

**СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

**Бондар Олександр В'ячеславович**



УДК 539.25; 539.26; 539.27; 539.32; 539.534.9; 539.53

**Структура та фізико-механічні властивості багатокомпонентних та багат шарових наноструктурних покриттів**

01.04.07 – фізика твердого тіла

**АВТОРЕФЕРАТ**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора фізико-математичних наук

Суми - 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Сумському державному університеті  
Міністерства освіти і науки України.

Науковий консультант: доктор фізико-математичних наук, професор  
**Погребняк Олександр Дмитрович**,  
Сумський державний університет  
(м. Суми, Україна),  
завідувач кафедри наноелектроніки та модифікації  
поверхні

Офіційні опоненти: член-кореспондент НАН України, доктор фізико-  
математичних наук, професор  
**Татаренко Валентин Андрійович**,  
директор Інституту металофізики  
ім. Г. В. Курдюмова  
НАН України

доктор фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник  
**Стрельницький Володимир Євгенійович**,  
начальник лабораторії надтвердих аморфних  
алмазоподібних і полікристалічних алмазних  
покриттів відділу іонно-плазмової обробки  
матеріалів Національного наукового центру  
«Харківський фізико-технічний інститут» НАН  
України

доктор технічних наук,  
старший науковий співробітник  
**Тюрін Юрій Миколайович**,  
старший науковий співробітник відділу нових  
фізико-хімічних способів зварювання № 006  
Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона  
НАН України.

Захист відбудеться 7 травня 2021 р. об 11-00 годині на засіданні  
спеціалізованої вченої ради Д 55.051.02 при Сумському державному університеті  
за адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, корпус Ц, ауд. Ц-219.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Сумського державного  
університету за адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, а також на  
сайті репозиторію СумДУ.

Автореферат розісланий 5 квітня 2021 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради

Ю. О. Шкурдода

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Перспективним шляхом вирішення проблеми створення захисних покриттів з покращеними фізико-механічними та трибологічними властивостями є розробка та осадження комплексних покриттів на основі нітридів або карбідів тугоплавких та перехідних металів, що зможуть поєднувати в межах одного покриття корисні властивості різних складових елементів, такі як висока твердість нітриду титану, гарна зносостійкість нітриду молібдену, температурна стійкість нітриду ніобію тощо. Для виготовлення даних комплексних покриттів доцільним є використання методів вакуумно-дугового осадження та магнетронного розпорощення [1]. Дані методи відносяться до класу методів фізичного випаровування (PVD), є досить добре вивченими та поширеними в світі, оскільки дозволяють наносити покриття на підкладки різної природи, у тому числі метали та кремнієві, допускають варіювання різних параметрів осадження, таких як тиск атмосфери у камері, потенціал зміщення і температура підкладинок, а також забезпечують пристойну адгезію осаджуваних покриттів до підкладинок. При цьому дані методи демонструють гарну повторюваність результатів та відносно легке промислове масштабування лабораторних технологій у випадку їх подальшого впровадження у виробництво. Методи вакуумно-дугового осадження та магнетронного розпорощення вигідно відрізняються не лише своєю універсальністю, а й можливістю контрольованого нанесення покриттів або окремих шарів покриттів різного функціонального призначення. Водночас зазначимо, що застосування різноманітних хімічних методів осадження покриттів наразі скорочується саме через складність їх масштабування та доволі низький відсоток відтворюваності, а також певну екологічну шкідливість.

Першим можливим варіантом реалізації комплексності захисних покриттів є створення багатошарових покриттів на основі чергування послідовних шарів із нітридів різних металів, що ґрунтується на гіпотезі, що подібні багатошарові покриття демонструватимуть суттєво вищі показники твердості до 40 ГПа та навіть вище у порівнянні з класичними одношаровими покриттями TiN, MoN, ZrN і CrN, твердість яких коливається в межах від 20 до 24 ГПа, завдяки формуванню двофазної структури, зменшенню розмірів нанозерен та формуванню міжфазних меж, що перешкоджають руху дислокацій. Також багатошарові покриття володітимуть значно кращим спротивом зношуванню та окисленню під впливом високих температур завдяки осадженню нанорозмірних шарів із нітридів або карбідів різних перехідних металів з різною стійкістю до температурного впливу. Дослідження багатошарових покриттів були започатковані декількома групами вчених на початку 21 сторіччя, серед яких варто відзначити Й. Мусіла та С. Вепрека [2–3]. Основними параметрами, що можуть безпосередньо впливати на структуру та властивості багатошарових покриттів, є умови осадження, такі як тиск реакційної атмосфери, потенціал зміщення, температура підкладинок, товщина окремих нітридних або карбідних шарів. Вплив товщини бішарів та співвідношення концентрацій металевих компонент на фізико-механічні властивості покриттів досліджувався в роботах

[4] та інших, а залежність механічних та трибологічних властивостей покриттів від умов осадження розглядалася в роботах [5] та інших. Результати, викладені у даних роботах, підтверджують справедливості гіпотези про покращені властивості багат шарових покриттів, водночас слід звернути увагу на недостатню кількість досліджених багат шарових покриттів та фрагментарність досліджень їх структури та властивостей.

Іншим можливим варіантом реалізації комплексності захисних покриттів є створення багатокомпонентних покриттів на основі нітридів високоентропійних сплавів, що складаються як мінімум з п'яти металевих компонент з вмістом від 5 до 35 ат.%. Наприклад, додавання до нітриду титану таких елементів, як цирконій, гафній та алюміній, позитивно відбивається на його термічній стабільності, стійкості до окислення та корозії, додавання ванадію дозволяє зменшити коефіцієнт тертя, ніобію та хрому – збільшити твердість. При цьому варто відзначити, що однією з головних особливостей і переваг високоентропійних сплавів є формування однофазного стабільного твердого розчину переважно з ГЦК або ОЦК структурою, що одночасно є міцним і стійким до впливу високих температур [6].

Додатковим засобом покращення захисних властивостей багат шарових та багатокомпонентних покриттів є модифікація їх фазового, структурного та дефектного станів за допомогою різних видів обробки вже осаджених покриттів, таких як термічний відпал та іонна імплантація [7]. Вплив даних чинників також дозволяє визначити стійкість осаджених захисних покриттів до впливу високих температур та опромінення великими дозами заряджених іонів.

Таким чином, визначення загальних закономірностей формування структурно-фазового стану багат шарових та багатокомпонентних захисних покриттів на основі нітридів або карбідів перехідних та тугоплавких металів, розуміння аспектів впливу умов осадження та пост-конденсаційної обробки на фізико-механічні та трибологічні властивості даних покриттів є актуальною задачею сучасної фізики твердого тіла та матеріалознавства, що безпосередньо зумовлює значущість даної роботи.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконана на кафедрі наноелектроніки Сумського державного університету за підтримки Міністерства освіти і науки України в рамках держбюджетних науково-дослідних тем як під керівництвом здобувача «Розробка перспективних наноструктурних багат шарових покриттів з покращеними фізико-механічними та трибологічними властивостями» № 0116U006816 (2016 – 2018 рр.), так і за участю здобувача як виконавця «Розробка матеріалознавчих основ структурної інженерії вакуумно-плазмових надтвердих покриттів з метою досягнення необхідних функціональних властивостей» № 0115U000682 (2015 – 2017 рр.) і «Багат шарові і багатокомпонентні покриття з адаптивною поведінкою в умовах зносу та тертя» № 0118U003579 (2018 – 2020 рр.), а також за підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень у рамках спільних українсько-білоруських проектів за участю здобувача як виконавця «Розробка фізичних основ вакуумного отримання багат шарових функціональних покриттів на основі нітридів перехідних та тугоплавких металів» № 0116U007592 (2016 р.) та

«Розробка фізичних основ вакуумного отримання багатошарових функціональних покриттів на основі нітридів перехідних та тугоплавких металів» № 0117U000944 (2017 р.).

**Мета і завдання дослідження.** *Метою роботи є встановлення загальних закономірностей і механізмів формування багатоелементних і багатошарових наноструктурних покриттів на основі нітридів тугоплавких і перехідних металів, визначення впливу енергетичних і термодинамічних параметрів осадження на структурні характеристики та стехіометрію покриттів, і визначення їх зв'язку з фізико-механічними властивостями.*

Для досягнення поставленої мети були сформульовані такі основні задачі досліджень:

1) провести цикл досліджень покриттів на основі NbN у залежності від їх легування кремнієм або алюмінієм, а також від зміни параметрів осадження; визначити фазовий та елементний склад таких покриттів, порівняти результати експериментальних досліджень з результатами чисельного моделювання на основі першопринципної молекулярної динаміки;

2) проаналізувати зв'язок між мікроструктурою нанокристалічних покриттів на основі NbN та зміною їх механічних характеристик, таких як мікрота твердість, індекс пластичності у залежності від легування покриттів кремнієм або алюмінієм;

3) дослідити характеристики та властивості багатоелементних покриттів на основі (TiZrAlYNb)N, (TiZrHfVNb)N і (TiZrHfVNbTa)N у залежності від параметрів осадження, таких як тиск азотної атмосфери та негативний потенціал зміщення на підкладинках, визначити фазовий склад покриттів та оцінити вплив параметрів осадження на їх фізико-механічні та трибологічні характеристики, такі як твердість, стійкість до зношування, коефіцієнт тертя;

4) визначити закономірності формування структурно-фазового стану багатошарових нанокомпозитних покриттів на основі шарів нітридів тугоплавких або перехідних металів [TiN/MoN]<sub>n</sub>/Π, [TiN/ZrN]<sub>n</sub>/Π, [MoN/CrN]<sub>n</sub>/Π і [TiN/SiC]<sub>n</sub>/Π (Π – підкладинка, n – кількість бішарів); дослідити механізми формування даних покриттів, переважні орієнтації та структури зростання, а також їх вплив на фізико-механічні та трибологічні властивості покриттів;

5) дослідити вплив параметрів осадження, таких як потенціал зміщення та температура підкладинок, а також товщини бішарів багатошарових наноструктурних покриттів на їх мікроструктуру, механічні та трибологічні властивості;

6) дослідити особливості іонної імплантації багатоелементних покриттів важкими негативно зарядженими іонами золота дозами  $8 \times 10^{16}$  і  $1 \times 10^{17}$  іон/см<sup>2</sup>, а також легкими позитивно зарядженими іонами азоту високими дозами до  $1 \times 10^{18}$  іон/см<sup>2</sup>, описати вплив імплантації на структуру та фізико-механічні властивості покриттів; оцінити вплив термічного відпалювання у вакуумі та кисневому середовищі на структуру, фізико-механічні та трибологічні властивості багатоелементних і багатошарових покриттів;

7) провести моделювання структури та властивостей багатоелементних та багатошарових наноструктурних нітридних покриттів на основі

першопринципної молекулярної динаміки з метою поглибленого розуміння фізичних явищ та закономірностей, визначених при проведенні експериментальних досліджень.

**Об'єкт дослідження** – процеси формування структурно-фазового стану, фізико-механічних і трибологічних властивостей покриттів на основі нітридів тугоплавких або перехідних металів, отриманих методами вакуумно-дугового осадження або магнетронного розпорощування.

**Предмет дослідження** – структурно-фазовий склад, мікроструктура, текстура, внутрішні напруження, фізико-механічні (твердість та модуль пружності) та трибологічні властивості (коефіцієнт тертя, стійкість до зношування) одношарових багатоеlementних покриттів NbN, NbSiN, NbAlN, (TiZrAlYNb)N, (TiZrHfVNb)N, (TiZrHfVNbTa)N та багатшарових покриттів  $[\text{TiN}/\text{MoN}]_n/\text{П}$ ,  $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n/\text{П}$ ,  $[\text{MoN}/\text{CrN}]_n/\text{П}$  і  $[\text{TiN}/\text{SiC}]_n/\text{П}$ .

**Методи дослідження.** Для отримання зразків використовувалися методи магнетронного розпорощення та вакуумно-дугового осадження на кремнієві або сталеві підкладинки. Для проведення комплексних досліджень структури, фазового та елементного складу осаджених покриттів використовувалися у якості основних методи рентгеноструктурного аналізу (РСА), растрової електронної мікроскопії (РЕМ), просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ), у тому числі і з високою роздільною здатністю, атомно-силової мікроскопії (АСМ), рентгенівського мікроаналізу, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС), протон-індукованого рентгенівського мікроаналізу, резерфордівського зворотнього розсіяння (РОР), вторинно-іонної мас-спектрометрії (ВІМС) та метод позитронної анігіляції. Для дослідження фізико-механічних і трибологічних характеристик покриттів використовувалися методи мікро- та наноіндентування, а також тести на зношування. Для чисельно-аналітичного дослідження структури та властивостей покриттів використовувалося моделювання на основі першопринципної молекулярної динаміки.

### **Наукова новизна одержаних результатів:**

У рамках дисертаційної роботи було розвинуто новий науковий напрям «Фізичні властивості нових багатокомпонентних та багатшарових наноструктурних покриттів на основі нітридів тугоплавких або перехідних металів» та отримано такі нові наукові результати:

1. Встановлено взаємозв'язок між структурою нанокристалічних покриттів на основі нітриду ніобію, легованих алюмінієм і кремнієм, та їх фазовим складом і стехіометрією. Вперше показано, що збільшення концентрації кремнію або алюмінію призводить до формування покриттів NbSiN, що складаються із кластерів нанокристалів  $\text{NbN}_x$ , або нанокомпозитних структур типу ГЦК-NbN+a-AlN, NbN+(Nb,Al)N+a-AlN відповідно.

2. Встановлено загальні закономірності формування мікроструктури багатоеlementних покриттів на основі нітридів тугоплавких та перехідних металів, визначено їх зв'язок з механічними та трибологічними властивостями у залежності від параметрів осадження покриттів. Показано, що зі збільшенням тиску реактивного газу азоту в покриттях (TiZrAlYNb)N відбувається перехід від аморфного стану до нанокластерного або нанокристалічного.

3. Аналіз та узагальнення результатів комплексного дослідження структурно-фазового стану та фізико-механічних властивостей багатоелементних нанокристалічних нітридних покриттів до та після іонної імплантації дозволили встановити граничну дозу іонів золота та азоту, при якій у області імплантації відбувається перехід від нанокристалічного стану до аморфного.

4. Вперше експериментальними методами встановлена залежність твердості багат шарових покриттів  $[\text{TiN}/\text{MoN}]_n/\text{П}$ ,  $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n/\text{П}$  і  $[\text{MoN}/\text{CrN}]_n/\text{П}$  від товщини бішарів. Показано, що максимальна твердість до 42 ГПа досягається при товщині бішарів 40 – 50 нм.

5. Установлено, що на величину твердості багат шарових покриттів  $[\text{TiN}/\text{SiC}]_n/\text{П}$  суттєво впливає температура підкладинок при осадженні. Максимальна твердість по Кнуппу (56 ГПа) та модуль пружності (330 ГПа) досягаються для покриттів, осаджених при температурі підкладинок 625 К, що пов'язане з формуванням кристалічних шарів SiC з переважною текстурою зростання (001).

6. За результатами моделювання на основі першопринципної молекулярної динаміки, які узгоджуються з експериментальними даними, було встановлено домінуючий вплив інтерфейсів на механічні властивості покриттів:

- збільшення твердості покриттів NbSiN у порівнянні з NbN пов'язане з наявністю міжфазних меж, що мають аморфоподібну структуру, а тверді розчини ГЦК-Nb<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N розпадаються при концентраціях ніобію, менших за 67 ат.%, та формують нанокompозитну структуру;

- зростання твердості багат шарових покриттів  $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n/\text{П}$  відбувається завдяки формуванню переважної орієнтації кристалітів (111);

- товщина та відповідна кількість моношарів у інтерфейсі SiC відіграють визначальну роль у досягненні максимальної твердості покриттів  $[\text{TiN}/\text{SiC}]_n/\text{П}$ .

**Практичне значення одержаних результатів.** Розвинені в дисертаційній роботі методи осадження багат шарових і багатокomпонентних наноструктурних покриттів на основі нітридів тугоплавких і перехідних металів можуть бути застосовані для проведення подальших прикладних досліджень і розробок для створення технологій отримання покриттів для захисту деталей машин, ріжучого інструменту, лопаток і робочих валів турбін, пар тертя, стінок хімічних та ядерних реакторів та будь-яких інших конструктивних елементів і вузлів, що працюють в умовах екстремальних механічних і трибологічних навантажень, високих температур та потужного іонного опромінення. Розроблений підхід до синтезу захисних покриттів методами вакуумно-дугового розпорощення та магнетронного осадження, а також узагальнені закономірності формування структурно-фазового складу покриттів, залежності фізико-механічних властивостей досліджуваних покриттів від їх структури та умов осадження, дозволяє успішно розв'язувати прикладні задачі зі створення захисних нітридних покриттів із заданими властивостями. При виконанні дисертаційної роботи були отримані основоположні знання в області фізики багат шарових та багатокomпонентних наноструктурних покриттів, досліджені фізичні та практичні аспекти конструювання структури багатокomпонентних та багат шарових систем нанорозмірного масштабу з покращеними фізико-

механічними характеристиками. Тому основні результати досліджень є важливими як з точки зору наукових доробок у фізиці конденсованого стану та матеріалознавстві, так і з точки зору практичного використання.

Основні закономірності формування складу та властивостей багат шарових і багатокомпонентних покриттів можуть отримати подальший розвиток при розробці більш складних комбінованих багатоелементних/багат шарових систем з покращеними фізико-механічними та трибологічними властивостями, а також з покращеними біосумісними характеристиками. Прикладом подібних систем для досліджень можуть слугувати багат шарові покриття, що складаються з комбінації нітридних або карбідних багатоелементних шарів та шарів із бінарних нітридів тугоплавких або перехідних металів, або шарів із чистих металів, що дозволить комбінувати в межах одного покриття найкращі властивості багатоелементних та багат шарових нітридних або карбідних покриттів. Закономірності структуроутворення у багат шарових та багатоелементних покриттях при певних умовах осадження, таких як тиск азотної атмосфери, потенціал зміщення та температура підкладинок, можуть бути застосовані для проведення подальших фундаментальних наукових досліджень з метою з'ясування механізмів формування структур більш складних покриттів, для яких ці механізми невідомі на поточний момент, або створення підходів до формування нових типів покриттів шляхом варіації параметрів осадження, архітектури та елементного складу.

Основними практичними перевагами запропонованих у даній роботі методів осадження покриттів є спрощений контроль за технологічним процесом, зниження вартості та енерговитратності, гарна повторювальність результатів та можливість відносно легкого та швидкого промислового масштабування технологій осадження. Підхід до моделювання структури та властивостей багатоелементних та багат шарових покриттів на основі першопринципної молекулярної динаміки дає можливість додатково пояснити та підтвердити припущення про певні особливості формування структури та властивостей багат шарових і багатокомпонентних покриттів, що дозволяє прогнозувати гарні перспективи його застосування при подальших фундаментальних і прикладних дослідженнях більш складних з точки зору архітектури покриттів.

**Особистий внесок здобувача.** Матеріали дисертаційної роботи ґрунтуються на результатах досліджень, отриманих при безпосередній участі здобувача або під його науковим керівництвом. Основні ідеї, вибір методів дослідження, наукові висновки та положення, що виносяться на захист, належать особисто здобувачу. Основні наукові результати опубліковані в працях [1–31], праці [32–56] мають апробаційний характер, у той час як праці [57–58] додатково відображають наукові результати. У всіх опублікованих роботах здобувач приймав повноцінну участь на всіх етапах дослідження: в роботі з літературою та постановці задач, проведенні експериментальних досліджень, обговоренні та інтерпретації отриманих результатів, написанні та опублікуванні робіт. Обговорення та узагальнення результатів роботи проводилось разом із науковим консультантом проф. Погребняком О.Д., а також проф. Іващенком В.І. (завідуючим відділу фізичного матеріалознавства тугоплавких сполук Інституту



проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ, м. Київ), щодо осадження покриттів методом магнетронного розпорошення та моделювання структури та властивостей досліджуваних покриттів на основі першопринципної молекулярної динаміки. Осадження покриттів вакуумно-дуговим методом проводилося за підтримки проф. Береснева В.М. (професора кафедри матеріалів реакторобудування та фізичних технологій фізико-технічного факультету Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна) та с.н.с. Столбового В.А. (наукового співробітника ННЦ «Харківський фізико-технічний інститут»). Результати роботи отримані як особисто автором, так і у співпраці з колегами (ст. викл. Багдасаряном А.А., ас. Рогозом В.М., м.н.с. Якущенком І.В., м.н.с. Кравченком Я.О.), аспірантами (Постольним Б.О., Лісовенко М.О., Смирноюю К.В.) студентами (Біловол К.О., Шаховою І.М., Юрченко Д.І.). Результати спільних досліджень використано в кандидатських дисертаціях Якущенка І.В., Рогоза В.М. та Багдасаряна А.А. Деякі експериментальні дослідження проводилися за підтримки наукових груп проф. Й. Такеди (Національний інститут матеріалознавства, м. Цукуба, Японія), проф. Г. Абадіаса (Інститут ПіПрайм, Університет Пуатьє, м. Пуатьє, Франція), проф. С. Юрги (Нанобіомедичний центр, Університет ім. А. Міцкевича, м. Познань, Польща), др. П. Конарського (Теле-радіо інститут, м. Варшава, Польща). У зазначених наукових установах автор проходив стажування, що фінансувалися в рамках індивідуальних наукових грантів.

Також автор особисто:

- у оглядовій статті [1] систематизував та узагальнив результати досліджень багатошарових покриттів різними науковими групами, включно з результатами, отриманими особисто співавторами статті, підготував основний текст публікації;

- у розділі монографії [2] брав участь у відборі та узагальненні результатів досліджень та оформленні розділу;

- у статті [3] брав участь у дослідженні покриттів методами РСА, РЕМ з рентгенівським мікроаналізом, ВІМС, досліджував твердість покриттів, проводив узгодження експериментальних та розрахункових даних, брав участь у обговоренні результатів і підготовці тексту статті;

- у статті [4] досліджував покриття методами РСА, РЕМ з рентгенівським мікроаналізом, ПЕМ, ВІМС, проводив дослідження механічних та трибологічних властивостей покриттів, визначав вплив параметрів осадження та товщини бішарів на структуру та властивості багатошарових покриттів, а також брав участь у підготовці тексту статті;

- у статті [5] досліджував покриття методами РЕМ з рентгенівським мікроаналізом, ПЕМ, ВІМС, РСА, проводив дослідження механічних та трибологічних властивостей покриттів, узагальнював експериментальні та розрахункові дані, визначав вплив термічного відпалу на структуру та властивості досліджуваних покриттів, готував текст статті;

- у статті [6] проводив дослідження покриттів методами РЕМ з рентгенівським мікроаналізом, ПЕМ, РСА, вивчав механічні та трибологічні властивості покриттів, а також брав участь в обговоренні результатів, визначенні

закономірностей впливу імплантації високих доз іонів азоту на структуру та властивості багатокомпонентних нітридних покриттів, готував текст статті;

- у статті [7] здійснював дослідження покриттів методами РСА, РЕМ з рентгенівським мікроаналізом, а також проводив дослідження механічних та трибологічних властивостей покриттів, брав участь у обговоренні результатів і визначенні загальних особливостей формування структури багат шарових покриттів у залежності від параметрів осадження, брав участь у підготовці тексту статті;

- у статті [8] брав участь у дослідженнях покриттів методами РЕМ з рентгенівським мікроаналізом, а також дослідженнях механічних та трибологічних властивостей покриттів, проводив узгодження експериментальних та розрахункових даних, брав участь у обговоренні результатів, визначенні впливу товщини бішарів на структуру та фізико-механічні властивості багат шарових покриттів, підготовці тексту статті;

- у статті [9] проводив дослідження покриттів методами РЕМ з рентгенівським мікроаналізом, ВІМС, а також вивченні механічних і трибологічних властивостей покриттів, брав участь у обговоренні результатів, описанні впливу імплантації високих доз іонів азоту на структуру та властивості багатокомпонентних покриттів, приймав участь у підготовці тексту статті;

- у патенті [10] брав участь у відборі матеріалів досліджень багатокомпонентних покриттів та оформленні заявки на патент;

- у статті [11] проводив дослідження багат шарових покриттів різних серій методами РСА, РЕМ з рентгенівським мікроаналізом;

- у статті [12] проводив дослідження багат шарових покриттів методами РСА, РЕМ та ВІМС, брав участь в обговоренні результатів і підготовці тексту статті;

- у статті [13] проводив дослідження багат шарових покриттів методами РСА, РЕМ, визначав механічні та трибологічні властивості покриттів, а також брав участь в обговоренні результатів і підготовці тексту статті;

- у статті [14] проводив дослідження покриттів методами РСА, ВІМС, РЕМ, а також визначав механічні властивості покриттів, обговорював результати і готував текст статті;

- у статті [15] брав участь у відборі статей для огляду, узагальненні результатів досліджень нанокompозитних покриттів на основі нітриду ніобію та в обговоренні тексту статті;

- у статті [16] брав участь у дослідженнях покриттів методом РСА, а також дослідженнях механічних властивостей покриттів, проводив узгодження експериментальних та розрахункових даних, брав участь у визначенні впливу імплантації важкими іонами золота на структуру та властивості багатокомпонентних покриттів і підготовці тексту статті;

- у статті [17] проводив дослідження покриттів методами РСА, РЕМ, визначав механічні та трибологічні властивості покриттів, вивчав наслідки впливу термічного відпалення на структуру та властивості покриттів, брав участь у підготовці тексту статті;

- у статті [18] брав участь у дослідженнях покриттів методами РЕМ,

обробці результатів PCA, вивченні механічних властивостей покриттів, оформленні тексту статті;

- у патенті [19] брав участь у відборі матеріалів досліджень багат шарових покриттів та оформленні заявки на патент;

- у розділі монографії [20] проводив відбір та узагальнення результатів досліджень, брав участь в оформленні розділу;

- у статті [21] здійснював дослідження методами POP, PCA, ПЕМ, досліджував механічні властивості покриттів, обговорював результати та готував текст статті;

- у статті [22] брав участь у дослідженнях покриттів методами PCA, ПЕМ з рентгенівським мікроаналізом, вивченні механічних та трибологічних властивостей покриттів, визначенні залежності властивостей багат шарових покриттів від параметрів осадження, підготовці тексту статті;

- у статті [23] проводив дослідження покриттів методами PCA, ПЕМ з рентгенівським мікроаналізом, брав участь в обговоренні результатів і підготовці тексту статті;

- у статті [24] досліджував покриття методами PCA, ПЕМ, тестував механічні властивості покриттів, визначав основні закономірності впливу іонної імплантації на структуру та властивості багатокomпонентних покриттів і брав участь у підготовці тексту статті;

- у статті [25] брав участь у дослідженнях покриттів методами PCA, ПЕМ з рентгенівським мікроаналізом, ПЕМ, вивчав механічні властивості покриттів, здійснював узагальнення впливу параметрів осадження на формування структури та фізико-механічні та трибологічні властивості багат шарових покриттів, а також у готував текст статті;

- у статті [26] проводив дослідження покриттів методами PCA, ПЕМ з рентгенівським мікроаналізом, брав участь у дослідженнях механічних і трибологічних властивостей одно шарових та багат шарових нітридних покриттів, обговоренні результатів і підготовці тексту статті;

- у статті [27] проводив дослідження покриттів методами PCA, ПЕМ з рентгенівським мікроаналізом, вивчав механічні властивості, обговорював результат та готував текст статті;

- у статті [28] проводив дослідження покриттів методами PCA, ПЕМ з рентгенівським мікроаналізом, ПЕМ, а також досліджував механічні та трибологічні властивості покриттів;

- у статті [29] брав участь у дослідженнях покриттів методом PCA, визначенні механічних та трибологічних властивостей покриттів;

- у статті [30] брав участь у дослідженнях покриттів методами PCA, ПЕМ з рентгенівським мікроаналізом, в обговоренні залежності структури та механічних властивостей багаткомпонентних покриттів від параметрів осадження, а також у підготовці тексту статті;

- у статті [31] проводив дослідження покриттів PCA, готував текст статті.

Основна частина отриманих результатів доповідалася особисто здобувачем на міжнародних та національних конференціях і семінарах, у тому числі закордонних.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на таких наукових конференціях, симпозіумах та семінарах: International conference “Nanomaterials: Applications and Properties (NAP)” (2017 р., м. Загока; 2016 р., 2015 р. та 2014 р. м. Львів; 2013, м. Алушта, Україна); Міжнародній Кримській конференції "НВЧ-техніка та телекомунікаційні технології" (КриМіКо) (2014 р. та 2013 р., м. Севастополь, Україна); Міжнародній конференції «Взаимодействие излучений с твердым телом» (2017 та 2013 р., м. Мінськ, Білорусь), International Conference “New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation (NEET)” (2017 р, 2015 р. та 2013 р., м. Закопане, Польща); International Conference “Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics, and Nanotechnologies (ATOM-N)” (2016 р., м. Константа, Румунія); International Conference “Nanotechnologies (NANO)” (2016 р., Тбілісі, Грузія); International Conference “Ion Implantation and Other Applications of Ions and Electrons (ION)” (2016 р., 2014 р. та 2012 р., м. Казиміж-Дольний, Польща); International Conference “Radiation Interaction with Materials: Fundamentals and Applications” (2014 р. та 2012 р., м. Каунас, Литва); Науково-технічній конференції «Фізика, електроніка, електротехніка (ФЕЕ)» (2018 р., м. Суми, Україна); наукових семінарах Інституту технічної фізики Ризького технічного університету (м. Рига, Латвія), Нанобіомедичного центру університету ім. А. Міцкевича (м. Познань, Польща) і Національного інституту матеріалознавства (м. Цукуба, Японія).

**Публікації.** Результати дисертаційної роботи відображені в 58 наукових працях. Основні результати представлені у працях [1–31], серед яких 1 стаття в фаховому виданні України [29] та 21 стаття у спеціалізованих закордонних періодичних рецензованих виданнях [1,3-9,14-17,21-28,30,31], при цьому всі статті індексуються наукометричними базами Scopus та Web of Science Core Collection, 2 патенти України на корисну модель [10,19] та 2 розділи у монографіях, виданих англійською мовою [2,20], а також 4 статті у матеріалах конференцій, що індексуються наукометричними базами Scopus та Web of Science Core Collection [11-13, 18]. Наукові праці апробаційного характеру представлені працями [32–56], серед яких 6 статей у матеріалах конференцій [35,39,41,42,47,48], з яких 2 індексуються наукометричною базою Scopus [35,41], а також 19 тез доповіді на наукових конференціях, з яких 4 індексуються наукометричною базою Scopus [43,49-51]. До праць, що додатково представляють результати дисертаційної роботи, відносяться публікації [57–58].

**Структура і зміст роботи.** Дисертаційна робота складається з вступу, п'яти розділів, висновків, приміток, одного додатку і списку використаних джерел. Обсяг дисертації складає 429 сторінок, із них 351 сторінка основного тексту, 157 рисунків і 50 таблиць, у тому числі 42 рисунка та 13 таблиць на окремих аркушах, список із 412 літературних джерел на 45 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтована актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовані мета і завдання дослідження, визначені об'єкт, предмет і методи

дослідження, розкриті наукова новизна та практичне значення отриманих результатів, а також відображені особистий внесок здобувача, відомості про апробацію результатів наукової праці і структуру дисертації.

**У першому розділі** «Фізико-механічні властивості та мікроструктура багатоелементних і багатошарових наноструктурних покриттів (літературний огляд)» розглянуто традиційні уявлення щодо створення захисних покриттів на основі бінарних нітридів тугоплавких і перехідних металів, основні чинники, що впливають на формування структури та властивостей таких покриттів. З'ясовано, що класичні захисні покриття на основі бінарних нітридів тугоплавких і перехідних металів не задовольняють сучасним вимогам завдяки низьким фізико-механічним властивостям, стійкістю до окислення під впливом високих температур, стійкістю до радіаційного опромінення тощо. Розглянуто питання формування більш складних захисних покриттів на основі багатокомпонентних або багатошарових композицій, осаджених вакуумно-дуговим або магнетронним розпоршенням. Показано, що подібний підхід дозволяє отримати захисні покриття з суттєво кращими характеристиками у порівнянні з класичними бінарними нітридними покриттями. Визначено можливі основні причини зростання твердості та модуля пружності захисних багатоелементних і багатошарових нітридних покриттів, їх стійкості до руйнування при терті, високих температурах, опроміненні високими дозами заряджених іонів. Спираючись на висновки аналізу літератури, сформовані основні задачі дисертаційної роботи.

**Другий розділ** «Методи осадження багатокомпонентних і багатошарових наноструктурних покриттів та дослідження їх властивостей» присвячений опису методів осадження та дослідження структури, елементного складу та властивостей багатошарових та багатоелементних покриттів на основі нітридів тугоплавких і перехідних металів. Покриття NbN, NbSiN, NbAlN, (TiZrAlYNb)N, (TiZrHfVnb)N, (TiZrHfVnbTa)N, [TiN/MoN]<sub>n</sub>/П, [TiN/ZrN]<sub>n</sub>/П, [MoN/CrN]<sub>n</sub>/П і [TiN/SiC]<sub>n</sub>/П виготовлялися методами вакуумно-дугового осадження або магнетронного розпоршення на попередньо очищені та активовані сталеві або кремнієві підкладки. Потенціал зміщення, що подавався на підкладки в процесі формування покриттів, змінювався від 0 В до -300 В, тиск реактивного газу азоту в вакуумній камері варіювався від 0,03 Па до 0,7 Па, товщина бішарів багатошарових покриттів залежала від часу осадження окремих нітридних шарів та змінювалася від 25 нм до 2,26 мкм. Для проведення комплексних досліджень структури, фазового та елементного складу осаджених покриттів використовувалися у якості основних методи рентгеноструктурного аналізу, растрової електронної мікроскопії, просвічуючої електронної мікроскопії, у тому числі і з високою роздільною здатністю, атомно-силової мікроскопії, енергодисперсійного аналізу, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, рентгенівського флуоресцентного аналізу, резерфордівського зворотнього розсіяння, вторинної іонної мас-спектрометрії та метод позитронної анігіляції. Для дослідження фізико-механічних і трибологічних характеристик покриттів використовувалися методи мікро- та наноіндентування, а також тести на зношування. Для чисельно-аналітичного дослідження структури та властивостей покриттів використовувалося комп'ютерне моделювання на основі перших принципів молекулярної динаміки. З метою дослідження впливу термічного

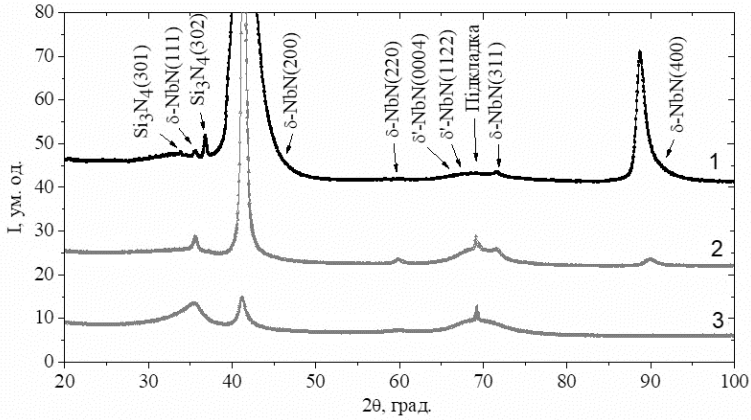
відпалення або іонної імплантації на структурно-фазовий склад і, як наслідок – на фізико-механічні властивості покриттів, деякі зразки відпалювалися у вакуумі або кисневому середовищі до температур 1273 К, а зразки з багатоеlementними покриттями піддавалися імплантації негативними іонами золота та позитивними іонами азоту з енергіями 60 кеВ та дозами від  $10^{17}$  до  $10^{18}$  іон/см<sup>2</sup>.

**Третій розділ** «Елементний і фазовий склад багатоеlementних і багат шарових наноструктурних покриттів та вплив на них термічного відпалення іонної імплантації» присвячено дослідженню особливостей формування елементного та фазового складу, морфології поверхонь та поперечних перетинів, кристалічної структури багатоеlementних та багат шарових нітридних покриттів, а також дослідженню впливу на них термічного відпалення та іонної імплантації.

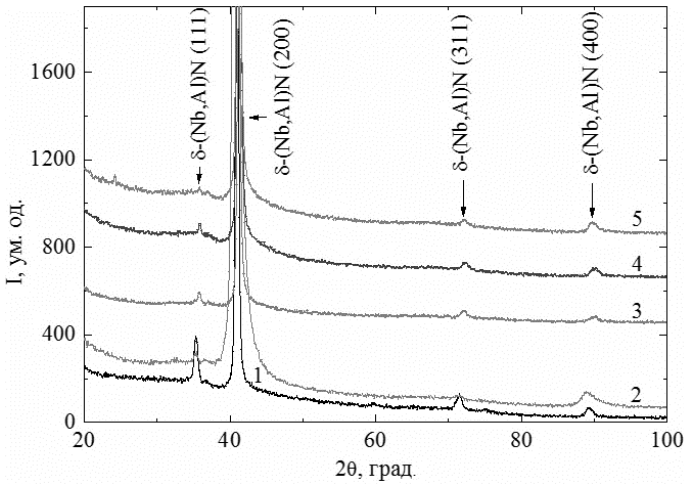
У підрозділі 3.1 представлені результати досліджень елементного складу, морфології поверхні та поперечних перетинів, кристалічної структури та структурно-фазового стану покриттів на основ нітриду ніобію, легованих алюмінієм або кремнієм. Також розглянуто вплив термічного відпалення на зміну структурно-фазового стану та властивостей покриттів.

Дослідження структурно-фазового стану покриттів на основі NbN дозволили встановити, що в них формується двофазна нанокompозитна структура. Зростання потенціалу зміщення призводить до зменшення розмірів кристалітів та підвищення шерсткості поверхні покриттів внаслідок більшої інтенсивності бомбардування поверхні зростаючих покриттів. Додавання кремнію під час осадження призводить до формування нанокompозитних покриттів NbSiN, структура яких складається з кластерів нанокристалітів NbN<sub>x</sub>. Додавання алюмінію під час осадження призводить до формування нанокompозитних покриттів NbAlN, що складаються переважно з нанокompозитної структури ГЦК-NbN/a-AlN або NbN/(Nb,Al)N/a-AlN у залежності від умов осадження. Формування різних фаз обумовлене неоднорідним розподілом елементів по глибині покриттів та зменшенням розмірів зерен зі збільшенням концентрації Al. Типові рентгенограми від покриттів NbN та NbSiN, осаджених при різних потенціалах зміщення, представлені на рис. 1а, а від покриттів NbAlN, сформованих при різних концентраціях алюмінію, на рис. 1б. Можна сказати, що дані покриття мають нанокompозитні структуру та являють собою сукупність δ-NbN<sub>x</sub> нанокристалітів, розташованих у аморфній матриці Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (δ-NbN<sub>x</sub>+a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). На відміну від покриттів NbN, покриття NbSiN характеризуються переважною орієнтацією зерен (200). Додавання алюмінію у невеликих концентраціях (тобто струмах на мішені алюмінію до 50 мА) призводить до зменшення параметру кристалічної ґратки внаслідок формування твердого розчину заміщення Nb<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N. Зі збільшенням концентрації алюмінію можна помітити асиметричне зміщення піків у бік великих кутів. Розділення цих піків вказує на утворення двофазного нанокompозиту під час осадження, що складається з фази δ-NbN<sub>x</sub> та фази твердого розчину заміщення Nb<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N. При великих концентраціях алюмінію, тобто при струмах на алюмінієвій мішені від 250 до 300 мА, проявляється галоподібна складова у діапазоні кутів від 18 до 30

градусів, що свідчить про наявність аморфної фази у покриттях. Формування переважної орієнтації (200) забезпечує мінімізацію поверхневої енергії покриття.



a



б

Рис. 1. Типові рентгенограми від покриттів NbSiN (а), осаджених при потенціал зміщення  $U_n = 0$  В (крива 1),  $-40$  В (крива 2) і  $-70$  В (крива 3); типові рентгенограми від покриттів NbAlN з різною концентрацією алюмінію, осаджених при струмах на алюмінієвій мішені 50 мА (крива 1), 100 мА (крива 2), 150 мА (крива 3), 250 мА (крива 4), 300 мА (крива 5) (б).

Дослідження нанокompозитного покриття NbSiN (товщиною 1,15 мкм) методом ПЕМ, осадженого при  $U_n = -70$  В, представлено на рис. 2а, а розмежування кристалічної кремнієвої ґратки з покриттям показано на рис. 2б. Більш яскравий контраст на межі розділу покриття та підкладки пов'язаний з наявністю оксиду кремнію на межі покриття та підкладки, а також з

можливою наявністю регіону змішування. Про наявність нанокompatитної структури свідчать і дифракційні кільця зі слабо-інтенсивною картиною плям.

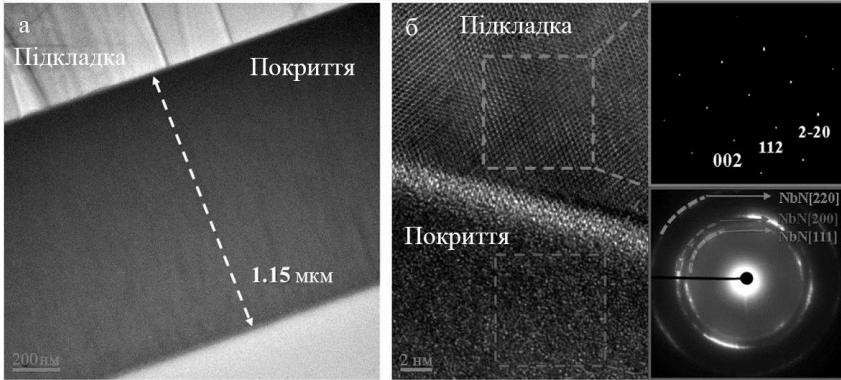


Рис. 2. ПЕМ-зображення поперечного перетину покриття NbSiN, осадженого при  $U_n = -70$  В (а), межа півки та підкладки (б) у збільшеному вигляді. Відповідні дифракційні зображення представлені на вставках (зона вісі (110)).

Термічне відпалення покриттів NbN до температур, що перевищували 873 К, призводить появи окислювальних процесів у відпалених шарах. Відпалення покриттів NbN до температури 1273 К призводить до виникнення процесів рекристалізації, внаслідок чого розміри кристалітів зростають майже втричі, а також до релаксації макронапружень.

У підрозділі 3.2 досліджено елементний склад, морфологію поверхні та поперечних перетинів, кристалічну структуру та структурно-фазовий стан багатоеlementних покриттів (TiZrAlYNb)N, (TiZrHfVNb)N і (TiZrHfVNbTa)N, а також розглянуто вплив відпалення та імплантації позитивними іонами азоту та негативними іонами золота на їх структуру та властивості.

Багатокomпонентні покриття (TiZrAlYNb)N, (TiZrHfVNb)N і (TiZrHfVNbTa)N характеризуються однорідністю розподілу елементів по глибині покриттів з дещо збільшеною концентрацією атомів титану та азоту у приповерхневих шарах. Зростання потенціалу зміщення під час осадження покриттів призводить до збіднення приповерхневих шарів на більш легкі елементи внаслідок балістичного розпорощення, а також до розвитку у покриттях стискуючих напружень до 4 – 8 ГПа. Збільшення тиску робочого газу під час осадження призводить до більш інтенсивного розпорощення катоду та вирішально впливає на зростання концентрації азоту в осаджених покриттях. Типовий енергетичний спектр резерфордівського зворотнього розсіяння та профіль розподілу елементів по глибині наноструктурного покриття (TiHfZrVNb)N, осадженого при  $U_n = -110$  В та тиску азоту 0,03 Па представлені на рис. 3. Із спектру POP видно, що піки відповідають всім складовим елементам покриттів, що відповідає хімічному складу розпиленних катодів. При цьому піки, що відповідають елементам з близькими розмірами атомних радіусів, тобто розташованими поруч у періодичній таблиці Менделєєва, накладаються один на



інший (Ti і V, Zr і Nb) Профілі розподілу елементів свідчать про однорідність розподілу складових елементів у приповерхневому шарі.

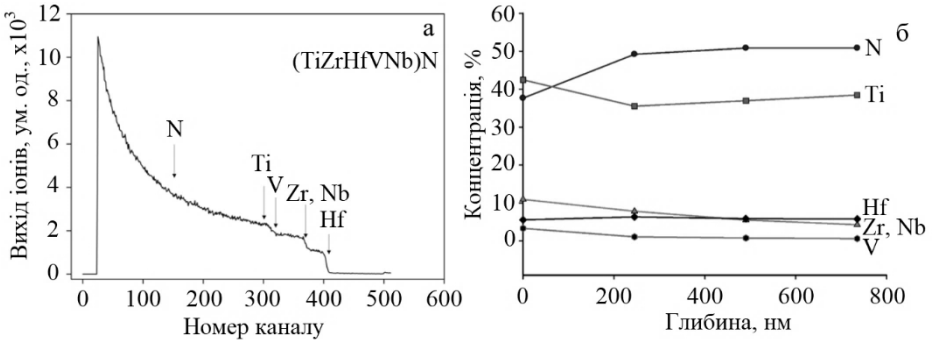


Рис. 3. Енергетичний спектр РЗР (а) та профіль розподілу елементів по глибині (б) для наноструктурного покриття (TiHfZrVNb)N.

У покриттях (TiZrAlVNb)N при зростанні тиску азоту відбувається перехід від аморфного стану при низькому тиску азоту до нанокластерного та нанокристалічного стану при високому тиску, а також збільшення середніх розмірів кристалітів від 5 до 11,5 нм. Покриття (TiZrHfVNb)N характеризуються наявністю однофазного твердого розчину з кристалічною ґраткою ГЦК типу NaCl та з переважною орієнтацією кристалітів (111), у той час, як при нульовому тиску азоту спостерігається формування кристалічної ґратки ОЦК з площиною текстури (110) та розміром кристалітів 75 – 80 нм. У покриттях (TiZrHfVNbTa)N також не спостерігалось формування аморфної фази при малих тисках азоту, а в якості основної кристалічної фази формується фаза з кристалічною ґраткою ГЦК та переважним напрямком зростання у площині (111), при цьому середній розмір кристалітів змінюється від 8 до 17 – 20 нм. У всіх багатокомпонентних покриттях зафіксовано наявність досить великої кількості крапельних фракцій, що складаються переважно із важких металів Nb, Zr, Ta і Hf, що суттєво впливає на шерсткість покриттів, частково погіршуючи їх адгезійні властивості.

Типові рентгенограми багатокомпонентних покриттів (TiZrHfVNbTa)N, осаджених при  $U_n = -70$  В та тиску азотної атмосфери 0,04 та 0,4 Па, представлені на рис. 4. Глибина інформаційного шару складала близько 3 – 3,5 мкм. Видно, що у покриттях, осаджених при найменшому тиску робочої атмосфери, фаза з ГЦК ґратками формується у якості основної, що є типовим для структури нітридів багатоелементних сплавів. На рентгенограмі 1 рис. 4 помітні відбиття від площин ґраток ОЦК, що є типовим для крапельних фракцій металевого сплаву, що слабо реагують з азотом при осадженні. Зауважимо, що наявність крапельних фракцій є поширеним явищем для покриттів, осаджених вакуумно-дуговим методом.

Головною особливістю високоентропійних сплавів є висока ентропія змішування, що забезпечує, у тому числі, термічну стабільність фазового складу та структурного стану покриттів. У свою чергу, це сприяє забезпеченню

стабільності фізико-механічних властивостей нітридних покриттів на основі високоентропійних сплавів, оскільки зменшена вільна енергія призводить до збереження твердого розчину заміщення як після кристалізації, так і після термічної обробки. З іншого боку, наявність елементів з різними електронними будовами та розмірами може призводити до суттєвих викривлень кристалічних ґраток. Згідно з проведеними дослідженнями, термічне відпалення покриттів  $(\text{TiZrHfVNb})\text{N}$  до 873 К приводить до незначних змін фазового складу покриттів, що проявляються у формуванні оксидів  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrTiO}_4$  і  $\text{HfTiO}_4$ . Також спостерігається збільшення розмірів кристалітів до 50–60 нм та зменшення рівня мікрдеформацій. На рис. 5 представлені результати досліджень методом позитронної анігіляції покриття  $(\text{TiZrHfVNb})\text{N}$  ( $U_n = -100$  В) до та після відпалення при 873 К. Аналіз залежності  $S$ -параметру для невідпаленого покриття свідчить про те, що у досліджуваному покритті практично відсутні позитронно-чутливі дефекти по всій глибині аналізу, тобто анігіляція відбувається переважно з електронами у бездефектних ділянках покриття, саме тому маємо мінімальну величину  $S$ -параметру, що складає 0,49 і свідчить про малу деформацію покриття. Термічне відпалення призводить до збільшення  $S$ -параметру до 0,53 у приповерхневій зоні покриття, а також зі зростанням глибини аналізу. Збільшення енергії позитронів від 14 до 17 кеВ призводить до подальшого зростання  $S$ -параметру до максимально

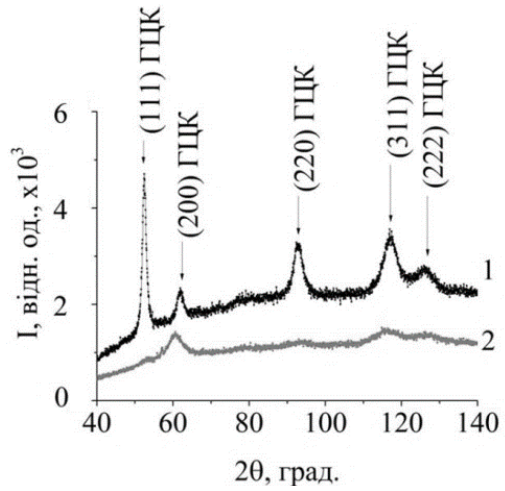


Рис. 4. Рентгенограми від покриттів  $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}$ , осаджених при тиску азотної атмосфери 0,04 Па (крива 1) та 0,4 Па (крива 2).

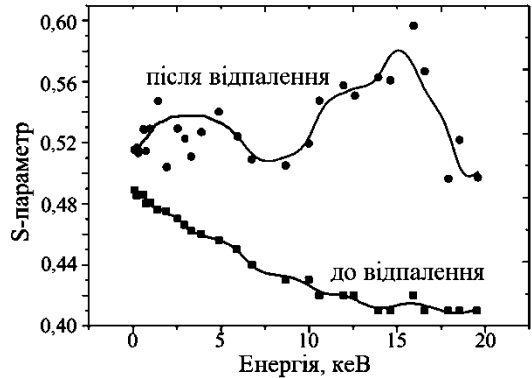


Рис. 5. Залежності  $S$ -параметру доплерівського уширення анігіляційного піку, виміряного по глибині покриття  $(\text{TiZrHfVNb})\text{N}$  до та після термічного відпалення при 873 К.

можливого 0,59. Наявність такого піку, вочевидь, зумовлена посиленням процесів дифузії атомів кисню всередину покриття та появою оксидів типу  $ZrTiO_4$ ,  $HfTiO_4$  та  $TiO_2$ .

При імплантації покриттів  $(TiZrAlYNb)N$  і  $(TiZrHfVNbTa)N$  важкими іонами золота  $Au^+$  дозами  $8 \times 10^{20}$  і  $1 \times 10^{21}$  іон/м<sup>2</sup>, довжина вільного пробігу іонів складала від 20,7 нм до 32,6 нм, при цьому концентрація золота в імплантованому шарі сягала 2,1 ат.%. За рахунок балістичних взаємодій імплантованих іонів з атомами покриттів відбувається розупорядкування приповерхневого шару покриттів, зменшення об'ємної долі ОЦК фази та зменшення розмірів нанозерен до 0,8 – 1,0 нм, а також зміна напруженого стану покриттів у вигляді зменшення внутрішніх напружень для площини (110) та їх збільшення для площини (200). Імплантація покриттів  $(TiZrHfVNbTa)N$  позитивними іонами азоту призводить до часткового розпорощення приповерхневого шару та зростання концентрації азоту в ньому до 90 ат.%, при цьому довжина проективного пробігу іонів азоту складала приблизно 50 нм. Внаслідок імплантації сформувався аморфний прошарок товщиною 40 нм, нижче якого утворився нанокристалічний шар з кристалітами розміром 5 – 6 нм.

ПЕМ-зображення імплантованого азотом покриття  $(TiHfZrVNbTa)N$ , представлено на рис. 6а. На рис. 6б показана схема імплантації. Після імплантації було сформовано 40-нм аморфний шар, нижче якого розташований нанокристалічний шар, що складається з нанокристалів розмірами 5 – 6 нм, а його фазовий аналіз вказує на присутність фаз ГЦК на основі твердих розчинів, де Ti, Hf, Zr, V, Nb і Ta довільно розподілені у підґратках.

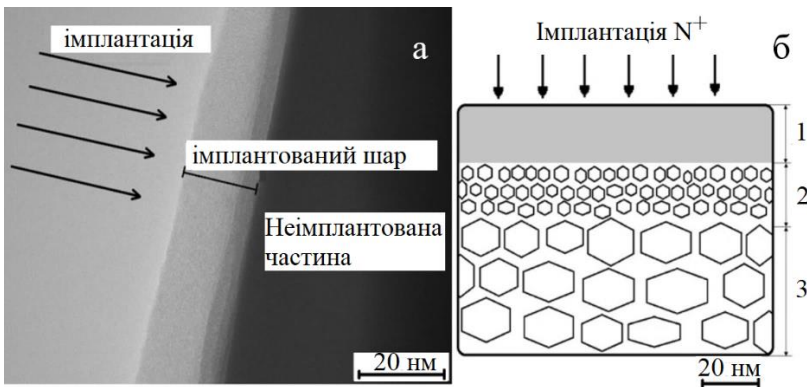


Рис. 6. ПЕМ-зображення поперечного перетину імплантованого азотом покриття  $(TiHfZrVNbTa)N$ : загальний вигляд (а), та схема імплантації (б), де 1 – аморфний шар (до 45 нм), 2 – диспергований шар (45 – 100 нм) з малими зернами (2 – 5 нм), 3 – неімплантований шар (від 100 нм) з великими зернами (до 20 нм).

У підрозділі 3.3 встановлено особливості формування елементного та структурно-фазового складу багатощарових покриттів  $[TiN/MoN]_n/P$ ,  $[TiN/ZrN]_n/P$ ,  $[MoN/CrN]_n/P$  і  $[TiN/SiC]_n/P$ .

Усі багатошарові покриття демонструють гарну планарність нітридних шарів, що мають чіткі межі та не змішуються між собою, як це продемонстровано на типових РЕМ-зображеннях поперечних перетинів багатошарових покриттів  $[\text{MoN/CrN}]_n/\text{П}$  (рис. 7) та результатах їх досліджень за допомогою ВІМС (рис. 8) з використанням різних енергій потоку іонів 5 та 1,72 кеВ (рис. 8а та 8б відповідно). Зменшення енергії пучку сприяло запобіганню виникненню ефекту змішування вторинних іонів, однак суттєво знижувало швидкість розпорощення матеріалу покриттів. Зазначимо, що товщина шарів безпосередньо залежить від умов осадження. Завдяки інтенсивному іонному бомбардуванню під час осадження, у багатошарових покриттях утворюється переважно двофазна структура, що складається з кубічних фаз типу NaCl відповідних нітридів, з переважною орієнтацією кристалітів вздовж осі [111], перпендикулярній площині зростання покриттів. Розмір зерен у багатошарових покриттях варіюється від 5 до 30 нм у залежності від параметрів осадження. У той же час, температура підкладок під час осадження багатошарових покриттів  $[\text{TiN/SiC}]_n/\text{П}$  суттєво впливає на структуру переміжних шарів, змінюючи її від аморфної при кімнатній температурі до нанокристалічної при 633 К, що впливає на властивості покриттів.

Термічне відпалення багатошарових покриттів  $[\text{TiN/ZrN}]_n/\text{П}$  до температури 973 К у кисневій атмосфері виявило окислення поверхневих шарів покриттів та формування фаз діоксидів металів. При цьому у шарах, розташованих нижче окисленого шару, не спостерігається формування фаз діоксидів металів. Текстура [111], що сформувалася у покриттях під час осадження під впливом стискуючих напружень, ускладнює дифузію кисню всередину покриттів завдяки високій щільності пакування площини (111), внаслідок чого у глибоко розташовані шари не проникає достатня кількість кисню для утворення стабільних діоксидних фаз металів. Таким чином, на відміну від одношарових покриттів з нітридів тугоплавких або перехідних металів, у багатошарових покриттях з достатньою кількістю шарів вплив кисневого середовища при високій температурі приводить лише до фазових змін у приповерхневих шарах, зберігаючи структурний стан внутрішніх шарів незмінним.

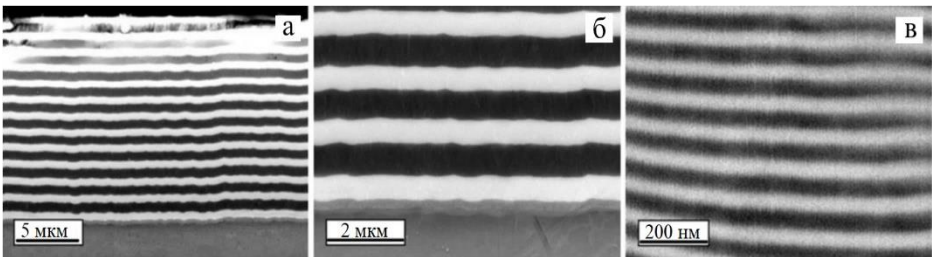


Рис 7. РЕМ-зображення поперечних перетинів багатошарових покриттів  $[\text{MoN/CrN}]_n/\text{П}$ , осаджених при  $U_n = -20$  В з товщиною бішарів 1,18 мкм (а, б) та 0,044 мкм (в).

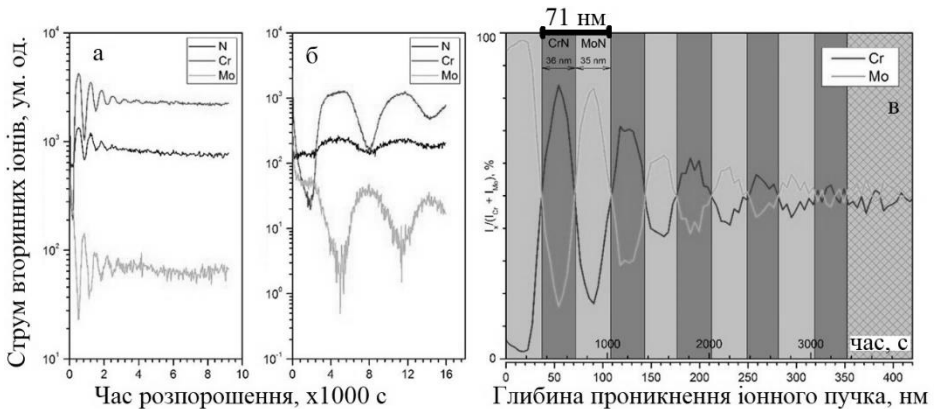


Рис. 8. Результати досліджень покриття  $[\text{MoN/CrN}]_n/\text{П}$  методом вторинної іонної маспектрометрії.

Завданням **четвертого розділу** «Механічні та трибологічні властивості багатоелементних та багатошарових наноструктурних покриттів» є визначення фізико-механічних та трибологічних властивостей досліджуваних покриттів, встановлення їх залежності від параметрів осадження, елементного складу та мікроструктури покриттів, а також вплив на них термічного відпалення та іонної імплантації.

У підрозділі 4.1 приведено результати досліджень фізико-механічних і трибологічних властивостей покриттів, отриманих при різних умовах осадження, до та після термічного відпалення або іонної імплантації.

Твердість покриттів NbN становить близько 29 ГПа та суттєво залежить від концентрації фази ГЦП-NbN, у якій утворюється найбільша кількість ковалентних зв'язків між атомами у порівнянні з фазою ГЦК-NbN. Покриття NbSiN демонструють більш високу твердість до 32 ГПа переважно за рахунок формування нанокомпозитної структури ГЦК-NbN<sub>x</sub>/α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, при цьому практично не простежується залежність нанотвердості та модуля пружності від потенціалу зміщення, що подавався на підкладинки під час осадження покриттів. Покриття NbAlN також демонструють зростання твердості від 27 до 31 ГПа внаслідок переходу від нанокристалічного до нанокомпозитного стану при збільшенні концентрації алюмінію, при цьому їх зносостійкість збільшується від 0,9 до 1,09. Термічне відпалення покриттів NbN до температур, що перевищували 873 К, призводить до зменшення їх твердості, що пов'язане з окислювальними процесами у відпалених шарах. Твердість відпалених до температури 1273 К покриттів NbSiN зменшується завдяки частковому окисленню фаз NbN і Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (рис. 9), у той час, як відпалення покриттів NbAlN до аналогічних температур не призводить до помітних змін розмірів зерен та механічних характеристик.

Мікротвердість багатоселементних нітридних покриттів  $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}$ ,  $(\text{TiZrHfVNb})\text{N}$  і  $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}$  суттєво залежить від параметрів осадження, таких як тиск азоту та потенціал зміщення, та змінюється в інтервалі від 36 до 43 ГПа. Внаслідок імплантації золотом твердість шестикомпонентних покриттів зростає до 34,22 ГПа, приведений модуль пружності збільшився до 278,14 ГПа, а коефіцієнт в'язкопластичності зріс до 0,123. Найбільше зростання твердості зафіксовано на глибині проективного пробігу іонів завдяки зменшенню розмірів нанозерен, збільшенню кількості інтерфейсів, зміцненню границь зерен через появу оточуючої їх аморфної фази. У той же час, твердість та приведений модуль пружності імплантованих азотом покриттів поступово зростають зі збільшенням глибини занурення індентора (рис. 10) та сягають своїх найбільших значень 24 ГПа і 260 ГПа на максимальній глибині індентування 100 нм (рис. 10б), що пояснюється формуванням аморфної області у приповерхневій частині покриття внаслідок імплантації. Співвідношення  $H/E$  залишається рівним приблизно 0,1, що вказує на хорошу пластичність зразків.

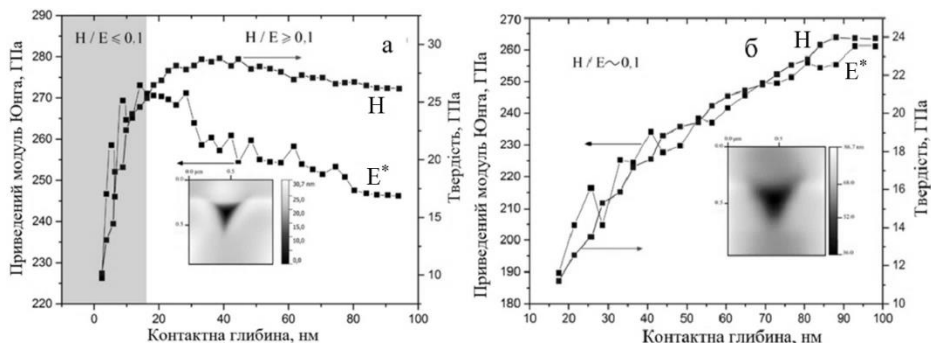


Рис. 10. Залежність твердості та приведенного модуля пружності від глибини занурення індентору у зразок серії 216 до (а) та після імплантації іонами  $\text{N}^+$  (б)

При дослідженні механічних властивостей багатосарових покриттів  $[\text{TiN}/\text{MoN}]_n/\text{P}$  було зафіксовано, що найбільша твердість 30 ГПа досягається для покриттів з товщиною бішару 50 нм. Збільшення товщини бішару до 100 нм або її зменшення до 25 нм призводить до зменшення твердості покриттів до значень 26 ГПа, що досить близько до твердості одношарових покриттів TiN (близько

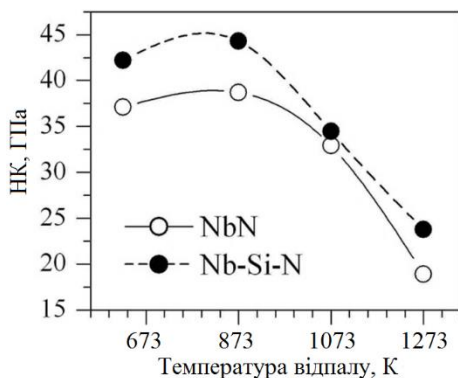


Рис. 9. Твердість по Кнуппу (HK) покриттів NbN та NbSiN у залежності від температури відпалення.

23 ГПа). Модуль пружності досліджуваних покриттів змінювався від 325 ГПа при товщині бішару 25 нм до 420 ГПа при 50 нм. Мікротвердість багатошарових покриттів системи  $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n/\text{П}$  змінювалася у межах від 36 ГПа при товщині бішару 250 нм до 42 ГПа при 40 нм. Максимальне значення нанотвердості дорівнювало 39 ГПа при товщині бішару 40 нм. Для багатошарових систем  $[\text{MoN}/\text{CrN}]_n/\text{П}$  значення твердості змінювалися від 25 до 42 ГПа, причому найбільша твердість фіксується при товщині бішарів 40 – 60 нм. Збільшення потенціалу зміщення приводило до зменшення твердості покриттів при товщині бішарів, меншій за 40 нм. Збільшення твердості багатошарових покриттів у порівнянні з одношаровими досягається завдяки механізму зміцнення Холла-Петча. Причиною падіння твердості багатошарових покриттів зі зменшенням товщин бішарів менше за 40 нм є втрата бар'єрних властивостей у зв'язку з інтенсифікацією процесів змішування високоенергетичних частинок у міжінтерфейсних ділянках. Твердість та модуль пружності багатошарових покриттів  $[\text{TiN}/\text{SiC}]_n/\text{П}$  безпосередньо залежать від температури підкладинок при осадженні та від структури шарів TiN і SiC. Максимальна твердість 34 ГПа, твердість по Кнуппу 56 ГПа та модуль пружності 330 ГПа зафіксовані для покриттів, осаджених при максимальній температурі підкладинок, завдяки чому у покриттях утворилися кристалічні шари TiN і SiC (рис. 11).

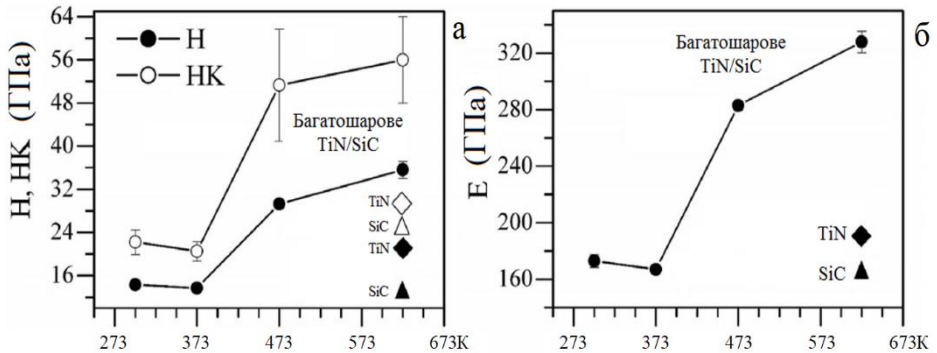


Рис. 11. Показники нанотвердості та твердості по Кнуппу (а) та модуля пружності (б) багатошарових покриттів  $[\text{TiN}/\text{SiC}]_n/\text{П}$  та одношарових покриттів TiN та SiC у залежності від температури підкладинок.

У підрозділі 4.2 досліджено вплив структурно-фазового стану покриттів та імплантації на трибологічні властивості покриттів. Незважаючи на те, що нанесення багатокомпонентних покриттів на сталеві підкладинки збільшує їх коефіцієнт тертя від 0,474 до 1,193, їх стійкість до зношування зростає до  $0,039 \times 10^{-5} \text{ мм}^3 \times \text{Н}^{-1} \times \text{мм}^{-1}$ , що є безсумнівною перевагою даного типу багатокомпонентних нітридних покриттів. Всі системи багатошарових покриттів демонстрували гарні трибологічні властивості та спротив зношуванню, їх коефіцієнт тертя варіювався в діапазоні 1,0 – 1,2.

У п'ятому розділі «Вплив структурних характеристик, елементного і

фазового складу на механічні та трибологічні властивості покриттів» проведено узагальнення впливу структурних характеристик, елементного та фазового складу, а також постконденсаційної обробки покриттів на їх фізико-механічні та трибологічні властивості. З метою більш глибокого розуміння впливу інтерфейсів на структуру та властивості покриттів проведено моделювання структури та властивостей багатокомпонентних та багатошарових нітридних покриттів на основі першопринципної молекулярної динаміки.

У підрозділі 5.1 представлено узагальнення результатів експериментальних досліджень структурно-фазового стану та фізико-механічних властивостей одношарових покриттів NbN, NbSiN та NbAlN. З метою перевірки висновків щодо взаємозв'язку структури та механічних властивостей одношарових покриттів на основі NbN було проведено моделювання на основі першопринципної молекулярної динаміки з наступною статичною релаксацією. Структури для моделювання обиралися виходячи з результатів експериментальних досліджень. Першопринципні розрахунки проводилися за допомогою програмного забезпечення Quantum-ESPRESSO. Результати першопринципних розрахунків гетероструктур NbN/Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub> свідчать про те, що формування інтерфейсу Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub> не буде приводити до зміцнення зв'язків у нанокompозитах NbSiN, отже, збільшення твердості покриттів NbSiN у порівнянні з NbN пояснюється переважно наявністю міжфазних границь, що перешкоджають руху дислокацій. Аналіз повних енергій гетероструктур та твердих розчинів при моделюванні покриттів NbAlN дозволяє стверджувати, що тверді розчини ГЦК-Nb<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N мусять розпадатися при  $x < 0,67$  та формувати нанокompозитну структуру з кристалітів ГЦК-NbN і ПГЦП-AlN.

У підрозділі 5.2 узагальнені результати комплексних експериментальних досліджень структури та фізико-механічних властивостей багатоелементних покриттів на основі нітридів перехідних та тугоплавких металів.

У підрозділі 5.3 підсумовано результати взаємодоповнюючих експериментальних досліджень багатошарових покриттів [TiN/MoN]<sub>n</sub>/Π, [TiN/ZrN]<sub>n</sub>/Π, [MoN/CrN]<sub>n</sub>/Π і [TiN/SiC]<sub>n</sub>/Π. Для більш глибокого розуміння ролі інтерфейсів та їх впливу на підвищення міцності багатошарових наноструктурних покриттів [TiN/ZrN]<sub>n</sub>/Π були проведені першопринципні розрахунки структур TiN(111), ZrN(111) і TiN(111)/ZrN(111) у середовищі Quantum-ESPRESSO з використанням періодичних граничних умов. Початкова гексагональна супергратка, що складалася з 96 атомів та мала структуру B1 (просторова група Fm-3m, № 225), була обрана для підрахунку загальної енергії та обчислення співвідношень напруження-деформація цих структур. Усі супергратки склалися з 12 шарів, розташованих перпендикулярно до напрямку (111) у ґратці B1. У випадку багатошарової структури TiN(111)/ZrN(111), супергратка відображає шість шарів TiN(111) та шість шарів ZrN(111). Поясненням такого вибору суперґраток є той факт, що, згідно з експериментальними дослідженнями, осаджені нанорозмірні багатошарові покриття [TiN/ZrN]<sub>n</sub>/Π мають переважну орієнтацію кристалітів у напрямку (111), зокрема, розраховані параметри ґратки для TiN і ZrN дорівнювали 0,4238 нм і 0,4579 нм відповідно, і ці значення дуже близькі до експериментальних



0,4240 нм і 0,4575 нм відповідно.

З метою визначення структури інтерфейсів TiN(001)/SiC багат шарових покриттів  $[\text{TiN}/\text{SiC}]_n/\text{П}$  було розглянуто супергратку з 96 атомів ( $2 \times 2 \times 3$ ), що складалася з кубічних восьмиатомних ґраток B1(NaCl)-TiN. Міжфазні шари B1-SiC отримувалися відповідною заміною атомів Ti та N на атоми Si та C, у трьох центральних площинах ґратки, перпендикулярних до вісі *c*. Таким чином, розглядувана гетероструктура складалася з шарів типу (48 атомів B1 SiC(001))/(96 атомів B1 TiN(001)), що періодично повторювалися. При цьому бралися до уваги результати експериментальних досліджень, згідно з якими дані покриття являють собою періодичну структуру, що складається з послідовності нанокристалічних шарів TiN з переважною текстурою (001) та аморфних або нанокристалічних шарів SiC, тип яких залежить від температури підкладки під час осадження покриттів. При проведенні моделювання покриттів  $[\text{TiN}/\text{SiC}]_n/\text{П}$  розглядалися наступні відрелаксовані гетероструктури TiN(001)/SiC: врівноважена при 300 К з подальшою релаксацією (для такої структури використовували позначення B1) та врівноважена при 1200 К з послідовним поступовим охолодженням до 300 К та подальшою релаксацією (для такої структури використовували позначення B3). Моделювання на основі молекулярної динаміки було проведене для 48-атомного зразку B1-SiC з метою отримання аморфного карбіду кремнію, для чого модель зразку нагрівали до 4500 К, потім врівноважували, охолоджували до 300 К та релаксували (для такої структури використовували позначення a-SiC). Цей прошарок був розміщений всередині 96-атомної гетероструктури TiN(001)/SiC замість 48-атомного шару B1-SiC. У підсумку було отримано дві моделі гетероструктур TiN(001)/a-SiC. Початковими релаксованими гетероструктурами TiN(001)/a-SiC були: врівноважена при 300 К з подальшою релаксацією (для такої структури використовували позначення A0); врівноважена при 1200 К, поступово охолоджена до 300 К та відрелаксована (для такої структури використовували позначення A1).

На рис. 12 приведені атомні конфігурації для багат шарової структури TiN(111)/ZrN(111) на різних етапах одновісного розтягнення. Руйнування багат шарової структури виникає внаслідок структурних перетворень у блоці TiN, що розташований поруч з інтерфейсом. Це можна пояснити, якщо взяти до уваги той факт, що у багат шаровій структурі TiN(111)/ZrN(111) блок TiN знаходиться під дією розтягуючих напружень, у той час, як блок ZrN знаходиться під дією стискуючих напружень.

У ненапруженій багат шаровій структурі спостерігалися наступні зміни довжини зв'язків метал-азот, тобто Ti-N або Zr-N:  $\text{N} \leftarrow +0,0037 \text{ нм} \rightarrow \text{Ti} \leftarrow +0,0025 \text{ нм} \rightarrow \text{N} \rightarrow -0,0011 \text{ нм} \leftarrow \text{Zr} \rightarrow -0,0035 \text{ нм} \leftarrow \text{N}$ , де стрілочки " $\leftarrow \rightarrow$ " і " $\rightarrow \leftarrow$ " позначають видовження та скорочення довжини зв'язків відповідно. Коли багат шарова система розтягується, об'єм супергратки збільшується, внаслідок чого зв'язки Ti-N біля інтерфейсу послаблюються, а міжінтерфейсні зв'язки Zr-N зміцнюються.

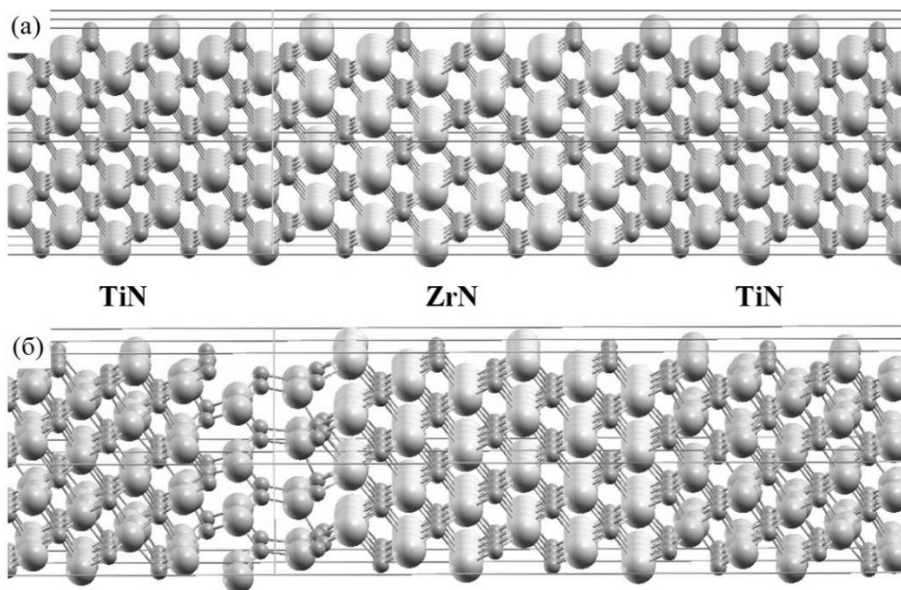


Рис. 12. Атомні конфігурації багатошарової системи  $\text{TiN}(111)/\text{ZrN}(111)$ , що знаходиться під дією розтягуючої деформації  $\varepsilon = 0$  (а) і  $\varepsilon = 0,16$  (б).

Розраховані межі ідеальної стійкості до розриву одношарових структур  $\text{TiN}(001)$ ,  $\text{ZrN}(001)$  та багатошарової структури  $\text{TiN}(111)/\text{ZrN}(111)$  складають 30 ГПа, 24 ГПа та 42 ГПа відповідно, з чого випливає, що збільшення міцності багатошарових покриттів  $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n/\text{П}$  у порівнянні з одношаровими  $\text{TiN}$  і  $\text{ZrN}$  відбувається завдяки формуванню переважної орієнтації кристалітів (111) у багатошарових покриттях, у той час, як у одношарових покриттях  $\text{TiN}$  і  $\text{ZrN}$  формується переважна орієнтація (001).

Розрахунки гетероструктур  $\text{TiN}(001)/\text{SiC}$  показують, що інтерфейс  $\text{B1-SiC}$  є досить стабільним та може формуватися між шарами нітриду титану при низьких температурах, однак при зростанні температури він втрачає стабільність та перетворюється в гетероепітаксціальний шар. Товщина та відповідна кількість моношарів у інтерфейсі  $\text{SiC}$  відіграють визначальну роль у досягненні максимальної міцності покриттів  $[\text{TiN}/\text{SiC}]_n/\text{П}$ . Також була досліджена поведінка даних гетероструктур під впливом деформації розтягнення. Криві напруження-деформація приведені на рис. 13. Ідеальна міцність при розтягуванні, тобто максимально допустиме напруження при розтягуванні, гетероструктур  $\text{B1}$ ,  $\text{B3}$ ,  $\text{A0}$  та  $\text{A1}$  складала 16 ГПа, 17 ГПа, 8 ГПа та 11 ГПа, відповідно, з урахуванням чого можна висловити припущення, що тришаровий інтерфейс  $\text{3C-SiC}$  є найбільш стабільним серед усіх розглянутих інтерфейсів, а найслабшим буде інтерфейс  $\text{A0}$ , що відповідає  $\alpha\text{-SiC}$ . Таким чином, трансформація аморфних інтерфейсів у гетероструктури  $\text{TiN}(001)/\text{SiC}$  приведе до покращення їх механічних властивостей. Слід звернути увагу на те, що всі інтерфейси у

гетероструктурах  $\text{TiN}(001)/\text{SiC}$  після руйнування зазнають однакових перетворень, їх структури стають подібними до сильно спотворених  $3\text{C-SiC}$ . Однак, існують відмінності у механізмах їх руйнування, оскільки всі гетероструктури, окрім B3, руйнуються завдяки відокремленню шарів  $\text{TiN}$  і  $\text{SiC}$ . У випадку гетероструктури B3 інтерфейс є настільки міцним, що руйнування виникає переважно у шарах  $\text{TiN}$ .

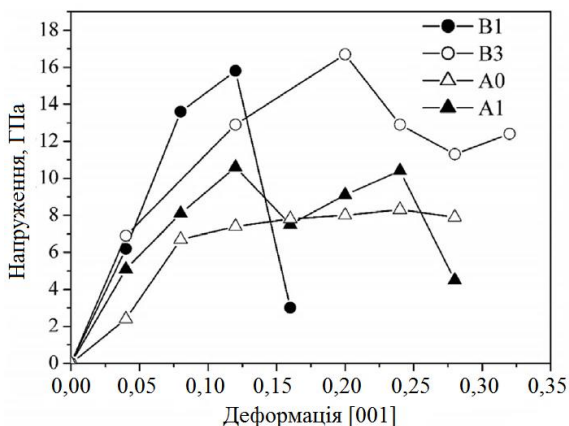


Рис. 13. Залежності напруження-деформації для гетероструктур  $\text{TiN}(001)/\text{SiC}$ , отриманих при різних умовах.

## ВИСНОВКИ

У рамках дисертаційної роботи було розвинено новий напрям у галузі плівкового матеріалознавства «Фізичні властивості нових багатокомпонентних і багатшарових наноструктурних покриттів на основі нітридів тугоплавких або перехідних металів». Зокрема, на експериментальному рівні розв'язана проблема впливу структурних характеристик, що детерміновані умовами осадження, та пост-конденсаційної обробки (термічне відпалення та іонна імплантація), на комплекс механічних і трибологічних властивостей покриттів.

Висновки до роботи можна сформулювати таким чином.

1. Комплексні експериментальні дослідження елементного складу, морфології поверхні та структурно-фазового складу покриттів на основі  $\text{NbN}$  дозволили встановити наступне:

- у покриттях на основі  $\text{NbN}$  формується двофазна нанокompatитна структура, при зростанні потенціалу зміщення під час осадження відбувається зменшення розмірів кристалітів та підвищення шерсткості поверхні покриттів внаслідок більшої інтенсивності бомбардування зростаючих покриттів;

- вперше було показано, що збільшення концентрації кремнію або алюмінію призводить до формування покриттів  $\text{NbSiN}$ , що складаються із кластерів нанокристалів  $\text{NbN}_x$ , або нанокompatитних структур типу  $\text{ГЦК-NbN}+a\text{-AlN}$  або  $\text{NbN}+(\text{Nb,Al})\text{N}+a\text{-AlN}$  відповідно, при чому формування різних фаз в останньому випадку зумовлене неоднорідним розподілом елементів по глибині покриттів та зменшенням розмірів зерен зі збільшенням концентрації Al;

- термічне відпалення покриттів  $\text{NbN}$  до температур, більших за 873 К, викликає окислювальні процеси у відпалених шарах, а відпалення при 1273 К призводить до рекристалізації, внаслідок чого розміри кристалітів зростають

майже втричі, та до релаксації макронапружень.

2. Аналіз і узагальнення результатів експериментальних досліджень багатоеlementних покриттів (TiZrAlYNb)N, (TiZrHfVNb)N і (TiZrHfVNbTa)N до та після термічного відпалення або іонної імплантації дозволили встановити наступне:

- багатокomпонентні покриття характеризуються однорідністю розподілу елементів по глибині покриттів з дещо збільшеною концентрацією атомів титану та азоту у приповерхневих шарах;

- збільшення потенціалу зміщення під час осадження багатоеlementних покриттів призводить до збіднення приповерхневих шарів на більш легкі елементи внаслідок балістичного розпорошення, а також до розвитку у покриттях стискуючих напружень до 4 – 8 ГПа;

- збільшення тиску робочого газу під час осадження призводить до більш інтенсивного розпорошення катоду та вирішально впливає на зростання концентрації азоту в осаджених покриттях, при цьому у покриттях (TiZrAlYNb)N відбувається перехід від аморфного стану при низькому тиску азоту до нанокластерного та нанокристалічного стану при високому тиску, а також збільшення середніх розмірів кристалітів від 5 до 11,5 нм;

- покриття (TiZrHfVNb)N характеризуються наявністю однофазного твердого розчину з кристалічною ґраткою ГЦК типу NaCl та з переважною орієнтацією кристалітів (111), у той час, як за відсутності азоту спостерігається формування кристалічної ґратки ОЦК з площиною текстури (110) та розміром кристалітів 75 – 80 нм;

- у покриттях (TiZrHfVNbTa)N також не спостерігається формування аморфної фази при малих тисках азоту, а основна кристалічна фаза має ГЦК-ґратку та характеризується переважним напрямком зростання у площині (111), при цьому середній розмір кристалітів коливається від 8 до 17 – 20 нм;

- термічне відпалення п'ятикомпонентних покриттів (TiZrHfVNb)N до 873 К приводить до незначних змін фазового складу покриттів, що проявляється у формуванні оксидів TiO<sub>2</sub>, ZrTiO<sub>4</sub> і HfTiO<sub>4</sub>, а також відбувається збільшення розмірів кристалітів до 50-60 нм та зменшення рівня мікрODEформацій;

- при імплантації багатоеlementних покриттів (TiZrAlYNb)N і (TiZrHfVNbTa)N важкими іонами золота Au<sup>+</sup> дозами  $8 \times 10^{16}$  і  $1 \times 10^{17}$  іон/см<sup>2</sup>, довжина вільного пробігу іонів складала від 20,7 нм до 32,6 нм, при цьому концентрація золота в імплантованому шарі сягала 2,1 ат.%, а за рахунок балістичних взаємодій імплантованих іонів з атомами покриттів відбувається розупорядкування приповерхневого шару покриттів, зменшення об'ємної долі ОЦК фази та зменшення розмірів нанозерен до 0,8 – 1,0 нм, а також зміна напруженого стану покриттів у вигляді зменшення внутрішніх напружень для площини (110) та їх збільшення для площини (200);

- імплантація багатоеlementних покриттів (TiZrHfVNbTa)N позитивними іонами азоту дозами  $8 \times 10^{18}$  іон/см<sup>2</sup> призводить до часткового розпорошення приповерхневого шару та зростання концентрації азоту в ньому до 90 ат.%, при цьому довжина проективного пробігу іонів азоту складає приблизно 50 нм, а внаслідок імплантації у покриттях формується аморфний прошарок товщиною

40 нм, нижче якого утворюється нанокристалічний шар з кристалітами розміром 5 – 6 нм.

3. Комплексні експериментальні дослідження елементного складу, морфології поверхні, поперечних перетинів, структурно-фазового складу багатошарових покриттів  $[\text{TiN}/\text{MoN}]_n/\text{П}$ ,  $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n/\text{П}$ ,  $[\text{MoN}/\text{CrN}]_n/\text{П}$  і  $[\text{TiN}/\text{SiC}]_n/\text{П}$  дозволили встановити наступне:

- усі багатошарові покриття демонструють гарну планарність нітридних шарів, що мають чіткі межі та не змішуються між собою, а завдяки інтенсивному іонному бомбардуванню під час осадження, у багатошарових покриттях утворюється переважно двофазна структура, що складається з кубічних фаз типу NaCl відповідних нітридів, з переважною орієнтацією кристалітів вздовж осі [111], перпендикулярній площині зростання покриттів, при цьому розмір зерен у багатошарових покриттях варіюється від 5 до 30 нм у залежності від параметрів осадження;

- температура підкладок під час осадження багатошарових покриттів  $[\text{TiN}/\text{SiC}]_n/\text{П}$  суттєво впливає на структуру шарів, змінюючи її від аморфної при кімнатній температурі до нанокристалічної при 633 К, що впливає на механічні властивості покриттів;

- термічне відпалення багатошарових покриттів  $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n/\text{П}$  до температури 973 К у кисневій атмосфері виявило окислення поверхневих шарів покриттів та формування фаз діоксидів металів, при цьому у шарах, розташованих нижче окисленого шару, не спостерігається формування фаз діоксидів металів;

- текстура [111], що сформувалася у багатошарових покриттях  $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n/\text{П}$  під час осадження під впливом стискуючих напружень, ускладнює дифузію кисню всередину покриттів завдяки високій щільності пакування площини (111), внаслідок чого у глибоко розташовані шари не проникає достатня кількість кисню для утворення стабільних діоксидних фаз металів, отже, на відміну від відповідних одношарових покриттів, у багатошарових покриттях з достатньою кількістю шарів вплив кисневого середовища при високій температурі відпалення приводить лише до фазових змін у приповерхневих шарах, зберігаючи структурний стан внутрішніх шарів незмінним.

4. Встановлено загальні закономірності впливу структурно-фазового стану одношарових багатоелементних покриттів на їх фізико-механічні та трибологічні властивості:

- твердість покриттів NbN становить близько 29 ГПа та суттєво залежить від концентрації фази ГЦП-NbN, у якій утворюється найбільша кількість ковалентних зв'язків між атомами у порівнянні з фазою ГЦК-NbN, у той час, як покриття NbSiN демонструють більш високу твердість до 32 ГПа переважно за рахунок формування нанокомпозитної структури ГЦК-NbN<sub>x</sub>/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, при цьому практично не простежується залежність нанотвердості та модуля пружності від потенціалу зміщення, що подавався на підкладки під час осадження покриттів;
- покриття NbAlN також демонструють зростання твердості від 27 до 31 ГПа внаслідок переходу від нанокристалічного до нанокомпозитного стану при зростанні концентрації алюмінію, при цьому їх зносостійкість збільшується від

0,9 до 1,09;

- термічне відпалення покриттів NbN до температур, що перевищували 873 К, призводить до зменшення їх твердості, що пов'язане з окислювальними процесами у відпалених шарах, водночас твердість відпалених до температури 1273 К покриттів NbSiN зменшується завдяки частковому окисленню фаз NbN і Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, при цьому відпалення покриттів NbAlN до аналогічних температур не призводить до помітних змін розмірів зерен та механічних характеристик;

- мікротвердість багатокомпонентних нітридних покриттів (TiZrAlYNb)N, (TiZrHfVNb)N і (TiZrHfVNbTa)N суттєво залежить від параметрів осадження (тиск азоту та потенціал зміщення), та, як наслідок, від структурно-фазового стану, і змінюється в інтервалі від 36 до 43 ГПа, при цьому, незважаючи на те, що нанесення даних покриттів на сталеві підкладинки збільшує їх коефіцієнт тертя від 0,474 до 1,193, їх стійкість до зношування зростає до  $0,039 \times 10^{-5} \text{ мм}^3 \times \text{Н}^{-1} \times \text{мм}^{-1}$ ;

- внаслідок імплантації золотом твердість шестикомпонентних покриттів зросла до 34,22 ГПа, приведений модуль пружності збільшився до 278,14 ГПа, а коефіцієнт в'язкопластичності зріс до 0,123, при чому найбільше зростання твердості зафіксовано на глибині проективного пробігу іонів завдяки зменшенню розмірів нанозерен, збільшенню кількості інтерфейсів, зміцненню границь зерен через появу оточуючої їх аморфної фази;

- твердість та приведений модуль пружності імплантованих азотом багатоелементних покриттів поступово зростають зі збільшенням глибини занурення індентора та сягають своїх найбільших значень 24 ГПа і 260 ГПа на максимальній глибині індентування 100 нм, що пояснюється формуванням аморфної області у приповерхневій частині покриття внаслідок імплантації, водночас співвідношення Н/Е залишається рівним приблизно 0,1, що вказує на відносно високу пластичність зразків;

5. Аналіз і узагальнення впливу товщин бішарів та їх структурно-фазового стану на механічні та трибологічні властивості багатошарових покриттів [TiN/MoN]<sub>n</sub>/П, [TiN/ZrN]<sub>n</sub>/П, [MoN/CrN]<sub>n</sub>/П і [TiN/SiC]<sub>n</sub>/П дозволили встановити наступні закономірності:

- найбільша твердість покриттів [TiN/MoN]<sub>n</sub>/П 30 ГПа досягається для зразків з товщиною бішарів 50 нм, при цьому збільшення товщини бішару до 100 нм або її зменшення до 25 нм призводить до зниження твердості до значень 26 ГПа, що досить близько до твердості одношарових покриттів TiN (близько 23 ГПа), водночас модуль пружності покриттів змінюється від 325 ГПа при товщині бішару 25 нм до 420 ГПа при 50 нм;

- мікротвердість багатошарових покриттів системи [TiN/ZrN]<sub>n</sub>/П змінюється у межах від 36 ГПа при товщині бішару 250 нм до 42 ГПа при 40 нм, а максимальне значення нанотвердості складає 39 ГПа при товщині бішару 40 нм, у той же час для багатошарових систем [MoN/CrN]<sub>n</sub>/П значення твердості змінюється від 25 до 42 ГПа, причому найбільша твердість також фіксується при товщині бішарів 40 – 60 нм;

- зростання потенціалу зміщення приводило до зменшення твердості покриттів [MoN/CrN]<sub>n</sub>/П при товщині бішарів, меншій за 40 нм, при цьому було

встановлено, що збільшення твердості всіх багатошарових покриттів у порівнянні з одношаровими досягається завдяки механізму зміцнення Холла-Петча, а причиною падіння твердості багатошарових покриттів зі зменшенням товщин бішарів менше за 40 нм є втрата бар'єрних властивостей у зв'язку з інтенсифікацією процесів змішування високоенергетичних частинок у міжінтерфейсних ділянках;

- всі системи багатошарових покриттів демонструють гарні трибологічні властивості та спротив зношуванню, їх коефіцієнт тертя варіюється в діапазоні від 1,0 до 1,2;

- твердість та модуль пружності багатошарових покриттів  $[\text{TiN}/\text{SiC}]_n/\text{П}$  безпосередньо залежать від температури підкладинок при осадженні та, як наслідок, від структури шарів TiN і SiC, при чому максимальна твердість 34 ГПа, твердість по Кнуппу 56 ГПа та модуль пружності 330 ГПа зафіксовані для покриттів, осаджених при максимальній температурі підкладинок, коли у покриттях утворюються кристалічні шари TiN і SiC.

6. Використання результатів моделювання багатоелементних та багатошарових покриттів на основі першопринципної молекулярної динаміки дозволили встановити наступні закономірності:

- у гетероструктурах  $\text{NbN}+\text{Si}_x\text{N}_y$  формується інтерфейс  $\text{Si}_x\text{N}_y$ , що не призводить до зміцнення зв'язків у нанокompозитах NbSiN, тому збільшення твердості покриттів NbSiN у порівнянні з NbN переважно пов'язане з наявністю міжфазних меж, що перешкоджають руху дислокацій;

- тверді розчини ГЦК- $\text{Nb}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  розпадаються при концентраціях ніобію менше 67 ат.% та формують нанокompозитну структуру з кристалітів ГЦК-NbN і ПГЦП-AlN, що узгоджується з результатами експериментальних досліджень;

- встановлено розраховані межі ідеальної стійкості до розриву одношарових структур TiN(001), ZrN(001) та багатошарових покриттів на основі TiN(111) і ZrN(111), що складають 30 ГПа, 24 ГПа та 42 ГПа відповідно;

- збільшення міцності багатошарових покриттів  $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n/\text{П}$  у порівнянні з одношаровими TiN і ZrN відбувається завдяки формуванню переважної орієнтації кристалітів (111) у багатошарових покриттях, у той час, як у відповідних одношарових покриттях формується переважна орієнтація (001);

- у гетероструктурах TiN(001)/SiC інтерфейс B1-SiC є досить стабільним та може формуватися між шарами нітриду титану при низьких температурах;

- збільшення температури підкладинок призводить до втрати стабільності та трансформації інтерфейсу B1-SiC у гетероепітаксціальний шар, при чому товщина та відповідна кількість моношарів у інтерфейсі SiC відіграють визначальну роль у досягненні максимальної міцності покриттів  $[\text{TiN}/\text{SiC}]_n/\text{П}$ .

## СПИСОК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1\*. Никитин М. М., Технология и Оборудование вакуумного напыления. Москва : Металлургия, 1992. 112 с.

2\*. Musil J. *Surface and Coatings Technology*. 2000. Vol. 125. P. 322.

3\*. Vepřek S. and Reiprich S. *Thin Solid Films*. 1995. Vol. 268. P. 64.

- 4\*. Wu M. K., Lee J. W., Chan Y. C. et.al. *Surface and Coatings Technology*. 2011. Vol. 206. P. 1886.
- 5\*. An T., Wen M., Wang L. L. L., et.al. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. Vol. 486. P. 515.
- 6\*. Hauert R., Patscheider J. *Advanced Engineering Materials*. 2000. Vol. 2. P. 247.
- 7\*. Hirvonen J. K. *Ion Implantation*. New York : Academic Press, 1980.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### 1. Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати

1. Pogrebnjak A., Smyrnova K., **Bondar O.** Nanocomposite multilayer binary nitride coatings based on transition and refractory metals: Structure and properties (Review). *Coatings*. 2019. Vol. 9, Is. 3. Article number 155.
2. Pogrebnjak A. D., **Bondar O. V.** Influence of Implantation of High Doses of Ions on Microstructure, Physical-Mechanical and Tribological Properties of Nanostructured Multielement Nitride Coatings. *Ion Implantation: Synthesis, Applications and Technology*. New York : Nova Science Publishers, Inc. 2018. P. 233–314.
3. Pogrebnjak A. D., Ivashchenko V. I., Skrynskyy P. L., **Bondar O. V.**, Konarski P., Załęski K., Jurga S., Coy E. Experimental and theoretical studies of the physicochemical and mechanical properties of multi-layered TiN/SiC films: Temperature effects on the nanocomposite structure. *Composites Part B: Engineering*. 2018. Vol. 142. P. 85–94.
4. Pogrebnjak A. D., Beresnev V. M., **Bondar O. V.**, Postolnyi B. O., Zaleski K., Coy E., Jurga S., Lisovenko M. O., Konarski P., Rebouta L., Araujo J. P. Superhard CrN/MoN coatings with multilayer architecture. *Materials and Design*. 2018. Vol. 153. P. 47–59.
5. Pogrebnjak A., Ivashchenko I., **Bondar O.**, Beresnev V., Sobol O., Załęski K., Jurga S., Coy E., Konarski P., Postolnyi B. Multilayered vacuum-arc nanocomposite TiN/ZrN coatings before and after annealing: Structure, properties, first-principles calculations. *Materials Characterization*. 2017. Vol. 134. P. 55–63.
6. Pogrebnjak A. D., **Bondar O. V.**, Borba S. O., Piotrowska K., Boiko O. Structure and physicomechanical properties of nanostructured (TiHfZrNbVTa)N coatings after implantation of high fluences of N<sup>+</sup> ions (10<sup>18</sup> cm<sup>-2</sup>). *Acta Physica Polonica A*. 2017. Vol. 132, Is. 2. P. 217–221.
7. Postolnyi B. O., Beresnev V. M., Abadias G., **Bondar O. V.**, Rebouta L., Araujo J. P., Pogrebnjak A. D. Multilayer design of CrN/MoN protective coatings for enhanced hardness and toughness. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 725. P. 1188–1198.
8. Pogrebnjak A., Rogoz V., Ivashchenko V., **Bondar O.**, Shevchenko V., Jurga S., Coy E. Nanocomposite Nb-Al-N coatings: Experimental and theoretical principles of phase transformations. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 718. P. 260–269.
9. Pogrebnjak A. D., **Bondar O. V.**, Zhollybekov B., Konstantinov S., Konarski P., Beresnev V. M., Kupchishin A. I. Influence of the Bilayer Thickness of Nanostructured Multilayer MoN/CrN Coating on its Microstructure, Hardness, and Elemental Composition. *Physics of the Solid State*. 2017. Vol. 59, No. 9. P. 1798–1802.
10. Кравченко Я. О., Біловол К. О., Плющик А. М., **Бондар О. В.**, Смирнова К. В. Інструмент або виріб з багатокомпонентним наноструктурним покриттям : пат. 114384 Україна : МПК (2017.01), B32B 5/00, C23C 28/00, C23C 30/00, B82Y 40/00; заявл. 08.08.2016; опубл. 10.03.2017, Бюл. № 5. 7 с.
11. Postolnyi B. O., **Bondar O. V.**, Rebouta L., Araujo J. P. Phase composition and crystallite size study of multilayered transition metal films based on molybdenum and chromium ni-



trides. *Nanomaterials: Applications and Properties* : Proceedings of IEEE International Conference, 2017. Vol. 2. P. 02NTF24-1-02NTF24-5.

12. **Bondar O. V.**, Lisovento M. O., Belovol K. O., Postolnyi B. O., Coy E., Zaleski K., Zukowski P., Postolnyi B. O., Konarski P. Structure and elemental composition of multilayered nanocomposite TiN/ZrN coatings before and after annealing in air. *Nanomaterials: Applications and Properties* : Proceedings of IEEE International Conference, 2017. Vol. 2. P. 02NTF04-1-02NTF04-4.

13. Lisovento M. O., **Bondar O. V.**, Opielak M., Beresnev V. M., Konarski P., Sakenova R. E., Konstantinov S. V., Komarov F. F. Structure and properties of nanoscale MoN/CrN multilayered coatings. *Nanomaterials: Applications and Properties* : Proceedings of IEEE International Conference, 2017. Vol. 1. P. 01FNC20-1-01FNC20-4.

14. Pogrebnyak A. D., **Bondar O. V.**, Borba S. O., Abadias G., Konarski P., Plotnikov S. V., Beresnev V. M., Kassenova L. G., Drodziel P. Nanostructured multielement (TiHfZrNbVTa)N coatings before and after implantation of  $N^+$  ions ( $10^{18} \text{ cm}^{-2}$ ): Their structure and mechanical properties. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2016. Vol. 385. P. 74–83.

15. Pogrebnyak A. D., Rogoz V. M., **Bondar O. V.**, Erdybaeva N. K., Plotnikov S. V. Structure and physicochemical properties of NbN based protective nanocomposite coatings: a review. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surface*. 2016. Vol. 52, Is. 5. P. 802–813.

16. Pogrebnyak A. D., **Bondar O. V.**, Abadias G., Ivashchenko V., Sobol O. V., Jurga S., Coy E. Structural and mechanical properties of NbN and Nb-Si-N films: Experiment and molecular dynamics simulations. *Ceramics International*. 2016. Vol. 42, Is. 10. P. 11743–11756.

17. Pogrebnyak 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 (TiZrHfVNBa)N coatings. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. Vol. 679. P. 155–163.

18. **Bondar O. V.**, Beresnev V. M., Kravchenko Y. O., Koltunowicz T. N. Nanoscale TiN/ZrN multilayered coatings, their structure and properties. *Nanomaterials: Applications and Properties* : Proceedings of IEEE International Conference, 2016. Vol. 1. P. 01NTF07-1-01NTF07-4.

19. Погребняк О. Д., Кравченко Я. О., Лісовенко М. О., Береснев В. М., **Бондар О. В.**, Столбовий В. О. Інструмент або виріб з багатошаровим наномасштабним покриттям : пат. 110987 Україна : МПК 2016.01 C23C 28/00, C23C 30/00, B82Y 30/00; заявл. 22.04.2016; опубл. 25.10.2016, Бюл. № 20. 6 с.

20. Pogrebnyak A. D., Bratushka S. N., **Bondar O. V.**, Alontseva D. L., Plotnikov S. V., Ivasishin O. M. Nanocoatings: Nanomaterials and Nanostructures Coatings Fabrication Using Detonation and Plasma Detonation Techniques. *CRC Concise Encyclopedia of Nanotechnology*. London : CRC Press. 2015. P. 600–623.

21. Pogrebnyak A. D., **Bondar O. V.**, Yakushchenko I. V., Kozak C., Czarnacka K. Influence of high-dose ion implantation on the structure and properties of the nitrides of high-entropy alloys. *High Temperature Material Processes*. 2015. Vol. 19, Is. 3-4. P. 257–264.

22. **Bondar O. V.**, Stolbovoy V. A., Kylyshkanov M. K., Plotnikov S. V., Erdybaeva N. K., Piotrowska K., Czarnacka K., Karwat C. Dependence of mechanical and tribotechnical properties of multilayered TiN/ZrN coatings on deposition. *Przegląd Elektrotechniczny*. 2015. Vol. 1, Is. 12. P. 233–236.

23. Pogrebnyak A. D., Yakushchenko I. V., Sobol' O. V., Beresnev V. M., Kupchishin A. I., **Bondar O. V.**, Lisovento M. A., Amekura H., Kono K., Oyoshi K., Takeda Y. Influence of Residual Pressure and Ion Implantation on the Structure, Elemental Composition, and Properties of (TiZrAlYNb)N Nitrides. *Technical Physics*. 2015, Vol. 60, No. 8. P. 1176–1183.

24. Pogrebnjak A. D., Yakushchenko I. V., **Bondar O. V.**, Sobol' O. V., Beresnev V. M., Oyoshi K., Amekura H., Takeda Y. Influence of Implantation of Au- Ions on the Microstructure and Mechanical Properties of the Nanostructured Multielement (TiZrHfVNbTa)N Coating. *Physics of the Solid State*. 2015. Vol. 57, No. 8. P. 1559–1564.
25. Pogrebnjak A. D., Eyidi D., Abadias G., **Bondar O. V.**, Beresnev V. M., Sobol O. V. Structure and properties of arc evaporated nanoscale TiN/MoN multilayered systems. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2015. Vol. 48. P. 222–228.
26. Beresnev V. M., **Bondar O. V.**, Postol'nyi B. A., Lisovenko M. A., Abadias G., Chartier P., Kolesnikov D. A., Borisyuk V. N., Mukushev B. A., Zhollybekov B. R., Andreev A. A. Comparison of Tribological Characteristics of Nanostructured TiN, MoN, and TiN/MoN Arc-PVD Coatings. *Journal of Friction and Wear*. 2014. Vol. 35, No. 5. P. 374–382.
27. Pogrebnjak A. D., Abadias G., **Bondar O. V.**, Postolnyi B. O., Lisovenko M. O., Kyrychenko O. V., Andreev A. A., Beresnev V. M., Kolesnikov D. A., Opielak M. Structure and Properties of Multilayer Nanostructured Coatings TiN/MoN Depending on Deposition Conditions. *Acta Physica Polonica A*. 2014. Vol. 125, Is 6. P. 1280–1283.
28. Pogrebnjak A. D., Yakushchenko I. V., Bagdasaryan A. A., **Bondar O. V.**, Krause-Rehberg R., Abadias G., Chartier P., Oyoshi K., Takeda Y., Beresnev V. M., Sobol O. V. Microstructure, physical and chemical properties of nanostructured (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N coatings under different deposition conditions. *Materials Chemistry and Physics*. 2014. Vol. 147, Is. 3. P. 1079–1091.
29. Погребняк А. Д., Якущенко И. В., Abadias G., Chartier P., **Бондар О. В.**, Береснев В. М., Takeda Y., Соболев О. В., Oyoshi K., Андреев А. А., Мукушев Б. А. Влияние параметров осаждения нитридов высокоэнтропийных сплавов (TiZrHfVNb)N на их структуру, состав, механические и трибологические свойства. *Сверхтвердые материалы*. 2013. Т. 35, № 6. С. 36–51.
30. Pogrebnjak A. D., Beresnev V. M., **Bondar' A. V.**, Kaverin M. V., Ponomarev A. G. Investigation of (Ti-Zr-Hf-V-Nb)N Multicomponent Nanostructured Coatings before and after Thermal Annealing by Nuclear Physics Methods of Analysis. *Russian Physics Journal*. 2013. Vol. 56, Is. 5. P. 532–541.
31. Pogrebnjak A. D., Beresnev V. M., Kolesnikov D. A., **Bondar O. V.**, Takeda Y., Oyoshi K., Kaverin M. V., Sobol O. V., Krause-Rehberg R., Karwat C. Multicomponent (Ti-Zr-Hf-V-Nb)N Nanostructure Coatings Fabrication, High Hardness and Wear Resistance. *Acta Physica Polonica A*. 2013. Vol. 123, No. 5, P. 816–818.

## 2. Наукові праці апробаційного характеру

32. Лісовенко М. О., **Бондар О. В.** Дослідження наноструктурних багатощарових CrN/MoN покриттів в залежності від умов осадження. *Фізика, Електроніка, Електротехніка* : наук.-техн. конф., м. Суми, 2018. С. 48.
33. Погребняк А. Д., Береснев В. М., **Бондар О. В.**, Соболев О. В., Лісовенко М. А. Влияние параметров осаждения на структуру и физико-механические свойства многослойных наноструктурных покрытий MoN/CrN. *Взаимодействие излучений с твердым телом* : материалы 12-й международной конференции, г. Минск, 2017. С. 406–408.
34. Pogrebnjak A., **Bondar O.**, Lisovenko M., Bilovol K., Piotrowska K., Koltunowich T. Structure and Properties of Multilayered Vacuum-Arc TiN/ZrN Coatings Before and After Annealing: Experiment and First Principles Calculations. *New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation* : 10th int. conf., Zakopane, 2017. P. 81.
35. Postolnyi B., **Bondar O.**, Opielak M., Rogalski P., Araujo J.P. Structural analysis of multilayer metal nitride films CrN/MoN using electron backscatter diffraction (EBSD).

*Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics and Nanotechnologies* : 8-th int. conf., Constanta, 2016. Proc. of SPIE, Vol. 10010. Art. 100100E.

36. Pogrebnyak A., **Bondar O.**, Beresnev V., Opielak M. Structural Properties Of Nanoscale Multilayered TiN/ZrN Coatings. *Nanotechnologies* : 4-th int. conf., Tbilisi, 2016. P. 168.

37. Pogrebnyak A., **Bondar O.**, Borba S., Piotrowska K., Boiko O. Structure and physical-mechanical properties of nanostructured (TiHfZrNbVTa)N coatings after implantation of high doses ( $10^{18}$  cm<sup>-2</sup>) of N+. *Ion Implantation and Other Applications of Ions and Electrons* : 11-th int. conf., Kazimierz-Dolny, 2016. P. 82.

38. Pogrebnyak A., **Bondar O.**, Opielak M., Beresnev V. Structure and properties of nanoscale multilayered TiN/ZrN and CrN/MoN coatings fabricated using arc evaporation. *Ion Implantation and Other Applications of Ions and Electrons* : 11-th int. conf., Kazimierz-Dolny, 2016. P. 80.

39. **Bondar O. V.**, Postolnyi B. O., Grankin S. S., Beresnev V. M., Stolbovoy V. A., Zhollybekov B., Koltunovich T. N. Structure and mechanical properties of multilayered nanostructured TiN/ZrN Ion-plasma coatings. *Nanomaterials: Applications and Properties* : proc. of the int. conf., Lviv, 2015. Vol. 4, No 1. P. 01NTF12-1 – 01NTF12-3.

40. Pogrebnyak A. D., **Bondar O. V.**, Yakushchenko I. V., Kozak C., Czarnaacka K. Influence of high-dose ion implantation on structure and properties of nitrides of high-entropy alloys. *New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation* : 9th int. conf. Zakopane, 2015. P. 146.

41. Pogrebnyak A. D., Yakushchenko I. V., **Bondar O. V.**, Bagdasaryan A. A., Beresnev V. M., Kolesnikov D. A., Abadias G., Chartier P., Takeda Y., Bilokur M. O. Influence of the structure and elemental composition on the physical and mechanical properties of (TiZrHfVNb)N nanostructured coatings. *Ceramic Engineering and Science Proceedings* : American Ceramic Society, 2015. P. 173–183.

42. **Bondar O. V.**, Pogrebnyak A. D., Abadias G., Eyidi D., Zhollybekov B. Properties of Multilayered Nanoscale TiN/MoN Coatings, Fabricated Using Arc Evaporation. *Nanomaterials Applications and Properties* : proc. of the int. conf., Lviv, 2014. Vol. 3, No 1. P. 01NTF23-101NTF23-4.

43. Yakushchenko I. V., Sobol O. V., Beresnev V. M., Kupshishin A. I., **Bondar O. V.**, Amekura H., Kono K., Oyoshi K., Takeda Y., Lisovenko M. O. Influence of residual gas pressure and ion implantation on the properties of nitride high-entropy alloys (TiZrAlYNb)N. *Microwave and Telecommunication Technologies* : IEEE 24th int. Crimean conf., Sevastopol, 2014. P. 744–745.

44. Pogrebnyak A., **Bondar O.**, Abadias G., Eyidi D., Beresnev V., Sobol O., Postolnyi B., Zukowski P. Investigation of Nanoscale TiN/MoN Multilayered Systems Fabricated Using Arc Evaporation. *Ion Implantation and Other Application of Ions and Electrons* : X-th int. conf., Kazimierz-Dolny, 2014. P. 42.

45. Yakushchenko I. V., Sobol O. V., Beresnev V. M., Kupshishin A. I., **Bondar A. V.**, Amekura H., Kono K., Oyoshi K., Takeda Y., Lisovenko M. A. Influence of Residual Gas Pressure on the Properties of Nitride High-Entropy Alloys. *Radiation Interaction with Materials: Fundamentals and Applications* : 5-th int. conf., Kaunas, 2014. P. 222–225.

46. Pogrebnyak A. D., **Bondar O. V.**, Postolnyi B. O., Eyidi D., Abadias G., Beresnev V. M., Sobol O. V. Structure and Properties of Arc Evaporated Nanoscale TiN/MoN Multilayered Systems. *Radiation Interaction with Materials: Fundamentals and Applications* : 5-th int. conf., Kaunas, 2014. P. 21–24.

47. Pogrebnyak A. D., Abadias G., **Bondar O. V.**, Postolnyi B. O., Andreev A. A., Beresnev V. M., Chartier P., Sobol O. V., Maksakova O. Obtaining of TiN/MoN Nanocomposite Coatings and Their Research. *Nanomaterials: Applications and Properties* : proc. of the int. conf., Alushta, 2013. Vol. 2, No II. P. 02NFC27-1-02NFC27-3.

48. Pogrebnjak A. D., Beresnev V. M., **Bondar O. V.**, Abadias G., Chartier P., Takeda Y., Bilokur M. O., Yakushchenko I. V., Lisovenko M. O. Influence of Deposition Parameters on Physical and Mechanical Properties of Nitride High-Entropy Alloys (Ti-Zr-Hf-V-Nb)N. *Nanomaterials: Applications and Properties* : proc. of the int. conf., Alushta, 2013. Vol. 2, No II. P. 02NFC26-1-02NFC26-3.

49. **Bondar O. V.**, Andreyev A. A., Postolnyi B. A., Abadias G., Beresnev V. M., Sobol O.V. Investigation of multilayer nanostructured TiN/MoN coatings with different thicknesses of monolayers and their formation using C-PVD. *Microwave and Telecommunication Technologies* : IEEE 23rd int. Crimean conf., Sevastopol, 2013. P. 865–866.

50. **Bondar O. V.**, Beresnev V. M., Yakuschenko I. V., Takeda Y., Krause-Rehberg R., Kolesnikov D. A. Influence of deposition and annealing parameters on phase-elemental composition of high entropy alloys nitrides (Ti-Zr-Hf-V-Nb)N. *Microwave and Telecommunication Technologies* : IEEE 23rd int. Crimean conf., Sevastopol, 2013. P. 802–803.

51. Beresnev V. M., **Bondar A. V.**, Bagdasaryan A. A., Kaverin M. V., Ponomarev A. G. Modification of the stress-strain state for multicomponent (Ti-Zr-Hf-V-Nb)N nanostructured coatings by annealing at 600 °C. *Microwave and Telecommunication Technologies* : IEEE 23rd int. Crimean conf., Sevastopol, 2013. P. 798–799.

52. Погребняк А. Д., Андреев А. А., **Бондар О. В.**, Постольный Б. А., Абадиас Г., Береснев В. М., Соболев О. В. Формирование многослойных наноструктурных покрытий TiN/MoN при различной толщине слоя с помощью С-PVD и их исследование. *Взаимодействие излучений с твердым телом* : матер. 10-й межд. конф., Минск, 2013.: С. 263–265.

53. Pogrebnjak A. D., Abadias G., **Bondar A. V.**, Yakushchenko I. V., Takeda Y., Krause-Rehberg R., Kolesnikov D. A., Beresnev V. M., Partyka J. Influence of deposition parameters on the structure and properties of nitride coatings (Ti, Hf, Zr, V, Nb)N of high entropy alloys before and after annealing under 600°C. *New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation* : 8th int. conf. Zakopane, 2013. P. 54.

54. Pogrebnjak A. D., Abadias G., **Bondar O.**, Andreev A.A., Beresnev V. M., Kolesnikov D. A., Opielak M., Structure and properties of multilayer nanostructured coatings TiN/MoN depending on deposition conditions. *New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation* : 8th int. conf. Zakopane, 2013. P. 44.

55. Pogrebnjak A. D., Beresnev V. M., Kolesnikov D. A., **Bondar O. V.**, Takeda Y., Oyoshi K., Shpylenko A. P., Kaverin M. V., Abrasonis G., Krause-Rehberg R., Andriev A. A., Karvat C. Multicomponent (Ti-Zr-Hf-V-Nb)N Nanostructure Coatings Fabrication, High Hardness and Wear Resistance. *Ion Implantation and Other Applications of Ions and Electrons* : IX-th int. conf., Kazimierz-Dolny, 2012. P. 43..

56. Pogrebnjak A. D., Beresnev V. M., Kolesnikov D. A., **Bondar O. V.**, Takeda Y., Oyoshi K., Shpylenko A. P., Kaverin M. V., Abrasonis G., Krause-Rehberg R., Andriev A.A. Multicomponent (Ti-Zr-Hf-V-Nb)N Nanostructure Coatings Fabrication, Their Properties and Structure. *Radiation Interaction with Materials and its Use in Technologies* : 4-rth int. conf., Kaunas, 2012. P. 65–68.

### 3. Праці, які додатково відображають наукові результати

57. **Bondar O. V.**, Pogrebnjak A. D., Takeda Y., Zukowski P., Combined multilayered coatings based on alternative triple nitride and binary metallic layers, their structure and physical-mechanical properties. *Ion Implantation and Other Applications of Ions and Electrons* : 12-th int. conf., Kazimierz-Dolny, 2018. P. 118.

58. Погребняк О. Д., Комаров Ф. Ф., Рогоз В. М., **Бондар О. В.**, Константинов С. В. Особливості поведінки багатощарових структур MoN/CrN, MoN/TiSiN при зміні умов

осадження. *Анотований Збірник Проектів Спільного Конкурсу ДФФД-БРФФД*. Київ : Академперіодика, 2017. Р. 144–147.

### АНОТАЦІЯ

**Бондар О.В. Структура та фізико-механічні властивості багатокомпонентних та багатошарових наноструктурних покриттів. – Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Сумський державний університет, Суми, 2021.

Дисертація присвячена встановленню загальних закономірностей і механізмів формування багатоелементних (NbN, NbSiN, NbAlN, (TiZrAlYNb)N, (TiZrHfVNb)N і (TiZrHfVNbTa)N) і багатошарових ( $[(\text{TiN}/\text{MoN})_n/\text{П}]$ ,  $[(\text{TiN}/\text{ZrN})_n/\text{П}]$ ,  $[(\text{MoN}/\text{CrN})_n/\text{П}]$  і  $[(\text{TiN}/\text{SiC})_n/\text{П}]$ ) наноструктурних покриттів, визначенню впливу енергетичних і термодинамічних параметрів осадження покриттів на їх структурно-фазовий стан і фізико-механічні властивості. Отримані результати комплексних досліджень доповнюють і розширюють сучасні уявлення про фізичні основи формування структури, мікроструктури, фізико-механічних та трибологічних властивостей багатоелементних і багатошарових наноструктурних покриттів на основі нітридів тугоплавких і перехідних металів, осаджених вакуумно-дуговим випаровуванням або магнетронним розпорощенням. Передусім це стосується впливу параметрів осадження, таких як тиск реактивної азотної атмосфери, потенціал зміщення, що подавався на підкладинки, температура підкладинок, товщини бішарів багатошарових покриттів. Одержані експериментальні дані, доповнені результатами розрахунків на основі першопринципної молекулярної динаміки, сприяють подальшому розвитку теоретичних уявлень про формування багатоелементних та багатошарових нітридних покриттів з керованими властивостями. Дослідження впливу термічного відпалювання та іонної імплантації високими дозами іонів на структурно-фазовий стан та фізико-механічні властивості покриттів дозволяють глибше розуміти фізичні процеси, що відбуваються у покриттях внаслідок дії згаданих процесів.

**Ключові слова:** вакуумно-дугове осадження, магнетронне розпорощення, багатоелементні нітридні покриття, багатошарові нітридні покриття, мікроструктура, текстура, внутрішні напруження, фізико-механічні та трибологічні властивості, термічне відпалювання, іонна імплантація, розрахунки на основі першопринципної молекулярної динаміки.

### АННОТАЦИЯ

**Бондарь А.В. Структура и физико-механические свойства многокомпонентных и многослойных покрытий. – Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Сумский государственный университет, Сумы, 2021.

Диссертация посвящена определению общих закономерностей и механизмов формирования многоэлементных (NbN, NbSiN, NbAlN, (TiZrAlYNb)N, (TiZrHfVNb)N и (TiZrHfVNbTa)N) и многослойных ( $[\text{TiN}/\text{MoN}]_n/\text{П}$ ,  $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n/\text{П}$ ,  $[\text{MoN}/\text{CrN}]_n/\text{П}$  и  $[\text{TiN}/\text{SiC}]_n/\text{П}$ ) наноструктурных покрытий, выявлению влияния энергетических и термодинамических параметров осаждения покрытий на их структурно-фазовое состояние и физико-механические свойства. Полученные результаты комплексных исследований дополняют и расширяют современные представления о физических основах формирования структуры, микроструктуры, физико-механических и трибологических свойств многоэлементных и многослойных покрытий на основе нитридов тугоплавких и переходных металлов, осажженных вакуумно-дуговым испарением или магнетронным распылением. Прежде всего, это касается влияния параметров осаждения, таких как давление реактивной азотной атмосферы, потенциал смещения, подававшийся на подложки, температура подложек, толщина бислоев многослойных покрытий. Полученные экспериментальные данные, дополненные результатами расчетов на основе первопринципной молекулярной динамики, способствуют дальнейшему развитию теоретических представлений о формировании многоэлементных и многослойных нитридных покрытий с контролируемыми свойствами. Исследование влияния термического отжига и ионной имплантации высокими дозами ионов на структурно-фазовое состояние и физико-механические свойства покрытий позволяют более глубоко понимать физические процессы, происходящие в покрытиях в результате действия упомянутых процессов.

**Ключевые слова:** вакуумно-дуговое осаждение, магнетронное распыление, многоэлементные нитридные покрытия, многослойные нитридные покрытия, микроструктура, текстура, внутренние напряжения, физико-механические и трибологические свойства, термический отжиг, ионная имплантация, расчеты на основе первопринципной молекулярной динамики.

## SUMMARY

**Bondar O.V. Structure and physical-mechanical properties of multielement and multilayer nanostructured coatings. – Qualification scientific work as a manuscript.**

Thesis for Doctor of Science degree in Physics and Mathematics in speciality 01.04.07 – Solid State Physics. – Sumy State University, Sumy, 2021.

The dissertation is devoted to the establishment of general laws and mechanisms of formation of multielement (NbN, NbSiN, NbAlN, (TiZrAlYNb)N, (TiZrHfVNb)N and (TiZrHfVNbTa)N) and multilayer ( $[\text{TiN}/\text{MoN}]_n/\text{Sub}$ ,  $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n/\text{Sub}$ ,  $[\text{MoN}/\text{CrN}]_n/\text{Sub}$  and  $[\text{TiN}/\text{SiC}]_n/\text{Sub}$ ) nanostructured coatings, determination of the influence of energy and thermodynamic deposition parameters on their structural-phase state and physical-mechanical properties. The obtained results of complex studies supply and extend the modern ideas about the physical foundations of the formation of the structure, microstructure, physical-mechanical and tribological properties of multi-element and multilayer nanostructured coatings based on nitrides of

refractory and transition metals deposited by vacuum-arc evaporation or magnetron sputtering. Most of all, it concerns the influence of deposition parameters, such as reactive nitrogen atmosphere pressure, bias potential, substrate temperature, bilayer thickness. The obtained experimental data, supplemented by the results of the principle-principles molecular dynamics calculations, contribute to the further development of theoretical ideas about the formation of multielement and multilayer nitride coatings with controlled properties. Investigation of the influence of thermal annealing and high dose ion implantation on the structure-phase state and physical-mechanical properties of the coatings allow deeper understanding of the physical processes occurring in the coatings due to the action of the mentioned processes.

**Key words:** vacuum-arc evaporation, magnetron sputtering, multielement nitride coatings, multilayer nitride coatings, microstructure, texture, internal stresses, physical-mechanical and tribological properties, thermal annealing, high-dose ion implantation, first-principles molecular dynamics calculations.

Підписано до друку 31.03.2021.  
Формат 60×90/16. Ум. друк. арк. 2,1. Обл.-вид. арк. 1,9. Тираж 100 пр. Зам. № 283.

Видавець і виготовлювач  
Сумський державний університет,  
вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3062 від 17.12.2007.