

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ФАКУЛЬТЕТ ЕЛЕКТРОНІКИ ТА ІНФОРМАЦІЙНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

КАФЕДРА НАНОЕЛЕКТРОНІКИ ТА МОДИФІКАЦІЇ ПОВЕРХНІ

МАГІСТЕРСЬКА РОБОТА

за напрямом підготовки 8.153 – «Мікро – та наносистемна техніка»

на тему:

«Формування збагачених Si радіаційно-прискореною дифузією

і мікросегрегацією в ZrN / CrN нан шарових покриттів»

Трецький Богдан Володимирович

Завідувач кафедрою

Науковий керівник

_____ проф. О.Д. Погребняк

_____ проф. О.Д. Погребняк

«__» _____ 2020р.

«__» _____ 2020р

Суми 2020

Реферат

Записка: 42 сторінки, 9 рисунків, 58 джерел літератури.

Об'єкт дослідження – збагачення Si.

Мета роботи – формування збагачених Si дифузійною і сегрегаційною.

Методи дослідження — іонна імплантація в покриття CrN/ZrN, розрахунок значень масового складу зазначених верств в покритті ZrN/CrN після імплантації Si, аналіз профілю глибини за допомогою SIMS, поперечний переріз SAED неімплантованих і імплантованих кремнієм зон опроміненого покриття CrN/ZrN, рентгенівські дифрактограми покриття CrN/ZrN, зчитування величини і ушкоджень у шарах покриттів, дослідження надгратки CrN/ZrN, дослідження зносу після трибологічних випробувань пальця на диску, дослідження енергії заміщення атома металу на атом кремнію (E_{Si}) в різних шарах CrN/ZrN.

Результати — здійснено детальне визначення згідно якого проведено експерименти по формуванню багатих Si радіаційно-прискореної дифузії за участю сегрегації в покриттях ZrN/CrN.

Ключові слова - дифузія, імплантація Si, сегрегація, нанокompозитні покриття, радіаційна стійкість, збагачення, зносостійкість.

Зміст

ВСТУП.....	4
РОЗДІЛ 1 Загальна інформація дослідження.....	5
Пояснення процесу досліджень ZrN/CrN покриттів	5
Аналітичні експериментальні дані	8
Підготовка зразків та їх характеристики	13
РОЗДІЛ 2 Практична частина	14
Розрахунки із перших принципів	14
Результати експерименту	17
Висновки	32
Використана література.....	33

Вступ

На даний час сама нанотехнологія і вивчення наноматеріалів у центрі уваги винахідників та дослідників.

Справа в тім, що за результатами вивчень нових властивостей наноматеріалів, які відбуваються дуже часто у різних лабораторіях світу, вже було втілено в життя дуже багато нових технологічних рішень завдяки яким відбувається велика економія коштів та економія витрати часу у великих масштабах щодо побудов нанофізичних можливостей покриттів.

Найважливішим для розвитку нанотехнологій являється фундаментальний аспект наноструктур і наноматеріалів.

Наприклад важкість досліджень багат шарових покриттів пов'язана із малим масштабом знань у більш нових структурах. Цей масштаб може призводити до глибоких змін у фізичних можливостях матеріалів. Якщо контролювати розміри наночастинок є шанс змінювати їхні характеристики такі як – оптичні, структурні, хімічні, електронні.

Ще дуже важливий фактор полягає в тому, що збираючи наноструктури та покриття можна призводити матеріали з новими функціональними властивостями. Існує ряд робіт, в яких вивчаються багат шарові покриття із структурою ZrN/CrN, що представляють великий науковий і практичний інтерес. Але річ піде саме про формування збагачених Si радіаційно-прискореною дифузією і також разом с сегрегацією в ZrN/CrN багат шарового покриття.

1. Загальна інформація процесу дослідження

1.1 Пояснення процесу досліджень ZrN/CrN покриттів

В сучасному світі нанесення покриттів та також поєднання технологій іонної імплантації може бути дуже корисним при розробці нових радіаційно-стійких систем.

Воно основоположне на дослідженні ефектів імплантації іонів Si з енергією 60 кВ на багатошаровий ZrN/CrN, який являється вирощеним на сталевій підкладці при щільності енергії імплантації 1×10^{-17} см⁻².

Додаткові експериментальні (XRD, HRTEM, EDS, SIMS) і теоретичні (SRIM, Перші принципи) методи були використані для дослідження структурної та композиційної еволюції.

Гідну радіаційну стійкість при імплантації високих доз показала обложена система. В межах передбачуваного діапазону іонів (110 нм) атомна частка Si була розподілена нелінійно з двома максимумами в 10% і 6%, тоді як верхні шари зменшилися по межфазній різкості і кристалличности.

Така незвичайна взаємодія була пояснена переважною кількістю мікроструктурних процесів дифузії і сегрегації на кордонах розділу. Перші принципи дослідження гетероструктур CrN/ZrN (001) підтвердили експериментальні результати і піддали вирівнюванню інтерфейсів з високим вмістом кремнію, щоб вони формувалися ближче до верств хрому, як наслідок більш низької енергії заміщення CrN, а не ZrN.

Впровадження частинок Si забезпечують підвищену зносостійкість, що було виявлено в ході трибологічних випробування «штир на диску». Вважається, що сильні зв'язки Si-Cr і різниця в енергіях зміщення Zr і Cr є основними факторами у формуванні кордонів розділу з високим вмістом кремнію.

Відомо, що для стабільної роботи в сурових умовах навколишнього середовища необхідно для сучасних програм вимагати високу стійкість. В першу чергу це

відноситься до пристроїв і устаткуванню космічних станцій, супутників і теле-радіопристроїв (1-3).

Також існує можливість доповнення загалом завдяки фізичної та хімічної стабільності при взаємодії з ядерними відходами і стійкістю до механічних навантажень/крихкості при впливі високих температур явно присутнє у літературі (4-5). Це стовно саме області ядерної техніки, енергетичних реакторів і термоядерних пристроїв та перелік їх вимог.

Слід зазначити, що в галузі матеріалознавства та фізики конденсованих середовищ багато часу шукали ефективні рішення проблем, що накопичилися у вигляді складнощів шляхом пошуку за межами області типових ядерних матеріалів, в області нанотехнологій (знаходиться у літературі (6-9)).

Щодо полегшення виробництва і випробування, то нанесення радіаційно-стійких захисних покриттів усуває додаткові технологічні етапи.

Багатошарові покриття, крім стійкості до іонізуючого випромінювання, можуть потенційно сповільнювати рух або знищувати точкові дефекти на кордонах розділу і кордонів зерен.

Так як це відношення керамічних покриттів, перевершує металеві завдяки міцному механізму ковалентного зв'язку і більш високою щільності це явно видно у літературі (10-11).

У роботах літератури (12-13) було виявлено, що на основі нітратних сполук встановлюються структури, які можуть витримувати радіаційні пошкодження, що перевищують сотні зсувів на атом ($d_{ра}$) до аморфізації.

Тугоплавкі нітрид-цирконію і хрому (13-14) представляють технічний і науковий інтерес, оскільки вони вже використовуються в багатьох ядерних програмах. Особливий матеріал покриття ZrN, який забезпечує гідне пом'якшення радіаційних ушкоджень навіть при високій щільності потоку енергії поряд з гарну адгезію до металу (15-16).

У літературі (17) Кузнецовою та іншими було виявлено, що розмір зерен в полікристалічних покриттях ZrN викликаний пропорційними їх механічними властивостями і, отже, може контролюватися потоком азоту. CrN - широко

поширений матеріал для покриттів для важких умов експлуатації через гарної стійкості до зношування та окислення (18).

У літературі (17) Кузнецовою та іншими було виявлено, що розмір зерен в полікристалічних покриттях ZrN викликаний пропорційними їх механічними властивостями і, отже, може контролюватися потоком азоту. CrN - широко поширений матеріал для покриттів для важких умов експлуатації через гарної стійкості до зношування та окислення (18).

Характерною рисою групою людей (19) повідомляється, що наноканальні покриття з CrN, створені за допомогою іонної імплантації, володіють ідеальною роллю навіть при підвищеній температурі для подальшого використання в системах з високим рівнем випромінювання через їх мікроструктуру стабільність.

Іонна імплантація дозволяє створювати нові фази і структури в шарах товщиною нанометра, маніпулюючи точковими дефектами (20-21).

Достатньо позитивні властивості можна спостерігати в багатошарових (нанокомпозитних) покриттях на основі CrN/ZrN (22-25).

Проте, для необхідності розробити високоякісне покриття, яке задовольняє всім сучасним вимогам, необхідно встановити зв'язок між процесами, пов'язаними з властивостями і продуктивністю.

Загальна модель зростання, розроблена Барнеттом (26), повідомляє про термодинамічну енергетичну збалансовану деформацію когерентності і міжфазну енергію, де мінімізація міжфазної енергії є руйнівною силою стабілізації напруги когерентності.

В останніх звітах нашої дослідницької групи (27-29), присвячених вивченню нанокомпозитних систем CrN/ZrN, встановлені загальні залежності технологічних параметрів і фізико-механічних властивостей.

Шари мають гарну когерентність з низькою не узгодженою поведінкою решіток і доброю тенденцією до епітаксії, демонструючи структурну стабільність при температурах відпалу.

Однак радіаційна стійкість цієї гетероструктури, наскільки нам відомо, не досліджувалася.

Додавання частинок Si в матрицю з нітриду металу може потенційно збільшити пластичність і викликати «розмиття» кордонів зерен, що впливає на багат шарову нанорозмірну міжфазну структуру.

Чудові механічні властивості, обумовлені модуляцією періоду двошарового нанометра і поглинанням випромінювання збільшеною часткою дефектів Френкеля, надаються прикладом перспективних поліпшень.

Таким чином, в даній роботі ми досліджували фазу, структуру, елементний склад до і після радіаційних процесів (іонна імплантація негативних іонів Si 60 кВ з флюенсом $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$) в нанокompозитних покриттях ZrN/CrN з упором на процеси поширення і сегрегації.

Крім того, ми виконали розрахунок з перших принципів об'ємних CrN і ZrN, а також гетероструктур (надрешітки) CrN/ZrN, щоб досліджувати стабільність кордону розділу і пояснити розподіл кремнію в нанесених нано слоїстих покриттях.

1.2 Аналітичні експериментальні дані

Якщо визначення властивостей багат шарову модель формується на основі CrN та ZrN покриття, то можна зазначити що воно неможливе без надійної ідентифікації їх фази і структурних станів, пов'язаних з методами та режимами осадження розширення можливостей та розширення сфер.

Слід зазначити, що застосування цих плівок можливо лише шляхом оптимізації процесу осадження і також за рахунок створення технологічних умов для процесу структурного утворення нано масштабних плівок із необхідним комплексом властивостей. Бажано щоб виконаний аналіз структурно-фазового, механічного, корозійного та трибологічні характеристики багат шарових покриттів CrN/ZrN дозволили нам зробити кілька загальних висновків, які базуються на багат шарових покриттях.

Перший загальний висновок полягає у методі формування багат шарових покриттів, який вимагає інформації про основні параметри, що визначають їх структуру, фазовий склад та властивості.

Ці параметри такі: значення і форма застосованого потенціалу зміщення, тиск робочої атмосфери, вибір реакційного газу та його швидкість потоку. Температура істотно не впливає на морфологію композицій.

Другим загальним висновком являється зменшення періоду багат шарових структур яке збільшує їх твердість, абсолютна величина якої визначає не тільки фазовий склад, але також розмір зерен у чергових шарах, об'ємна частка між шарових меж та прикордонних областей, рівень внутрішніх напружень у складі та енергетичний фактор під час осадження.

Твердість отриманих композицій може бути значно вищою порівняно з твердістю одношарових матеріалів.

Третім загальним висновком являється підвищення зносостійкості багат шарових систем яке пов'язане зі зменшенням коефіцієнта тертя, утворенням покриття з низькими стискаючими напруженнями, досить високою твердістю, і значною адгезією.

Узагальнені експериментальні дані дають можливість цілеспрямовано впливати на структуру, фазовий склад, а також фізико-механічні характеристики покриттів, які є однією з найважливішою та перспективною серед сучасних тенденцій отримання нових матеріалів.

Також описання стосується фізичних та механічних властивостей плівок CrN/ZrN та їх зв'язок з трибологічними особливостями.

Автори виявили, що концентрація компонентів N, Cr та Zr залишається незмінною по всій товщині покриття. Середнє значення атомного складу плівок має порядок $(Cr+Zr)/N = 1$. Структурне утворення покриттів визначали за допомогою дифракції рентгенівських променів.

Підкреслюється, що незалежно від швидкості обертання носія підкладки формуються покриття з переважною орієнтацією.

Однак ці покриття мають різний рівень внутрішніх напружень, тобто якщо товщина двошару зменшується (до 2,1 нм), то напруження внутрішнього стиску зростають (до 2,7 ГПа).

Крім того, розміри кристалів, що утворюють, змінюються в межах 6,2–9,4 нм залежно від інтенсивності дифракційних піків та товщини бішару.

Аналіз експериментальних даних і принципи першого розрахунку дозволяють припустити потенційний механізм 2-горбічного профілю легуючої домішки Si, яка має максимальну концентрацію в міжфазних вузлах між другим і третім бішарами ZrN/CrN.

Центральну роль у формуванні цього профілю грають кілька факторів: перший - це відмінність енергії вузлового зміщення Ed Zr і Cr.

Другий - радіаційна сегрегація частинок Si в шари CrN за рахунок високої ймовірності розчинення іонів Si в матриці Cr (із середньою концентрацією до 10 ат.%), де вона сприяє утворенню Cr₃Si, або аналогічна структура в локальному обсязі в шарах CrN.

Проте, результати електронної та рентгенівської дифракції не виявили присутності цих фаз. Третій фактор є впливом кордонів розділу в якості дифузійного бар'єру для атомів і вакансій. Отже, уповільнений рух іонів Si-призводить до стехіометричним змінам.

Таке виникнення підкреслює домінування процесів локальної сегрегації і розчинення при дифузії в імплантованих областях.

Порівняльне дослідження бінарних покриттів CrN і ZrN (51) показало, що CrN має кращу радіаційну стійкість при опроміненні іонами Kr³⁺ з енергією 600 кеВ. Це добре узгоджується з нашими результатами, хоча в нашому випадку енергія іонів істотно нижче.

У наноконпозиційному покритті CrN/ZrN з каскадним пошкодженням, що досягає 100 dpa, Zr диспергується разом з потенційним укрупненням (за результатами XRD), концентрація Si досягає 10 ат. %.

Більш того, зерна можуть діяти як потік випромінювання, поширюючи рух дефектів і кластеризації на кордонах.

Слід зазначити, що через вплив гетерофазних кордонів рекомбінація межузельних дефектів має асиметричний характер (21).

Через невелику товщину окремих шарів, а також кордону розділу між ними вельми можлива міграція і обмін атомів Si з N з подальшим утворенням міцної ковалентного зв'язку Si_3N_4 .

Сегрегація кордонів зерен в об'ємних матеріалах в даний час являє собою сучасний підхід до міжфазного дизайну радіаційно-стійких структур (46).

Зменшення розміру зерна з подальшим збільшенням щільності дефектів і, як наслідок, розвитком каскадів зміщення на кордонах зерен.

Також необхідно враховувати вплив неоднорідних кордонів розділу між зернами.

Фактично вони повинні відповідати основній рухаючій силі завдяки якій генеруються дефекти (відкати) в матриці покриття.

У (41) Углов та інші згадали, що енергія зсуву залежить від міжвузлового руху вакансії і внутрішньокристалічного тертя, коли кількість і розмір зон нестабільності (рекомбінації) визначають ймовірність поширення атомів.

Порогова енергія в такій нанослойній структурі ZrN/CrN спочатку дуже висока, але змушена знижуватися через асиметричні взаємодії і накопичення частинки Si.

Поблизу кордону важчим атомам Cr легше витіснити більш легкі атоми N і Zr, що призводить до переважного розташуванню міжвузлових атомів в шарі ZrN . Таке припущення добре узгоджується з (21), де міграція іонів не була пов'язана з різницею в енергіях утворення ZrN і TaN .

Мікроструктурна сегрегація є більш складним явищем, враховуючи, що її джерело повинно супроводжуватися частковим затвердінням і структурним розупорядкуванням в локальних областях (52).

Якщо взяти до уваги наприклад, в (53) для плівки BeZnO на підкладці Al_2O_3 після термічно індукованої дисоціації решітки і дифузії виявлена виражена сегрегація з дефектним осадженням.

Підвищена рухливість за рахунок термічного відпалу при 800°C викликає зустрічну дифузію Be і Zn, що призводить до високого накопичення міжвузлових атомів Zn і гігантського зменшення дефектів, що компенсують заряд.

Це, в свою чергу, послужило джерелом нанорозмірного інтерфейсного шару ZnAlO.

Опромінення, на відміну від відпалу, має справу з меншими енергіями, але з більшою локальністю. Зокрема, в нашому випадку локальними областями були кордони розділу між послідовними шарами CrN і ZrN.

Рушійною силою такого процесу потенційно може бути мінімізація повної вільної енергії метастабільних розчинів Cr-Si-N.

У дослідженні (54) додавання Si в покриття CrN при утриманні 2% Si почався процес розчинення, і нанокompatитна структура CrSiN з'явилася у вигляді нанозерен CrN, оточених аморфною матрицею CrN, багатою Si.

Це забезпечує поліпшенню механічної характеристики і стабільність при високих температурах.

У багат шаровій структурі ZrN/CrN виявлення аморфної фази ускладнено, оскільки домішки концентруються дуже локально і послаблюються наступними шарами.

Тим не менш, це найбільш ймовірний з можливих хімічних механізмів. Позитивна сторона відбувається з урахуванням структурних перетворень та полягає в підвищенні зносостійкості до стирання.

Це може бути результатом досліджень дислокаційних петель у верхніх поверхневих шарах.

В основному цей ефект досліджувався на металевих матеріалах (55), але в нашому випадку керамічний нанокompatит з дрібними зернами повинен демонструвати іншу поведінку.

Крім того, ефекти кордонів розділу і дифузії після імплантації можуть бути визначені через певний період розмиття ZrN як наслідок атомних зіткнень. Формування вузлів з плоскими міжвузловими петлями відбувається, швидше за все, поблизу кордонів розділу шарів (в меншій мірі) між нанозернами. Це початок утворення крайових дислокацій, в результаті чого підвищується зносостійкість.

1.3 Підготовка зразків та їх характеристики

В якості підкладок використовувалися пластини з нержавіючої сталі (SUS₃₂₁) з характерним розміром $22 \times 20 \times 2$ мм³. Зразки закріплювали на тримачі підкладок, розрахованому на 3-х кратне безперервне обертання (28). Перед нанесенням покриттів поверхню очищали тліючим розрядом 300 В.

Осадження проводилося з двох металевих катодів з Cr і Zr з чистотою 99,9% в атмосфері азоту ($P_N = 0.16$ Па) протягом 90 хвилин. Напруга зсуву і ток дуги підтримувалися на рівні - 150 В і 100 А відповідно, а температура підкладки становила 250°C. Іонну імплантацію проводили на прискорювачі Nissin High Voltage Co Ltd. (30) при енергії іонів 60 кеВ і щільності струму 1.36 мА/см².

Рентгеноструктурний фазовий аналіз до і після імплантації негативних іонів виконували на дифрактометрі Bragg-Brentano θ - 2θ (RINT 2500 MDG, Rigaku, Japan), обладнаному Cr-K α ($\lambda = 0.2289$ нм), при напрузі радіаційної трубки 40 кВ і струм 15 мА.

Середній розмір зерна був розрахований за рівнянням Шеррера (31) з поправкою на інструментальне розширення $0,05^\circ$.

Дослідження методом просвічуваної електронної мікроскопії високого дозволу (HRTEM) і висококутового кільцевого темного поля - скануючої електронної мікроскопії - енергодисперсійної спектроскопії (HAADF-STEM-EDS) проводилися на мікроскопі JEOL F 2100 з енергією електронів 200 кВ і встановленому енергодисперсійному рентгенівському спектрометрі.

Перед іонним травленням була нанесена тонка вуглецева плівка для запобігання пошкодження зразків, після чого вони були підготовлені з використанням FEI Xe-pFIB.

Його вийняли на місці і приварили Pt до ґрат ПЕМ з молібдену. Остаточне розведення було виконано з використанням іонного подрібнення Ag в млині Fischione Model 1 040 Nanomill для зменшення кінцевої товщини зразка та запобігання пошкоджень поверхні.

Глибинний мас-спектрометричний аналіз вторинних іонів проводився з використанням пучка іонів O_2^+ 5 кВ.

Як апарату використовувалася робоча станція Hiden SIMS, оснащена іонної гарматою IG20 і 9-мм квадрупольним мас-аналізатором Maxim HAL7.

Енергія іонного пучка O_2^+ становила 2 кВ з додатковою подачею кисню в вакуумну камеру для досягнення тиску 1×10^{-8} Торр.

Трибологічних випробування (штир по кулі) було проведено на нано-трибометр Anton Paar штир/кулька-на-диску (NTR₂) в умовах сухого тертя, що забезпечує освіту вимірних слідів зносу на поверхні зразка.

Куля з Si₃N₄ діаметром 0,5 мм використовувався в якості контртіла з доданими навантаженнями 0,3 і 0,5 Н.

Знос вимірювався як поверхня поперечного перерізу доріжки ковзання і реєструвався за допомогою інструменту для вимірювання профілю Intra Form Talysurf.

2 Практична частина

2.1 Розрахунки із перших принципів

Деякі особливості розрахунків, виконаних в даній роботі, докладно описані в попередньому дослідженні групою людей (27). У цій знахідці слід зробити акцент на обчислювальних деталях, які були згадані в цьому посиланні з цієї літератури. Гетероструктура CrN/ZrN була представлена 128-атомними суперосередку, побудованими з двох 64-атомних кубічних комірок B1 (NaCl) - CrN і B1-ZrN, вирівняних в z-напрямку.

Для моделювання магнітного безладу парамагнітного Cr[↑]_{0.5}Cr[↓]_{0.5} N (надалі CrN) була використана спеціальна 64-атомна квазівипадкова структура (SQS) (32). Поряд з великомасштабними системами, розраховано 2-атомні структури FCC-Si, BCC-Cr, HCP-Zr і N₂ для оцінки енергії утворення і заміщення гетероструктур та об'ємних CrN і ZrN. Розрахунки проводилися з використанням першопринципового коду псевдопотенціалу «Quantum ESPRESSO» код (33) з періодичними граничними умовами.

Використовувалися узагальнені градієнтні наближення (GGA) Пердю, Берка і Ернцерахофа для обмінної кореляційної енергії і потенціалу (34), а також дуже м'які псевдопотенціали Ван-Дербільта.

Енергія відсічення становила 500 еВ. Інтегрування зон Бріллюена проводилося з використанням спеціальних сіток Монкхорста-Пак для 64-, 128- і 2-атомних структур відповідно з певними ознаками та фазами.

Всі початкові суперосередки були оптимізовані за допомогою алгоритму Бройде-Флетчера-Голдфарба-Шанно (35). Завдяки цієї процедури надається можливість одночасно надавати релаксацію, як атомних базисних векторів, так і атомних координат.

Міжфазна енергія на площу інтерфейсу (E_I) розраховувалася таким чином, що із самого початку звичайно була оптимізована геометрія вихідної 128-атомної гетероструктури.

Потім щоб 128-атомні надкоміркі CrN і ZrN релаксували з фіксованими параметрами решітки a і b , які були рівні параметрам оптимізованої гетероструктури. Значення E_I було визначено як (36):

$$E_I = \frac{E_T^{(CrN/ZrN)} - \frac{1}{2}(E_T^{CrN^*} + E_T^{ZrN^*})}{2S}, \quad (1)$$

де $E_T^{(CrN/ZrN)}$, $E_T^{CrN^*}$ і $E_T^{ZrN^*}$ - повні енергії 128-атомних релаксованих надрешітки гетероструктури, об'ємно-деформованого CrN і ZrN.

Для всіх структур вектори клітин a і b були однаковими.

$S = 4$ - площа інтерфейсу, $m(\text{CrN}) = 66.00280$, і тоді $m(\text{ZrN}) = 105.2307$, $v = 1$, $h = 0.1$, $g = 9.80665$.

Повна енергія є результатом підсумку кінетичної і потенціальної. Тому формулу для її обчислення можна записати в такий спосіб: $E_t = E + P = m \cdot v^2 / 2 + m \cdot g \cdot h$.

Енергію утворення на одиницю площі гетероструктури CrN/ZrN (E_{Form}) можна виразити таким чином:

$$E_{Form} = E_{Str} + E_I, \quad (2)$$

де

$$E_{Str} = \frac{\frac{1}{2}(E_T^{CrN^*} - E_T^{CrN} + E_T^{ZrN^*} - E_T^{ZrN})}{2S}, \quad (3)$$

являється сама по собі енергією деформації.

У висновку маємо $E_t(\text{CrN}) = 97.7$; $E_t(\text{ZrN}) = 117.3$; $E_t(\text{CrN/ZrN}) = 253.4$;

$E_I = 145.9/8 = 18.2$; $E_{str} = 1.2$; $E_{form} = 19.4$;

Енергія утворення може бути позитивною або негативною, маючи на увазі, що гетероструктура CrN/ZrN може бути термодинамічно менш або більш стабільною, ніж відповідні обсяги в ізоляції, відповідно.

Енергія саме кордону розділу визначається завдяки хімічному зв'язку між CrN і ZrN, що утворює поверхню розділу, тим самим контролюючи адгезійні властивості.

Енергія деформації визначається неузгодженістю решіток: чим більше неузгодженість решіток, тим вище внесок позитивної деформації E_{Str} в енергію утворення.

Визначимо енергію заміщення, пов'язану з заміщенням одного атома Cr або Zr одним атомом Si:

$$E_{Si} = \frac{E_T^{M_{n-1}Si_1N_n} - E_T^{M_nN_n} - E_T^{Si} + E_T^M}{2n}; \quad (4)$$

для сипучих матеріалів [$n = 32$], і

$$E_{Si} = \frac{E_T^{M_1n-1Si_1N_n/M_2nN_n} - E_T^{M_1nN_n/M_2nN_n} - E_T^{Si} + E_T^{M_1}}{2n}; \quad (5)$$

для гетероструктур [$n = 32$]. В (3) і (4), $M, M_1, M_2 = \text{Cr, Zr}$; E_T - повні енергії гетероструктур, об'ємних структур Si, M і M-N.

Для CrN і ZrN, розрахункові параметри решітки $a_{\text{CrN}} = 4.110\text{\AA}$ і $a_{\text{ZrN}} = 4.595\text{\AA}$ добре узгоджуються з поставленими експериментальними значеннями 4.135\AA [PDF 076-2494] і 4.60\AA [PDF 085-0961], відповідно.

Розраховані енергії утворення CrN і ZrN становлять - 1,734 еВ/атом і - 0,518 еВ/атом, що можна порівняти з експериментальними значеннями - 1,836 еВ/атом і - 0,586 еВ/атом відповідно до дослідження (37).

Розрахункові параметри решітки та енергії утворення інших авторів склали $4,146\text{\AA}$ і - 0,441 еВ/атом саме для CrN і $4,618\text{\AA}$ і - 1,686 еВ/атом і для ZrN відповідно дослідженню (38).

Звертаючи увагу особливо наглядно видно, що розрахункові характеристики досить добре узгоджуються з доступними експериментальними і теоретичними значеннями від інших авторів, що підтверджує надійність нашого підходу.

2.2 Результати експерименту

Спочатку відбувалося проведення оцінки для моделювання іонної імплантації в покриття CrN/ZrN за допомогою моделі Кінчіна - Піза з використанням пакета SRIM-2008, який являє собою стандартну програму моделювання ушкоджень та глибини імплантату методом Монте-Карло (39-40).

Порогові енергії зміщення іонів, що визначаються рівнянням для граничної енергії E_{max} , яка передається в пружних зіткненнях атому в вузлі решітки падаючим іоном, які мають енергію E (41):

$$E_{\text{max}} = \frac{4m_{\text{ion}}M}{(m_{\text{ion}} + M)^2} \times E, \quad (6)$$

де M і m_{ion} - маса атома і іона відповідно.

Виходячи з цих значень можна вирахувати граничну енергію для обох нанопокриттів.

Таким чином, для отримання порогової енергії, наприклад, утворення висновку Zr при опроміненні ZrN/CrN іонами Si з енергією E , необхідно замінити енергію зміщення E_d , яка потрібна для зміщення атому Zr з його вузла решітки в ZrN в результаті пружних зіткнень у формулі. (6) замість E_{max} . Те ж саме є можливість звести і для Cr і N.

Моделювання (рисунок 1) показує, що іони починають сповільнюватися після 42 нм в області кордону розділу ближче до CrN.

Максимальна атомна концентрація Si набагато нижче 15 ат.% і також враховуючи високе число dpa (> 100) яке припускають як явна перевага великих радіаційних процесів в межах заданого флюенса (1×10^{17} іонів / cm^{-2}).

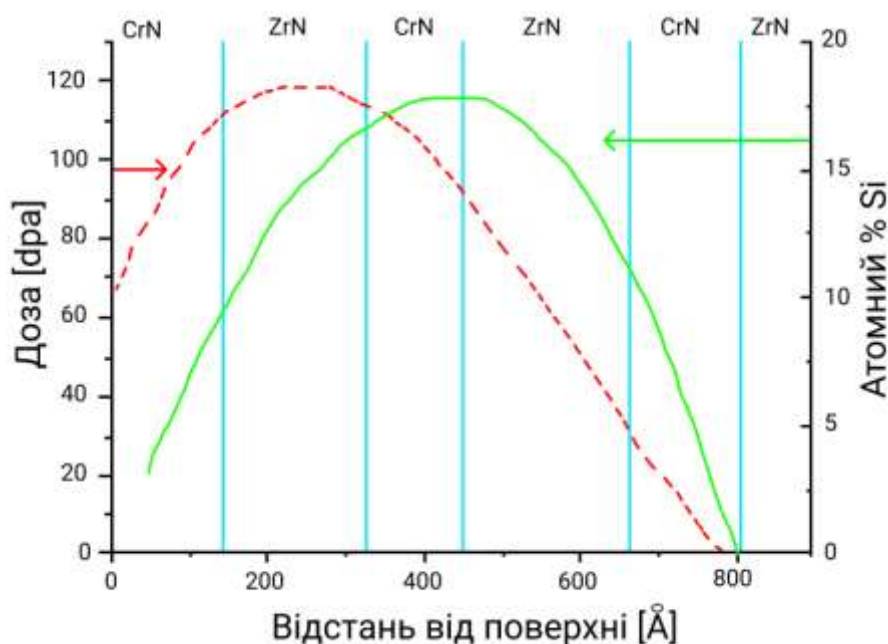


Рисунок – 1. SRIM розрахував дальність і пошкодження (режим Кінчіна-Піза) в шарах нітрид хрому/нітрид цирконію для опромінення іонами Si 60 кеВ при флюенсу 1×10^{17} іонів/ cm^{-2} .

Рентгенівський дифракційний (XRD) фазовий аналіз застосовували для дослідження структури покриттів як обложених, так і імплантованих Si.

Обидві картини (рисунок 2) показують домінуючу дифракцію від площини ГЦК ZrN і CrN з посередньою інтенсивністю площин, що зазвичай приписується саме загальному орієнтованому зростанню нанокристалітів в цій схемі.

Кристалографічні піки, які стосуються гексагональній фазі, не ідентифіковано, тому її частка в покритті дуже обмежена.

Подальші виявлення досліджуваних матеріалів виявили збільшення ширини та інтенсивності піків ГЦК фази в імплантованому зразку.

Розрахунковий розмір зерна Шерера становить 10 ± 5 нм для зразка після осадження і 8 ± 4 нм для імплантованого зразка.

Оскільки часто згадується, що щільність дислокацій обернено пропорційна розміру зерна в співвідношенні $\sim 1/D$, можна припустити, що в зразку, імплантованому Si, спостерігається менша частка 2D-дефектів.

На рис.3 чітко показані приклади щодо репрезентативних зображень HRTEM і SAED зразків як обложених, так і імплантованих Si через точний поперечний переріз.

Також слід зазначити, що кільцеві вимірювання дифракції електронів підтвердили яскраво виражену полікристалічну природу зразків (рис. 3 а, б) з деяким очевидним зростанням.

На дифракції видно як шари CrN, так і ZrN, що означає, що після релаксації плівки когерентно стабілізувалися. Дуги на БПФ яка виділена на (рис. 3с) показує виділений напрямок росту до (200).

Подібні механізми релаксації та зміцнення, засновані на теорії руху дислокацій Келера (42), які саме були виявлені для (CrN/ZrN) / (Cr/Zr) і детально описані в літературі (27, 43).

Слід зазначити, що структура, розглянута в (27), демонструє підвищену нанотвердість до 34 ГПа через велике когерентне зростання і нанорозмірів зерен 9 нм.

З огляду на це можна робити висновок, що ці значення дуже схожі на значення в цій статті.

Підвищення температури відпалу ініціює дифузю і сегрегацію, завдяки чому подальше зародження наночастинок на поверхні, що відповідає монотонному зменшенню енергій фононної решітки та енергії зазору плівок.

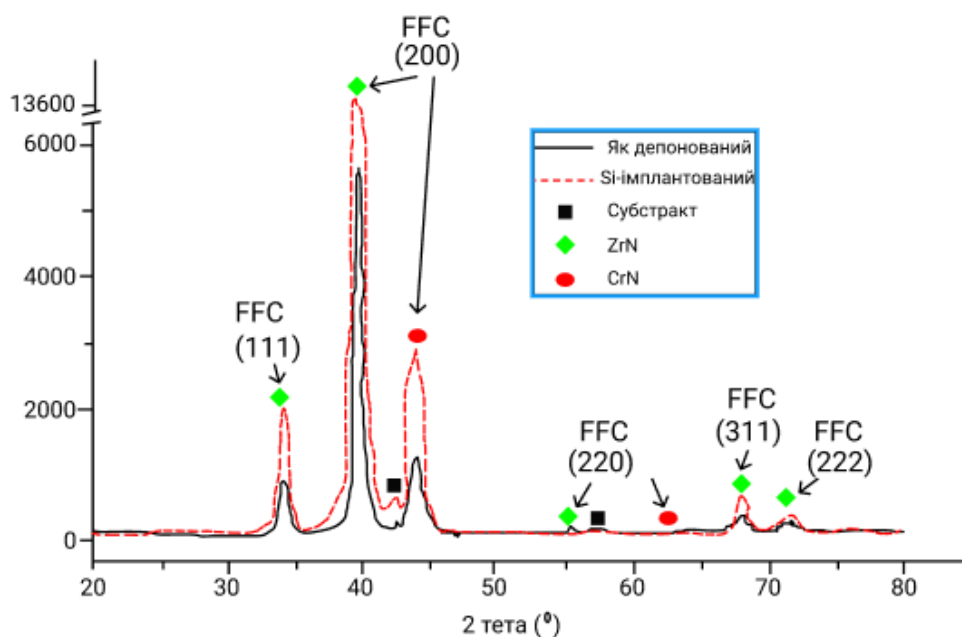


Рисунок - 2. Рентгенівські дифрактограми покриття CrN/ZrN: Si 60 кеВ, імпантований (червона пунктирна лінія) і безпосередньо обложений (чорна суцільна лінія). Однозначні піки відповідають підкладці з нержавіючої сталі

Багатошарова структура характеризується однорідною товщиною із середнім двошаровим періодом $\Lambda = 26$ нм, який розходиться приблизно на 1-2 нм, що є звичайною періодичною для 3-кратного осадження (44).

Шари Cr менше шарів Zr через те, що вихід розпилення Zr набагато нижче, ніж у Cr (45) ($Y_{Zr} / Y_{Cr} = 0,36$).

Після імплантації три верхніх шари під захисним шаром P_t (рис. 3d) виглядають сильно розмитими в порівнянні з прямокутними шарами в стані після нанесення.

Це вказує на сильне нееластичне розсіювання під час імплантації іонів, а також на повторне розпилення азоту.

Перетворення Фур'є, яке являється витягнутим з 1-го шару CrN (відзначено червоним) і викликане з 1-го шару ZrN (відзначено зеленим), чітко показують слабку гексагональну кристалічну структуру цих шарів, що являється дуже важливим у якості дослідження багатошарового нанопокриття.

У 2-му шарі CrN з найбільшою концентрацією Si згідно SRIM відсутність плям БПФ є наявність аморфної структури. Також помітно, що товщина верхнього

шару ZrN збільшується за рахунок часткової витрати частково напиленого шару CrN.

Можна припустити різні процеси, зокрема дифузію, розчинення в решітці CrN і сегрегацію (46, 47).

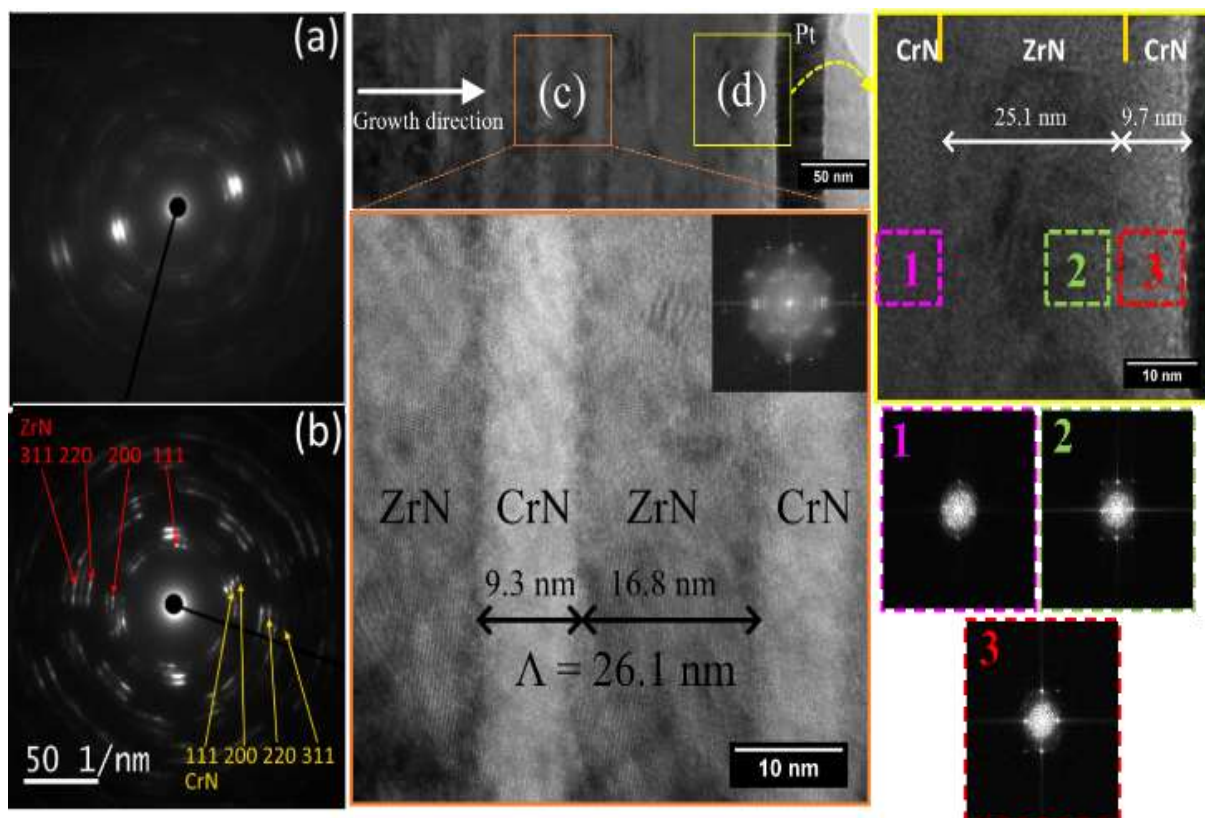


Рисунок - 3. Поперечний перетин SAED обложеного (а) і імплантованого Si (b) покриття і зображень HRTEM з обраних областей (c, d) з неімплантованих і імплантованих кремнієм зон опроміненого покриття CrN/ZrN відповідно.

Вставки відповідають БПФ, взятим із зазначених точок

Перші ознаки характерного укрупнення зерен фази в верхніх шарах особливо видно в 2-му і 3-му шарі.

Подальший аналіз STEM-EDS-MAP перших шарів багатшарової структури CrN/ZrN (Рисунок Si) до і після імплантації Si показав внесок негативних іонів в стехіометрію верхніх шарів.

В результаті утворення твердого розчину Cr-Si-N і укрупнення зерен фази Si_xN_y в верхніх шарах, особливо в максимумах 2-го і 3-го шарів CrN, стехіометрії становитиме $(\text{Cr}_{20}\text{Si}_{10}\text{Zr}_{28})\text{N}$.

При цьому в проміжку між ними (шар ZrN) стехіометрія буде помітно змінюватися, а саме приріст $(\text{Cr}_{20}\text{Si}_6\text{Zr}_{25})\text{N}$, товщина якого складе ~ 10 нм.

Структура форми і атомний розподіл шарів, що зіткнулися з іонами, істотно відрізняються від вихідних.

Шар ZrN наглядно демонструє розширення від 26 нм до 35-36 нм в результаті каскадів зміщення Zr, викликаних атомами Si (і частково N) (110-115 дпа) відповідно до моделюванням SRIM, наглядно видно на (рис. 1).

Профілі складу взяті з кількісної оцінки (метод Кліффа-Лорімера), представленої на малюнку 4а.

Пік атомної частки Si становить $10 \pm 0,3$ ат. % у 2-му і 3-му шарах Cr і в середньому становить 6,1 ат. % в цій області.

Щоб виділити зміни, викликані іонною імплантацією в атомному складі, була застосована така ж кількісна оцінка (рис. 4b).

Вони дають незначний фоновий сигнал Si в 0,3% в зеленій області (систематична помилка оцінюється консервативно в 1-2%) і концентрацію яка являється імпантовано до області (рис. 3d) в 5,5%, що частково корелює з результатом сканування EDS (Рисунок Si).

Є можливість зробити висновок, що механічні властивості також повинні бути відносно близькими.

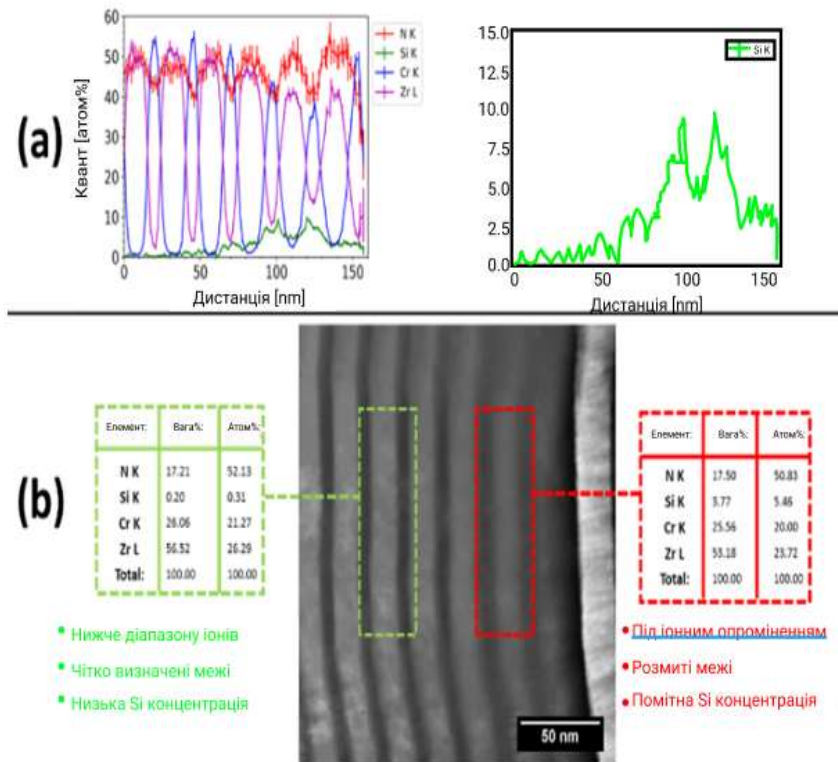


Рисунок - 4. Типові скани лінії EDS (a) і напівкількісний розрахунок значень масового складу зазначених верств в покритті ZrN/CrN після імплантації Si- (60 кеВ) (b).

Азот перерозподіляється, виходячи з верхньої частини покриття, і його концентрація коливається на 2-2,5% в порівнянні з вихідною.

Це може бути пов'язано з більш низькою енергією зміщення E_d Zr в порівнянні з Cr, тому тут спостерігається майже в 2 рази ширший пік Zr.

Іонне змішування також є важливим механізмом, оскільки кордон між імплантованими шарами не зважають однорідними.

Помірне розчинення Si в Cr (до 10 ат.%) При кімнатній температурі можна помітити з фазової діаграми Cr-Si (48).

Для підтвердження твердження про наявність змісту Si в шарах Cr був проведений елементний аналіз SIMS (з більш високою точністю).

Аналіз проводився з декількох окремих ділянок розміром 300×300 мкм (іонний струм 12 нА) і 450×450 мкм (іонний струм 55 нА), щоб підтвердити однорідність складу по всій плівці.

На рис. 5а, б показано типове розподіл елементів вздовж кожного кратера. Сигнал струму Si^+ осцилює з глибиною, і більш високі значення цього струму які спостерігаються в CrN, а не в шарах ZrN.

Проте найбільша його позначка була отримана не в середині шару CrN, а ближче до кордону розділу CrN/ZrN.

Опрацювання з використанням даних STEM-EDS з попереднього експерименту (рис. 4) дозволила досягти нормалізованих профілів концентрації атомів Si (рис. 5b), досягнувши пікової концентрації 10 ат. %.

Чітко видно, що глибина отриманого профілю SIMS більше, ніж у EDS-сканування, тобто вище 150 нм, а не 120 нм.

Ймовірно, це пов'язано з частковою ерозією за рахунок об'ємного розподілу віддачі Si, оскільки метод глибинної SIMS більш чутливий до локальних коливань сигналів елементів в обсязі.

Крім того, розщеплення Si в формі дублета можна було чітко ідентифікувати за піковими концентраціями на кордонах розділу між верхніми біослоями.

Це також добре узгоджується з гіпотезою про рівноважному змішуванні Cr-Si по фазовій діаграмі.

Розчинність Si з Cr затруднена через те, що зв'язки CrN містять крайню частину покриття, але чистий Cr через каскадів зміщення. Більш низька енергія зв'язку атомів азоту в решітці CrN викликає більш швидку дифузю.

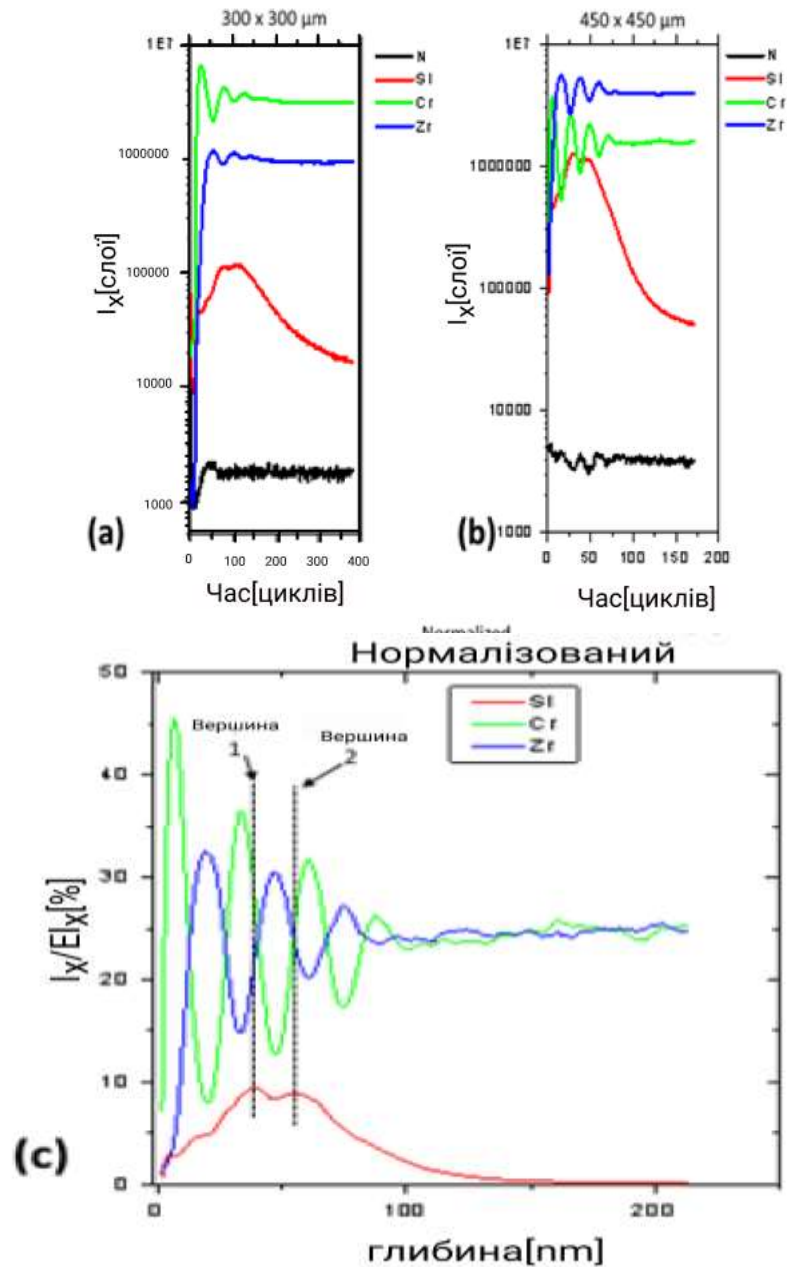


Рисунок - 5. Аналіз профілю глибини за допомогою SIMS: (а) область аналізу: 300x300 мкм, іонний струм $I = 12$ нА, ток первинного іонного пучка, (b) кратер 400x400 мкм. $I = 55$ нА струм первинного іонного пучка. Наповнення киснем 1.10^{-6} мбар, (c) Кремнієвий профіль після калібрування.

Імовірно не менше 10 ат. % кремнію в покритті і відкалібровані відповідним чином.

Для більш детального дослідження міжфазних властивостей загрозованих плівок були проведені розрахунки з перших принципів об'ємних структур CrN і ZrN, а також свєрхрешеток на основі CrN/ZrN.

Надрешітки з такою орієнтацією були виділені з урахуванням того, що нанесені покриття мають текстуру з переважною орієнтацією кристалітів. На рисунку 6 показано розташування атомів всередині надрешітки CrN/ZrN (001) і атомні конфігурації навколо одного атома кремнію в Cr₃₂Si₁N₃₂ і Zr₃₂Si₁N₃₂ після структурної оптимізації.

Видно, що атоми Cr[↑] і Cr[↓] розподілені випадковим чином і обидва присутні на кордоні розділу. Їх магнітні моменти межуються в діапазоні 2,0 - 2,2 μВ в залежності від місцевого оточення.

Оскільки $a_{CrN} < a_{ZrN}$, ZrN буде стискатися, в той час як CrN буде розширюватися до деякої міри уздовж бічної площині a-b plane, якщо вони утворюють когерентну надгратку.

Це добре видно з малюнка 7, де показано зміна межслоєвої відстані (h) вздовж напрямку [001] в гетероструктурі CrN/ZrN (001): в середині субодиниць CrN і ZrN $h < h_{CrN}$ і $h > h_{ZrN}$ відповідно.

Значення h на переході CrN/ZrN менше, ніж середнє значення міжшарових відстаней в об'ємних CrN і ZrN (див. рисунок 8), що вказує на сильну хімічну зв'язок навколо кордону розділу.

Дійсно, розрахована енергія кордону розділу для свєрхрешетки CrN/ZrN склала - 0.269 Дж/м² (рівняння (2)). Негативна поверхнева енергія показує, що освіта кордону розділу енергетично вигідно в порівнянні з напруженими об'ємними CrN * і ZrN **.

Однак енергія пласта, розрахована за формулами. (1) - (3), $E_{Form} = 0.745$ Дж / м², позитивна через великого значення енергії деформації $E_{Str} = 1.014$ Дж / м². Звідси впливає, що свєрхрешітці CrN/ZrN є метастабільною через велику накопичення енергії деформації в результаті неузгодженості решіток.

Оцінено енергію змішування випадкового твердого розчину $\text{Cr}_{16}\text{Zr}_{16}\text{N}_{32}$ і виявили, що вона становить приблизно 0.063 еВ/атом, що вказує на термодинамічну рушійну силу для розділення фаз на його бінарні складові.

Ці дані ясно показують, що нанесені нанослойні покриття CrN/ZrN повинні мати не замілені різкі кордони розділу фаз.

Досліджено вплив заміщення атома металу атомом кремнію на структурно-енергетичні характеристики розглянутих матеріалів. На рис. 8 б, з показана релаксація решітки навколо атома кремнію в CrN і ZrN . Атоми азоту в обох структурах зміщуються в бік атома кремнію.

Для CrN цей зсув неоднорідний через випадкове розташування атомів Cr^{\uparrow} і Cr^{\downarrow} . Середня довжина зв'язку Si-M в CrN і ZrN становила 1,925 Å і 2,046 Å відповідно.

Енергії заміщення, розраховані за формулами. (4) і (5) для різних верств, перпендикулярних напрямку [001] в CrN/ZrN (001), показані на рис. 9.

Припускаємо, що для реальних багат шарових структур з товщиною шару ~ 10 нм (як у дослідженні) властивості в середині таких шарів будуть наближатися до властивостей відповідних об'ємних матеріалів. Тому вважаємо, що порівняння значень E_{Si} навколо міжфазної межі з енергіями заміщення для об'ємних CrN і ZrN буде цілком виправданим.

Результати, представлені на рис. 8, припускають, що кремній буде концентруватися на стороні CrN , ближче до кордону розділу, оскільки чим нижче енергія заміщення, тим вище ймовірність заміщення атомів металу атомами кремнію.

Ця модель розподілу атомів кремнію заміщення в гетероструктурі CrN/ZrN (001) узгоджується з нашими експериментальними результатами, представленими вище для нанорозмірних багат шарових покриттів CrN/ZrN .

Те, що E_{Si} для CrN нижче, ніж для ZrN , можна пояснити в першому наближенні, з огляду на той факт, що, згідно з безлічі рентгеноструктурних досліджень кристалів, довжина зв'язку Si-N в різних політипах Si_3N_4 складає $\sim 1.64 - 1.83$ Å.

Це значення ближче до 1,925 Å в CrN , ніж до 2,046 Å в ZrN .

У багат шарових покриттях випадки можуть концентруватися на кордонах розділу, і це може сприяти локалізації атомів кремнію в області інтерфейсу після імплантації.

Однак в будь-якому випадку, згідно з результатами, концентрація кремнію буде вище на стороні CrN, ніж на стороні ZrN.

Вважаємо, що цей висновок буде підтверджений для інших можливих гетеропереходов, наприклад, для орієнтованих по напрямках [110] або [111].

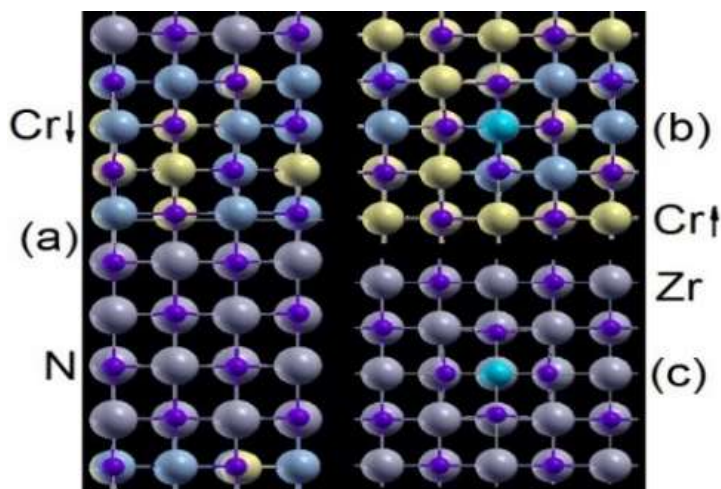


Рисунок - 6. Понадрешітка гетероструктури CrN/ZrN (001) (a) і атомні конфігурації навколо атома кремнію (синій кружок) в осередках CrN (b) і ZrN (c) гетероструктури.

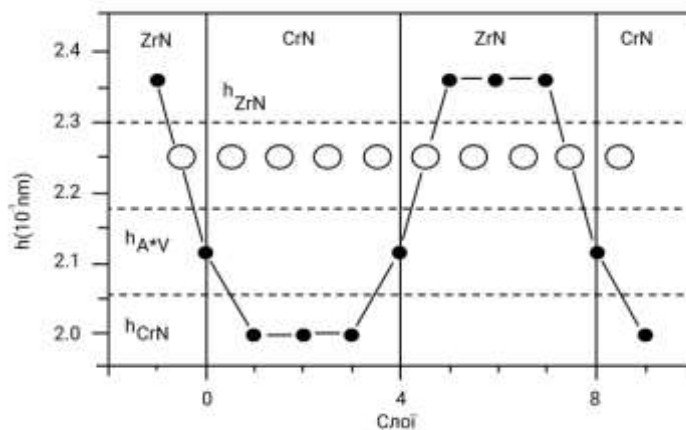


Рисунок - 7. міжслойна відстань (h) в напрямку [001]. Великі білі гуртки позначають ланцюжок атомів вздовж напрямку [001]. Пунктирними горизонтальними лініями позначено міжслойні відстань в обсязі CrN (h_{CrN}), ZrN (h_{ZrN}) і $h_{AV} = \frac{1}{2} (h_{CrN} + h_{ZrN})$.

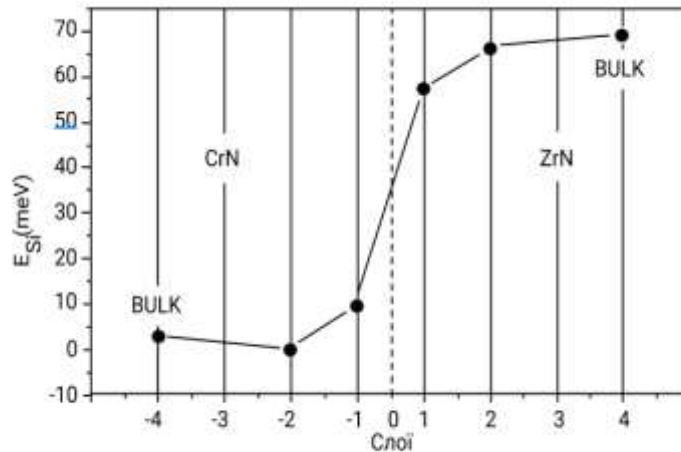


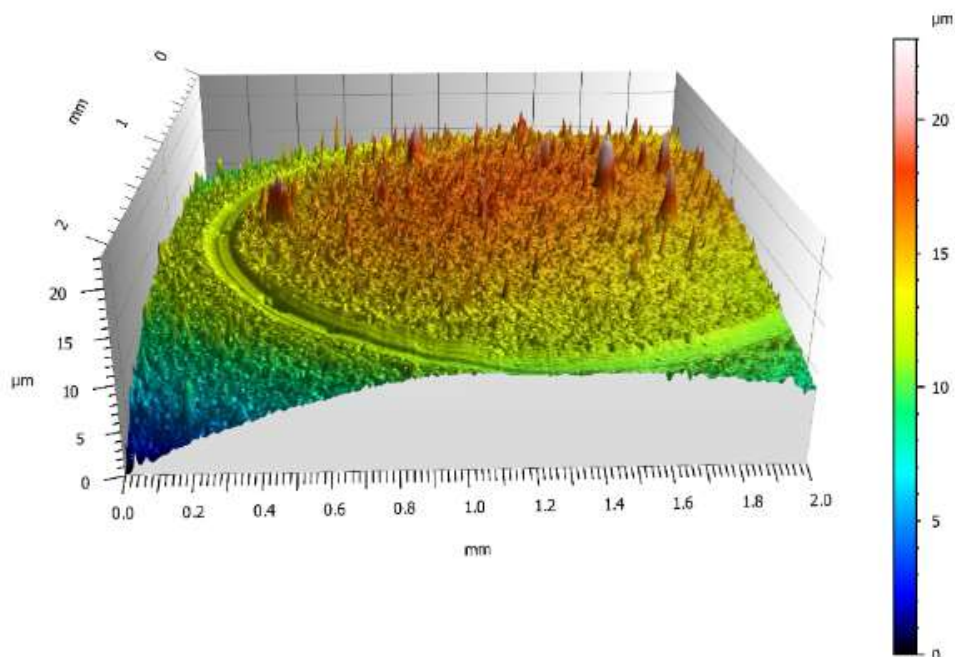
Рисунок - 8. Енергія заміщення атома металу на атом кремнію (E_{Si}) в різних шарах, перпендикулярних напрямку $[001]$ в 128-атомних гетероструктурах CrN/ZrN (001).

Пунктирна вертикальна лінія позначає інтерфейс.

На рисунку представлені результати чіткі результати трибологічних випробувань зразка, імплантованого Si. Слід зазначити що для сліду стосовно (після 1000 циклів) знос склав $2521 \mu\text{m}^2$.

Принцип дії наночастинок перевершив усі передбачення.

Значення отриманої E_{Si} для об'ємних CrN і ZrN були загалом отримані для 64-атомної суперосередку.



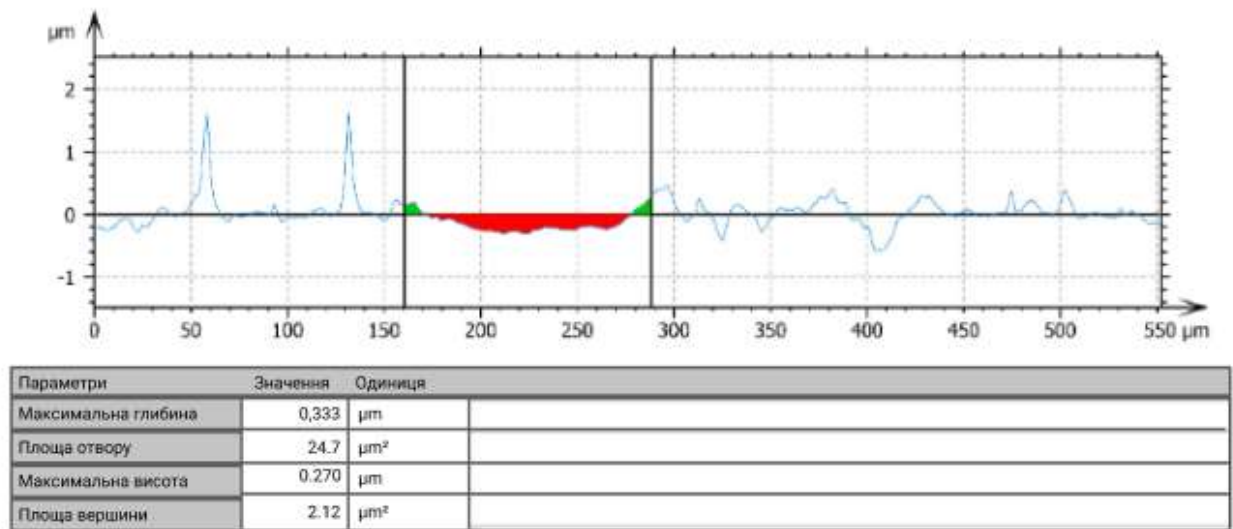


Рисунок - 9. Тривимірний профіль і слід зносу після трибологічних випробувань пальця на диску для прикладеного навантаження 0,3 Н

Додамо трішки інформації про SRIM. Та його переважне використання.

SRIM - це програмний пакет, що стосується зупинки та діапазону іонів по суті. Основні модернізації проводяться приблизно кожні шість років.

В даний час щорічно більше 700 наукових посилань робиться на SRIM. Для SRIM було зроблено наступні основні вдосконалення:

(1) До бази даних було додано близько 2800 нових експериментальних зупинних потужностей, збільшивши їх до понад 28000 значень зупинки.

(2) Покращені корекції були зроблені для зупинки іонів у сполуках.

(3) Нові розрахунки зупинки важких іонів призвели до значних покращень точності зупинки SRIM.

(4) Додано автономний модуль SRIM, що дозволяє контролювати та зчитувати значення зупинки та значення діапазону за допомогою інших програмних програм.

(5) Індивідуальні міжатомні потенціали були включені для всіх зіткнень іон / атом, і ці потенціали тепер включені в пакет SRIM. Понад 500 ділянок показують точність зупинки та діапазони, створені SRIM, разом з 27000 експериментальних точок даних. Включено посилання на цитати, які повідомляли експериментальні дані.

Продовжимо про дослідження.

Щодо саме мого вкладу на цьому малюнку представлені результати трибологічних випробувань зразка, імплантованого Si.

Введені параметри були встановлені:

- навантаження 0,3 Н

- 35000 циклів

Після 1000 циклів знос зразків утримався на – 24,7 мкм², а середня глибина слідів зносу становила 0,33 мкм.

Проведено порівняльний аналіз мікроструктури та властивостей композиційних покриттів ZrN/CrN залежно від умов осадження та період модуляції багат шарової структури.

Виявлено загальні закономірності, що полягають у наявності стовпчастої структури та фактури росту.

Вони показують, що для досліджуваних покриттів існує переважна орієнтація. Подальше вивчення профілів зносу показало, що основним механізмом зносу є стирання Si₃N₄ протилежної поверхні покриттям.

Однак, як повідомлялося дослідниками, на механізм зносу нанослойного покриття CrN/ZrN сильно впливає коефіцієнт модуляції між Cr і Zr.

Товщина шару в нашому випадку становить 35 нм, що не є задовільним для ефекту підвищеної зносостійкості CrN.

Навпаки, частки Si можуть діяти як третє тіло, викликаючи передачу енергії від контакту контртіла і шарів нітриду.

Було встановлено, що текстуру фази ZrN, механічні властивості та розмір зерен у полікристалічних покриттях ZrN можна контролювати за допомогою різних потоків азоту.

Висновки

В даному дослідженні представлені перші результати, що стосуються впливу імплантації іонів Si на мікроструктуру, склад і поверхневу трибологію функціональних наночарів CrN/ZrN.

Моделювання розрахунків SRIM разом з вимірами STEM - EDS і SIMS визначили, що ефективний діапазон опромінення перевищує 120 нм з максимальною концентрацією Si \sim 10 ат. % сконцентрованих на кордоні розділу між 2-м і 3-м біошарами.

Розрахунки перших принципів енергії утворення гетероструктури CrN/ZrN (001) показують, що дослідження кордону розділу енергетично вигідно в порівнянні з тетрагонально деформованими об'ємними нітридами хрому і цирконію.

Однак енергія утворення була позитивною, що вказує на те, що надгратка CrN/ZrN (001) повинна бути метастабільною через велике накопичення енергії деформації в результаті неузгодженості решіток.

Розрахункова енергія заміщення атомів металу атомами кремнію в різних шарах навколо кордону розділу в надгратці вказує на те, що кремній буде концентруватися на стороні CrN ближче до кордону розділу відповідно за експериментом.

Досягнення і практичне розуміння еволюції структури і складу можуть бути використані в подальшому створенні нового радіаційно-стійкого устаткування і модифікації струму.

Використана література

1. Arif Sazali, M.; Alang Md Rashid, N. K.; Hamzah, K. A Review on Multilayer Radiation Shielding. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2019**, *555* (1). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/555/1/012008>.
2. Leroux, P. Radiation Tolerant Electronics. *Electron.* **2019**, *8* (7), 10–12. <https://doi.org/10.3390/electronics8070730>.
3. Ma, C.-H.; Jiang, J.; Shao, P.-W.; Peng, Q.-X.; Huang, C.-W.; Wu, P.-C.; Lee, J.-T.; Lai, Y.-H.; Tsai, D.-P.; Wu, J.-M.; Lo, S.-C.; Wu, W.-W.; Zhou, Y.-C.; Chiu, P.-W.; Chu, Y.-H. Transparent Antiradiative Ferroelectric Heterostructure Based on Flexible Oxide Heteroepitaxy. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (36), 30574–30580. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b10272>.
4. Zinkle, S. J.; Was, G. S. Materials Challenges in Nuclear Energy. *Acta Mater.* **2013**, *61* (3), 735–758. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.11.004>.
5. Linke, J.; Du, J.; Loewenhoff, T.; Pintsuk, G.; Spilker, B.; Steudel, I.; Wirtz, M. Challenges for Plasma-Facing Components in Nuclear Fusion. *Matter Radiat. Extrem.* **2019**, *4* (5), 056201. <https://doi.org/10.1063/1.5090100>.
6. Khanal, L. R.; Sundararajan, J. A.; Qiang, Y. Advanced Nanomaterials for Nuclear Energy and Nanotechnology. *Energy Technol.* **2020**, *8* (3), 1901070. <https://doi.org/10.1002/ente.201901070>.
7. Kalita, P.; Ghosh, S.; Gutierrez, G.; Rajput, P.; Grover, V.; Avasthi, D. K. Radiation Tolerance : Nano Triumphs Bulk. 1–19.
8. Su, Q.; Wang, T.; Shao, L.; Nastasi, M. Radiation Tolerance in Nano-Structured Crystalline Fe(Cr)/Amorphous SiOC Composite. *Crystals* **2019**, *9* (3), 1–10. <https://doi.org/10.3390/cryst9030147>.
9. Kiani, M. T.; Hattar, K.; Gu, X. W. In Situ TEM Study of Radiation Resistance of

Metallic Glass–Metal Core–Shell Nanocubes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (36), 40910–40916. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c10664>.

10. Shypylenko, A.; Pshyk, A. V.; Grześkowiak, B.; Medjanik, K.; Peplinska, B.; Oyoshi, K.; Pogrebnjak, A.; Jurga, S.; Coy, E. Effect of Ion Implantation on the Physical and Mechanical Properties of Ti-Si-N Multifunctional Coatings for Biomedical Applications. *Mater. Des.* **2016**, *110*, 821–829. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.08.050>.

11. Pogrebnjak, A. D.; Yakushchenko, I. V.; Bondar, O. V.; Beresnev, V. M.; Oyoshi, K.; Ivasishin, O. M.; Amekura, H.; Takeda, Y.; Opielak, M.; Kozak, C. Irradiation Resistance, Microstructure and Mechanical Properties of Nanostructured (TiZrHfVNbTa)N Coatings. *J. Alloys Compd.* **2016**, *679*, 155–163. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.064>.

12. Konstantinov, S. V.; Wendler, E.; Komarov, F. F.; Zaikov, V. A. Radiation Tolerance of Nanostructured TiAlN Coatings under Ar⁺ Ion Irradiation. *Surf. Coatings Technol.* **2020**, *386*, 125493. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125493>.

13. Hong, M.; Ren, F.; Zhang, H.; Xiao, X.; Yang, B.; Tian, C.; Fu, D.; Wang, Y.; Jiang, C. Enhanced Radiation Tolerance in Nitride Multilayered Nanofilms with Small Period-Thicknesses. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101* (15). <https://doi.org/10.1063/1.4759004>.

14. Maksakova, O. V.; Pogrebnjak, O. D.; Beresnev, V. M. Features of Investigations of Multilayer Nitride Coatings Based on Cr and Zr. *Usp. Fiz. Met.* **2018**, *19* (1), 25–48. <https://doi.org/10.15407/ufm.19.01.025>.

15. Jiao, L.; Yu, K. Y.; Chen, D.; Jacob, C.; Shao, L.; Zhang, X.; Wang, H. Radiation Tolerant Nanocrystalline ZrN Films under High Dose Heavy-Ion Irradiations. *J. Appl. Phys.* **2015**, *117* (14), 1–9. <https://doi.org/10.1063/1.4917381>.

16. Janse Van Vuuren, A.; Skuratov, V. A.; Uglov, V. V.; Neethling, J. H.; Zlotski, S. V. Radiation Tolerance of Nanostructured ZrN Coatings against Swift Heavy Ion Irradiation. *J. Nucl. Mater.* **2013**, *442* (1–3), 507–511. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.02.047>.

17. Kuznetsova, T.; Lapitskaya, V.; Khabarava, A.; Chizhik, S.; Warcholinski, B.; Gilewicz, A. The Influence of Nitrogen on the Morphology of ZrN Coatings Deposited by Magnetron Sputtering. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, *522*, 146508. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146508>.
18. Tang, J.; Hong, M.; Wang, Y.; Qin, W.; Ren, F.; Dong, L.; Wang, H.; Hu, L.; Cai, G.; Jiang, C. Microstructural Evolution of Nanochannel CrN Films under Ion Irradiation at Elevated Temperature and Post-Irradiation Annealing. *J. Nucl. Mater.* **2018**, *500*, 242–251. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.12.040>.
19. Koutná, N.; Hahn, R.; Zálešák, J.; Friák, M.; Bartosik, M.; Keckes, J.; Šob, M.; Mayrhofer, P. H.; Holec, D. Point-Defect Engineering of MoN/TaN Superlattice Films: A First-Principles and Experimental Study. *Mater. Des.* **2020**, *186*, 108211. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108211>.
20. Lao, Y.; Hu, S.; Shi, Y.; Deng, Y.; Wang, F.; Du, H.; Zhang, H.; Wang, Y. Asymmetric Interaction of Point Defects and Heterophase Interfaces in ZrN/TaN Multilayered Nanofilms. *Sci. Rep.* **2017**, *7* (1), 40044. <https://doi.org/10.1038/srep40044>.
21. Mohamadian Samim, P.; Fattah-alhosseini, A.; Elmkhah, H.; Imantalab, O. A Study on the Corrosion Resistance of ZrN/CrN Multilayer Nanostructured Coating Applied on AISI 304 Stainless Steel Using Arc-PVD Method in 3.5 Wt% NaCl Solution. *Mater. Res. Express* **2019**, *6* (12), 126426. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab5ab6>.
22. Chen, S.-F.; Kuo, Y.-C.; Wang, C.-J.; Huang, S.-H.; Lee, J.-W.; Chan, Y.-C.; Chen, H.-W.; Duh, J.-G.; Hsieh, T.-E. The Effect of Cr/Zr Chemical Composition Ratios on the Mechanical Properties of CrN/ZrN Multilayered Coatings Deposited by Cathodic Arc Deposition System. *Surf. Coatings Technol.* **2013**, *231*, 247–252. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.03.002>.
23. Huang, S.-H.; Chen, S.-F.; Kuo, Y.-C.; Wang, C.-J.; Lee, J.-W.; Chan, Y.-C.; Chen, H.-W.; Duh, J.-G.; Hsieh, T.-E. Mechanical and Tribological Properties Evaluation of Cathodic Arc Deposited CrN/ZrN Multilayer Coatings. *Surf. Coatings Technol.* **2011**, *206* (7), 1744–1752. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.10.029>.

24. Huang, S.-H.; Tong, C.-Y.; Hsieh, T.-E.; Lee, J.-W. Microstructure and Mechanical Properties Evaluation of Cathodic Arc Deposited CrCN/ZrCN Multilayer Coatings. *J. Alloys Compd.* **2019**, *803*, 1005–1015. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.370>.
25. Barnett, S. A.; Madan, A. Hardness and Stability of Metal–Nitride Nanoscale Multilayers. *Scr. Mater.* **2004**, *50* (6), 739–744. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2003.11.042>.
26. Maksakova, O. V.; Webster, R. F.; Tilley, R. D.; Ivashchenko, V. I.; Postolnyi, B. O.; Bondar, O. V.; Takeda, Y.; Rogoz, V. M.; Sakenova, R. E.; Zukowski, P. V.; Opielak, M.; Beresnev, V. M.; Pogrebnjak, A. D. Nanoscale Architecture of (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) Nanocomposite Coatings: Microstructure, Composition, Mechanical Properties and First-Principles Calculations. *J. Alloys Compd.* **2020**, *831*, 154808. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154808>.
27. Maksakova, O. V.; Simoės, S.; Pogrebnjak, A. D.; Bondar, O. V.; Kravchenko, Y. O.; Koltunowicz, T. N.; Shaimardanov, Z. K. Multilayered ZrN/CrN Coatings with Enhanced Thermal and Mechanical Properties. *J. Alloys Compd.* **2019**, *776*, 679–690. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.342>.
28. Maksakova, O.; Simoės, S.; Pogrebnjak, A.; Bondar, O.; Kravchenko, Y.; Beresnev, V.; Erdybaeva, N. The Influence of Deposition Conditions and Bilayer Thickness on Physical-Mechanical Properties of CA-PVD Multilayer ZrN/CrN Coatings. *Mater. Charact.* **2018**, *140*, 189–196. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.03.048>.
29. Maksakova, O.; Simoės, S.; Pogrebnjak, A.; Bondar, O.; Kravchenko, Y.; Beresnev, V.; Erdybaeva, N. The Influence of Deposition Conditions and Bilayer Thickness on Physical-Mechanical Properties of CA-PVD Multilayer ZrN/CrN Coatings. *Mater. Charact.* **2018**, *140*, 189–196. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.03.048>.
30. Kishimoto, N.; Takeda, Y.; Lee, C.-G.; Umeda, N.; Okubo, N.; Iwamoto, E. High-Current Heavy-Ion Accelerator System and Its Application to Material Modification. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2001**, *40* (Part 1, No. 2B), 1087–1090.

<https://doi.org/10.1143/JJAP.40.1087>.

31. Speakman, S. Estimating Crystallite Size Using XRD (MIT Center for Materials Science and Engineering <http://prism.mit.edu/xray/CrystalSizeAnalysis.ppt> .

32. Holec, D.; Tasnádi, F.; Wagner, P.; Friák, M.; Neugebauer, J.; Mayrhofer, P. H.; Keckes, J. Macroscopic Elastic Properties of Textured ZrN-AlN Polycrystalline Aggregates: From Ab Initio Calculations to Grain-Scale Interactions. *Phys. Rev. B* **2014**, *90* (18), 184106. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.184106>.

33. Giannozzi, P.; Baroni, S.; Bonini, N.; Calandra, M.; Car, R.; Cavazzoni, C.; Ceresoli, D.; Chiarotti, G. L.; Cococcioni, M.; Dabo, I.; Dal Corso, A.; De Gironcoli, S.; Fabris, S.; Fratesi, G.; Gebauer, R.; Gerstmann, U.; Gougoussis, C.; Kokalj, A.; Lazzeri, M.; Martin-Samos, L.; Marzari, N.; Mauri, F.; Mazzarello, R.; Paolini, S.; Pasquarello, A.; Paulatto, L.; Sbraccia, C.; Scandolo, S.; Sclauzero, G.; Seitsonen, A. P.; Smogunov, A.; Umari, P.; Wentzcovitch, R. M. QUANTUM ESPRESSO: A Modular and Open-Source Software Project for Quantum Simulations of Materials. *J. Phys. Condens. Matter* **2009**, *21* (39). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>.

34. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77* (18), 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.

35. Billeter, S. R.; Curioni, A.; Andreoni, W. Efficient Linear Scaling Geometry Optimization and Transition-State Search for Direct Wavefunction Optimization Schemes in Density Functional Theory Using a Plane-Wave Basis. *Comput. Mater. Sci.* **2003**, *27* (4), 437–445. [https://doi.org/10.1016/S0927-0256\(03\)00043-0](https://doi.org/10.1016/S0927-0256(03)00043-0).

36. Horstemeyer, M. F. *Integrated Computational Materials Engineering (ICME) for Metals: Concepts and Case Studies*; John Wiley & Sons, Inc., 2018.

37. Wagner C.D., Naumkin A.V., Kraut-Vass A., Allison J.W., Powell C.J., R. J. R. J. NIST Standard Reference Database 20, Version 3.4. **2003**.

38. Zhou, L.; Holec, D.; Mayrhofer, P. H. Ab Initio Study of the Alloying Effect of

Transition Metals on Structure, Stability and Ductility of CrN. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2013**, *46* (36), 365301. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/36/365301>.

39. Stoller, R. E.; Toloczko, M. B.; Was, G. S.; Certain, A. G.; Dwaraknath, S.; Garner, F. A. On the Use of SRIM for Computing Radiation Damage Exposure. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **2013**, *310*, 75–80. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2013.05.008>.

40. Ziegler, J. F.; Ziegler, M. D.; Biersack, J. P. SRIM – The Stopping and Range of Ions in Matter (2010). *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **2010**, *268* (11–12), 1818–1823. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.02.091>.

41. Uglov, V. V.; Kvasov, N. T.; Remnev, G. E.; Polikarpov, R. V. On the Physical Nature of the Threshold Displacement Energy in Radiation Physics. *J. Surf. Investig.* **2015**, *9* (6), 1206–1212. <https://doi.org/10.1134/S102745101506021X>.

42. Koehler, J. S. On the Dislocation Theory of Plastic Deformation. *Phys. Rev.* **1941**, *60* (5), 397–410. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.60.397>.

43. Kim, S. H.; Baik, Y. J.; Kwon, D. Analysis of Interfacial Strengthening from Composite Hardness of TiN/VN and TiN/NbN Multilayer Hard Coatings. *Surf. Coatings Technol.* **2004**, *187* (1), 47–53. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.01.011>.

44. Panjan, M. Influence of Substrate Rotation and Target Arrangement on the Periodicity and Uniformity of Layered Coatings. *Surf. Coatings Technol.* **2013**, *235*, 32–44. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.06.126>.

45. *Handbook of Thin Film Deposition*; Elsevier, 2018. <https://doi.org/10.1016/C2016-0-03243-6>.

46. Dey, S.; Mardinly, J.; Wang, Y.; Valdez, J. A.; Holesinger, T. G.; Uberuaga, B. P.; Ditto, J. J.; Drazin, J. W.; Castro, R. H. R. Irradiation-Induced Grain Growth and Defect Evolution in Nanocrystalline Zirconia with Doped Grain Boundaries. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (25), 16921–16929. <https://doi.org/10.1039/c6cp01763k>.

47. Shigenaka, N.; Ono, S.; Isobe, Y.; Hashimoto, T.; Fujimori, H.; Uchida, S. Effect

of Zirconium Addition to Austenitic Stainless Steels on Suppression of Radiation Induced Chromium Segregation at Grain Boundaries under Ion Irradiation. *J. Nucl. Sci. Technol.* **1996**, *33* (7), 577–581. <https://doi.org/10.1080/18811248.1996.9731958>.

48. Gokhale, A. B.; Abbaschian, G. J. The Cr–Si (Chromium-Silicon) System. *J. Phase Equilibria* **1987**, *8* (5), 474. <https://doi.org/10.1007/BF02893156>.

49. Chen, S.-F.; Kuo, Y.-C.; Wang, C.-J.; Huang, S.-H.; Lee, J.-W.; Chan, Y.-C.; Chen, H.-W.; Duh, J.-G.; Hsieh, T.-E. The Effect of Cr/Zr Chemical Composition Ratios on the Mechanical Properties of CrN/ZrN Multilayered Coatings Deposited by Cathodic Arc Deposition System. *Surf. Coatings Technol.* **2013**, *231*, 247–252. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.03.002>.

50. Zhang, Z.; Rapaud, O.; Allain, N.; Mercs, D.; Baraket, M.; Dong, C.; Coddet, C. Characterizations of Magnetron Sputtered CrSiN/ZrN Multilayer Coatings—from Structure to Tribological Behaviors. *Adv. Eng. Mater.* **2009**, *11* (8), 667–673. <https://doi.org/10.1002/adem.200900051>.

51. Wu, Z.; Wu, Y.; Wang, Q. A Comparative Investigation on Structure Evolution of ZrN and CrN Coatings against Ion Irradiation. *Heliyon* **2019**, *5* (3), e01370. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01370>.

52. Glicksman, M. E. Microsegregation. In *Principles of Solidification*; Springer New York: New York, NY, 2011; pp 345–368. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-7344-3_14.

53. Park, D.-S.; Vasheghani Farahani, S. K.; Walker, M.; Mudd, J. J.; Wang, H.; Krupski, A.; Thorsteinsson, E. B.; Seghier, D.; Choi, C.-J.; Youn, C.-J.; McConville, C. F. Recrystallization of Highly-Mismatched $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ Alloys: Formation of a Degenerate Interface. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (21), 18758–18768. <https://doi.org/10.1021/am5043388>.

54. Schmitt, T.; Steyer, P.; Fontaine, J.; Mary, N.; Esnouf, C.; O’Sullivan, M.; Sanchette, F. Cathodic Arc Deposited (Cr,Si)_xN Coatings: From Solid Solution to Nanocomposite Structure. *Surf. Coatings Technol.* **2012**, *213*, 117–125. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.10.032>.

55. Pogrebnjak, A. D.; Isakov, I. F.; Opekunov, M. S.; Ruzimov, S. M.; Ligachev, A. E.; Nesmelov, A. V.; Kurakin, I. B. Increased Wear Resistance and Positron Annihilation in Cu Exposed to High Power Ion Beam. *Phys. Lett. A* **1987**, *123* (8), 410–412. [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(87\)90043-0](https://doi.org/10.1016/0375-9601(87)90043-0).

56. Yampolskiy A.D Metal pickling **1984**, 168, 411 – 524
<https://www.twirpx.com/file/2388834/>

57. Noyes Publications/William Andrew Publishing. (Sponsored by AESF – American Electroplaters and Surface Finishers Society). – 1991. – 538 p. – ISBN-10: 0815512775 <https://www.twirpx.com/file/1750228/>

58. Grilikhes S.Ya. Oxidation and phosphating of metals 3rd ed., Add. And revised Ed. Vyacheslavova P.M. - L.: Mechanical engineering, 1971. - 119 p.