І. Моделювання фазового простору складних систем / О.І. Олемской, В.М. Борисюк, І.О. Шуда // Журнал фізичних досліджень. — 2009. — Т.13, № 2. — С.9.

89. Gu G.F. Detrended fluctuation analysis for fractals and multifractals in higher dimensions / G.F. Gu, W.X. Zhou // *Physical Review E*. — 2006. — Vol. 74. — P.1-7.
90. Короленко П.В. Новационные методы анализа стохастических процессов и структур в оптике. Фрактальные и мультифрактальные методы, вейвлет-преобразования / П.В. Короленко, М.С. Маганова, А.В. Меснякин. — М.: Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына, 2004. — 82 с.
91. Овсянников В. Е. Анализ фрактальной размерности профиля шероховатости выглаженной поверхности / В. Е.Овсянников, В. Ю.Терещенко // *Технические науки в России и за рубежом: материалы II Междунар. науч. конф.* — М.: Буки-Веди, 2012. — 3. 102-105.
92. Mandelbrot B. B. *The Fractal Geometry of Nature* / B. B. Mandelbrot. — San Francisco: Freeman, 1982.
93. Enhanced adhesion through local epitaxy of transition-metal nitride coatings on ferritic steel promoted by metal ion etching in a combined cathodic arc/unbalanced magnetron deposition system / S. Schonjahn, L.A. Donohue, D.W. Levis, W.-D. Munz, R.D. Twesten, I. Petrov. // *Journal of Vacuum Science Technology*. — 2000. — Vol. A 18, No 4. — P. 1718 – 1723.
94. The multifractal investigation of surface microgeometry of (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N nitride coatings/ A.D. Pogrebnjak, V.N. Borisjuk, A.A. Bagdasaryan, O.V. Maksakova, E.V. Smirnova // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. — 2014. — Vol.6, No 4. — P. 04018-1 – 04018-4.
95. Composite coating materials for the moulding of diffractive and refractive optical components of inorganic glasses / M. Hock, E. Schaffer, W. Doll, G. Klier // *Surface and Coatings Technology*. — 2003. — Vol. 163-164. — P.689-694.
96. First-principles quantum molecular dynamics study of $Ti_xZr_{1-x}N(111)/SiN_y$ heterostructures and comparison with experimental results / V. Ivashchenko, S.

- Veprek, A. Pogrebnjak, B. Postolnyi // *Science and Technology of Advanced Materials*. — 2014. — Vol.15, No 2. — P. 025007 (11pp).
97. Experimental and theoretical studies of the physicochemical and mechanical properties of multi-layered TiN/SiC Films: Temperature Effects on the Nanocomposite Structure / A.D. Pogrebnjak, V.I. Ivashchenko, P.L. Skrynskyy, O.V. Bondar, P. Konarski, K. Załęski, S. Jurga, E. Coy // *Composites Part B: Engineering*. — 2018. — Vol. 142. — P.85–94.
98. Daalder J. E. Erosion and the origin of charged and neutral species in vacuum arcs, J. E. Daalder // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 1975. — Vol. 8. — P.1647.
99. Куляпин В.М. Эрозия металлов под воздействием электрических разрядов / В.М. Куляпин // *Электрические контакты и электроды*. — К.: ИПМ НАН України, 2010. — С. 74-81.
100. A comparative study of titanium nitride (TiN), titanium oxy nitride (TiON) and titanium aluminum nitride (TiAlN), as surface coatings for bio implants / B. Subramanian, C.V. Muraleedharan, R. Ananthakumar, M. Jayachandran A // *Surface and Coatings Technology*. — 2011. — Vol. 205. — P. 5014–5020.
101. Growth and characterization of chloronitroaniline crystals for optical parametric oscillators: I. XPS study of Mo-based compounds / G.T. Kim, T.K. Park, H. Chung, Y.T. Kim, M.H. Kwon, J.G. Choi // *Applied Surface Science*. — 1999. — Vol.152. — P. 35.
102. NIST XPS Database Version/ C. D Wagner, A. V Naumkin, A. Kraut-Vass, J. W Allison, C. J Powell, J. R // *NIST XPS Database*. — 2003. — Vol.3. — P. 251-252.
103. XPS and ion scattering studies on compound formation and interfacial mixing in TiN/Ti nanolayers on plasma nitrided tool steel / F. Kieckow, C. Kwietniewski, E.K. Tentardini, A. Reguly, I.J.R. Baumvol // *Surface and Coatings Technology*. — 2006. — Vol. 201, No 6. — P. 3066–3073.
104. NIST X-ray photoelectron spectroscopy database 20 / A.V. Naumkin, A. Kraut-Vass, S.W. Gaarenstroom, C.J. Powell // *NIST XPS Database*. — Vol. 20. — 2012.

105. Beamson G. High Resolution XPS of Organic Polymers - The Scienta ESCA300 Database Wiley Interscience / G. Beamson, D. Briggs // Journal of Chemical Education. — 1993. — Vol. 70, No 1. — P A25.
106. X-ray photoelectron spectroscopy studies of chromium compounds / M.C. Biesinger, C. Brown, J.R. Mycroft, R.D. Davidson, N.S. McIntyre // Surface and Interface Analysis. — 2004. — Vol. 36. — P. 1550.
107. Nohira H. Characterization of ALCVD- Al_2O_3 and ZrO_2 layer using X-ray photoelectron spectroscopy / H. Nohira // Journal of Non-Crystalline Solids. — 2002. — Vol. 303, No 1. — P. 83–87.
108. The influence of bias voltage on structure and mechanical/tribological properties of arc evaporated Ti-Al-V-N coatings / M. Pfeiler, K. Kutschej, M. Penoy, C. Michotte, C. Mitterer, M. Kathrein // Surface and Coatings Technology. — 2007. — Vol.202, No 4. — P. 1050–1054.
109. Phase stability, mechanical properties and thermal stability of Y alloyed Ti-Al-N coatings/ H. Riedl, D. Holec, R. Rachbauer, P. Polcik, R. Hollerweger, J. Paulitsch, P.H. Mayrhofer // Surface and Coatings Technology. — 2013. — Vol. 235. — P. 174–180.
110. Abadias G. Stress and preferred orientation in nitride-based PVD coatings / G. Abadias // Surface and Coatings Technology. — 2008. — V. 202, No 11. – P. 2223–2235.
111. Villars R. Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases. Vol. 1-4 / R. Villars, L. D. Calvert — Ohio: Materials Park, ASM, 1991.
112. Wu. X. Review of alloy and process development of TiAl alloys / X. Wu. // Intermetallics. — 2006. — Vol. 14, No 10—11. — P. 1114–1122.
113. Выбор легирующих элементов для сплавов на основе алюминида титана / А.О. Деменок, А.А. Ганеев, О.Б. Деменок, Б.А. Кулаков // Вестник ЮУрГУ. Серия "Металлургия". — 2013. — Vol. 13, No 1. — P. 95-102.
114. Kazantseva N. V. Microstructure and plastic deformation of orthorhombic titanium aluminides Ti_2AlNb . III. Formation of transformation twins upon the $\text{B2} \rightarrow \text{O}$ phase

- transformation / N. V. Kazantseva, S. L. Demakov, A. A. Popov // *The Physics of Metals and Metallography*. — 2007. — Vol. 103, No 4. — P. 378–387.
115. Lynch C. T. *Handbook of Materials Science. Nonmetallic Materials and applications* / C. T. Lynch. — Boca Raton, Florida: CRC Press, 2000 — 631 p.
116. Kanoun M. B. Structure and mechanical stability of molybdenum nitrides: A first-principles study / M. B. Kanoun, S. Goumri-Said, M. Jaouen // *Physical Review*. — 2007. — Vol. B 76. — P. 134109.
117. Wang Y. Amorphous molybdenum nitride thin films prepared by reactive sputter deposition / Y. Wang, R.Y. Lin // *Materials Science and Engineering*. — 2004. — Vol. B 112, No 1. — P. 42–49.
118. Microstructure and oxidation-resistance of $Ti_{1-x-y-z}Al_xCr_yY_zN$ layers grown by combined steeredarc/unbalanced magnetron-sputter deposition / L. Donohue, I. Smith, W.-D. Münz, I. Petrov, J. Greene // *Surface and Coatings Technology*. — 1997. — Vol. 94. — P. 226–231.
119. Improved $Ti_{1-x}Al_xN$ PVD coatings for dry high speed cutting operations / I. Smith, W. Münz, L. Donohue, I. Petrov, J. Greene // *Surface engineering*. — 1998. — Vol.14. — P. 37–42.
120. Li M. S. Oxidation-Resistance of (Ti,Al,Cr,Y)N Coatings Prepared by Arc Ion Plating / M. S. Li, Y. Z. Fan, S. J. Zhang // *Advanced Materials Research*. 2011. — Vol. 177. — P. 338–341.
121. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni / Biesinger M.C., Payne B.P., Grosvenor A.P., Lau L.W.M., Gerson A.R., Smart R.St.C. // *Applied Surface Science*. — 2011. — Vol.257, No 7. — P. 2717-2730.
122. Jehn H.A. The molybdenum-nitrogen phase diagram, / H.A. Jehn, P. Ettmayer // *Journal of the Less Common Metals*. — 1978. — Vol.58. — P. 85–98.
123. Stöber L. Nitrogen incorporation in sputter deposited molybdenum nitride thin films / L. Stöber, J.P. Konrath, V. Haberl, F. Patocka, M. Schneider, U. Schmid // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. — 2016. — Vol. 34. — P. 021513.
124. Balzar D. Voigt-Function Modeling in Fourier Analysis of Size- and Strain-

- Broadened X-ray Diffraction Peaks/ D. Balzar, H. Ledbetter // *Journal of Applied Crystallography*. — 1993. — Vol. 26. — P. 97-103.
125. Williamson G.K. Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray Debye-Scherrer spectrum / G.K. Williamson, R.E. Smallman, III // *Philosophical Magazine*. — 1956. — Vol.1. — P. 34-46.
126. Hasegawa H. Effects of second metal contents on microstructure and micro-hardness of ternary nitride films synthesized by cathodic arc method / H. Hasegawa, T. Suzuki. // *Surface and Coatings Technology*. — 2004. — Vol.188–189. — P. 234–240.
127. Soignard E. Compressibility measurements and phonon spectra of hexagonal transition-metal nitrides at high pressure: ϵ - TaN, δ - MoN, and Cr₂N / E. Soignard, O. Shebanova, P.F. McMillan // *Physical Review B*. — 2007. — Vol. 75. — P.014104.
128. Ju H. Microstructure, oxidation resistance, mechanical and tribological properties of Ti—Y—N films by reactive magnetron sputtering / H. Ju, J. Xu // *Surface and Coatings Technology*. — 2015. — Vol. 283. — P. 311–317.
129. Constable C.P. Raman microscopic studies of PVD hard coatings / C.P. Constable, J. Yarwood, W.-D. Münz // *Surface and Coatings Technology*. — Vol. 116-119. — P. 155-159.
130. Stueber M. Concepts for the design of advanced nanoscale PVD multilayer protective thin films / M. Stueber, H. Holleck, H. Leiste, K. Seemann, S. Ulrich, C. Ziebert // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2009. — Vol. 483, No 1–2. — P. 321–333.
131. Kim I.W. Critical thickness for transformation of epitaxially stabilized cubic AlN in superlattices I.W. Kim, Q. Li, L.D. Marks, S.A. Barnett // *Applied Physics Letters*. — 2010. — Vol. 892. — P. 12–15,
132. Coherent growth and superhardness effect of AlN/TiN nanomultilayers / F.H. Mei, N. Shao, J.W. Dai, G.Y. Li // *Materials Letters*. — 2004. — Vol. 58, No 27-28. — P. 3477–3480.

133. Influence of CrN and AlN layer thicknesses on structure and mechanical properties of CrN/AlN superlattices / M. Schlögl, B. Mayer, J. Paulitsch, P.H. Mayrhofer // *Thin Solid Films*. — 2013. — Vol. 545. — P. 375–379.
134. The AlN layer thickness dependent coherent epitaxial growth, stress and hardness in NbN/AlN nanostructured multilayer films / M. Wen, H. Huang, K. Zhang, Q. Meng, X. Li, L. Kong // *Surface and Coatings Technology*. — 2013. — Vol. 235. — P. 367–375.
135. Tien S.K. Oxidation behavior of sputtered Mo₂N/AlN multilayer coatings during heat treatment / S.K. Tien, J.G. Duh, J.W. Lee // *Surface and Coatings Technology*. 2007. — Vol. 201. — P. 5138–5142.
136. Structure and properties of arc evaporated nanoscale TiN/MoN multilayered systems // A.D. Pogrebnjak, D. Eyidi, G. Abadias, O.V. Bondar, V.M. Beresnev, O.V. Sobol // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. — 2015. — Vol. 48. — P. 222–228.
137. Zhang G. Microstructure, mechanical and tribological properties of TiN/Mo₂N nanomultilayer films deposited by magnetron sputtering / G. Zhang, T. Wang, H. Chen // *Surface and Coatings Technology* 2015. — Vol. 261. — P.156–160.
138. Multilayer design of CrN/MoN protective coatings for enhanced hardness and toughness / B.O. Postolnyi, V.M. Beresnev, G. Abadias, O.V. Bondar, L. Rebouta, J.P. Araujo, A.D. Pogrebnjak // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2017. — Vol. 725. — P. 1188–1198.
139. Development of texture in TiN films by use of in situ synchrotron X-ray scattering / N. Schell, W. Matz, J. Böttiger, J. Chevallier, P. Kringhøj // *Journal of Applied Physics*. — 2002. — Vol. 91. — P. 2037.
140. Batalu D. Critical analysis of the Ti-Al phase diagrams / D. Batalu, G. Coşmeleaţă, A. Aloman // *UPB Scientific Bulletin, Series B*. — 2006. — Vol. 68, No. 4. — P. 77-90
141. The structure and mechanical and tribological properties of TiBCN nanocomposite coatings / J. Lin, J. J. Moore, B. Mishra, M. Pinkas, D. Sproul // *Acta Materialia*. — 2010. — Vol.58, No 5. — P.1554-1564.

142. Johnson K.L. Contact Mechanics. Ist ed. / K.L. Johnson. — Cambridge: Cambridge University Press, 1985. — 155 p.
143. Liu Z.J. Hardening mechanisms of nanocrystalline Ti-Al-N solid solution films / Z.J. Liu, P.W. Shum, Y.G. Shen // Thin Solid Films. — 2004. — Vol. 468. — P. 161–166.
144. Yashar P.C. Nanometer scale multilayered hard coatings / P.C. Yashar, W.D. Sproul // Vacuum. — 1999. — Vol. 55. — P. 179–190.
145. Palumbo G. On the contribution of triple junctions to structure and properties of nanocrystalline materials/ G. Palumbo, S.J. Thorple, K.T.Aust. // Scripta Metallurgica et Materialia. — 1990. — Vol. 24, No 7. — P. 1347-1350.
146. Шейнман Е. Сверхтвердые покрытия из нанокompозитов. Обзор зарубежной литературы / Е. Шейнман. // Металловедение и термическая обработка металлов. — 2008. — Т. 642 №. — С. 41-47.
147. Veprek S. A concept for the design of novel superhard coatings / S. Veprek, S. Reiprich // The Solid Films. — 1995. — Vol. 268, No 1-2. — P. 64-71.
148. Elastic relationships in layered composite media with approximation for the case of thin films on a thick substrate P.H. Townsend, D.M. Barnett, T.A. Brunner, P.H. Townsend, D.M. Barnett // Journal of Applied Physics. — 1987. — Vol. 62. — P.4438.
149. Thermal expansion of Ti-Al-N and Cr-Al-N coatings / M. Bartosik, D. Holec, D. Apel, M. Klaus, C. Genzel, J. Keckes, M. Arndt, P. Polcik, C.M. Koller, P.H. Mayrhofer // Scripta Materialia. — 2017. — Vol. 127, No 15. — P. 182–185.
150. Thermal expansion of quaternary nitride coatings / F. Tasnádi, F. Wang, M. Odén, I.A. Abrikosov // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2018. — Vol. 30. — P. 135901.
151. Hsueh C.H. Thermal stresses in elastic multilayer systems / C.H. Hsueh // Thin Solid Films. — 2002. — Vol.418. — P. 182–188.
152. Zhang N. Thermoelastic stresses in multilayered beams / N. Zhang //Thin Solid Films. — 2007. — Vol. 515, No 23. — P. 8402–8406.

153. Medalist R.F.M. Mechanical properties of thin films / R.F.M. Medalist // Metallurgical Transactions A. — 1989. — Vol. 20A. — P. 1989–2217.
154. Predicting multilayer film's residual stress from its monolayers / C.Q. Guo, Z.L. Pei, D. Fan, R.D. Liu, J. Gong, C. Sun // Materials & Design. — 2016. — Vol. 110. — P. 858–864.
155. Significant elastic anisotropy in $Ti_{1-x}Al_xN$ alloys / F. Tasnádi, I.A. Abrikosov, L. Rogström, J. Almer, M.P. Johansson, M. Odén // Applied Physics Letters. — 2010. — Vol. 97. — P. 23–26.
156. Kanoun M.B. Structure and mechanical stability of molybdenum nitrides: a first-principles study / M.B. Kanoun, S. Goumri-Said, M. Jaouen // Physical Review B - Condensed matter and materials physics. — 2007. — Vol. 76. — P. 2-5.
157. Oettel H. Residual stresses in PVD hard coatings / H. Oettel, R. Wiedemann // Surface and Coatings Technology. — 1995. — Vol. 76—77. — P.265–273.
158. Kester D.J. Phase control of cubic boron nitride, Thin Films Phase Control of Cubic Boron Nitride / D.J. Kestep, R. Messier // Journal of Applied Physics. — 2001. — Vol.72. — P. 504.
159. Machunze R. Stress gradients in titanium nitride thin films / R. Machunze, G.C.A.M. Janssen // Surface and Coatings Technology. — 2008. — Vol. 203. — P. 550–553.
160. Effect of the surface modification of titanium nickelide by nitrogen and titanium ions on the adhesion to a nanosized carbon coating deposited by a pulsed vacuum-arc method / M.G. Kovaleva, A.Y. Kolpakov, A.I. Poplavskii, I.Y. Goncharov, M.Y. Arsenko // Russian Metallurgy. — 2013. — Vol. 2013. — P. 746–750
161. Multifractal Analysis of the Surfaces of Protective $(TiAlSiY)N$, $Me_{1-x}N/CrN$ and $Me_{1-x}N/ZrN$ Coatings / Ya. Kravchenko, B. Natalich, M. Opielak, V. Borysiuk // Advances in thin films, nanostructured materials, and coatings. — Singapore: Springer Nature Ltd., 2019. — P. 89-96.
162. Experimental and numerical study of multicomponent nitride coatings based on $TiAlSiY$ fabricated by CA-PVD method / **Ya. O. Kravchenko**, I. Iatsunskyi, O.V. Maksakova, B.V. Natalich, A.V. Dvornichenko, A.D. Pogrebnyak, V.N. Borysiuk // Materials Research Express — 2019. — Vol. — 6. — P. 066406-8.

163. Characteristics of Arc-PVD TiAlSiY and (TiAlSiY)N Coatings / Ya. Kravchenko, I.L. Lebedynskyi, I. Iatsunskyi, V.N. Borysiuk, M.K Kylyshkanov, K.V. Smyrnova // 2017 IEEE 7th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties — 2017.— Vol 1. — P.01FNC02-1-01FNC02-4 – Ukraine.
164. Feder J. Fractals J. Feder. — New York: Plenum Publishers, 1988.
165. Jiang Z. Scale invariant distribution and multifractality of volatility multipliers in stock markets / Z. Jiang, W. Zhou // Physica A. — 2007. — Vol.381. — P. 343-350.
166. Chuang L. Multifractal analysis of fracture surfaces of foamed polypropylene/polyethylene blends / L. Chuang, X.L. Jiang, T. Liu // Applied Surface Science. — 2009. — Vol. 255, No 7. — P. 4239-4245.
167. Gu G.-F. Detrended fluctuation analysis for fractals and multifractals in higher dimensions / G.-F. Gu, W.-X. Zhou // Physical Review E. — 2006. — Vol. 74. — P. 061104.
168. Composite coating materials for the moulding of diffractive and refractive optical components of inorganic glasses / M. Hock, E. Schaffer, W. Doll, G. Kleer // Surface and Coatings Technology. — 2003. — Vol. 163-164. — P. 689-694.

ДОДАТОК А
СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати

1. Structural Features and Tribological Properties of Multilayer Coatings Based on Refractory Metals / A.D. Pogrebnyak, **Ya.O. Kravchenko**, O.V. Bondar, B. Zhollybekov, A.I. Kupchishin // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. — 2018. Vol. — 54. — No. 2, P. — 298–316.
2. Microstructure, phase composition and mechanical properties of novel nanocomposite (TiAlSiY)N and nano-scale (TiAlSiY)N/MoN multifunctional heterostructures / A.V. Pshyk, **Ya. Kravchenko**, E. Coy, M. Kempinski, I. Iatsunskyi, K. Załeski, A.D. Pogrebnyak, S. Jurga // Surface & Coatings Technology. — 2018. — Vol. 350. — P.376 – 390.
3. Experimental and numerical study of multicomponent nitride coatings based on TiAlSiY fabricated by CA-PVD method / **Ya. O. Kravchenko**, I. Iatsunskyi, O.V. Maksakova, B.V. Natalich, A.V. Dvornichenko, A.D. Pogrebnyak, V.N. Borysiuk // Materials Research Express — 2019. — Vol. — 6. — P. 066406-8.
4. Nano-multilayered coatings of (TiAlSiY)N/MeN (Me = Mo, Cr and Zr):Influence of composition of the alternating layer on their structural and mechanical properties / **Ya.O. Kravchenko**, L.E. Coy, B. Peplinska, I. Iatsunskyi, K. Załeski, M. Kempinski, V.M. Beresnev, P. Konarski, S. Jurga , A.D. Pogrebnyak // Journal of Alloys and Compounds. — 2018. — Vol. 767. — P. 483 – 495
5. Multifractal Analysis of the Surfaces of Protective (TiAlSiY)N, Me_{1-x}N/CrN and Me_{1-x}N/ZrN Coatings / **Ya. Kravchenko**, B. Natalich, M. Opielak, V. Borysiuk // Advances in thin films, nanostructured materials, and coatings. — Singapore: Springer Nature Ltd., 2019. — P. 89-96.
6. Characteristics of Arc-PVD TiAlSiY and (TiAlSiY)N Coatings / **Ya. Kravchenko**, I.L. Lebedynskyi, I. Iatsunskyi, V.N. Borysiuk, M.K Kylyshkanov, K.V. Smyrnova // 2017 IEEE 7th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties — 2017.— Vol 1. — P.01FNC02-1-01FNC02-4 – Ukraine.

7. Influence of the deposition conditions on the morphology and structural-phase state of multilayer vacuum condensates (TiAlSiY)N/MoN / **Ya.O. Kravchenko**, A.D. Pogrebnjak, I. Iatsunskyia, S. Jurga. — Poznań, Poland: NanoTech Poland International Conference & Exhibition. — P.104. — 2017.
8. The development of multielement and multilayered protective coatings based on (Ti, Al, Si, Y, Mo)N/A. Pogrebnjak, **Ya. Kravchenko**, M. Kylyshkanov, M. Lisovenko. — Zakopane, Poland: 10th International Conference "New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation. — P. 95. — 2017.
9. **Kravchenko Ya.O.** Development of multilayer condensates based on refractory compounds with a variable composition of the second layer in the composition / Ya.O. Kravchenko, O. Bondar, A. Pogrebnjak — Kazimierz Dolny, Poland: XII-th International Conference on Ion Implantation and other Applications of Ions and Electrons. — P. 97. — 2018.
10. Structure and phase composition of nanostructured functional coatings (TiAlSiY)N/MoN / **Ya.O. Kravchenko**, I. Iatsunskyi, O.V. Maksakova, A.D. Pogrebnjak, K. Kierczynski, T.N. Koltunowicz, P. Zukowski. — Kazimierz Dolny, Poland: XII-th International Conference on Ion Implantation and other Applications of Ions and Electrons. — P.98. — 2018.
11. **Kravchenko Ya.O.** Preparation and study of layered vacuum condensates based on refractory compounds with variable composition of the bilayer / Ya.O. Kravchenko, O. Bondar, A.D. Pogrebnjak. — Kyiv: 6th International Samsonov conference "Material Science of refractory compounds. — P.110. — 2018.