

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису

**Бондар Олександр В'ячеславович**

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

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**СТРУКТУРА ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ  
БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ТА БАГАТОШАРОВИХ  
НАНОСТРУКТУРНИХ ПОКРИТТІВ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

фізико-математичні науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ О.В. Бондар

Науковий консультант: Погребняк Олександр Дмитрович, доктор фізико-математичних наук, професор

СУМИ – 2021

## АНОТАЦІЯ

**Бондар О.В. Структура та фізико-механічні властивості багатокомпонентних та багатошарових наноструктурних покриттів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.**

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

Дисертація присвячена вирішенню наукової проблеми щодо визначення загальних закономірностей і механізмів формування багатоеlementних і багатошарових наноструктурних покриттів на основі нітридів тугоплавких і перехідних металів, визначення впливу енергетичних і термодинамічних параметрів осадження покриттів на їх структуру та властивості, а також розробки фізичних основ керованого вакуумно-дугового або магнетронного синтезу захисних покриттів із заданими фізико-механічними та трибологічними властивостями.

На основі узагальнення проведених у рамках дисертаційної роботи досліджень було розвинуто новий напрям «Фізичні властивості нових багатокомпонентних та багатошарових 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  $\text{NbSiN}$ , що складаються із кластерів нанокристалів  $\text{NbN}_x$ , або нанокомпозитних структур типу ГЦК- $\text{NbN}+a\text{-AlN}$ ,  $\text{NbN}+(\text{Nb,Al})\text{N}+a\text{-AlN}$  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  $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}$  відбувається перехід від аморфного стану до нанокластерного або нанокристалічного.

3. Аналіз та узагальнення результатів комплексного дослідження структурно-фазового стану та фізико-механічних властивостей багатоеlementних 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 багатошарових покриттів  $[\text{TiN}/\text{MoN}]_n/\text{П}$ ,  $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n/\text{П}$  і  $[\text{MoN}/\text{CrN}]_n/\text{П}$  (П – підкладинка) від товщини бішарів, що представляє собою криву з максимумом при товщині бішарів 40 – 50 нм.

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

6. На основі моделювання на основі першопринципної молекулярної динаміки, результати якого 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- $\text{Nb}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  розпадаються при концентраціях ніобію, менших за 67 ат.%, та формують нанокompозитну структуру;

– зростання твердості багатошарових 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  $[\text{TiN}/\text{SiC}]_n/\text{П}$ .

Отримані результати доповнюють і розширюють сучасні уявлення про фізичні основи формування структури, мікроструктури, фізико-механічних та трибологічних властивостей багатоелементних та багат шарових наноструктурних покриттів на основі нітридів тугоплавких або перехідних металів, осаджених методами вакуумно-дугового або магнетронного розпорошення. Передусім це стосується впливу параметрів осадження, таких як тиск реактивної азотної атмосфери, потенціал зміщення, що подавався на підкладинки, температура підкладинок, вибір складових елементів нітридних покриттів та товщина бішарів багат шарових покриттів. Одержані в ході досліджень теоретичні та експериментальні результати сприяють розвитку теоретичних уявлень про формування багатоелементних та багат шарових нітридних покриттів. Дослідження впливу термічного відпалювання та іонної імплантації високими дозами іонів на структуру та фізико-механічні властивості багатокомпонентних та багат шарових покриттів дозволяють глибше розуміти фізичні явища, що відбуваються у покриттях внаслідок дії згаданих процесів.

Результати роботи є науковою основою для вибору оптимальних технологічних режимів осадження багатокомпонентних та багат шарових захисних покриттів на основі нітридів тугоплавких або перехідних металів з метою досягнення заданих фізико-механічних характеристик, таких як адгезія до підкладинок, твердість, модуль пружності, коефіцієнт тертя, спротив тертю та окисленню під дією високих температур. Показано, що зміна параметрів осадження покриттів, а також зміна товщини бішарів багат шарових покриттів дозволяє керувати їх характеристиками з метою отримання нових поколінь захисних покриттів з підвищеною твердістю, зносостійкістю, термічною стабільністю та стійкістю до окислення, що зумовлює гарні перспективи використання розглядуваних покриттів у різних галузях промисловості, таких як інструментальне виробництво, машинобудування, авіабудування, енергетичне машинобудування тощо. Розроблені технології осадження допускають промислове масштабування та нанесення якісних захисних покриттів із заданими властивостями на різноманітні деталі машин та механізмів. Одним з пріоритетних

напрямків використання подібних технологій є вдосконалення робочих характеристик ріжучих інструментів, лопаток турбін, стінок реакторів, пар тертя деталей машин, що працюють в умовах дії екстремальних механічних та температурних навантажень.

**Ключові слова:** вакуумно-дугове осадження, магнетронне розпорошення, багатоелементні нітридні покриття, багат шарові нітридні покриття, наноструктура, текстура, внутрішні напруження, фізико-механічні та трибологічні властивості, термічне відпалювання, високодозна іонна імплантація, першопринципні розрахунки.

## ABSTRACT

**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 thesis is devoted to solving of the scientific problem of determining the general laws and mechanisms of formation of multielement and multilayer nanostructured coatings based on nitrides of refractory and transition metals, determining of the influence of energetical and thermodynamical deposition conditions on the structure and properties of the coatings, as well as to developping of physical bases of controlled vacuum-arc or magnetron sputtering synthesis of protective coatings with given physico-mechanical and tribological properties.

On the basis of the generalization of the research carried out in the framework of the dissertation, a new research area "Physical properties of new multicomponent and multilayer nanostructured coatings based on nitrides of refractory or transition metals" was developed and the following new scientific results were obtained:

1. An interconnection between the structure of nanocrystalline coatings based on niobium nitride doped with aluminum and silicon, and their phase composition and

stoichiometry is established. For the first time, it has been shown that an increase in the concentration of silicon or aluminum results in the formation of NbSiN coatings consisting of  $\text{NbN}_x$  nanocrystal clusters or nanocomposite structures of the fcc- $\text{NbN}_{1+a}\text{-AlN}$ ,  $\text{NbN}+(\text{Nb,Al})\text{N}_{1+a}\text{-AlN}$ , respectively.

2. The general patterns of formation of microstructure of multielement coatings based on nitrides of refractory and transition metals have been established, their connection with mechanical and tribological properties depending on the deposition parameters is determined. It is shown that with increasing pressure of the reactive gas there is a transition from the amorphous state to the nanocluster or nanocrystalline in the  $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}$  coatings.

3. The analysis and generalization of the results of a comprehensive study of the structural-phase state and physical-mechanical properties of multi-element nanocrystalline nitride coatings before and after ion implantation allowed establishing the threshold dose of gold and nitrogen ions, when the transition from nanocrystalline state to amorphous occurs in the implanted region.

4. For the first time, the dependence of the hardness of  $[\text{TiN}/\text{MoN}]_n/\text{II}$ ,  $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n/\text{II}$  i  $[\text{MoN}/\text{CrN}]_n/\text{II}$  (II is a substrate) on the thickness of the bilayers has been determined by the experimental methods, and it is a curve with a maximum at the thickness of the bilayers from 40 to 50 nm.

5. It is established that the temperature of the multilayer coatings  $[\text{TiN}/\text{SiC}]_n/\text{II}$  is significantly influenced by the temperature of the substrates during deposition. The maximum Knoop hardness and the elastic modulus of the coatings are 56 GPa and 330 GPa, respectively, at a substrate temperature of 625 K, which is explained by the formation of crystalline SiC layers with a predominant growth texture (001).

6. On the basis of first-principle molecular dynamics calculations, the results of which are supplemented and consistent with experimental data, the dominant influence of interfaces on the mechanical properties of coatings was established:

– an increase in the hardness of NbSiN coatings compared with NbN is explained by the presence of interphase boundaries having an amorphous structure; fcc- $\text{Nb}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$

solid solutions decompose at niobium concentrations of less than 67 atom% and form a nanocomposite structure;

- increasing of the hardness of the multilayer coatings  $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n/\text{II}$  occurs due to the formation of preferential orientation of crystallites (111);

- the thickness and corresponding amount of monolayers in the SiC interface play a decisive role in achieving maximum hardness of the  $[\text{TiN}/\text{SiC}]_n/\text{II}$  coatings.

The obtained results supplements and broaden the contemporary notions about the physical foundations of the formation of the structure, physico-mechanical and tribological properties of multielement and multilayer nanostructured coatings based on nitrides of refractory or transition metals deposited by vacuum-arc evaporation or magnetron sputtering methods. Most of all, it concerns the influence of deposition parameters such as the pressure of the reactive nitrogen atmosphere, the bias potential applied to the substrate, the substrates temperature, the choice of the components of the nitride coatings and the bilayer thickness of the multilayer coatings. The theoretical and experimental results obtained during the research contribute to the development of theoretical issues about the formation of multielement and multilayer nitride coatings. Investigation of the effect of thermal annealing and high-dose ion implantation on the structure and physical-mechanical properties of the coatings provides deeper understanding of the physical processes occurring in the coatings.

The obtained results provides a scientific basis for choosing the optimal technological deposition modes for fabrication of multicomponent and multilayer protective coatings based on nitrides of refractory or transition metals in order to achieve the specified physical and mechanical characteristics, such as adhesion to substrates, hardness, elastic modulus, friction coefficient, resistance to wear and oxidation under the influence of high temperatures. It has been shown that the change in the deposition parameters, as well as changes of the bilayer thickness in the multilayer coatings, allows controlling of coatings characteristics to fabricate new generations of protective coatings with improved hardness, wear resistance, thermal stability and oxidation resistance, which directly determines the good prospects for using the coatings in various industries, such as tool manufacturing, machine building, aircraft

engineering, power engineering, etc. The developed deposition technologies and parameters allow industrial scaling and deposition of high-quality protective coatings with given properties on various parts of machines and mechanisms. One of the priority directions of application of developed technologies is improving the performance of cutting tools, turbine blades, reactor walls and friction pairs of machines, operating under extreme mechanical and temperature conditions.

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

### Список публікацій здобувача 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  $N^+$  ions ( $10^{18} \text{ cm}^{-2}$ ). *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 nitrides. *Nanomaterials: Applications and Properties* : Proceedings of IEEE International Conference, 2017. Vol. 2. P. 02NTF24-1-02NTF24-5.

12. **Bondar O. V.**, Lisovenko 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. Lisovenko 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 physicomechanical 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 (TiZrHfVNbTa)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 С23С 28/00, С23С 30/00, В82У 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.**, Lisovenko 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. Pogrebnyak 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<sup>-</sup> 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. Pogrebnyak A. D., Beresnev V. M., Kolesnikov D. A., **Bondar O. V.**, Takeda Y., Oyoshi K., Kaverin M. V., Sobol O. V., Krause-Rehbrerg 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. Лисовенко М. О., **Бондар О. В.** Дослідження наноструктурних багатошарових 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., Лисовенко 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. Pogrebnyak 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<sup>+</sup>. *Ion Implantation and Other Applications of Ions and Electrons* : 11-th int. conf., Kazimierz-Dolny, 2016. P. 82.

38. Pogrebnjak 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., Koltunowich 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. Pogrebnjak A. D., **Bondar O. V.**, Yakushchenko I. V., Kozak C., Czarnacka 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. Pogrebnjak A. D., Yakushchenko I. V., **Bondar O. V.**, Bagdasaryan A. A., Beresnev V. M., Kolesnikov D. A., Abadias G., Chattier 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.**, Pogrebnjak 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., Kupchishin 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. Pogrebnyak 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. Pogrebnyak 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 600oC. *New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation* : 8th int. conf. Zakopane, 2013. P. 54.

54. Pogrebnyak 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. Pogrebnyak A. D., Beresnev V. M., Kolesnikov D. A., **Bondar O. V.**, Takeda Y., Oyoshi K., Shypylenko A. P., Kaverin M. V., Abrasonis G., Krause-Rehberg R., Andriev A. A., Karvat C. Multycomponent (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, що 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 багат шарових структур MoN/CrN, MoN/TiSiN при зміні умов осадження. *Анотований Збірник Проектів Спільного Конкурсу ДФФД-БРФФД*. Київ : Академперіодика, 2017. P. 144–147.

## ЗМІСТ

ВСТУП .....	22
1. ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА МІКРОСТРУКТУРА БАГАТОЕЛЕМЕНТНИХ І БАГАТОШАРОВИХ НАНОСТРУКТУРНИХ ПОКРИТТІВ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД) .....	38
1.1 Загальна характеристика багатоелементних покриттів .....	41
1.2 Фізико-механічні та трибологічні властивості багатокомпонентних покриттів та їх зв'язок із мікроструктурою.....	48
1.3 Загальна характеристика багатощарових покриттів .....	57
1.4 Фізико-механічні та трибологічні властивості багатощарових покриттів та їх зв'язок з мікроструктурою.....	61
1.5 Модифікація властивостей багатокомпонентних та багатощарових покриттів за допомогою іонної імплантації .....	67
Висновки до розділу 1 .....	73
2. МЕТОДИ ОСАДЖЕННЯ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ І БАГАТОШАРОВИХ НАНОСТРУКТУРНИХ ПОКРИТТІВ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ .....	75
2.1 Методи осадження покриттів .....	79
2.1.1 Осадження одношарових покриттів NbN, NbAlN і NbSiN .....	79
2.1.2 Отримання багатокомпонентних покриттів (TiZrAlYNb)N, (TiZrHfVNb)N і (TiZrHfVNbTa)N.....	84
2.1.3 Формування багатощарових 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 .....	91
2.2 Методи дослідження морфології поверхні покриттів та їх перетинів	98
2.2.1 Метод растрової електронної мікроскопії.....	98
2.2.2 Метод атомно-силової мікроскопії .....	99

2.2.3	Метод лазерної скануючої мікроскопії .....	101
2.3	Методи дослідження елементного складу покриттів.....	101
2.3.1	Метод рентгенівського мікроаналізу .....	101
2.3.2.	Метод резерфордівського зворотнього розсіяння .....	103
2.3.3	Метод рентгенівської фотоелектронної спектроскопії.....	104
2.3.4	Метод вторинної іонної мас-спектрометрії .....	106
2.3.5	Протон-індукований рентгенівський мікроаналіз.....	107
2.4	Методи дослідження структурно-фазового стану покриттів .....	108
2.4.1	Метод рентгенівської дифрактометрії.....	108
2.4.2	Метод просвічуючої електронної мікроскопії.....	112
2.4.3	Метод $\sin^2 \psi$ .....	113
2.4.4	Метод позитронної анігіляції .....	117
2.5	Методи дослідження механічних та трибологічних властивостей покриттів .....	119
2.6	Методи модифікації поверхні покриттів за допомогою іонної імплантації та високотемпературного відпалу.....	123
2.7	Інструменти чисельного моделювання на основі першопринципної молекулярної динаміки.....	127
	Висновки до розділу 2 .....	128
3.	ЕЛЕМЕНТНИЙ І ФАЗОВИЙ СКЛАД БАГАТОЕЛЕМЕНТНИХ І БАГАТОШАРОВИХ НАНОСТРУКТУРНИХ ПОКРИТТІВ ТА ВПЛИВ НА НИХ ТЕРМІЧНОГО ВІДПАЛЕННЯ ТА ІОННОЇ ІМПЛАНТАЦІЇ .....	129
3.1	Одношарові покриття NbN, NbAlN, NbSiN [37,38,58] .....	129
3.1.1	Елементний склад покриттів .....	129
3.1.2	Результати досліджень поверхні та перетинів покриттів.....	133

3.1.3 Структурно-фазовий стан покриттів.....	140
3.1.4 Кристалічна структура покриттів.....	155
3.1.5 Термічна стабільність покриттів .....	160
3.2 Багатокомпонентні покриття $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}$ , $(\text{TiZrHfVNb})\text{N}$ і $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}$ [32,36,39,42,43,46,47,51–54,56,60].....	175
3.2.1 Елементний склад покриттів .....	175
3.2.2 Результати досліджень поверхні та перетинів покриттів.....	182
3.2.3 Структурно-фазовий стан покриттів.....	190
3.2.4 Термічна стабільність покриттів .....	210
3.2.5 Вплив іонної імплантації на структуру та фазовий склад багатоелементних покриттів .....	220
3.3 Багатошарові покриття $[\text{TiN}/\text{MoN}]_n/\text{П}$ , $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n/\text{П}$ , $[\text{MoN}/\text{CrN}]_n/\text{П}$ і $[\text{TiN}/\text{SiC}]_n/\text{П}$ [33–35,40,41,44,45,48–50,55,57,59,61] .....	251
3.3.1 Елементний склад покриттів .....	251
3.3.2 Результати дослідження поверхні та перетинів покриттів.....	261
3.3.3 Структурно-фазовий стан покриттів.....	266
3.3.4 Кристалічна структура покриттів.....	281
3.3.5 Термічна стабільність багатошарових покриттів $\text{TiN}/\text{ZrN}$ .....	287
Висновки до розділу 3 .....	293
4. МЕХАНІЧНІ ТА ТРИБОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ БАГАТОЕЛЕМЕНТНИХ ТА БАГАТОШАРОВИХ НАНОСТРУКТУРНИХ ПОКРИТТІВ.....	297
4.1 Механічні властивості покриттів .....	297
4.1.1 Одношарові покриття $\text{NbN}$ , $\text{NbSiN}$ , $\text{NbAlN}$ [37,38,58] .....	297
4.1.2 Багатокомпонентні покриття $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}$ , $(\text{TiZrHfVNb})\text{N}$ і $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}$ [36,39,43,46,47,51–54,56,60] .....	303

4.1.3 Багатошарові покриття $[\text{TiN}/\text{MoN}]_n/\text{П}$ , $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n/\text{П}$ , $[\text{MoN}/\text{CrN}]_n/\text{П}$ і $[\text{TiN}/\text{SiC}]_n/\text{П}$ [33,41,44,45,48–50,55,57,59,61].....	311
4.2 Трибологічні властивості покриттів .....	318
4.2.1 Багатокомпонентні покриття $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}$ , $(\text{TiZrHfVNb})\text{N}$ і $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}$ [36,39,43,46,47,51–54,56,60].....	319
4.2.2 Багатошарові покриття $[\text{TiN}/\text{MoN}]_n/\text{П}$ , $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n/\text{П}$ і $[\text{MoN}/\text{CrN}]_n/\text{П}$ [33,41,45,48,49,55,57,59,381].....	329
Висновки до розділу 4 .....	335
5. ВПЛИВ СТРУКТУРНИХ ХАРАКТЕРИСТИК, ЕЛЕМЕНТНОГО І ФАЗОВОГО СКЛАДУ НА МЕХАНІЧНІ ТА ТРИБОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ.....	338
5.1.1 Одношарові покриття [38,58] .....	338
5.1.2 Багатоелементні покриття.....	348
5.1.3 Багатошарові покриття [33,55] .....	352
Висновки до розділу 5 .....	364
ВИСНОВКИ .....	366
ПРИМІТКИ.....	373
ДОДАТОК А.....	374
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	385

## ВСТУП

Проблема створення захисних покриттів завжди була надзвичайно важливою та актуальною завдяки тому, що нанесення захисних покриттів з покращеними фізико-механічними, трибологічними та функціональними властивостями на різноманітні деталі, вузли та механізми дозволяє помітно вплинути на експлуатаційні характеристики матеріалів і суттєво продовжити їх термін служби. Саме завдяки осадженню тонких захисних покриттів товщиною від декількох десятків нанометрів до декількох сотень мікрометрів виникає можливість економити вичерпні природні ресурси через можливість виробляти деталі, вузли та механізми із відносно недорогих та поширених матеріалів, що також позитивно впливає на кінцеву вартість виробів.

Класичні захисні покриття з покращеними фізико-механічними та трибологічними характеристиками, такими як підвищена твердість, спротив зношуванню при терті, опроміненню, окисленню внаслідок дії високих температур тощо, базуються на нітридах або карбідах тугоплавких або перехідних металів, таких як TiN, CrN, MoN, AlN тощо. Водночас, подібні одношарові покриття вже давно перестали задовольняти потребам сучасних галузей промисловості, оскільки межі їх використання вже практично вичерпано. Таким чином, існує все більша потреба у створенні нових класів та типів захисних покриттів, що відповідатимуть постійно зростаючим вимогам промисловості до функціональних та експлуатаційних характеристик конструкційних матеріалів. У свою чергу, це призводить до необхідності встановлення загальних закономірностей формування структурно-фазового складу, фізико-механічних та трибологічних властивостей наноструктурних покриттів нових типів, що є актуальною задачею фізики твердого тіла.

**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 розпорошення [1–5]. Дані методи відносяться до класу методів фізичного випаровування (PVD), є досить добре вивченими та поширеними в світі, оскільки дозволяють наносити покриття на підкладинки різної природи, у тому числі металеві 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 розпорошення 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 багат шарових покриттів були започатковані декількома групами вчених на початку 21 сторіччя, серед яких варто відзначити Й. Мусіла та С. Вепрека [6–8]. Основними параметрами, що можуть безпосередньо впливати на структуру та властивості багат шарових 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 [9–14] та інших, а залежність механічних та трибологічних властивостей покриттів від умов осадження розглядалася в роботах [15–18] 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.% [19–23]. 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 [24,25]. 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 [26–28].

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 [29,30]. 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 багатошарових 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 актуальність даної роботи.

**Зв'язок роботи з науковими програмами і 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 багатошарових 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 «Багатошарові 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 багатошарових 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 й основні задачі досліджень.** *Метою роботи є* встановлення загальних закономірностей і механізмів формування багатоеlementних 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 мікро- та нанотвердість, індекс пластичності у залежності від легування покриттів кремнієм або алюмінієм;

3) дослідити характеристики та властивості багатоелементних покриттів на основі  $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}$ ,  $(\text{TiZrHfVNb})\text{N}$  і  $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}$  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 нанокompозитних покриттів на основі шарів нітридів тугоплавких або перехідних металів  $[\text{TiN}/\text{MoN}]_n/\text{П}$ ,  $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n/\text{П}$ ,  $[\text{MoN}/\text{CrN}]_n/\text{П}$  і  $[\text{TiN}/\text{SiC}]_n/\text{П}$  (П – 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;

б) 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 розпорошування.

*Предмет дослідження* – структурно-фазовий склад, мікроструктура, текстура, внутрішні напруження, фізико-механічні (твердість та модуль пружності) та трибологічні властивості (коефіцієнт тертя, стійкість до зношування) одношарових багатоелементних покриттів NbN, NbSiN, NbAlN, (TiZrAlYNb)N, (TiZrHfVNb)N, (TiZrHfVNbTa)N та 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.

*Методи дослідження.*

Для отримання зразків використовувалися методи магнетронного розпорошення 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 (ROP), 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 отриманих результатів.**

У рамках дисертаційної роботи було розвинуто новий науковий напрям «Фізичні властивості нових багатокомпонентних та багат шарових 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 NbN<sub>x</sub>, або нанокомпозитних структур типу ГЦК-NbN<sub>+a</sub>-AlN, NbN<sub>+</sub>(Nb,Al)N<sub>+a</sub>-AlN відповідно.

2. Встановлено загальні закономірності формування мікроструктури багатоелементних 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 багатошарових 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 багатошарових 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- $\text{Nb}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  розпадаються при концентраціях ніобію, менших за 67 ат.%, та формують нанокompозитну структуру;

– зростання твердості багатошарових 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 отриманих результатів.** Розвинені в дисертаційній роботі методи осадження багатошарових і багатокомпонентних 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 розпорошення 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 багатошарових та багатокомпонентних наноструктурних покриттів, досліджені фізичні та практичні аспекти конструювання структури багатокомпонентних та багатошарових 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 багатошарових і багатокомпонентних покриттів можуть отримати подальший розвиток при розробці більш складних комбінованих багатоеlementних/багатошарових систем з покращеними фізико-механічними та трибологічними властивостями, а також з покращеними біосумісними характеристиками. Прикладом подібних систем для досліджень можуть слугувати багатошарові покриття, що складаються з комбінації нітридних або карбідних багатоеlementних шарів та шарів із бінарних нітридів тугоплавких або перехідних металів, або шарів із чистих металів, що дозволить комбінувати в межах одного покриття найкращі властивості багатоеlementних та багатошарових нітридних або карбідних покриттів. Закономірності структуроутворення у багатошарових та багатоеlementних 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 [31–61], праці [62–86] мають апробаційний характер, у той час як праці [87,88] 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. Іващенко В.І. (завідуючим відділу фізичного матеріалознавства тугоплавких сполук Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ, м. Київ), щодо осадження покриттів методом магнетронного розпорощення 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 Якущенко І.В., Рогоза В.М. та Багдасаряна А.А. [89–91]. 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 [31] систематизував та узагальнював результати досліджень багат шарових покриттів різними науковими групами, включно з результатами, отриманими особисто співавторами статті, підготовав основний текст публікації;
- у розділі монографії [32] брав участь у відборі та узагальненні результатів досліджень та оформленні розділу;
- у статті [33] брав участь у дослідженнях 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 [44] 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 [55] 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 [56] 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 [57] 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 багатошарових покриттів у залежності від параметрів осадження, брав участь у підготовці тексту статті;

- у статті [58] 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 багатошарових покриттів, підготовці тексту статті;

- у статті [59] 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 [60] брав участь у відборі матеріалів досліджень багатокомпонентних покриттів та оформленні заявки на патент;
- у статті [61] проводив дослідження багатошарових покриттів різних серій методами РСА, РЕМ з рентгенівським мікроаналізом;
- у статті [34] проводив дослідження багатошарових покриттів методами РСА, РЕМ та ВІМС, брав участь в обговоренні результатів і підготовці тексту статті;
- у статті [35] проводив дослідження багатошарових покриттів методами РСА, РЕМ, визначав механічні та трибологічні властивості покриттів, а також брав участь в обговоренні результатів і підготовці тексту статті;
- у статті [36] проводив дослідження покриттів методами РСА, ВІМС, РЕМ, а також визначав механічні властивості покриттів, обговорював результати і готував текст статті;
- у статті [37] брав участь у відборі статей для огляду, узагальненні результатів досліджень нанокompозитних покриттів на основі нітриду ніобію та в обговоренні тексту статті;
- у статті [38] 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 [39] 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 [40] брав участь у дослідженнях покриттів методами РЕМ, обробці результатів РСА, вивченні механічних властивостей покриттів, оформленні тексту статті;
- у патенті [41] брав участь у відборі матеріалів досліджень багатошарових покриттів та оформленні заявки на патент;

- у розділі монографії [42] проводив відбір та узагальнення результатів досліджень, брав участь в оформленні розділу;

- у статті [43] здійснював дослідження методами POP, PCA, ПЕМ, досліджував механічні властивості покриттів, обговорював результати та готував текст статті;

- у статті [45] 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 [46] проводив дослідження покриттів методами PCA, ПЕМ з рентгенівським мікроаналізом, брав участь в обговоренні результатів і підготовці тексту статті;

- у статті [47] досліджував покриття методами PCA, ПЕМ, тестував механічні властивості покриттів, визначав основні закономірності впливу іонної імплантації на структуру та властивості багатокомпонентних покриттів і брав участь у підготовці тексту статті;

- у статті [48] 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 [49] проводив дослідження покриттів методами PCA, ПЕМ з рентгенівським мікроаналізом, брав участь у дослідженнях механічних і трибологічних властивостей одношарових та багат шарових нітридних покриттів, обговоренні результатів і підготовці тексту статті;

- у статті [50] проводив дослідження покриттів методами PCA, ПЕМ з рентгенівським мікроаналізом, вивчав механічні властивості, обговорював результат та готував текст статті;

- у статті [51] проводив дослідження покриттів методами РСА, РЕМ з рентгенівським мікроаналізом, ПЕМ, а також досліджував механічні та трибологічні властивості покриттів;

- у статті [52] брав участь у дослідженнях покриттів методом РСА, визначенні механічних та трибологічних властивостей покриттів;

- у статті [53] брав участь у дослідженнях покриттів методами РСА, РЕМ з рентгенівським мікроаналізом, в обговоренні залежності структури та механічних властивостей багатокомпонентних покриттів від параметрів осадження, а також у підготовці тексту статті;

у статті [54] проводив дослідження покриттів РСА, 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. Затока; 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. Севастопіль, 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 [31–61], серед яких 1 стаття в фаховому виданні України [52] та 22 статті у спеціалізованих закордонних періодичних рецензованих виданнях [31,33,36–39,43–51,53–59], при цьому всі статті індексуються наукометричними базами Scopus та Web of Science Core Collection, 2 патенти України на корисну модель [41,60] та 2 розділи у монографіях, виданих англійською мовою [32,42], а також 4 статті у матеріалах конференцій, що індексується наукометричними базами Scopus та Web of Science Core Collection [34,35,40,61]. Наукові праці апробаційного характеру представлені працями [62–86], серед яких 6 статей у матеріалах конференцій [64,67,70,80,84,86], з яких 2 індексуються наукометричною базою Scopus [80,86], а також 19 тез доповіді на наукових конференціях, з яких 4 індексуються наукометричною базою Scopus [65,71–73]. До праць, що додатково представляють результати дисертаційної роботи, відносяться публікації [87,88].

**Структура й 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.

## 1. ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА МІКРОСТРУКТУРА БАГАТОЕЛЕМЕНТНИХ І БАГАТОШАРОВИХ НАНОСТРУКТУРНИХ ПОКРИТТІВ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

Багатоелементні та багатошарові нітридні покриття є предметом багатьох теоретичних і експериментальних досліджень у зв'язку з різноманітними можливостями їх застосування у сучасному машинобудуванні, ракетобудуванні, медицині тощо [20,92–97]. Дані типи покриттів активно досліджуються різними групами вчених з усього світу з самого моменту їх появи, і на сьогоднішній день зібрано чимало інформації про специфіку їх осадження, властивості та подальші перспективи їх практичного застосування. Зокрема, було встановлено, що бінарні нітриди металів демонструють комбінацію покращених фізичних та хімічних властивостей у порівнянні зі звичайними металами, у той час, як багатоелементні та багатошарові покриття належать до класу більш комплексних та універсальних матеріалів з чудовими перспективами їх практичного застосування завдяки їх міцності та довговічності, а також напрочуд гарним механічним, оптичним, електронним, магнітним властивостям [98]. Варто відзначити, що конкретні властивості нітридних матеріалів безпосередньо залежать від їх структури та типів хімічних зв'язків, що утворюються між їх складовими елементами. Розглядаючи структуру простих нітридів більш детально можна сказати, що вони являють собою прості металеві структури з меншими за розмірами атомами азоту в міжвузлових порожнинах щільноупакованої ґратки. Концептуальна модель Хагга, в якій металевий характер основного елемента змінювався лише шляхом введення атомів неметалу в порожнини, повинна бути суттєво реструктуризована у світлі розвитку сучасних теорій щодо утворення зв'язків у багатоелементних та багатошарових покриттях, з метою врахувати сильні енергії зв'язків між атомами перехідних металів та неметалевими атомами. Однак, доволі наближена концепція міжвузлового сплаву виявилася корисною для розуміння основних принципів, що регулюють структури міжвузлових сплавів та з'єднань. Нітриди металів зазвичай мають гранецентровані кубічні (ГЦК) або гексагональні щільноупаковані (ГЦУ)

металеві ґратки з неметалевими атомами, більш-менш випадковим чином розподіленими на міжвузлових проміжках. Щоправда, на практиці часто зустрічаються і відхилення від даної концепції. Якщо дослідити безпосередній окіл такого неметалу, як азот, то можна визначити структурні елементи проміжних сплавів [99]. У залежності від металу, що вступає в реакцію з азотом, можливі наступні комбінації типів хімічних зв'язків між атомами: металевий зв'язок, що характеризується кінцевою щільністю станів на енергії Фермі ( $E_F$ ), ковалентний, що виникає між металом  $d$  стану та азотом  $p$  стану з певною взаємодією «метал-метал», та іонний, що виникає в результаті переносу електронів з металу до атому азоту (рис. 1.1)[100].

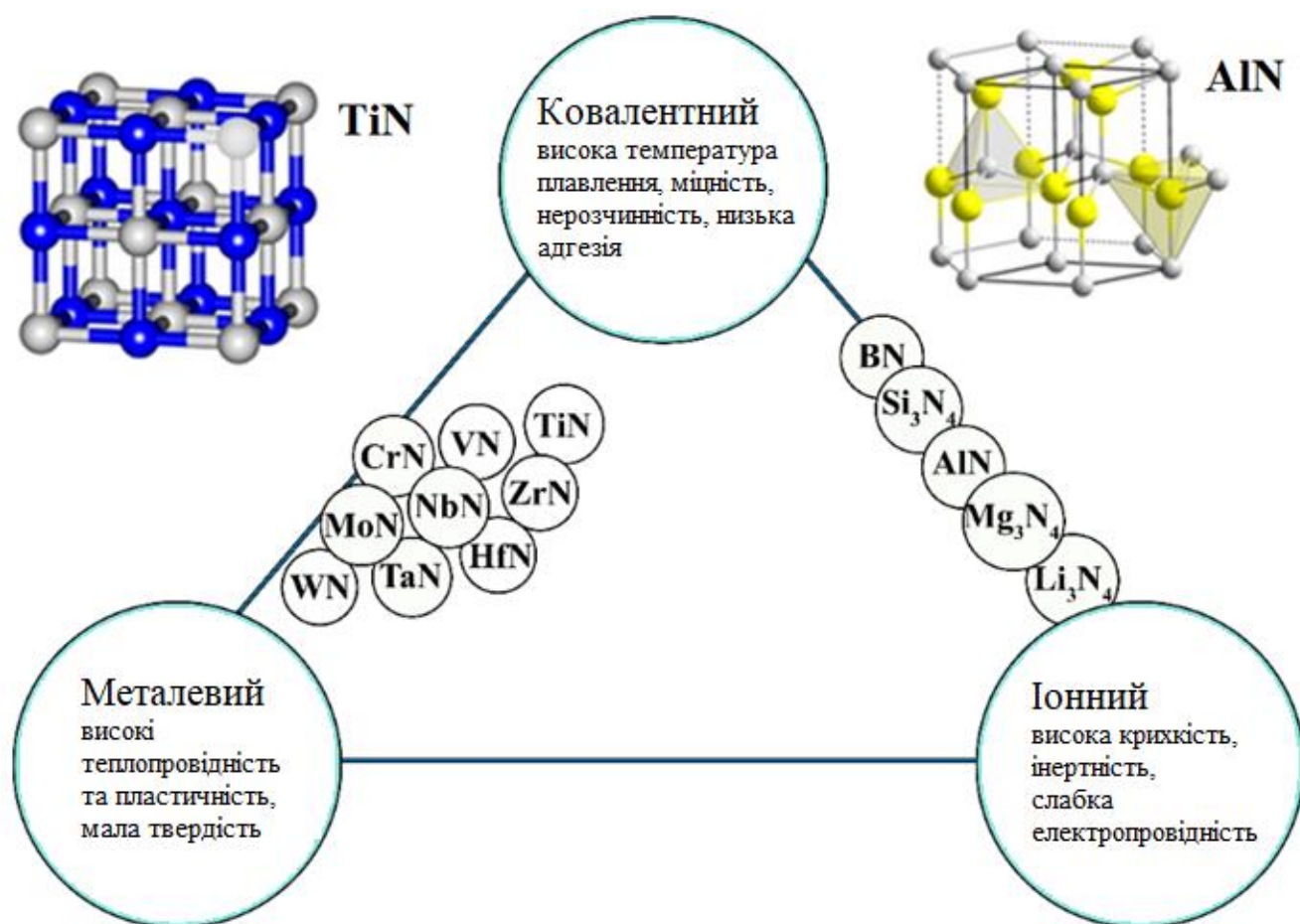


Рис. 1.1. Систематизація з'єднань у залежності від вибору складових елементів покриття (адаптовано з [101]).

До першої групи зв'язків відносяться нітриди лужних та лужноземельних металів (а також елементи підгруп міді та цинку), атоми яких мають електрони на зовнішніх орбітах. Ковалентні нітриди утворюються при з'єднанні з азотом металів та неметалів, атоми яких мають зовнішні *p*-електрони (B, Al, Si, Ga, Ge, та інші). Металоподібні нітриди утворюються перехідними металами, атоми яких мають незавершені електронні *d*- або *f*-оболонки. Ці нітриди є структурами впровадження атомів азоту в кристалічні ґратки перехідних металів [102,103]. Металоподібні нітриди мають більш комплексний склад, що не відповідає звичайним степеням окислення (TiN, ZrN, Cr<sub>2</sub>N, Mn<sub>3</sub>N<sub>2</sub>), причому перехідні метали утворюють у деяких випадках декілька форм нітридів (Nb<sub>2</sub>N та NbN, Ta<sub>2</sub>N та TaN, Cr<sub>2</sub>N та CrN тощо). Для металоподібних нітридів перехідних металів характерна комбінація різних типів хімічних зв'язків, головним чином – іонного та металевого, долі яких змінюються в залежності від ступеня добудованості електронних *d*- або *f*-оболонки металу та його енергії іонізації [104–108].

Завдяки участі у зв'язках між атомами металів та азоту не лише зовнішніх *s*-електронів, а й суттєво глибше розташованих *d*-електронів, що призводить до утворення гібридних *dsp*-орбіталей, хімічний зв'язок у таких нітридах дуже міцний, внаслідок чого нітриди перехідних металів являють собою досить тугоплавкі речовини, і за цим параметром часто перевершують чисті метали (табл. 1.1).

Таблиця 1.1

Температури топлення деяких перехідних металів та їх нітридів [109]

Метал	Ti	Zr	Hf	V	Nb	Ta	Cr	Mo
T <sub>топл.</sub> , К	1941	2128	2493	2173	2743	3288	2173	2283
Нітрид	TiN	ZrN	HfN	VN	NbN	TaN	CrN	MoN
T <sub>топл.</sub> , К	3493	3223	3225	2323	2846	3036	2043	< 1073



Багато металоподібних нітридів є гарними надпровідниками, характеризуються високою твердістю та жаростійкістю. Наприклад, температури переходу у надпровідний стан для нітридів ніобію та молібдену складають 15 К та 12 К відповідно. Дані речовини характеризуються високою температурою топлення (2000-4000 К), великою твердістю, хорошими електро- та теплопровідністю, стійкістю до корозії [98]. Завдяки їх універсальним та почасти унікальним властивостям, покриття з цих матеріалів широко використовуються у якості конструкційних матеріалів у машинобудуванні, ядерній та хімічній промисловості, у виробництві кераміки, абразивів, різального інструменту, зносостійких матеріалів тощо [110–113]. Варто зазначити, що деякі нітриди перехідних металів демонструють надпровідні властивості вже при атмосферному тиску. Відносно висока критична температура та стабільність при атмосферних умовах робить такі покриття потенціально кандидатами для використання у надпровідних пристроях, таких детектор одиночних фотонів [114–117] або змішувачі болометричного типу на ефекті «гарячих електронів» [118].

Завдяки переліченим перевагам, саме металоподібні нітриди є основними складовими багатоелементних та багатошарових захисних нітридних покриттів.

### **1.1 Загальна характеристика багатоелементних покриттів**

Технологічний прогрес у сфері багатокомпонентних покриттів розпочався з осадження однокомпонентних нітридних з'єднань, при цьому особливий інтерес викликали покриття на основі нітридів перехідних металів. Зараз вже досить широко відомі практичні аспекти застосування простих нітридів TiN, ZrN, CrN, NbN [119]. Однак, кожне з цих покриттів, на жаль, не позбавлене недоліків. Незважаючи на те, що дані матеріали демонструють металоподібні властивості та характеризуються досить високими енергіями утворення та температурами топлення, вони можуть ефективно використовуватися лише в певному досить вузькому діапазоні температур. Наприклад, згідно з роботою [120], при нагріві вище 820 К поверхня покриття TiN починає окислюватися, внаслідок чого його

захисні властивості критично знижуються. Зазначимо, що при переході від нітридів металів IV групи (TiN, ZrN, HfN) до нітридів металів V групи (VN, NbN, TaN) та особливо VI групи (CrN, MoN, WN), їх спротив окисленню при високих температурах знижується [121], що суттєво звужує область практичного застосування простих нітридних покриттів.

Перспективи створення покриттів з покращеними характеристиками та властивостями пов'язані, насамперед, з додаванням кремнію, алюмінію та інших складових, що призвело до створення нових типів покриттів виду Ti-Si-N, Nb-Si-N, Ti-Al-N, Nb-Al-N, Ti-Cr-N, Ti-Zr-N тощо [122–128]. Впровадження атомів кремнію та алюмінію у якості домішкових сприяло підвищенню стійкості до високих температур початкових матеріалів [129,130]. Крім того, необхідно зазначити, що для системи Ti-Si-N додавання атомів кремнію в діапазоні 4-15 ат.% призводить до суттєвого зростання твердості. При магнетронному розпорошенні досягається твердість в інтервалі від 40 до 45 ГПа, а при використанні методу високоенергетичного іонного бомбардування твердість матеріалу може досягати 70 – 80 ГПа. Легування покриттів TiN атомами цирконію дозволяє покращити їх хімічну стійкість в агресивних середовищах, таких як кислотних, лужних тощо. Більш того, у роботі [131] зазначено, що цирконій також сприяє покращенню твердості нітридних сплавів та нормалізує в'язкість матеріалів у широкому інтервалі температур.

Останніми тенденціями у розробці твердих та надтвердих покриттів є спроби об'єднати найкращі властивості трьохелементних покриттів при створенні на їх основі покриттів, що складаються з чотирьох і більше складових елементів. Наприклад, відомо, що легування сплавів ніобієм суттєво підвищує їх стійкість до впливу високих температур, а комбінація ніобію (Nb) з танталом (Ta), ванадієм (V) або молібденом (Mo) дозволяє значно покращити зносостійкість отриманого матеріалу при температурах вищих за 800 К та його корозійну стійкість у середовищі, що містить азот [132,133].

Огляд літературних джерел дозволив окреслити найбільш популярні методи осадження багатоелементних нітридних покриттів на основі йонно-плазменних

технологій [5,134,135], до яких відносяться магнетронне розпорошення [136–144] та вакуумно-дугове випаровування [2,145]. Коротко зупинимось на кожному з них, оскільки вибір методу осадження безпосередньо впливає на різноманітні фізичні фактори при отриманні покриттів, а також на їх структурний стан та експлуатаційні характеристики.

Широке застосування методу магнетронного осадження для отримання багатоелементних нітридних покриттів зумовлене рядом причин, до яких відносяться досить великі геометричні розміри області осадження, високі швидкості зростання покриттів, можливість змінювати та контролювати у широких діапазонах параметри розряду під час нанесення покриттів, гарна адгезія покриттів до підкладінок та досить низькі температурні навантаження на підкладинки (до 470 К) [145]. Наявність суміщених електричних та магнітних полів, що дозволяє отримати шар плазми, локалізованої безпосередньо над поверхнею мішені, вважається головною особливістю магнетронних розпорошувачів. Магнітне поле захоплює емітовані електрони з катоду та надає їм складний циклоїдальний рух. Таким чином, над поверхнею розпалюваної мішені формується магнітна пастка, в якій відбуваються зіткнення атомів робочого газу з електронами, що, у свою чергу, призводить до зростання концентрації позитивно заряджених іонів. Зростання цієї концентрації характеризується збільшенням щільності іонного току, внаслідок чого спостерігається суттєве підвищення коефіцієнту розпорошення матеріалу мішені при відносно малих напругах (порядку 600 – 800 В) та невеликому тиску газу в робочій камері (0,5 – 10 Па).

Мішені багатоелементних сплавів, що будуть використовуватися для отримання багатоелементних нітридних покриттів, зазвичай отримуються за допомогою методу вакуумно-дугового топлення. Для отримання максимально однорідного розподілу складових елементів у мішені процес топлення повторюють не менше п'яти разів. Синтез нітридних покриттів відбувається внаслідок розпорошення металевих мішеней в атмосфері аргону та хімічно активного газу у робочій камері магнетронного приладу, внаслідок чого на підкладинках осаджується нітридне покриття. Даний процес магнетронного

розпорошення супроводжується хімічною реакцією між розпилим матеріалом та реактивним газом, саме тому цей процес і отримав назву «магнетронне реактивне розпорошення». За допомогою цього методу можна осаджувати багатоелементні покриття з різним хімічним складом, змінюючи парціальний тиск реактивного газу. Властивості отримуваних покриттів переважно залежать від основних робочих параметрів магнетронних розпилювальних систем, до яких відносять швидкість розпорошення, парціальний тиск реактивного газу, температуру підкладинок, відстані від мішеней до підкладинок тощо. У свою чергу, швидкість розпорошення безпосередньо залежить від прикладеної напруги, що використовується для отримання тліючого розряду (через енергію іонів, що бомбардують мішень) та тиску в камері (через кількість іонів), діапазон зміни якого обмежений існуванням об'ємного розряду.

Взагалі, метод магнетронного розпорошення здатний забезпечити осадження багатокомпонентних покриттів з гарною провідністю, доволі високою прозорістю (до 85 – 90 % у видимому діапазоні для систем типу плівка-скло), значною однорідністю складу та гладкістю поверхні. Покриття, що осаджуються за умови відсутності реактивного газу, зазвичай характеризуються аморфним станом [139,146–149], у той час, як додавання реактивного газу призводить до змін структури речовини від аморфної до кристалічної (ГЦК ґратка структурного типу NaCl).

Результати атомно-силової та растровою мікроскопії багатоелементних нітридних покриттів, отримані авторами роботи [146], демонструють наявність щільної стовпчастої структури з різноманітними мікропористими дефектами та певною шерсткістю поверхні, у залежності від параметрів осадження (рис. 1.2). На приведених знімках чітко видно, що збільшення потоку реактивного газу азоту  $R_N$  до 50% призводить до морфологічних змін у вигляді появи куполоподібних кластерів розміром від декількох десятків до сотень нанометрів, у той час як мікроструктура поперечного перетину має волокнисту стовпчасту структуру.

Поруч з основними перевагами магнетронного методу осадження покриттів варто згадати і деякі основні його недоліки, до яких можна віднести досить

високий робочий тиск в камері для підтримки існування розряду, а також досить обмежений діапазон регулювання основних параметрів осадження, таких як тиск, струм тощо, при яких реалізуються оптимальні умови осадження покриттів. Завдяки цим недолікам, низька енергія частинок, що приймають участь у реакціях синтезу нітридів, призводить до досить великої пористості покриттів та відносно поганій адгезії покриттів до підкладинок.

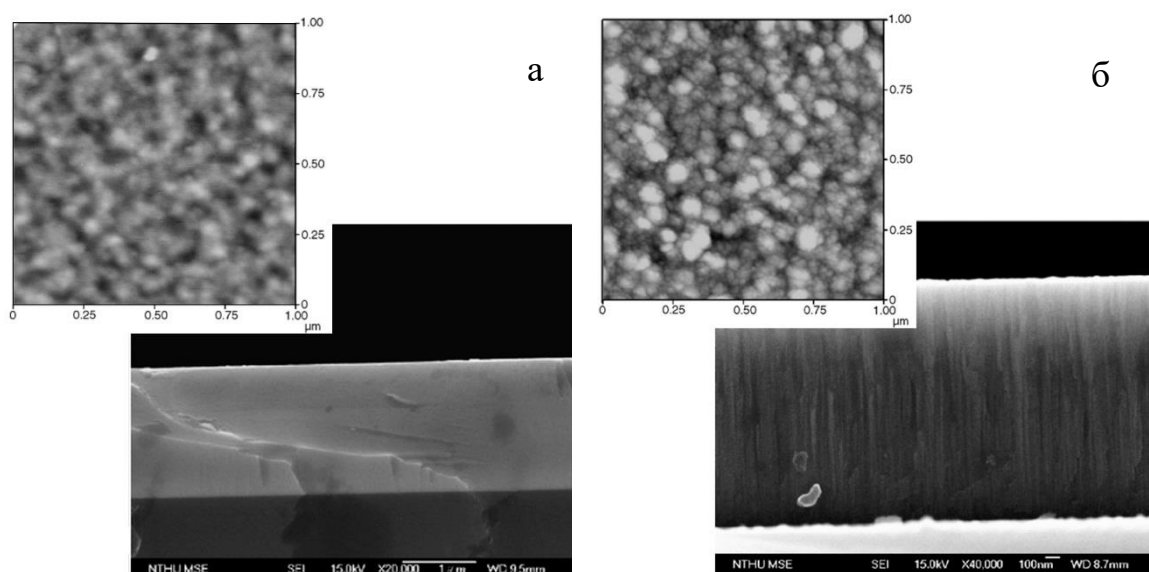


Рис. 1.2. АСМ та РЕМ зображення поперечного перетину багатоелементних нітридних покриттів  $(\text{AlCrTaTiZr})\text{N}$ , що були осаджені при різних співвідношеннях потоку  $\text{N}_2$ :  $R_{\text{N}} = 9\%$  (а);  $R_{\text{N}} = 50\%$  (б) [146].

Іншим широко розповсюдженим методом осадження багатоелементних нітридних покриттів на основі хімічних з'єднань металів з азотом є конденсація потоків плазми, що генерується вакуумно-дуговим розрядом у присутності хімічно-активних газів [98]. Великий науковий інтерес до цього методу осадження пов'язаний з впливом високоенергетичних часток потоку плазми випаровуваного матеріалу, що конденсується на підкладках, а також із утворенням складних багатокомпонентних міжатомних зв'язків у синтезованих матеріалах [150–155]. При осадженні нітридних покриттів вакуумно-дуговим методом фазовий склад, структурний стан і, як наслідок – властивості покриттів, змінюються в залежності

від тиску реактивного газу, від'ємного потенціалу зміщення, що подається на підкладинки у процесі осадження, а також від енергії іонів набігаючого потоку плазми. Випаровування відбувається під дією дугового розряду, що забезпечує генерацію робочої речовини з катоду у вигляді іонізованих мікропотоків, що виникають у катодних плямах у середовищі реактивних газів, і подальшого осадження на підкладинки з'єднань, що утворюються в результаті плазмохімічних реакцій матеріалів катодів з реактивними газами [145]. При осадженні покриттів також відбувається взаємна дифузія атомів покриттів та підкладинок, що забезпечує краще зчеплення покриттів з підкладинками на рівні атомних зв'язків.

Найважливішим параметром вакуумно-дугового осадження є тиск реактивного газу, що безпосередньо визначає основні властивості покриттів, такі як фазовий склад, параметри кристалічної ґратки, її мікро- та макродеформації, мікротвердість покриттів, структурні та геометричні дефекти в них тощо. Із зростанням тиску помітно знижується рівень мікродеформацій кристалічної ґратки, зростає її пластичність. Водночас, параметр ґратки збільшується до рівня, що відповідає стехіометричному складу, і це пов'язане зі зниженням швидкості осадження покриттів та їх формуванню у більш рівноважних умовах. Іншим, не менш значущим фактором, що сприяє осадженню якісних покриттів вакуумно-дуговим методом за рахунок збереження необхідного рівня зчеплення покриттів з підкладинками, є температура підкладинок під час осадження. Великий вплив на властивості покриттів, осаджених вакуумно-дуговим методом, здійснює й мікрокрапельна складова матеріалу катоду. Згідно з сучасними уявленнями, генерація рідких крапель прямою дугою відбувається при формуванні на поверхні катоду ерозійних кратерів, а головною причиною утворення твердих фракцій катодного матеріалу в осаджених покриттях є термопружні напруження, більші за межу міцності катоду, що виникають у ньому під час осадження покриттів. Розплавлений матеріал катоду потрапляє на покриття у вигляді мікрочасток, збільшуючи при цьому шерсткість поверхні та утворюючи різноманітні внутрішні дефекти у зростаючих покриттях, що має негативний вплив на подальші експлуатаційні характеристики покриттів [156–161]. На теперішній момент, для

отримання якісних багатоелементних нітридних покриттів використовуються гарячі аноди, фільтрація дуги та мінімізація кількості мікрочасток шляхом регулювання параметрів осадження, таких як ефективне охолодження катодів, зменшення середньої густини токів на катодах, використання високого тиску азоту, застосування негативного потенціалу зміщення до підкладинок, використання магнітних полів тощо [145,162].

Зазначимо, що характерною особливістю покриттів, отриманих методом вакуумно-дугового осадження, є наявність переважної орієнтації та досить великі стискуючі напруження [163]. Фазовий склад та структурний стан вакуумно-дугових покриттів змінюються у широкому діапазоні у залежності від потенціалу зміщення та тиску робочого газу [164]. Так, зміна енергії іонів потоку плазми дозволяє регулювати рівень остаточних стискуючих напружень та розміри кристалітів. Регулювання тиску робочого газу (азоту) дозволяє переходити від однофазних нетекстурованих станів з ГЦК ґратками до текстурованих [165–169].

У якості прикладу наведемо роботу [170], у якій для отримання багатокомпонентних нітридних покриттів Ti-Al-Cr-Zr-Nb-N був використаний метод електродугового осадження із газового середовища (arc PVD). Згідно з результатами досліджень фазового складу покриттів, їх нітриди складаються з двох основних фаз на основі ZrN та TiN, при цьому решта металевих атомів (Al, Cr і Nb) розчиняються у вказаних нітридах. Зміна умов осадження, а саме – збільшення току на цирконій-ніобієвому катоді до 120 А, вже призводить до формування однофазної структури покриттів на основі нітриду титану TiN.

## 1.2 Фізико-механічні та трибологічні властивості багатокomпонентних покриттів та їх зв'язок із мікроструктурою

Як вже було зазначено, відносно нещодавно прості нітриди металів вважалися найбільш універсальними матеріалами з високою твердістю та механічними характеристиками [171]. На сьогоднішній день однією з останніх тенденцій у розробці нових покриттів з покращеними механічними та трибологічними характеристиками є спроба поєднання найкращих властивостей бінарних нітридів металів шляхом створення на їх основі багатоелементних нітридних композицій. Інтенсивні дослідження подібних матеріалів розпочалися, у тому числі, і з робіт [141,172], у яких вивчалися нітридні покриття Fe-Co-Ni-Cr-Cu-Al-Mn та Fe-Co-Ni-Cr-Cu-Al<sub>0.5</sub>. Дослідження їх механічних властивостей показало, що деякі із осаджених покриттів мали досить високу твердість, що перевищувала 40 ГПа. У роботі [173] досліджувалися багатоелементні покриття (AlCrTaTiZr)N на підкладках із цементованого карбиду та інструментальної сталі, осаджені методом магнетронного розпорошення. Склад елементів, що входили в композит, був наступним: C: 0,8% ~ 0,9%, W: 5,5% ~ 6,75%, Mo: 4,5% ~ 5,5%, Cr: 3,8% ~ 4,4 %, V: 1,75% ~ 2,2%, Si: 0,2% ~ 0,45%, Mn: 0,15% ~ 0,4%, Ni <0,3%, Cu <0,25% та S <0,03%. Основними факторами, що впливали на показники твердості покриттів, виявилися кількість елементів у складі покриттів, що могли створювати нітриди, а також деякі параметри осадження. Максимальне значення твердості досліджених матеріалів сягало 35,2 ГПа, при цьому мінімальне значення залишкових стискаючих напружень не перевищувало -1,52 ГПа. У подальших роботах [148] було розглянуто вплив концентрації реактивного газу N<sub>2</sub> (R<sub>N</sub>) на твердість покриттів (AlCrMoTaTiZr)N<sub>x</sub>. Згідно з рис. 1.3, максимальне значення твердості близько 40,2 ГПа було досягнуто для покриттів, осаджених при R<sub>N</sub> = 40%. Основними причинами виникнення такої твердості були середні розміри зерен, що дорівнювали 15,9 нм, а також явище зміцнення твердого розчину.



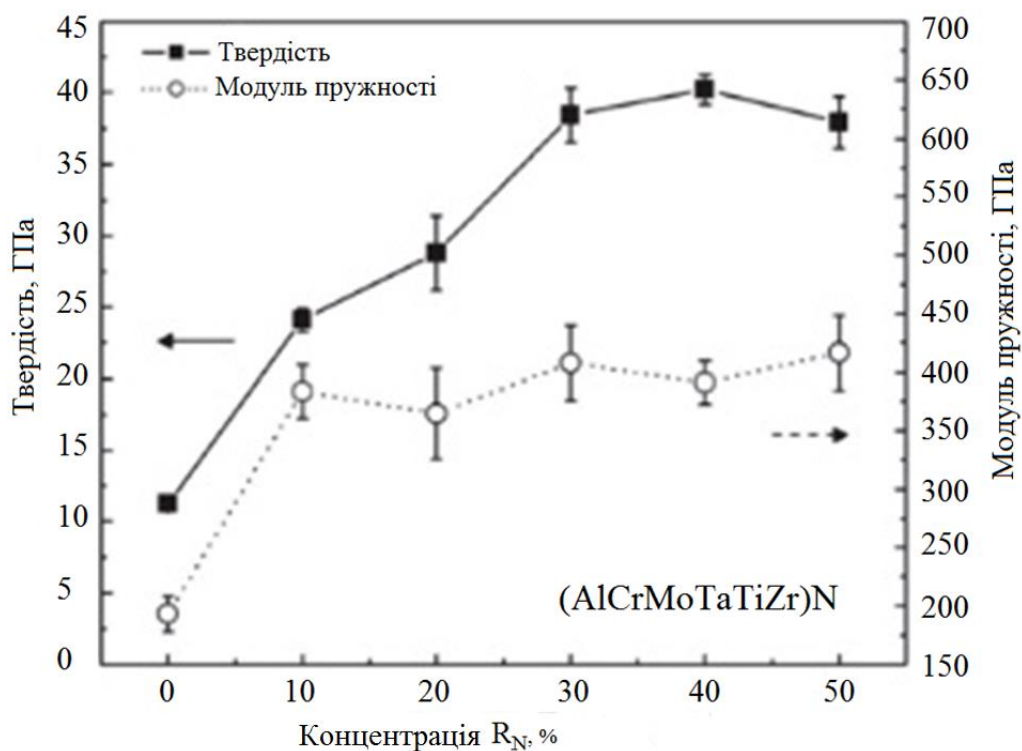


Рис. 1.3. Механічні властивості покриттів  $(AlCrMoTaTiZr)N_x$  у залежності від концентрації реактивного газу  $R_N$  (адаптовано з [148]).

У роботі [174] осаджувалися багатокомпонентні покриття  $(TiVCrZrHf)N$  за допомогою магнетронного розпорощення бінарних металевих катодів. Ними були досліджені вплив співвідношення потоку реактивного газу  $R_N$  на склад, структуру та механічні властивості покриттів, при цьому відзначалося, що сплав  $AlCrTaTiZr$  мав аморфну структуру, у той час, як нітридне покриття на його основі вже мало просту структуру у вигляді твердого розчину з ГЦК ґраткою. Максимальні значення твердості та модуля пружності ( $23,8 \pm 0,8$  та  $267,3 \pm 4,0$  ГПа відповідно) були зафіксовані для покриттів, осаджених при потоці реактивного газу  $4 \text{ см}^3/\text{хв}$ . Відмітимо, що у роботі [146] також було досліджено вплив  $R_N$  на хімічний склад, мікроструктуру та механічні властивості багатоелементних нітридних покриттів  $AlCrTaTiZr$ . При цьому твердість та модуль пружності досліджених композитів досягали максимальних значень 32 та 368 ГПа при  $R_N = 14\%$ . Така висока твердість пояснювалась ефектом зміцнення твердого розчину та щільною структурою осаджених покриттів.

На основі приведених прикладів можна стверджувати, що підвищення густини потоку реактивного газу до 40% супроводжується помітним покращенням механічних характеристик композитів. Однак подальше її підвищення вже призводить до погіршення механічних характеристик за рахунок занадто стехіометричного співвідношення азоту до металевих елементів [119], а також зростаючої ймовірності отримання високої щільності дефектів та навіть пористої структури покриттів.

Відомо, що потенціал зміщення, як позитивний, так і негативний, що подається на підкладинки під час осадження покриттів, є дуже значущим фактором, що впливає на зміну стехіометричного складу основних елементів у отриманих покриттях, морфологію поверхні та механічні властивості покриттів [175]. При подачі на підкладинки негативного потенціалу зміщення під час осадження покриттів відбувається спрямований рух позитивно заряджених іонів з високими енергіями у напрямку підкладинки. Подібне осадження покриттів, що супроводжується додатковою іонізацією, підвищує температуру зростаючих покриттів та призводить до збільшення долі кристалічної фази, зменшення розмірів кристалітів, ущільнення границь зерен, формування радіаційних дефектів (пар Френкеля та інших точкових дефектів), а також – до появи стискаючих напружень. При подачі негативного потенціалу зміщення на підкладинку характер взаємодії плазми з матеріалом підкладинки визначається енергією іонів та щільністю їх потоку при інших рівних умовах [98,145]. Енергія іонів  $E_i$ , що прямують до підкладинки, складається з їх початкової енергії  $E_0$ , що залежить від природи випаровуваного матеріалу, та енергії, набутої електронами у дебаєвському шарі, що дотикається до підкладинки, із застосуванням до неї потенціалу зміщення:

$$E_i = E_0 + eZU_{\text{п}}, \quad (1.1)$$

де  $E_i$  – енергія іону,

$E_0$  – початкова енергія,

$Z$  – кратність заряду іону,

$U_{\text{п}}$  – потенціал підкладинки.

Змінюючи потенціал підкладинки, можна фактично регулювати процеси конденсації та розпорошення. Збільшення потенціалу зміщення супроводжується додатковим розпорошенням осаджуваних покриттів, очисткою поверхні покриттів від низькоенергетичних адсорбованих домішкових атомів остаточної атмосфери, таких як кисень, а також підвищенням температури самої підкладинки. Атоми зростаючого покриття мігрують по поверхні підкладинки, затримуються в її дефектах за рахунок радіаційно-стимульованої дифузії, підвищуючи таким чином рівень міцнісних характеристик матеріалу. При подальшому нанесенні покриття формується дифузійна зона в області покриття-підкладинка, що позитивним чином відбивається на адгезійній міцності.

Авторами роботи [137] було досліджено вплив потенціалу зміщення (від 0 до -200 В) та температури підкладинки (від 300 до 773 К) на механічні характеристики покриттів (AlCrMoSiTi)N (рис. 1.4). Дослідження структурно-фазового складу показали утворення твердого розчину з ГЦК кристалічною ґраткою типу NaCl. Максимальне значення твердості 32 ГПа досягалося при потенціалі зміщення -100 В, при цьому температура підкладинки була сталою та складала 573 К. При сталому потенціалі зміщення -100 В максимальна твердість 35 ГПа фіксувалася для покриття, осадженого при температурі підкладинки 680 К. Відношення твердості до модуля Юнга, тобто індекс в'язкопластичності  $H/E$ , вказує на гарний спротив таких покриттів зношуванню при терті [176].

Авторам роботи [177] вдалося синтезувати нітридні покриття на основі AlCrNbSiTi з ГЦК структурою, при цьому найбільші значення твердості склали 36,1 та 36,7 ГПа, і вони були зафіксовані для композитів, осаджених при різних негативних потенціалах зміщення на підкладинках -100 В та -150 В, відповідно.

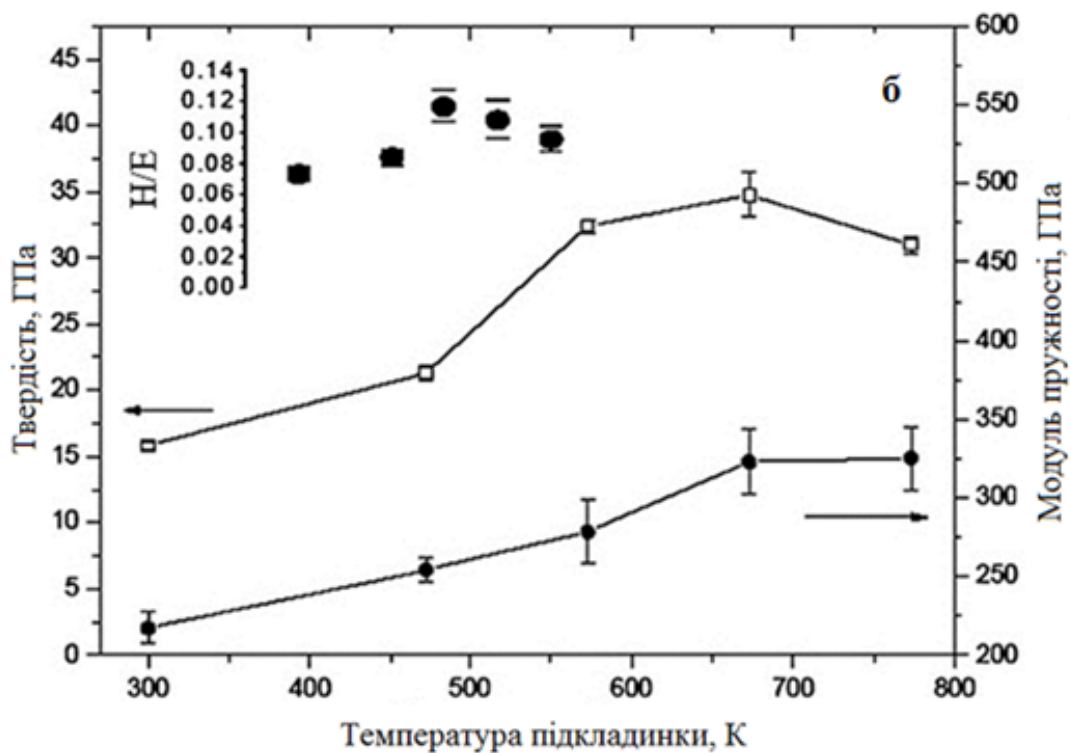
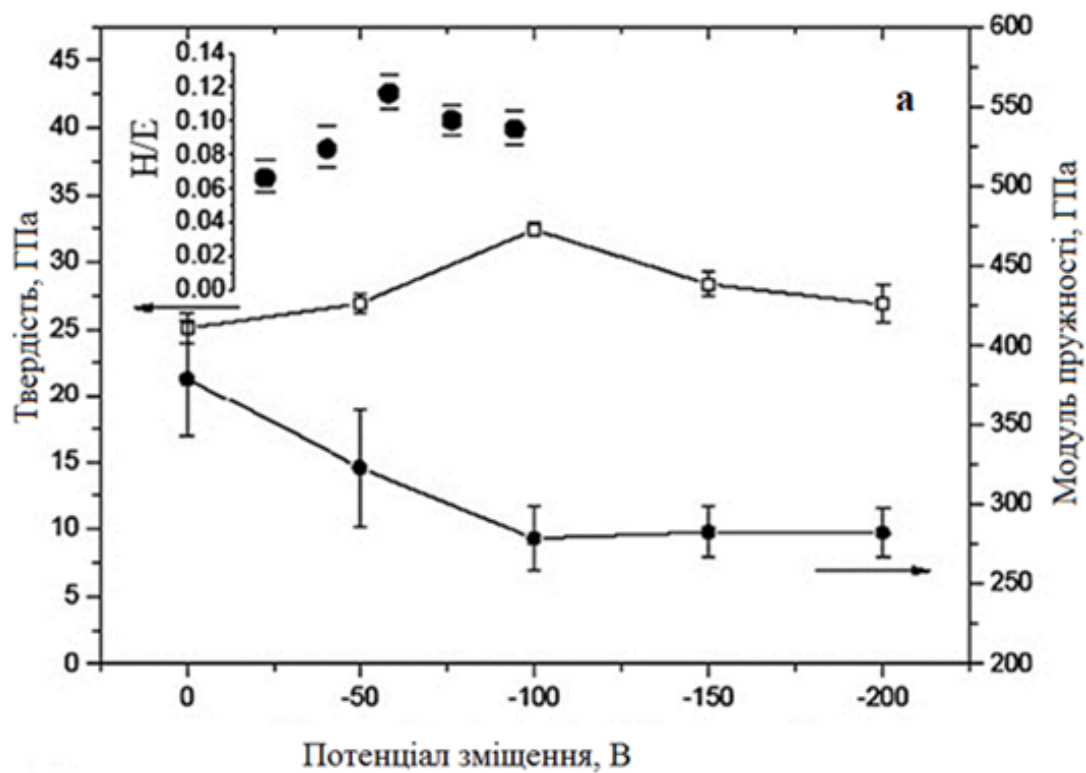


Рис. 1.4. Залежність механічних характеристик покриттів (AlCrMoSiTi)N від потенціалу зміщення (а) та температури підкладки (б) (адаптовано з [137]).

У роботах [178–180] досліджувався вплив температури підкладки (370 – 770 K) та потенціалу зміщення (від 0 до -200 В) на хімічний склад, мікроструктуру та механічні властивості покриттів (AlCrTaTiZr)N, отриманих методом високочастотного реактивного магнетронного розпорошення у газовій суміші аргону та азоту. Отримані значення твердості та модуля пружності практично не залежали від температури підкладок, у той час, як найбільша твердість та модуль пружності 36 та 360 ГПа відповідно були зафіксовані для покриттів, осаджених при подачі постійного негативного потенціалу зміщення -150 В на підкладки.

У роботі Фірстова та інших [181] повідомляється про синтез багатоелементного покриття на основі нітриду TiVZrNbHf методом вакуумно-дугового осадження з одночасним застосуванням імпульсної імплантації. Отримані покриття склалися із простої ГЦК твердорозчинної фази, при цьому була досягнута висока твердість у діапазоні від 44 до 66 ГПа, що є самим високим показником твердості серед відомих багатокомпонентних нітридних покриттів. Таке значення твердості було досягнуто завдяки спеціальному підбору складових елементів з однаковим типом ґратки та теплою утворення речовини. Також варто відзначити роботи [182,183], у яких досліджувалися структура та властивості покриттів Ti-Al-Y-N, осаджених вакуумно-дуговими методами.

Узагальнені результати експериментальних досліджень механічних характеристик нітридних покриттів на основі багатоелементних сплавів (твердість та модуль пружності) подані у табл. 1.2. Базуючись на приведених даних, можна стверджувати, що деякі багатоелементні нітридні покриття характеризуються високою твердістю ( $\geq 30$  ГПа), у той час, як інші мають порівняно низьку твердість ( $\leq 20$  ГПа). Зазначимо, що у роботах [146,180] висувається гіпотеза, що основною причиною появи низьких значень твердості при дослідженні міцнісних характеристик багатоелементних нітридних покриттів є включення до складу покриттів складових елементів, що не утворюють нітриди.

Однією із дуже важливих властивостей захисних покриттів є їх висока термічна стабільність та стійкість до високотемпературного окислення, що

дозволяє суттєво розширити сферу їх потенційного застосування. Так, у роботі [184] була продемонстрована висока температурна стабільність нітридного покриття із сплаву  $\text{TiVCrZrHf}$ , отриманого методом магнетронного розпорошення, у діапазоні температур від 970 до 1170 К. Згідно з результатами досліджень, твердий розчин з ГЦК ґраткою термодинамічно стабільний та не розпадається при термічному відпалі до температури 1170 К протягом двох годин. Спостерігалось незначне зменшення параметру ґратки, що, на думку авторів дослідження, пов'язане з поступовим зменшенням кількості точкових дефектів, що виникли в об'ємі покриття у процесі його осадження. Помітних змін у мікроструктурі покриття під час відпалу до температури 1170 К не було зафіксовано.

Однак, слід зазначити, що збільшення температури до максимального значення призвело до утворення осадків  $\text{CrSi}_3$  з алмазоподібною структурою. Більш того, було помічено невелике збільшення розмірів кристалів від 6,4 до 9,3 нм, що може бути пов'язане з механізмом гальмування зростання зерен, описаним у роботі [185], автори якої вважають, що незмінність структури та розмірів зерен пояснюється невеликою рушійною силою збільшення зерен завдяки низькій енергії границь зерен та слабкій дифузії. Суттєві спотворення ґратки значно підвищують вільну енергію системи, призводячи до зменшення енергії утворення границь зерен і, як наслідок, рушійної сили збільшення розмірів зерен. За рахунок високої щільності пакування ефективні дифузійні відстані зменшились, що й призвело до гальмування зростання зерен.

У роботі [186] була досліджена стійкість до окислення покриттів  $(\text{Al}_{0.34}\text{Cr}_{0.2}\text{Nb}_{0.11}\text{Si}_{0.11}\text{Ti}_{0.22})_{50}\text{N}_{50}$ , отриманих методом реактивного магнетронного розпорошення. При цьому товщина оксидного шару на поверхні покриттів складала 290 нм після 50-годинного відпалу при температурі 1170 К. Зростання маси після температурного стрибку до 1570 К складало близько  $0,015 \text{ мг/см}^2$ . Подібна стійкість до окислення набагато вища, аніж у інших нітридних покриттів (рис. 1.5), і вона може бути пов'язана з наявністю щільного захисного шару  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та вмістом Si у складі покриттів.

Таблиця 1.2

Структура, механічні характеристики та метод осадження нітридних покриттів на основі багатокomпонентних сплавів

Склад покриття	Структура	Макс. твердість, ГПа	Макс. модуль пружності, ГПа	Метод осадження	Джерело
(AlCrMoTaTiZr)N	ГЦК	40,2	420	Магнетронне	[148]
(AlCrNbSiTiV)N	ГЦК	41	360	Незбалансоване магнетронне	[140]
(AlCrSiTiZr)N	ГЦК + аморфна	19,6	227,5	Магнетронне	[187]
(NbTiAlSiW)N	Аморфна	13,6	154	Магнетронне	[188]
(TiHfZrVNb)N	ГЦК	44,3	384	Вакуумно-дугове	[189]
(TiVCrAlZr)N	ГЦК	11	151	Магнетронне	[190]
(AlCrTaTiZr)N	ГЦК	32	368	Магнетронне	[147]
(TiVCrZrHf)N	ГЦК	23,8±0,8	267,3±4	Магнетронне	[174]
(AlCrMnMoNiZr)N	ГЦК	11,9	202	Магнетронне	[191]
(FeCoNiCuVZrAl)N	Аморфна	12	166	Магнетронне	[192]
(AlBCrSiTi)N	Аморфна	23	256,6	Магнетронне	[193]
(ZrTaNbTiW)N	ГЦК+ОЦК	13,5	178,9	Магнетронне	[194]
(FeCoNiCrCuAlMn)N	Аморфна	11,8	-	Магнетронне	[141]
(FeCoNiCrCuAl0.5)N	Аморфна	10,4	-	Магнетронне	[172]
(AlCrTaTiZr)N	ГЦК	35,2	-	Магнетронне	[173]
(AlCrNbSiTi)N	ГЦК	36,7	-	Магнетронне	[177]
(AlCrTaTiZr)N	ГЦК	36	360	Магнетронне	[179]
(AlCrTaTiZr)N	ГЦК	35	350	Магнетронне	[180]
(TiZrNbHfTa)N	ГЦК	32,9±1	-	Магнетронне	[138]
(TiVZrNbHf)N	ГЦК	66	-	Вакуумно-дугове	[181]
(AlCrTaTiZrSi)N	ГЦК	30,2	258	Магнетронне	[195]

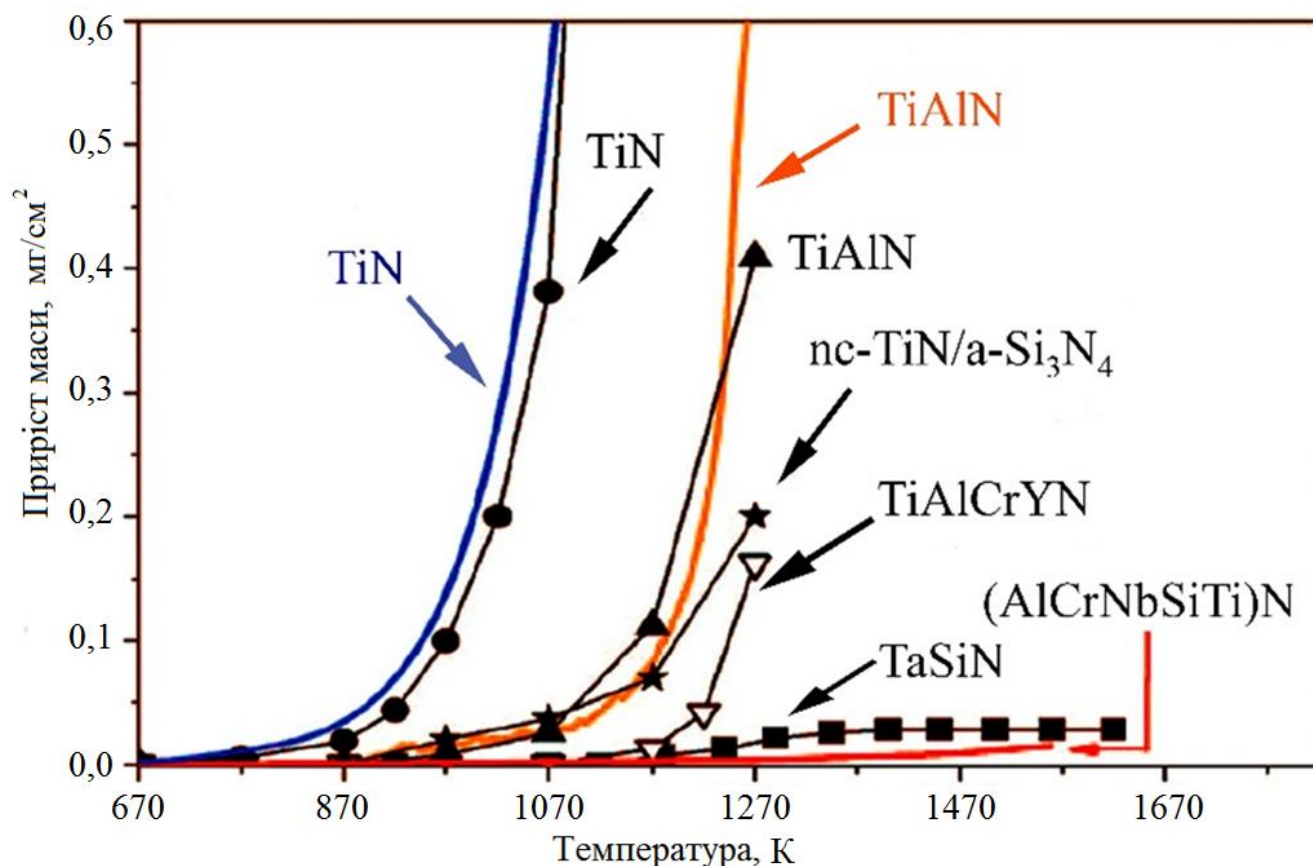


Рис. 1.5. Порівняльні зміни термогравіметричної швидкості окислення покриттів  $(Al_{0,34}Cr_{0,2}Nb_{0,11}Si_{0,11}Ti_{0,22})_{50}N_{50}$ , та інших покриттів (адаптовано з [186]).

Авторами роботи [196] були синтезовані покриття  $(AlCrMoTaTi)-Si_x-N$  методом реактивного магнетронного розпорощення. Відмічено, що додавання кремнію у нітридне покриття  $AlCrMoTaTi$  суттєво покращує його спротив окисленню. Під час окислення при температурі 1170 К протягом 2 годин товщина оксидного прошарку зменшилася від 1590 нм до приблизно 202 нм саме завдяки наявності Si (7,51 ат.%). Такі антиокислювальні характеристики були досягнені завдяки наявності фаз  $\alpha-Al_2O_3$  та  $\alpha-SiO_2$ , що утворилися всередині оксидного шару. Зазначимо, що у роботі [177] покриття  $(Al_{23,1}Cr_{30,8}Nb_{7,7}Si_{7,7}Ti_{30,7})_{50}N_{50}$  та  $(Al_{29,1}Cr_{30,8}Nb_{11,2}Si_{7,7}Ti_{21,2})_{50}N_{50}$  також демонструють високу термічну стійкість до окислення після відпалу при температурі 1170 К у повітрі. Під час відпалу структура зразків стала більш компактною, а товщини сформованих оксидних плівок на поверхні зразків ( $100 \pm 12$  нм та  $80 \pm 7$  нм) вказують на високу стійкість покриттів до окислення.



### 1.3 Загальна характеристика багат шарових покриттів

Інтенсивний розвиток сучасних технологій нанесення захисних покриттів на різучі інструменти, лопатки турбін, стінки реакторів, біомедичні імпланти тощо стимулює подальшу необхідність вдосконалення захисних властивостей покриттів, таких як твердість, спротив зношуванню та окисленню під дією високих температур. Одним із шляхів вирішення цієї проблеми є проектування та осадження багат шарових структур. Історія розвитку подібного типу покриттів вже нараховує два десятки років, однак актуальність їх розробки на теперішній час не лише не зменшується, а й продовжує зростати. Однією з головних причин постійного наукового інтересу до багат шарових покриттів є те, що подібні структури в цілому можуть демонструвати такі фізико-механічні характеристики, що невластиві їх окремим компонентам. Це підтверджується різними дослідженнями, серед яких варто згадати роботи [197–200], згідно з якими електричні, оптичні, механічні та трибологічні властивості, а також стійкість до окислення під дією високих температур багат шарових систем суттєво вищі у порівнянні з класичними одно шаровими покриттями. Більш того, покриття багат шарової архітектури здатні демонструвати спектр часто суперечливих властивостей. Наприклад, з використанням багат шарової концепції можна створити таку конструкцію покриття, що складається із шарів, кожний з яких може мати різне функціональне призначення, забезпечивши таким чином максимальне зниження інтенсивності зношування матеріалу покриття у різних експлуатаційних умовах при збереженні високих показників твердості та міцності.

Взагалі, можна стверджувати, що багат шарові покриття здатні об'єднувати у собі гаму строго функціональних характеристик, пов'язаних з: необхідністю забезпечення наявності певних по рівню та знаку остаточних напружень; гальмуванням теплових потоків, що виникають від фрикційних джерел тепла під час різання; утворенням бар'єрів для інтердифузійних процесів між покриттям та підкладкою.

Вже класична архітектура багат шарових покриттів полягає у переміжному осадженні на підкладку шарів А та Б, що складаються із різних елементів (рис. 1.6). Товщину двох послідовних шарів (бішару) прийнято називати періодом модуляції ( $\Lambda$ ) багат шарового покриття. Багат шарова архітектура покриття дає можливість одночасно поєднувати не лише прості з'єднання металів з неметалами, а й метастабільні та багатоконпонентні матеріали в одному геометричному тілі, тим самим комбінуючи різні фізичні концепції кожного з окремих шарів.

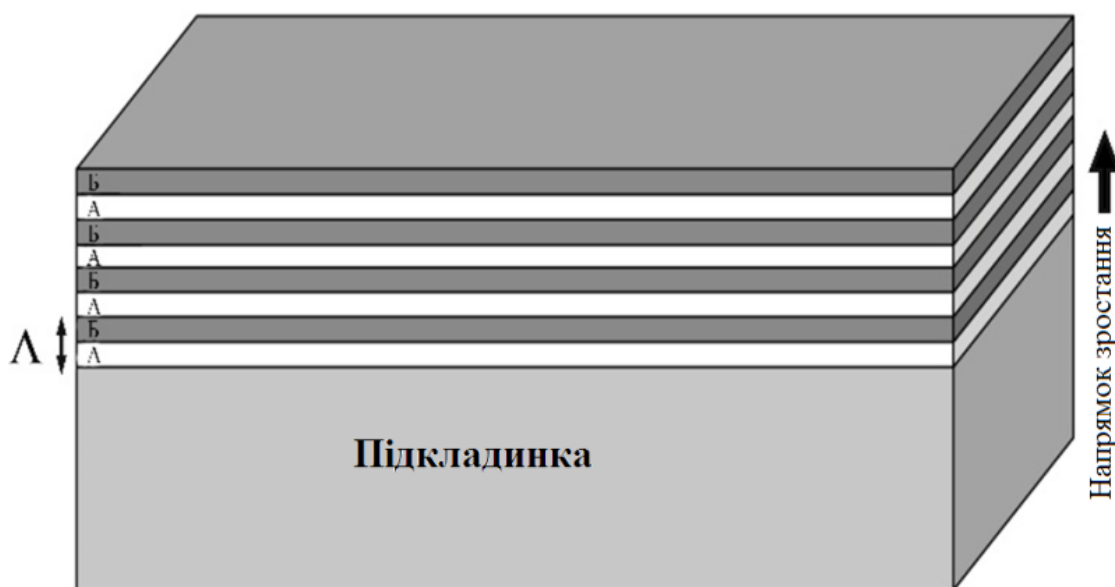


Рис. 1.6. Типова архітектура багат шарового покриття.

Зміна ключових параметрів багат шарових покриттів, таких як товщина окремих шарів та період модуляції, дозволяє суттєво впливати на властивості отриманих покриттів. Наприклад, у роботі [201] описана можливість досягнення високотемпературної надпровідності з використанням багат шарових покриттів на основі нітриду ніобію (низькотемпературний надпровідник) та нітриду алюмінію (ізолятор), які є аналогом матеріалу з високою критичною температурою. Крім того, ефективною особливістю багат шарових покриттів є наявність у них значної площі міжфазних границь, що також може бути передумовою для покращення, в першу чергу, механічних і трибологічних

властивостей покриттів, зазвичай не притаманних одношаровим покриттям, осадженим із компонент, що входять до складу багатошарового покриття. Це також має велике значення для металевих багатошарових покриттів, що активно використовуються у рентгенопроміневій оптиці [202].

Для контролю властивостей багатошарових покриттів також можна використовувати атомні міжплощинні відстані кристалічних ґраток. Зміни міжплощинних відстаней відбуваються в результаті спряження між кристалічними ґратками покриття та підкладки, як показано на рис. 1.7. Слід зазначити, що при перевищенні певної товщини шарів накопичена покриттям енергія стає надзвичайно високою, що призводить до трансформації кристалічної ґратки у більш стабільну структуру з дефектами на міжфазних границях, що усувають згадану спряженість (рис. 1.7).

Зазвичай, у багатошарових покриттях границі розділу шарів мають досить сильний зв'язок, що, у свою чергу запобігає утворенню та поширенню дислокацій та нанотріщин. На рис. 1.8 представлені типові механізми зміцнення, що спостерігаються у багатошарових покриттях [203,204]. Ці ефекти можуть бути посилені у випадку застосування матеріалів із різними механічними властивостями. Дислокації, що утворюються в результаті впливу механічних навантажень на покриття, не можуть передаватися через окремі шари, оскільки їм необхідно подолати дуже високі напруження, що існують у багатошаровому покритті [205]. Отже, генеровані дислокації та нанотріщини послаблюються на границях розділу окремих шарів.

Чимало багатошарових систем розробляється для практичного застосування шляхом оптимізації розмірів зерен та їх кількості, товщини та складу кожного шару, товщини бішарів та структури інтерфейсів [206,207]. Вибір складників шарів є найважливішою характеристикою багатошарових покриттів [208,209]. Хоча матеріали з ковалентним типом зв'язку характеризуються високою твердістю та температурою топлення, металеві зв'язуючі матеріали володіють гарною адгезією та в'язкістю. Для покращення стабільності та інертності системи використовуються зв'язуючі матеріали з іонним типом зв'язків.

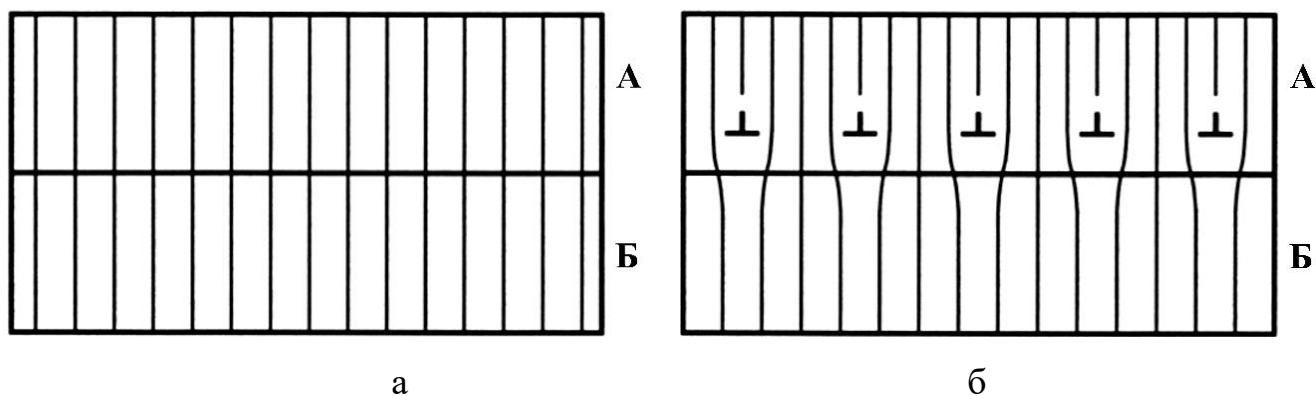


Рис. 1.7. Міжфазна границя між двома шарами А та Б, де стала кристалічної ґратки шару Б більше, ніж у шару А: а) спряжена міжфазна границя, на якій міжплощинні відстані у кристалічних ґратках обох шарів вирівнялися перпендикулярно до міжфазної границі; б) не спряжена міжфазна границя, на якій виникають дислокації невідповідності (позначені  $\perp$ ), стискаючі напруження при релаксації шарів (адаптовано з [210]).

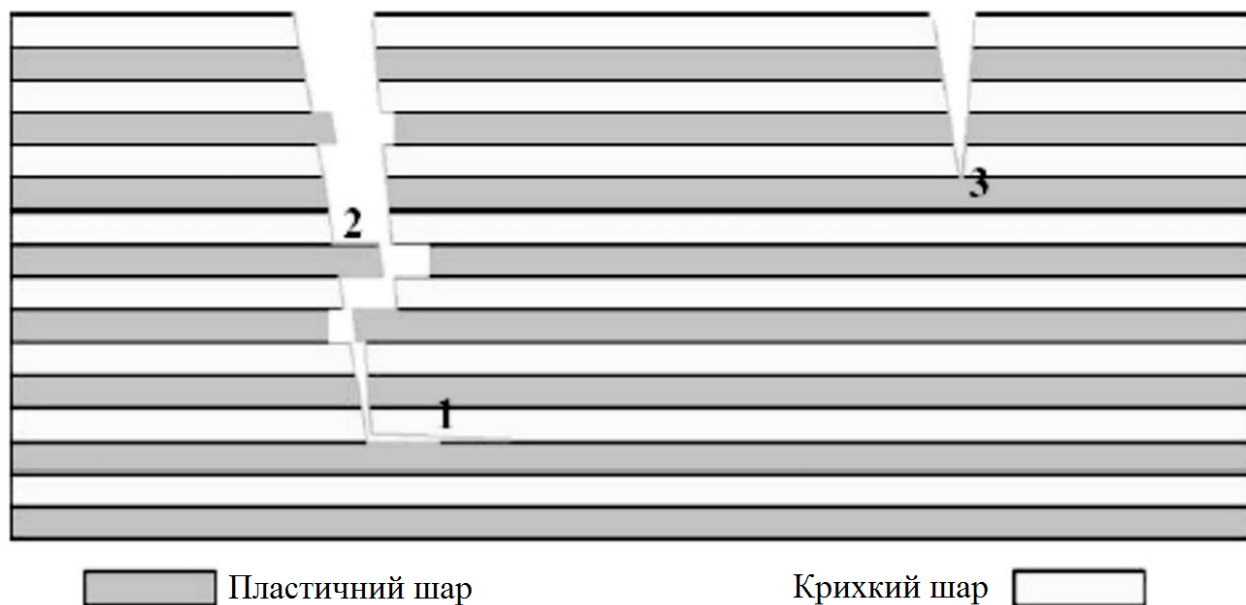


Рис. 1.8. Механізми зміцнення багатошарових покриттів: 1 – викривлення тріщин на границях розділу шарів; 2 – злиття тріщин на границях розділу шарів; 3 – пластичне затуплення вершини тріщини (адаптовано з [211]).

Слід зазначити, що сучасні досягнення у технологіях осадження багат шарових покриттів показують, що багат шарові покриття різного складу з чудовими фізико-механічними та трибологічними характеристиками можуть бути отримані з використанням методів фізичного осадження з парової фази (PVD) та хімічного осадження з парової фази (CVD) [212–215]. Таким чином, існує цілий ряд можливостей для модифікації характеристик багат шарових композицій, однак для їх реалізації синтез структури покриттів повинен бути проведений з високою точністю. Існуючі методи осадження багат шарових покриттів досить непогано описані в сучасній технічній літературі [216–218]. Завдяки відносній простоті реалізації, високому рівню повторюваності результатів та можливості промислового масштабування лабораторних технологій осадження, серед основних методів отримання багат шарових покриттів найбільш перспективними є магнетронне розпорошення із застосуванням імпульсів високої потужності, незбалансоване магнетронне розпорошення та вакуумно-дугове осадження.

#### **1.4 Фізико-механічні та трибологічні властивості багат шарових покриттів та їх зв'язок з мікроструктурою**

Як вже було зазначено у розділі 1.3, в останні роки багат шарові покриття досягли помітного рівня використання в різних галузях промисловості завдяки своїй здатності забезпечити ряд необхідних експлуатаційних характеристик: оптичних, магнітних, електронних, механічних, трибологічних та антикорозійних. Дані покриття часто демонструють гарну твердість та адгезію, а також підвищену стійкість до окислення [208]. Інтенсивні дослідження багат шарових покриттів як у сфері їх отримання, так і у сфері покращення їх механічних та трибологічних властивостей, структурно-фазових особливостей, а також у сфері пошуку подальшого розширення області їх практичного застосування розпочалися з другої половини останнього десятиріччя двадцятого сторіччя. Піонерською роботою, що практично вперше у науковому світі описувала концепцію отримання багат шарового покриття з мікрометровою товщиною шарів, була

стаття [219]. Багатошарові покриття, що склалися з шарів TiN та TiCN, були нанесені на різальний інструмент та, згідно з проведеними тестами, суттєво збільшували термін його експлуатації у порівнянні з простими одношаровими покриттями TiN або TiC. Подальший розвиток концепції багатошарових покриттів був заснований на осадженні комбінацій нітридного або карбідного матеріалу та оксиду, наприклад TiN або TiC у поєднанні з Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Шар нітриду або карбіду забезпечував необхідну міцність та змінював розмір зерен в оксидному шарі, у той час, як оксидний шар забезпечував чудову хімічну стійкість, що робило такий клас покриттів перспективними для використання при різанні. Товщини окремих шарів у досліджуваних покриттях зазвичай складали близько 500 нм, при цьому загальна товщина покриттів коливалася в межах 5 – 10 мкм.

Узагальнюючи перші результати досліджень багатошарових покриттів, дослідники дійшли висновків, що правильний підбір складових елементів шарів покриття, забезпечення сильного хімічного зв'язку, а також мікро- та нанометрів розмір окремих шарів є ключовими факторами, що впливають на властивості багатошарових покриттів. Зміна даних параметрів дозволила отримати перші багатошарові покриття з унікальними фізико-механічними властивостями, такими як надтвердість ( $\geq 40$  ГПа), висока термічна та хімічна стабільність, гарна корозійна стійкість та сталий спротив тертю навіть при сухих умовах контакту [214,220–222]. У табл. 1.3 представлені результати досліджень механічних властивостей деяких багатошарових покриттів, що були отримані різними авторами з використанням різних методик осадження. Як видно з представлених даних, на твердість покриттів, їх модуль пружності та інші фізико-механічні властивості впливають різні фактори, серед яких визначальними є розмір зерен, товщина бішарів та загальна кількість шарів, і, звісно, метод осадження покриттів.

Одним з найбільш вдалих прикладів конструювання нових твердих та надтвердих покриттів, у яких поєднання двох різних матеріалів призводить до появи унікальних властивостей, що поєднують їх переваги та частково навіть компенсують їх можливі недоліки, є багатошарові покриття TiN/VN, значення твердості яких досягають 56 ГПа при товщині бішару 5,2 нм (рис. 1.9) [3,223,224].

Таблиця 1.3

Результати досліджень механічних властивостей різних типів багатошарових покриттів

Покриття	Метод осадження	Твердість, ГПа	Модуль пружності, ГПа	Розмір зерен, нм	Товщина бішару, нм	Джерело
ZrN/WN	Магнетронне	30				[225]
CrN/ZrN	Нерівноважне магнетронне	32	307 – 238	1,5		[17]
CrN/TiN	Магнетронне імпульсне	25	375	-	6,4	[226]
TiN/NbN	Магнетронне	39,2	-	-	4,8	[227]
TiN/VN	Магнетронне	44±10	-	-	5,2	[22]
TiN/MoN	Іонна металізація TiN з магнетронним розпорошенням MoN	29,1	-	-	-	[228]
TiN/TaN	Іонна металізація TiN з магнетронним розпорошенням TaN	34,9	-	-	-	[228]
CrN/NbN	Незбалансоване магнетронне	56	-	-	3,2	[229]

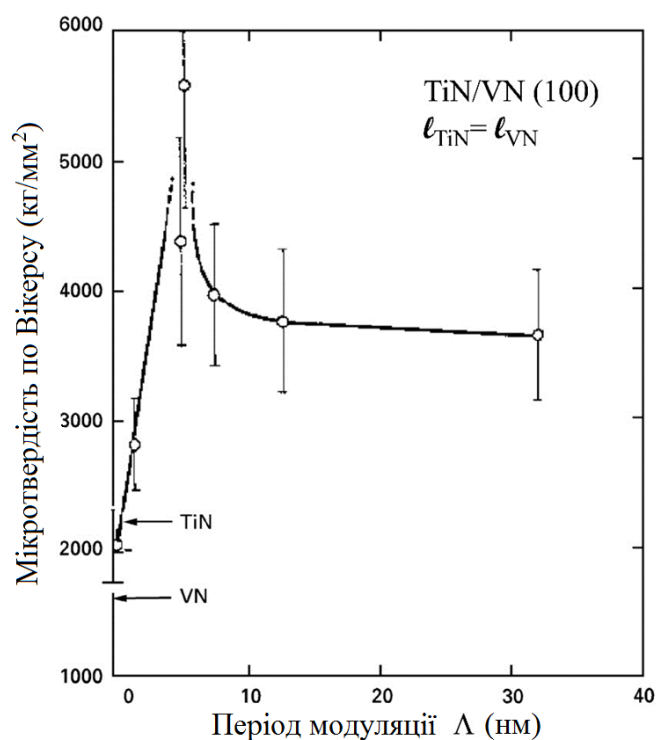


Рис. 1.9. Співвідношення значень мікротвердості та періоду модуляції багатошарових покриттів TiN/VN (100) (адаптовано з [22]).

Отримана твердість досягає значення твердості кубічного нітриду бору BN та поступається лише твердості алмазу. Однак, незважаючи на те, що багат шарові покриття TiN/VN демонструють вражаючі показники твердості, їх практичне застосування на теперішній час суттєво обмежене властивою їм значною схильністю до окислення, особливо при високих температурах, що докорінно знижує їх функціональні характеристики та область можливого практичного застосування [230–233]. Заради усунення даної проблеми були запропоновані багат шарові покриття на основі CrN або AlN, що дозволило покращити загальну термічну стабільність покриттів та супроводжувалося появою високої стійкості до окислення без помітного погіршення твердості [234–237].

Дослідження структурних характеристик магнетронних багат шарових покриттів на основі нітридів титану та цирконію, а також трибологічні дослідження даних покриттів, осаджених на фрезерувальні інструменти, були проведені авторами роботи [238]. Отримані за допомогою растрової та просвічуючої електронної мікроскопії зображення поперечних перетинів осаджених покриттів продемонстрували наявність стовпчастої структури (рис. 1.10 а). На знімках просвічуючої мікроскопії з високою роздільною здатністю (рис. 1.10 б) добре проглядається щільна дрібнозерниста структура складових шарів нітридів титану та цирконію. Варто відзначити, що початкова шерсткість на границі першого шару з підкладкою дуже мала, однак вона накопичується зі збільшенням кількості осаджених шарів. Згідно з результатами досліджень методами атомно-силової мікроскопії, збільшення товщини бішару також викликає зростання шерсткості поверхні багат шарового покриття, що, в цілому, є досить типовим для методу магнетронного розпорощення. Трибологічні дослідження фрезерувального інструменту з нанесеними на них захисними багат шаровими покриттями довели, що при жорстких умовах експлуатації використання багат шарового покриття у якості захисного призвело до продовження терміну експлуатації різального інструменту на 30% у порівнянні з



інструментами без покриттів або ж з нанесеними на них одношаровими покриттями з нітриду цирконію.

Основними факторами, що сприяють збільшенню твердості багатшарового покриття, є блокування дислокацій на границях розділу шарів [205,239], ефект Холла-Петча [240], наявність термопружних деформацій на границях відокремлення шарів [241] та покращення пружних властивостей – так званий ефект супермодуля [242].

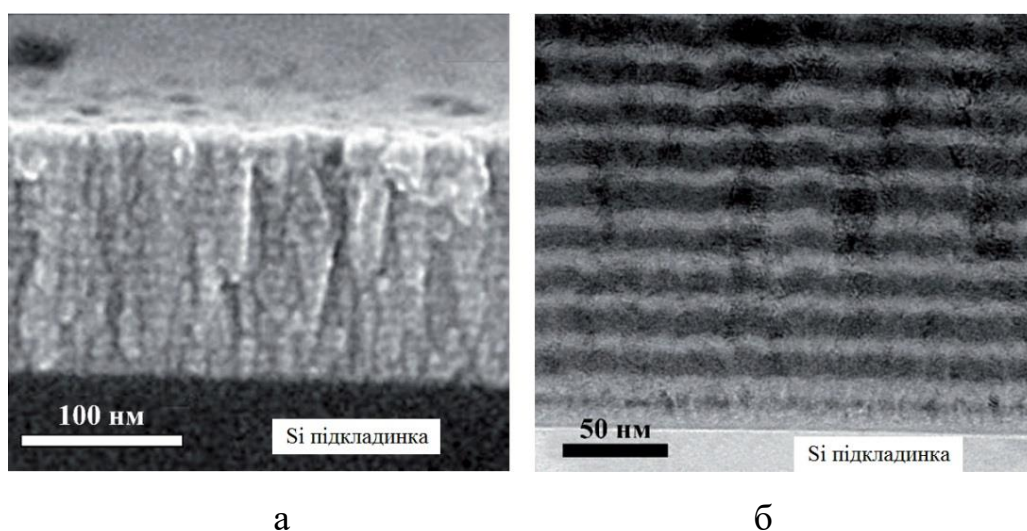


Рис. 1.10. Поперечний перетин багатшарового покриття TiN/ZrN з товщиною бішару 10 нм, отриманого методом магнетронного розпорощення на кремнієву підкладинку: зображення, отримане методом РЕМ (а) та методом ПЕМ (б) (адаптовано з [238]).

У роботі [228] багатшарові TiN/CrN, TiN/MoN, TiN/NbN та TiN/TaN покриття осаджувалися на карбідні підкладинки гібридним методом фізичного осадження з газової фази, коли шари нітриду титану осаджувалися іонно-проміневим методом, а інші шари – магнетронним розпорощенням. Сформовані покриття мали кубічну структуру типу NaCl. На рис. 1.11 подані результати рентгенівської дифракції для покриттів TiN/CrN, TiN/MoN, TiN/NbN і TiN/TaN. Явище здвигу піків на дифракційних спектрах не було помічене. Усі багатшарові покриття, за винятком TiN/MoN, мають яскраво виражену переважну орієнтацію

(200). TiN/MoN характеризується комбінацією орієнтацій (111), (200) і (220). Зазначимо, що одношарове покриття TiN має орієнтацію (111). Результати досліджень остаточних напружень, твердості, адгезії та зносостійкості досліджуваних покриттів показали, що за своїми механічними та трибологічними характеристиками багат шарові покриття TiN/MeN (Me = Cr, Mo, Nb, Ta), помітно переважають класичні захисні одношарові покриття TiN. Найвищі значення твердості були зафіксовані для TiN/CrN, у той час, як покриття TiN/TaN продемонстрували найвищу абразивну зносостійкість. Таким чином, є всі підстави стверджувати, що осадження та подальше дослідження багат шарових покриттів у вигляді комбінацій шарів нітридів тугоплавких та перехідних металів є доволі перспективним як з наукової, так і з практичної точки зору.

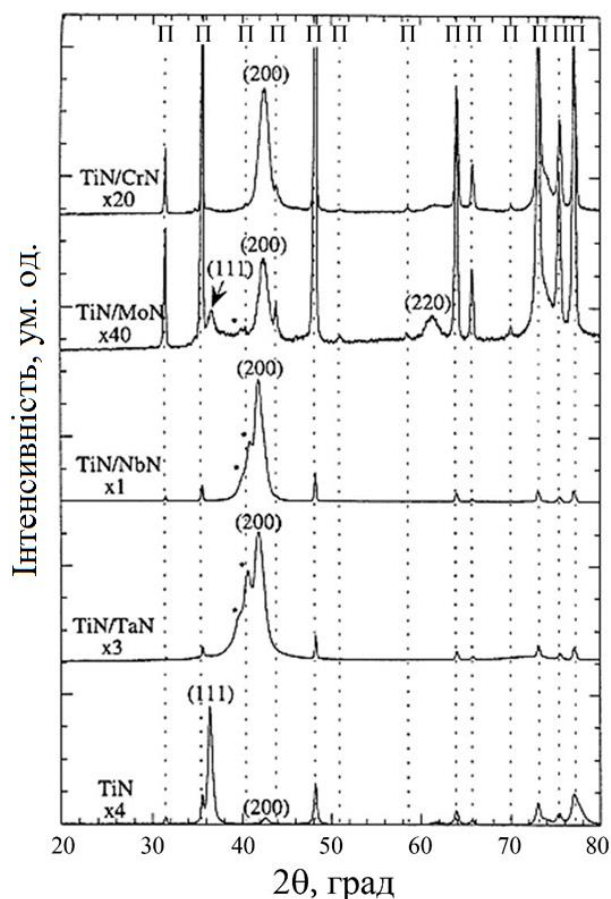


Рис. 1.11. Типові рентгенограми від покриттів TiN/CrN, TiN/MoN, TiN/NbN і TiN/TaN (адаптовано з [228]).

## 1.5 Модифікація властивостей багатокомпонентних та багат шарових покриттів за допомогою іонної імплантації

Сучасні методи модифікації поверхні захисних матеріалів можна класифікувати за енергетичними витратами та часовим фактором на наступні групи: методи механічної модифікації поверхневих властивостей інструментальних матеріалів шляхом пластичного деформування; хімічна або термічна обробка, до яких відносять азотування, цементацію, карбонітрування, оксидування та боридування у газових або рідинних середовищах, а також у тліючому газовому розряді; фізико-хімічний вплив, до якого відносяться електроіскрове, магнітно-імпульсне та звукове зміцнення; модифікація властивостей матеріалів шляхом безпосереднього фізичного впливу методами лазерної обробки та іонної імплантації. Одними з найбільш поширених у світовій практиці є методи термічного відпалу та іонної імплантації.

Зупинимося більш детально на методі іонної імплантації, що полягає в обробці (бомбардуванні) поверхні покриття пучком прискорених іонів з енергіями від 20 до 200 кеВ, внаслідок чого відбувається впровадження, тобто імплантація у дозованій кількості, іонів та атомів легуючих елементів у тонкі приповерхневі шари покриттів з утворенням певних зміцнювальних фаз та з'єднань. Якщо число впроваджуваних частинок при неперервному впливі на поверхню матеріалу досягає  $10^{17} \dots 10^{18} \text{ см}^{-2}$ , то говорять про високодозну імплантацію, під час якої відбувається модифікація структури та властивостей поверхні зі всіма супроводжуючими ефектами [29,243]. У результаті іонної імплантації приповерхневий шар модифікованого покриття, товщина якого зазвичай відповідає двом пробігам іонів та не перевищує десятих доль мікрону, суттєво змінюється [244]. Область, що безпосередньо дотикається до зовнішньої поверхні, отримує значно змінений хімічний склад, у той час як перехідний шар між приповерхневими шарами покриття та більш глибоко розташованими шарами, що не підпали під вплив іонної імплантації, характеризується наявністю дефектів деформаційного типу з сильно зміненою дислокаційною структурою. За

допомогою додаткового іонного бомбардування можна також забезпечити суттєве зменшення розмірів зерен у покриттях [245]. Кінетична енергія набігаючих іонів перетворюється на теплову у нанолокальних об'ємах, що після цього охолоджуються з дуже великими швидкостями. Іонне бомбардування, використане безпосередньо при осадженні покриттів, також збільшує щільність центрів зародкоутворення, рухливість атомів, а також зменшує кількість вакансій та пір, вводить теплову енергію безпосередньо в зону зростання покриттів, стимулюючи протікання різноманітних реакцій та дифузійних процесів [246–251]. Для кожного типу з'єднань існує визначена температура та інтервал енергій осаджуваних часток, у яких конкуруючі процеси зародження, поверхневої рухливості та анігіляції радіаційних дефектів призводять до виникнення більш досконалої структури. Іонне бомбардування вже осаджених покриттів призводить до зменшення розмірів зерен, а також сприяє формуванню нанокристалічної структури. Фактично, шляхом регулювання енергії та щільності потоку набігаючих на покриття іонів, можна керувати розмірами зерен та кристалітів у покриттях [252,253].

Поруч з тим, завдяки генерації надлишкової концентрації дефектів при іонній імплантації можуть сформуватися різноманітні локальні неоднорідності на поверхні опромінюваного матеріалу, що можуть бути потенційними осередками виникнення корозії. Крім того, іонна імплантація зазвичай супроводжується досить суттєвим розпорошенням поверхні матеріалу, що обмежує досягнення високої концентрації впроваджуваних домішкових іонів та атомів, лімітованій граничною дозою насичення. У результаті, в певних випадках концентрація впроваджених елементів може виявитися недостатньою для підвищення спротиву робочих поверхонь покриттів впливу агресивних середовищ.

Після завершення процесу взаємодії імплантованих іонів з атомами покриття зростає ймовірність появи дифузійних процесів. Припускається, що при температурах, дорівнюючих одній третині температури топлення захисного покриття, інтенсивно протікає радіаційно-пришвидшена дифузія та радіаційно-стимульована сегрегація. Однак, при більших температурах дифузійні процеси

відбуваються за звичайним механізмом. У цих випадках у модифікованому шарі покриття відбувається коагуляція точкових дефектів та утворення дислокацій і дислокаційних петель. Також варто відзначити, що при модифікації поверхневих шарів покриттів іонами газів або металів з енергіями порядку 20...200 кеВ, довжина їх пробігу в металевих покриттях не перевищує десятих доль мікрону. Однак у ряді наукових робіт було знайдено значно більш глибокий модифікований шар (друга область), товщина якого оцінювалася в декілька десятків або навіть сотень мікронів. Описана аномалія отримала назву «ефект далекодії іонної імплантації».

Таким чином, ефекти модифікації під час іонної імплантації досягаються як за рахунок зростання щільності дефектів кристалічної будови опромінюваного матеріалу та закріплення цих дефектів атомами легуючих елементів, так і за рахунок формування додаткової кількості дрібнодисперсних карбідних, нітридних та інтерметалевих структур. Варто відзначити, що технологія іонної імплантації з метою формування прогнозованих властивостей поверхневого шару інструментального матеріалу є перспективною з точки зору створення композиційних матеріалів з оптимальним набором поверхневих та об'ємних властивостей. Додатково, іонна імплантація дозволяє підвищити міцність покриттів та стійкість до руйнування в 1,5 – 4 рази [254].

Іншим шляхом додаткового іонного впливу на покриття з метою покращення їх характеристик, одночасного зниження температури підкладинок під час осадження покриттів та зменшення внутрішніх напружень у зростаючих покриттях є використання під час осадження іонної імплантації із газометалевої плазми (Plasma-Based Ion Implantation with Deposition (PBID))[255]. При використанні цього методу, на підкладинку разом із постійним негативним потенціалом зміщення подають короткі (~ 1 мкс) негативні імпульси амплітудою 0,2–20 кВ. Спочатку даний метод використовувався для осадження покриттів TiN, але потім був розповсюджений на осадження багатокomпонентних та багат шарових покриттів на основі нітриду титану [1]. Наприклад, багат шарові наноструктурні покриття TiN/CrN отримували з використанням іонної імплантації

під час осадження, коли на тримач підкладинок поруч з постійним негативним потенціалом зміщення подавався імпульсний потенціал тривалістю 10 мкс, частотою 7 кГц та амплітудою 2 кВ. При цьому, у випадках осадження покриттів у режимі, що поєднував постійний потенціал зміщення (-230 В) та імплантацію іонів із газометалевої плазми (титану, хрому і азоту), при аналогічних тисках азоту спостерігався суттєвий приріст твердості (до 60 ГПа) у порівнянні з покриттями, осадженими без використання імплантації під час осадження (40 – 50 ГПа) [1].

Науково значущі результати дослідження впливу іонної імплантації на багатошарові покриття TiAlN/CrN подані у роботі [256]. У результаті імплантації ніобію у покриття, початкова стовпчаста структура багатошарової системи була знищена, а новостворена мала трьохшаровий характер: аморфний шар товщиною близько 40 нм, перехідний нанокompозитний шар товщиною до 20 нм, нанокристалічний шар товщиною порядку 20 нм та нанокристалічний шар безпосередньо в області імплантації з товщиною близько 50 нм. Енергодисперсійний аналіз складу модифікованого покриття виявив наявність нітриду ніобію, що, на думку авторів, пов'язане не з хімічними реакціями взаємодії, а з заміщенням атомів титану та хрому у кристалічній ґратці атомами ніобію. Про це додатково свідчать викривлення кристалічних ґраток, що зазвичай не фіксуються під час класичного формування з'єднань нітридів та ніобію. Твердість покриттів, визначена методом наноіндентування до та після іонної імплантації, скала 25 ГПа та 36 ГПа, відповідно. Також зросло значення індексу в'язкопластичності  $H^3/E_r^2$  від 0,1 ГПа до 0,19 ГПа, що свідчить про здатність іонної імплантації сприяти збільшенню спротиву покриттів пластичному деформуванню. Причинами зростання твердості покриттів були викривлення ґраток та формування дефектів у модифікованому покритті.

У роботі [257] була досліджена взаємодія точкових дефектів та гетерофазних інтерфейсів шляхом імплантації атомів гелію у багатошарові покриття ZrN/TaN (рис. 1.12).

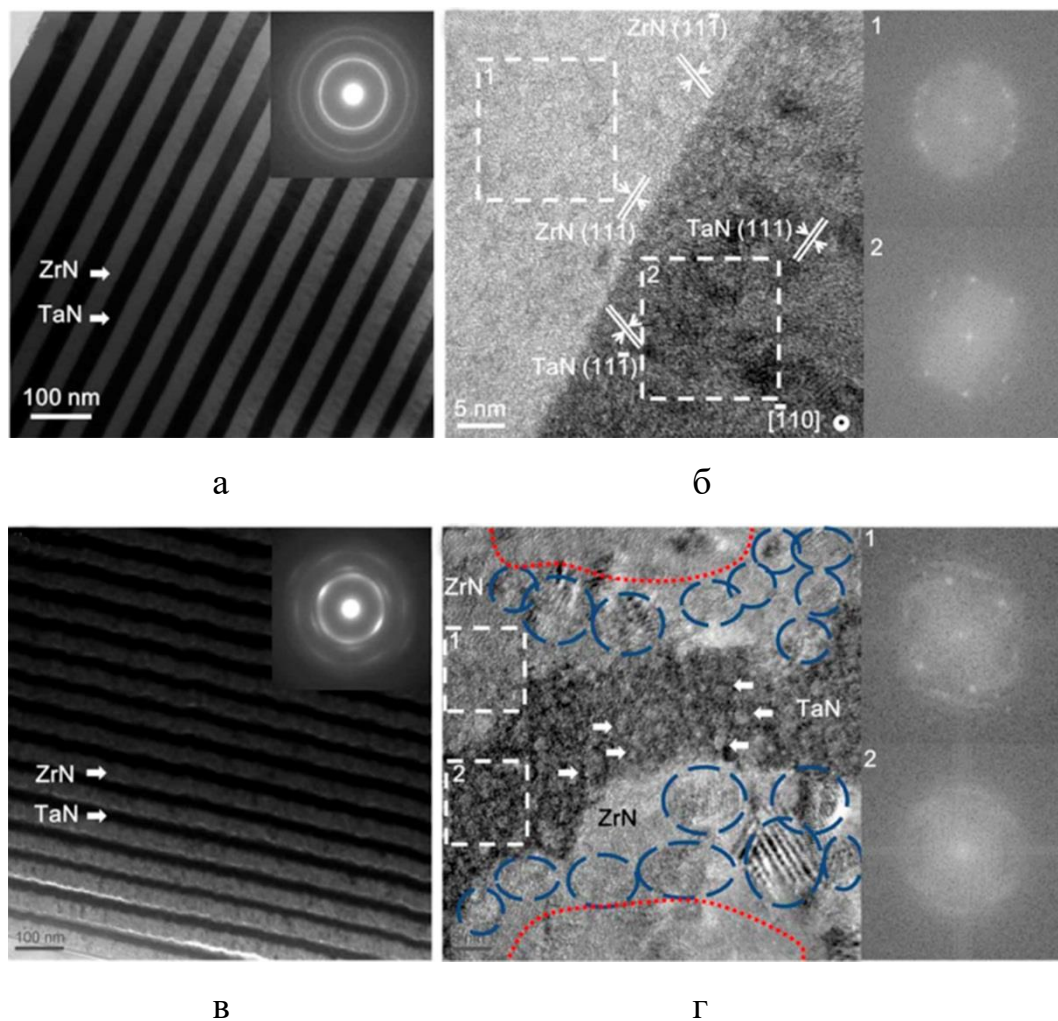


Рис. 1.12. ПЕМ-зображення (а, в) та ПЕМ-зображення з високою роздільною здатністю (б, г) поперечного перетину багатошарового покриття ZrN/TaN: а) і б) – у початковому стані; в) і г) – після іонної імплантації атомами He [257].

Було встановлено, що точкова взаємодія «дефект-інтерфейс» покриттів ZrN/TaN була асиметрична, ймовірно, завдяки різниці в енергіях утворення вакансій у нітридах ZrN та TaN. Бульбашки гелію могли мігрувати із шарів ZrN у шари TaN через гетерофазні границі розділу, що приводило до покращення кристалічності шарів ZrN та практично повної аморфізації шарів TaN. Отримані результати надають певні підказки щодо розуміння фундаментальної поведінки точкових дефектів поблизу гетерофазних інтерфейсів. Із рис. 1.12 також видно, що морфологія та кристалічна структура багатошарових покриттів помітно змінилися після імплантації, особливо в області гетерофазних розділів границь.

Самі границі розділу шарів стали вигнутими та нерегулярними. У деякому розумінні такий характер границь означає певне змішування шарів ZrN і TaN. Дифракційні кільця на відповідних спектрах вказують на створення аморфних областей у багат шарових покриттях після іонної імплантації. Кристалічна структура шарів ZrN також повністю відрізняється від TaN. Додатково було помічено скупчення великої кількості нанокристалів у шарах ZrN ближче до границі розділу (відмічені синіми колами). Результати застосування швидкого перетворення Фур'є (FFT – Fast Fourier Transform), що наведені у правому верхньому куті (рис. 1.12 г 1) не відповідають хорошій кристалічності шарів ZrN поблизу границь розділу завдяки відсутності пухирів He, агрегованих на шарах ZrN. Однак, однорідно розподілені з високою густиною бульбашки гелію діаметром близько 2 нм кожний у шарі TaN (відмічені стрілочками), ймовірно, призвели до повної аморфізації шару TaN (рисунок FFT у правому нижньому куті (рис. 1.12 г 2)).

Інформація про результати сучасних досліджень впливу іонної імплантації на багатоеlementні нітридні покриття дещо обмежена та неповна. У якості характерного прикладу можна навести роботу [194], у якій описана модифікація нітридних покриттів на основі ZrTaNbTiW за допомогою методу магнетронного розпорошення з іонно-плазменною імплантацією атомів азоту з дозою від  $1 \times 10^{16}$  до  $4 \times 10^{17}$  см<sup>-2</sup>. Елементний аналіз покриттів підтвердив, що при вказаній дозі імплантації азот повністю займає кристалічну ґратку покриття внаслідок процесів перерозпорошення та перенасичення. На рис. 1.13 подані результати досліджень твердості та модуля пружності покриттів (ZrTaNbTiW)N у залежності від дози імплантації азотом. Початкові значення твердості та модуля пружності покриттів склали 4,7 ГПа та 120 ГПа, відповідно, а внаслідок іонної імплантації ці значення суттєво покращилися. Дослідження вказують на перемішування оксидних і нітридних шарів у покриттях, що й слугувало однією з причин покращення механічних властивостей. Більш того, деформація кристалічних ґраток та твердорозчинне зміцнення також стали причинами підвищення твердості досліджуваних матеріалів.



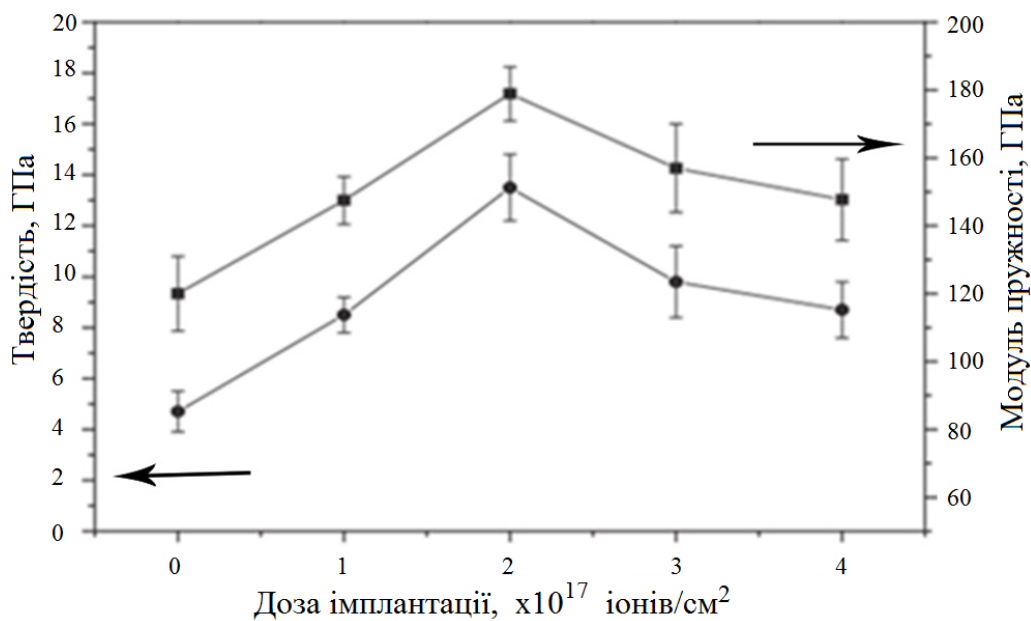


Рис. 1.13. Залежність твердості та модуля Юнга покриттів (ZrTaNbTiW)N від дози імплантації азотом (адаптовано з [194]).

## Висновки до розділу 1

1. Багатокомпонентні покриття, що складаються із високоентропійних сплавів (ВЭС), що містять у собі 5 та більше основних елементів з атомними концентраціями від 5 до 35 ат.%, а також покриття з нітридів високоентропійних сплавів, є відносно новим класом захисних покриттів з покращеними фізико-механічними та трибологічними властивостями. У переважній більшості випадків, високоентропійні сплави характеризуються формуванням неупорядкованого твердого розчину заміщення з ОЦК або ГЦК кристалічною ґраткою, стабілізація якого забезпечується високою ентропією змішування складових елементів, що перешкоджає створенню інтерметалідних фаз. У нітридах високоентропійних сплавів переважаючою фазою є твердий розчин заміщення з ГЦК ґраткою та деякою частинкою ОЦК фази, що призводить до покращення механічних характеристик у поєднанні з непоганою пластичністю. Внутрішні напруження у таких покриттях досить великі, оскільки в них відбувається викривлення кристалічних ґраток завдяки різниці в розмірах атомів складових елементів. Дані матеріали є перспективними для подальшого вивчення, оскільки володіють не

лише видатними фізико-механічними властивостями, а й гарною зносостійкістю, стійкістю до радіаційного опромінення та впливу високих температур, що суттєво розширює сферу їх можливого практичного застосування.

2. Багатошарові покриття, що складаються із переміжних шарів нітридів перехідних або тугоплавких металів, дозволяють суттєво покращувати фізико-механічні та трибологічні характеристики захисних покриттів завдяки можливості комбінувати найкращі властивості складових нітридів металів. Існуючі на поточний момент багатошарові нітридні покриття характеризуються наявністю двофазної структури та високими внутрішніми стискаючими напруженнями, що призводить до появи розтягуючих напружень у підкладинці та, в свою чергу, до певного зменшення її міцнісних характеристик. Осадження наномасштабних шарів вакуумно-дуговим методом дозволяє зменшувати внутрішні напруження та призводить до подальшого покращення фізико-механічних і трибологічних властивостей захисних покриттів. На теперішній час рівень вивченості структури та властивостей багатошарових покриттів, отриманих методами фізичного осадження із парової фази, є недостатнім, в літературі присутні лише результати дослідження деяких видів багатошарових нітридних покриттів. Отже, подальші комплексні дослідження структури та властивостей багатошарових покриттів на основі нітридів тугоплавких або перехідних металів є актуальним завданням сучасного матеріалознавства.

3. Застосування різноманітних методів модифікації поверхневих властивостей багатокомпонентних та багатошарових покриттів, таких як іонна імплантація та термічний відпал, дозволяє досить суттєво змінювати властивості оброблюваних матеріалів, що призводить до підвищення твердості, покращенню зносостійкості покриттів, а також спротиву окисленню під дією високих температур. Тому у даній роботі планується використання саме цих методів модифікації поверхні з метою вирішити поставлені задачі дослідження.

## 2. МЕТОДИ ОСАДЖЕННЯ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ І БАГАТОШАРОВИХ НАНОСТРУКТУРНИХ ПОКРИТТІВ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

Узагальнюючи результати літературного огляду, можна стверджувати, що багатокомпонентні та багатошарові нітридні покриття відрізняються від традиційних бінарних нітридних покриттів покращеними фізико-механічними та трибологічними властивостями, підвищеною стійкістю до впливу високих температур і корозії. Зазвичай, такі матеріали демонструють також непоганий спротив руйнуванню. Властивості будь-яких функціональних покриттів безпосередньо залежать від їх структурно-фазового стану, тобто від переважної структури зростання кристалітів, співвідношення кристалічних фаз різних модифікацій, наявності або відсутності аморфної фази, типів кристалічних ґраток, внутрішніх напружень у матеріалах. Все перелічене суттєво залежить, у першу чергу, від методів та умов осадження покриттів.

Найбільш поширеними та досить непогано вивченими методами осадження покриттів, у тому числі високоентропійних і багатошарових, є методи, засновані на використанні іонно-плазменних технологій, серед яких чільне місце займають метод вакуумно-дугового осадження та метод магнетронного розпорошення. У якості вихідного матеріалу для осадження покриттів цими методами використовується або спечений катод, що містить у собі всі елементи покриття, або ж декілька катодів, що складаються практично з чистих металів (вміст металу у катоді не менше ніж 99,98%). Перший варіант найбільш пасує осадженню багатокомпонентних покриттів, у той час, як другий – багатошарових. Додавання у робочу камеру азоту у якості реактивного газу дозволяє отримувати нітридні покриття. Варто відзначити, що на процес утворення покриттів впливає велика кількість факторів, таких як ступінь іонізації плазми, швидкість розпорошення, густина та енергія потоку часток, відстань від випарників до підкладинок, негативний потенціал зміщення, що подається на підкладинки. Зміна параметрів осадження дає можливість регулювати склад та структуру осаджуваних покриттів.

Розмір кристалітів у покриттях, осаджуваних вакуумно-дуговими методами, напряму залежить від швидкості конденсації, температури підкладинки та енергії частинок плазми. На швидкість конденсації суттєво впливають зміна тиску реактивного газу та потенціал зміщення, що подається на підкладинки. При цьому слід зазначити, що більш інтенсивний процес осадження призводить до перерозподілу атомів у приповерхневих шарах, тобто – до зміни елементного складу покриття.

Відомо, що процес осадження покриттів іонно-плазменними методами можливий лише при відносно невеликій температурі підкладинок, близької до кімнатної, а у випадку тугоплавких металів – при температурі  $0,2T_{\text{топл}} \div 0,3T_{\text{топл}}$ , де  $T_{\text{топл}}$  – температура топлення осаджуваного матеріалу. При нерівноважних термодинамічних умовах мікроструктура осаджуваних покриттів буде еволюціонувати до більш вигідної з точки зору термодинаміки структури. Отже, протягом осадження постійно відбуваються зміни фазового та елементного складу покриттів і його мікроструктури, що й визначає їх подальші властивості.

Тиск реактивного газу  $P_N$ , негативний потенціал зміщення  $U_n$ , що подається на підкладинки, а також безпосередній час осадження відігравали ключову роль у формуванні властивостей вакуумно-дугових покриттів. Внаслідок застосування негативного потенціалу зміщення до підкладинок суттєво зросла інтенсивність бомбардування поверхні зростаючих покриттів, що покращило не лише адгезію, а й щільність покриттів [8]. У той же час швидкість осадження зменшилась завдяки ефекту іонного бомбардування та збільшення щільності покриттів [258,259], а також завдяки тому факту, що після зіткнень високоенергетичних атомів з поверхнею зростаючого покриття, атоми, розташовані на поверхні покриття та слабо пов'язані з нею, можуть відриватися від поверхні.

Температурне відпалення у повітряній атмосфері та вакуумі є популярним сучасним методом модифікації поверхні матеріалів та покриттів завдяки відносній простоті реалізації та значущим ефектам, що виникають при його застосуванні. Стійкість та стабільність матеріалів при високотемпературному

відпаленні дозволяють спрогнозувати їх властивості в умовах експлуатації під дією високих температур, а також визначити тривалість їх використання при подібних умовах. Слід зазначити, що одним з головних недоліків однофазних наноструктурних покриттів на основі нітридів перехідних металів є їх низька термічна стабільність, що негативно впливає на мікроструктуру покриттів та їх фізико-механічні властивості. Зазвичай, подібні покриття містять зерна, що обмежені границями, які безпосередньо поєднують поверхню покриття, що може окислюватися, з підкладкою. Отже, для підвищення термічної стійкості необхідно усунути взаємодію зерен з зовнішнім середовищем через оточуючі їх границі, а також збільшити стійкість металонітридних з'єднань до руйнування. Основним методом, що дозволяє позбутися даного недоліку, є впровадження в основний матеріал покриття легуючих домішків. Наприклад, додавання алюмінію в нітридні системи (TiN, ZrN, CrN) суттєво підвищує їх термічну стійкість за рахунок формування на поверхні покриття захисного шару  $Al_2O_3$ . Окислення  $Al_xTi_{1-x}N$  відбувається за рахунок дифузії атомів Al назовні з формуванням збагаченого алюмінієм шару оксиду на поверхні, а також дифузії атомів кисню всередину покриття, внаслідок чого утворюється збагачений на титан прошарок. У результаті формується подвійний захисний шар, що складається із зовнішнього  $Al_2O_3$  та внутрішнього  $TiO_2$ . При цьому варто зазначити, що досягнення більш високої температурної стабільності можливе шляхом розробки не лише потрібних систем, а й четверних та більш складних. У роботі [260] було доведено, що впровадження атомів Cr та Y у покриття  $Ti_{1-x}Al_xN$  підвищує їх термічну стабільність до температур, вищих за 1200 K.

Ще одним з самих поширених та ефективних методів модифікації поверхневих та приповерхневих шарів матеріалів різної природи є іонна імплантація, суть якої полягає у введенні домішкових атомів у тверде тіло шляхом бомбардування його поверхні прискореними іонами, що мають або позитивний, або негативний заряд. Кінетична енергія таких іонів значно вища за енергію зв'язків атомів у кристалічних ґратках речовини, що й дозволяє ефективно змінювати структуру та склад речовини, що піддається імплантації, незалежно від

стандартних рівноважних обмежень, характерних для звичайних методів легування при високій температурі з метою додавання домішків у класичній металургії. Серед головних переваг методу іонної імплантації є відсутність обмеженості вибору речовини, що імплантується, у межах фізики процесу, а також можливість досягти будь-якої необхідної концентрації домішків незалежно від їх розчинності в опромінюваному матеріалі. Єдине обмеження при цьому може накладатися коефіцієнтом розпорошення матеріалу при імплантації. Також до переваг методу відносять можливість локального легування чітко визначених ділянок та малу товщину легованого прошарку, що залежить від енергії імплантованих іонів і від властивостей речовини, що піддається імплантації. Фізика процесу іонної імплантації така, що імплантовані іони при русі всередині речовини поступово втрачають свою енергію внаслідок каскадів зіткнень, завдяки чому вони розсіюються, вибиваються назад або ж зупиняються, розподіляючись певним чином по глибині у вигляді імплантованого шару речовини. Таким чином, після іонної імплантації у покритті утворюється велика кількість радіаційних дефектів, зростають механічні напруження та відбувається розупорядкування структури у приповерхневому шарі матеріалу. Висока концентрація радіаційних дефектів сприяє інтенсифікації таких процесів, як радіаційно-стимульована дифузія та сегрегація домішків, а у випадку нагрівання мішені при збільшених концентраціях легуючих іонів відбувається посилення дифузійних процесів, що сприяють проникненню дефектів всередину мішені внаслідок виникнення ефекту дальнодіючої дифузії.

Усі описані процеси призводять до зміцнення поверхні речовини, що піддавалася іонній імплантації, внаслідок змін фазової структури, аморфізації, зміни розмірів зерен завдяки їх подрібненню тощо. Таким чином можна досягти помітного покращення механічних властивостей речовини, таких як твердість та модуль пружності, її трибологічних властивостей, у тому числі й зносостійкості, а у деяких випадках, у залежності від типу імплантованих іонів, можна підвищити корозійну стійкість речовини.

Зазначимо, що іони азоту  $N^+$  історично першими з усього різноманіття іонів були використані для модифікації поверхні сплавів, про що свідчать роботи Хірвонена та інших вчених [30,261]. Для зміни механічних характеристик, у першу чергу твердості та спротиву зношуванню, для металів та сплавів зазвичай використовують дози імплантації порядку  $10^{17} - 5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$  і навіть вище [262]. При цьому, згідно з результатами експериментів по імплантації іонів більш високою дозою  $(1 - 2) \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$  [262,263], ці дози не призводять до покращення твердості внаслідок значної аморфізації приповерхневих шарів речовини покриттів, оскільки в аморфізованому стані матеріал не може бути дуже твердим. У даному розділі розглянуто два граничних випадки іонної імплантації металевих нітридних покриттів: імплантація відносно малих доз  $8 \times 10^{16}$  и  $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$  важких негативних іонів золота та дуже великих доз до  $10^{18} \text{ см}^{-2}$  легких позитивних іонів азоту.

## **2.1 Методи осадження покриттів**

### **2.1.1 Осадження одношарових покриттів NbN, NbAlN і NbSiN**

Магнетронні системи осадження покриттів знаходять широке застосування під час нанесення тонких плівок для формування функціональних шарів у мікроелектроніці, оптоелектроніці, машинобудуванні тощо [6,264,265]. Головною перевагою методу магнетронного розпорошення над іншими методами є можливість повного контролю процесу осадження покриттів, що дозволяє дублювати властивості покриттів при використанні ідентичних умов осадження та підкладинок з високим ступенем точності. Також слід зазначити, що методи магнетронного розпорошення забезпечують нанесення достатньо тонких шарів металів або діелектриків з високою швидкістю.

Особливістю незбалансованих магнетронів є наявність більш потужних зовнішніх магнітів у порівнянні із внутрішніми. У такому випадку не всі силові лінії замкнені між внутрішнім та зовнішнім полюсами магнетрону, і деякі з них

спрямовані до підкладинки, внаслідок чого область плазми досягає підкладинки навіть при низьких струмах розпорошення, що дає практичну можливість осаджувати покриття навіть без застосування зовнішнього потенціалу до підкладинок [4].

Використання азоту під час осадження вносить певні зміни в динаміку плазми, оскільки зі збільшенням кількості молекул азоту зростає ймовірність зіткнень та виникнення великої кількості хімічних реакцій на поверхні підкладинки. Ці реакції можуть бути пояснені з точки зору моделі низької ( $\leq 20$  еВ) енергії іонного бомбардування під час осадження покриттів при співвідношенні температури підкладинки до температури топлення покриття  $T_s/T_m$  під час осадження у діапазоні  $0,1 \div 0,3$  [266,267]. Згідно з цією моделлю, енергії в 25 еВ досить для того, щоб викликати зіткнення іонів  $N_2^+$  та забезпечити існування безперервного джерела атомарного азоту. Азот хімічно добре абсорбується на площинах (200), і погано – на площинах (111), що, у свою чергу, зменшує відстань вільного пробігу катіонів металу на поверхні (200) завдяки взаємодії з атомами азоту, а також сприяє утворенню надмолекул виду  $NbN_x$  ( $x = 1 \div 4$ ) або островів із атомів, що може розглядатися як причина додаткового зменшення поверхневої енергії площини (200) у порівнянні з площиною (111). Таким чином, присутність атомів азоту дозволяє зменшувати потік катіонів з площини (200) на площину (111), що в підсумку і призводить до зростання покриттів у переважному напрямку [200] [268].

Автори робіт [269,270] пояснюють зміну напрямку зростання покриттів, осаджених у діапазоні температур  $T_s/T_m \sim 0,3$  при різних умовах осадження, з точки зору вільної енергії покриття  $W_{hkl}$ , поданої у вигляді суми поверхневої енергії  $S_{hkl}$  та внутрішньої енергії  $U_{hkl}$ . Поверхнева енергія пов'язана з існуванням ненасичених зв'язків у поверхневому атомному шарі та може бути описана співвідношенням:

$$S_{hkl} = N_{hkl} \cdot L_s / Z \cdot N_a, \quad (2.1)$$



де  $N_{hkl}$  – кількість ненасичених зв'язків на атом у площині  $(hkl)$ ,

$L_s$  – енергія сублімації,

$Z$  – координаційне число,

$N_a$  – число Авогадро.

У свою чергу, внутрішня енергія для двовимірного випадку з рівномірно розподіленою енергією може бути обчислена за співвідношенням:

$$U_{hkl} = \varepsilon_{hkl}^2 \cdot E_{hkl}(1 - \nu), \quad (2.2)$$

де  $\nu$  – коефіцієнт Пуассона,

$\varepsilon_{hkl}$  – напруження,

$E_{hkl}$  – модуль Юнга у відповідній площині  $(hkl)$  покриття.

У роботах [271,272] відмічено, що реакції на поверхні мішені ніобію протікають навіть при низькому тиску азоту ( $5 \text{ см}^3/\text{хв}$ ) під час реактивного осадження покриттів NbN. Кількість нітриду ніобію, сформованого на поверхні мішені, зростає зі збільшенням тиску азоту, що веде до зменшення швидкості осадження зі збільшенням потоку  $\text{N}_2$  завдяки різниці у швидкостях розпорошення чистого металу та його нітриду. У роботі [273] показано, що при розпиленні нітриду металу загальна енергія на кожний осаджуваний атом зростає у відповідності до збільшення швидкості потоку азоту під час реактивного осадження нітриду алюмінію. Аналогічні процеси відбуваються як при осадженні нітриду титану [274], так і нітриду ніобію [271]. Отже, зі збільшенням потоку азоту повна енергія осаджуваного атому ніобію буде поступово зростати, що сприятиме збільшенню внутрішніх напружень стиснення у осаджуваних покриттях [275].

Загальні параметри магнетронного осадження покриттів на основі NbN представлені у таблиці 2.1.

Таблиця 2.1

## Загальні параметри осадження покриттів на основі нітриду ніобію

Тип катоду	Nb	Nb + Si	Nb + Al
Температура осадження ( $T_n$ )	$T_n = 620$ К		
Потенціал зміщення ( $U_n$ )	$U_n = 0; -20; -40; -50; -70$ В		$U_n = -50$ В
Швидкість потоку газу ( $F$ )	$F_{Ar} = 40$ см <sup>3</sup> /хв; $F_{N_2} = 13$ см <sup>3</sup> /хв		
Тиск у камері ( $P_C$ )	$P_C = 0,17$ Па		
Базовий тиск у камері ( $P_B$ )	$P_B = 10^{-4}$ Па		
Струм на мішені ( $I$ )	$I_{Nb} = 150$ мА; $I_{Si} = 100$ мА;		$I_{Al} = 50; 100; 150;$ $200; 250; 300$ мА; $I_{Nb} = 100$ мА

Покриття на основі NbN осаджувалися на дзеркально відполіровані пластини із кремнію Si (100) методом незбалансованого DC магнетронного розпорощення. На рис. 2.1 показана принципова схема установки для магнетронного розпорощення, що використовувалася для осадження покриттів.

Зазначимо, що установка для магнетронного осадження складається з вакуумної камери, в якій розташовані магнетрони, що живляться від незалежних блоків живлення. Черговість їх роботи визначається спеціалізованим блоком перемикачів. Вакуумна система оснащена електромагнітними вакуумними клапанами, а дифузійний і форвакуумний насоси забезпечують початковий вакуум у камері. Швидкість відкачки може регулюватися у певних діапазонах. Дозування газів відбувається за допомогою датчиків та безпосереднього вимірювання швидкості потоку газів. У разі необхідності, нагрів підкладинок під час осадження відбувається завдяки встановленим галогенним лампам, при чому система нагріву підкладок оснащена термопарним датчиком виміру температури з метою запобігання ушкодження підкладинок в результаті перегріву. Також установка обладнана автоматичною системою вимикання на випадок непередбачених ситуацій, аварій чи критичних порушень у роботі обладнання.

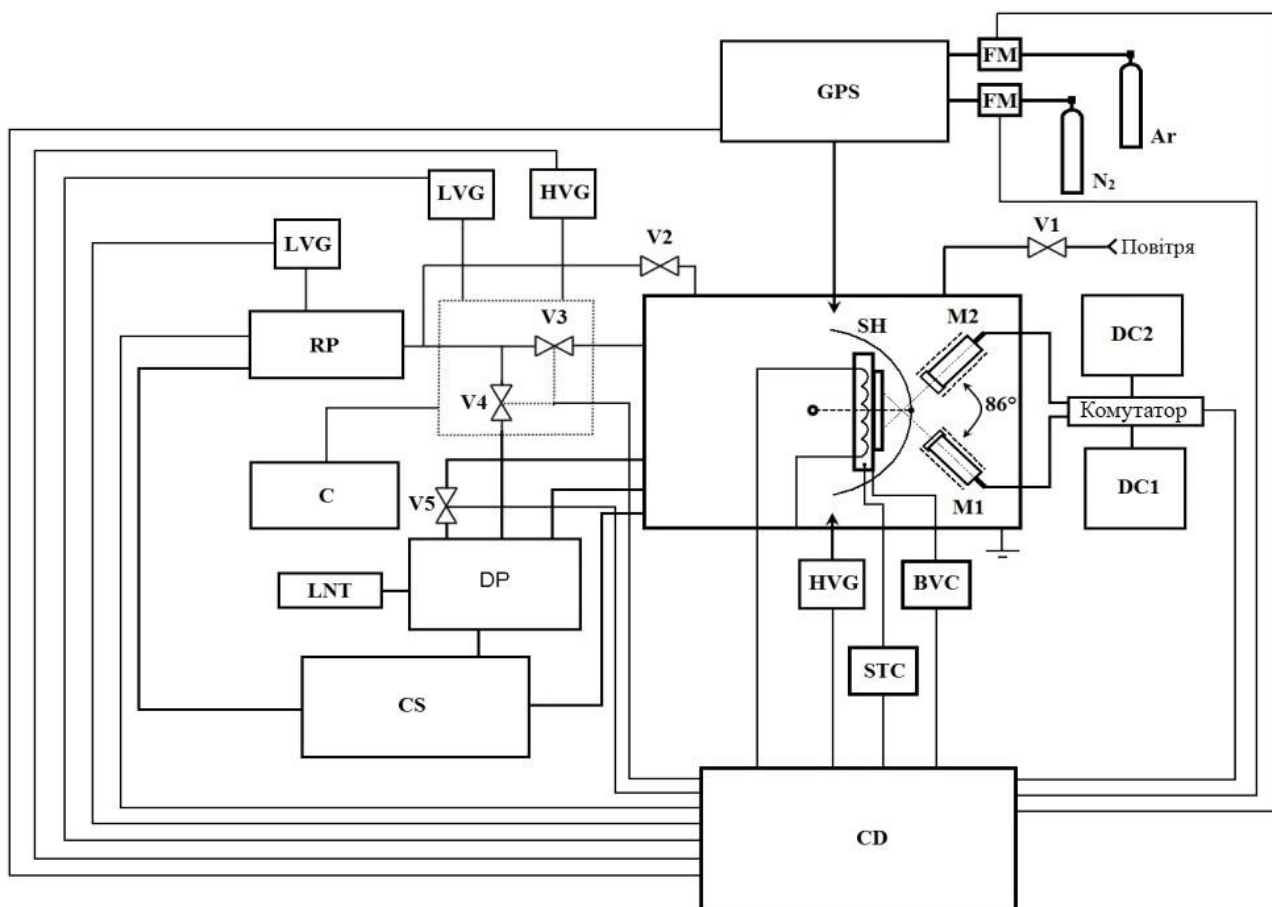


Рис. 2.1. Принципова схема установки для магнетронного осадження покриттів на основі нітриду ніобію (M1 та M2 – перший та другий магнетрони у вакуумній камері; SH – затінювач; HVG та LVG – датчики вимірювання високого та низького вакууму; STC – система контролю температури підкладинки; BVC – блок контролю вакууму; Комутатор – перемикач магнетронів; DC1, DC2 – блоки живлення магнетронів; V – вакуумні клапани, C – компресор; CS – система водяного охолодження; CD – блок керування; RP та DP – роторний і дифузійний вакуумні насоси; LNT – прилад для виморожування зворотних газів (азотна пастка); FM – расходомір газів; GPS – система дозування газів) (адаптовано з [276]).

Для осадження використовувалися мішені Nb (99,9%, Ø72×4 мм), Si (99,999%, Ø72×4 мм) та Al (99,999%, Ø72×4 мм). Базовий тиск у камері був не гіршим за  $10^{-4}$  Па. Двогранний кут між частинами мішені складав близько 45°. Відстань від мішені до тримача підкладинок складала 8 см. Кремнієві підкладки були попередньо очищені ультразвуком та прощавлені у водневій плазмі безпосередньо у вакуумній камері перед початком процесу осадження протягом 5 хвилин.

### 2.1.2 Отримання багатокомпонентних покриттів (TiZrAlYNb)N, (TiZrHfVNb)N і (TiZrHfVNbTa)N

Протягом декількох останніх десятиріч розробка нових технологій та принципів конструювання нових матеріалів була заснована на використанні від одного до трьох елементів у якості основних складових елементів покриття, наприклад – залізо (Fe), жаростійкі сплави (Mn, Zr), захисні матеріали на основі титану (Ti). Однак доволі швидко стало зрозуміло, що такі з'єднання не завжди задовольняли основним вимогам, що висувалися до функціональних покриттів. Подальший розвиток матеріалознавства призвів до формування трьохкомпонентних та чотирьохкомпонентних нітридних систем, функціональні властивості яких суттєво зростали у порівнянні з класичними бінарними нітридами. У останні роки активно досліджуються багатокомпонентні (високоентропійні) нітридні сплави зі змінним хімічним складом, яким властива широка гама різноманітних фізико-механічних, трибологічних та хімічних властивостей [127,277].

Відомо, що згідно з конфігураційною моделлю речовини, властивості нітридних покриттів, такі як твердість, адгезія, температура топлення, безпосередньо залежать від статистичної ваги атомних стабільних *sp*- та *d*-конфігурацій. Якщо у якості основи розглядати досить добре вивчений нітрид титану (TiN), то підвищити його стабільність можна шляхом легування

елементами, що мають велику кількість електронів на  $d$ -рівні. Найбільш стабільні  $d$ -конфігурації мають хімічні елементи IV та VI груп періодичної системи, при цьому найбільший вплив на фінальні властивості сплавів завдають саме ті легуючі елементи, атоми яких найбільше відрізняються від атомів основного сплаву за своєю зовнішньою будовою [99,106].

Відомо [20], що нітрид титану має кристалічну ґратку типу NaCl, є твердим розчином та може містити від 37,5 до 50 ат.% азоту. Спектр його властивостей є досить широким, оскільки покриття на основі нітриду титану мають досить велику твердість, зносостійкість, стійкість до хімічної корозії тощо. Перелічені властивості визначають гарні перспективи промислового використання даного матеріалу, які, нажаль, обмежуються його відносно низькою температурною стабільністю, оскільки вже при температурі 773 К відбувається руйнування матеріалу. Легування покриттів на основі нітриду титану атомами хрому або алюмінію дозволяє отримати системи вигляду  $Ti_{1-x}Al_xN$  і  $Ti_{1-x}Cr_xN$ , що вже демонструють покращену термічну стабільність. У той же час, легування покриттів на основі нітридів титану атомами цирконію веде до покращення їх хімічної стійкості до впливу агресивних кислотних та лужних середовищ, а також до стабілізації їх в'язкості у широкому діапазоні температур. Додатково покращується зносостійкість за рахунок стабілізації ГЦК ґратки нітриду титану та формування дуже тонкого оксидного прошарку. Властивість цирконію дуже погано захоплювати теплові нейтрони дозволяє використовувати його у якості елемента конструкційних матеріалів у атомній промисловості.

Легування сплавів ніобієм підвищує їх температурну стійкість, а поєднання ніобію з танталом, ванадієм або молібденом дозволяє помітно підвищити корозійну стійкість отримуваних захисних покриттів. Впровадження V у ґратку TiN збільшує твердість покриттів до певної межі, оскільки при великих концентраціях ванадію суттєво погіршується пластичність покриттів.

Таким чином, можна зробити висновок, що нітриди кожного із складових елементів досліджуваних покриттів демонструють цікаві фізико-механічні та трибологічні властивості, у той час, як їх комбінації можуть призвести до ще

більшого їх покращення. Отже, осадження багатокомпонентних покриттів на основі титану, ванадію, ніобію, молібдену, цирконію, ітрію та гафнію може дозволити отримати захисні покриття з широким спектром досить унікальних властивостей. Завдяки ефекту високої ентропії змішування забезпечуватиметься стабілізація утворення твердого розчину та формування однофазного стабільного твердого розчину заміщення, який буде одночасно демонструвати високу міцність і термодинамічну стабільність. Варто відзначити, що елементи Nb та V мають об'ємноцентровану кубічну ґратку (ОЦК) при кімнатній температурі, у той час, як Hf, Zr і Ti – гексагональну щільноупаковану ґратку (ГЦУ) при кімнатній температурі та ОЦК ґратку при високих температурах. Таким чином, високий ступінь хімічної подібності складових елементів розглядуваних багатокомпонентних покриттів з азотом, а також стабілізація ОЦК ґратки за рахунок включення ніобію та ванадію дозволить отримувати нітридну фазу на основі високоентропійного однофазного сплаву.

Згідно з правилом Хегга, структура нітридів перехідних металів визначається відношенням радіусів  $r = r_x/r_M$  атому впровадженого елемента ( $r_x$ ) та атому перехідного металу ( $r_M$ ) відповідно [29]. У випадку, коли  $r > 0,59$  формується складна структура, а при  $r < 0,59$  атоми впровадженого елемента розташовуються лише в центрах октаедричних міжвузлових точок ГЦК ґратки, що у підсумку формує структуру *B1* (типу NaCl). Для всіх елементів, що будуть використовуватися для конструювання багатоелементних нітридних покриттів, відношення радіусів менше за 0,59, що дозволить отримати просту структуру. Також необхідно зазначити, що при переході нітридів металів від VI групи (CrN, MoN, WN) до IV (HfN, ZrN, NbN), спротив високотемпературному окисленню зростає. Таким чином, можна висунути гіпотезу, що з'єднання на основі Ti, Zr, Hf, V, Nb, Al, Y і N будуть володіти унікальним комплексом властивостей, тобто мати високу твердість, гарну стійкість до окислення, хороші трибологічні характеристики тощо.

Покриття (TiZrAlYNb)N, (TiZrHfVNb)N і (TiZrHfVNbTa)N були отримані методом вакуумно-дугового осадження шляхом випаровування мішені із

високоентропійних сплавів відповідного елементного складу у середовищі реактивного газу азоту. При виборі матеріалу катоду враховувалися як індивідуальні властивості нітридів складових елементів, так і їх комбінації. Катоди представляли собою цілісні стрижні на основі Ti, Zr, Hf, V, Nb та Ta для шестиелементних покриттів, а також на основі Ti, Zr, Al, Y, Nb та Ti, Zr, Hf, V, Nb для п'ятиелементних покриттів. Катоди безпосередньо виготовлялися методом вакуумно-дугового топлення у дуговій вакуумній печі, обладнаній мідним охолоджуючим кристалізатором. Принципова схема вакуумної печі представлена на рис. 2.2. Плавка відбувалася в атмосфері високоочищеного аргону за допомогою вольфрамового електроду, у мідній ємності з водяним охолодженням. Задля досягнення необхідного ступеня гомогенності катодів, їх послідовно переплавляли від 5 до 7 разів зі швидкістю охолодження порядку 50 К/с.

Безпосереднє осадження покриттів виконувалося на вакуумно-дугових установках «Булат-3Т» та «Булат-6», основними складовими блоками яких є вакуумна камера, панель керування, високовольтний випрямляч, джерела живлення дугових випарників, система відкачки та система подачі реактивного газу. Для прикладу розглянемо установку «Булат-3Т», принципова схема якої приведена на рис. 2.3. Вакуумна камера являє собою посудини циліндричної форми висотою близько 500 мм, вісь камери розташована горизонтально. Вакуумно-дугові випарники розташовані у торцях камери на кришках з фланцями по центру. Ще один випаровувач розташований на патрубці у верхній частині робочої камери. Тримач підкладинок розташований у нижній частині камери та закріплений на поворотному пристрої, що кріпиться до патрубка з фланцем. Поворотний механізм електрично ізольований від вакуумної камери та витримує напругу, що перевищує 3 кВ, забезпечуючи при цьому максимальну швидкість обертання 8 об./хв. Для відкачки вакууму робоча камера обладнана паромасляним та механічним вакуумними насосами.

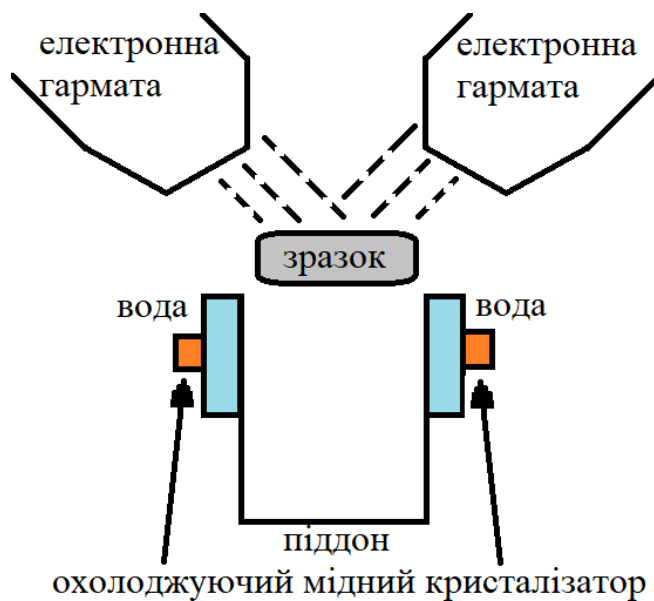


Рис. 2.2. Схема вакуумної дугової печі з мідним кристалізатором.

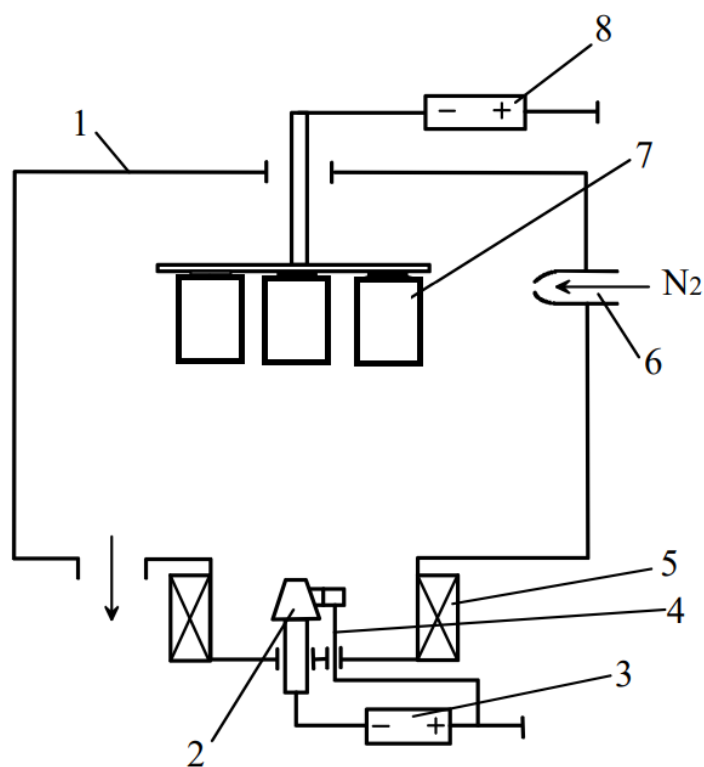


Рис. 2.3. Принципова схема установки Булат-3Т: 1 – корпус вакуумної камери, 2 – катод, 3 – джерело живлення розряду, 4 – пристрій підпалу, 5 – магнітна котушка, 6 – система подачі робочого газу, 7 – підкладинки, 8 – джерело напруги зміщення, що подається на підкладинки [145].



Вакуумно-дуговий випарник (джерело плазми) складається з двох частин: катодної та анодної. Катодна частина містить катод, що розпорошується, магнітну систему утримання катодної плями на поверхні катоду, а також пристрій підпалу дугового розряду. Анодна частина є патрубком з магнітними котушками для фокусування потоку плазми. Існує також можливість використовувати лише катодну частину без анодної, коли у якості аноду виступає безпосередньо корпус робочої камери. Такий режим часто використовується задля збільшення швидкості осадження покриттів у півтора – два рази. Максимальний струм випрямляча дорівнює 15 А, робоча напруга плавно регулюється у діапазоні від 0,1 до 1,7 кВ. Джерела живлення дугових випарників забезпечують плавне регулювання робочого струму від 90 до 150 А та напругу холостого ходу 100 В. Додатково, установки типу «Булат» обладнані системою безперервної подачі робочого газу з автоматичною підтримкою тиску в діапазоні від 0,01 до 15 Па.

Основні фізичні характеристики елементів, що будуть використані для осадження покриттів  $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}$ ,  $(\text{TiZrHfVNb})\text{N}$  і  $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}$ , представлені в табл. 2.2, а параметри осадження покриттів – у табл. 2.3.

Таблиця 2.2

Характеристики складових елементів багатокomпонентних нітридних покриттів

Елемент	Атомна маса, г/моль	Радіус атому, пм	Щільність, г/см <sup>3</sup>	Температура топлення, К
Ti	47,867	147	4,54	1933
Hf	178,49	167	13,31	2506
Zr	91,224	160	6,506	2125
V	50,941	134	6,11	2160
Nb	92,906	146	8,57	2741
Ta	180,947	149	16,65	3290
Y	88,905	178	4,47	1795
Al	26,981	143	2,699	933,5
N	14	92	0,00125	63,29

Таблиця 2.3

Основні параметри осадження високоентропійних нітридних покриттів  
(TiZrAlYNb)N, (TiHfZrVNb)N, (TiHfZrVNbTa)N

№ серії	Покриття	Потенціал зміщення, $U_{\text{п}}$ , В	Тиск робочого газу, $P$ , Па
201	(TiZrAlYNb)N	-150	0,16
202			0,05
203			0,53
204	(TiHfZrVNb)N	-40	0,08
205		-50	0,2
206			0,5
207			0,03
208		-100	0,2
209			0,1
210			0,5
211		-200	0,03
212			0,2
213			0,08
214			0,7
215		-230	0,2
216	(TiHfZrVNbTa)N	-70	0,09
217			0,05
218		-150	0,4
219			0,04
220			0,09

Всі покриття осаджувалися на підкладинки у вигляді дисків або прямокутних пластин із сталі 12X18H9T з діаметром або діагоналлю 45 мм та товщиною 4 мм. Для такого типу сталі залізо виступає головним елементом, однак у її композиції також присутні домішки: кремній (Si)  $\leq 0,8\%$ , мідь (Cu)  $\leq 0,3\%$ , марганець (Mn)  $\leq 2\%$ , нікель (Ni) від 8 до 9,5%, титан (Ti) від 0,6 до 0,8%, фосфор (P)  $\leq 0,035\%$ , хром (Cr) від 17 до 19%, сірка (S)  $\leq 0,02\%$ . Коефіцієнт теплового розширення при кімнатній температурі дорівнює  $16 \text{ K}^{-1}$ , модуль нормальної пружності  $E$  складає 195 ГПа, густина речовини –  $7,9 \text{ кг/м}^3$ . Температура підкладинок під час осадження не перевищувала 673 К.

### **2.1.3 Формування багат шарових покриттів $[\text{TiN}/\text{MoN}]_n/\text{П}$ , $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n/\text{П}$ , $[\text{MoN}/\text{CrN}]_n/\text{П}$ і $[\text{TiN}/\text{SiC}]_n/\text{П}$**

Створення багат шарових систем на основі нітридів перехідних або тугоплавких металів є вельми перспективним напрямком сучасного матеріалознавства, що займається покращенням фізико-механічних та трибологічних властивостей функціональних покриттів. Поєднання шарів із нітридів різних металів може суттєво підвищити якісні характеристики покриттів, при цьому за деякими значеннями отримані характеристики можуть помітно переважати відповідні характеристики класичних одношарових покриттів із аналогічних з'єднань. Згідно з сучасними уявленнями [6,127], осадження багат шарових покриттів, що складаються з переміжних шарів нітридів тугоплавких або перехідних металів, може призвести до суттєвого зростання твердості покриттів, їх міцності та спротиву зношуванню, оскільки наявність у осаджуваних шарах напружень та великої кількості міжфазних границь перешкоджає поширенню дислокацій.

Багат шарові покриття  $[\text{TiN}/\text{MoN}]_n/\text{П}$  осаджувалися на підкладинки зі сталі 12X18H9T (розміром  $20 \times 20 \times 2$  мм) та швидкорізальної сталі AISI M2 (сталеві диски, діаметр яких не перевищував 30 мм, товщиною 5 мм, у стані поставки – дані зразки використовувалися для трибологічних іспитів) при різних умовах

осадження та товщинах бішарів. Поверхня підкладинок попередньо очищувалася та активувалася за допомогою жеврійного розряду у камері. Процес осадження відбувався на установці «Булат-6» з двома випарниками (Ті та Мо), принципова схема якої показана на рис. 2.4.

Вакуумна камера (1), базовий тиск у якій складав близько 0,001 Па, була обладнана системою автоматичного контролю тиску азоту (2) та двома випарниками із Мо (3) та Ті (4), причому чистота металевих мішеней була не меншою за 99,8%. Тримач підкладинок (5) був змонтований на металевій пластині розміром 300×300 мм, що могла обертатися, а вже на нього закріплювалися підкладинки (6). BULAT-6 також був обладнаний джерелом напруги постійного струму (7), потужність якого варіювалася у діапазоні 5 ÷ 1000 В, та високовольтним імпульсним генератором (8) з регульованою від 0,5 до 2 кВ напругою пульсуючої амплітуди та частотою коливань 5 ÷ 7 кГц.

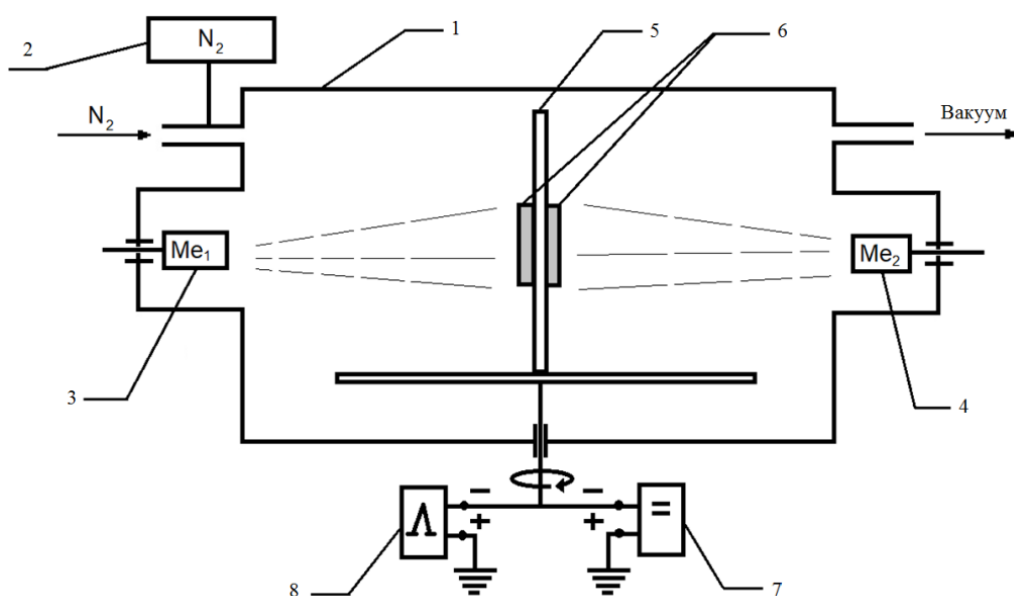


Рис. 2.4. Схематичне зображення установки «Булат-6» для осадження багатошарових покриттів (1 – вакуумна камера, 2 – автоматична система контролю тиску азоту, 3, 4 – випарники металів (катоди), 5 – тримач підкладинок, 6 – підкладинки, 7 – джерело напруги постійного струму, 8 – високовольтний імпульсний генератор).

Процес очистки підкладинок проводився протягом 5 хвилин з використанням іонів молібдену, при цьому до підкладинок застосовувався потенціал зміщення 1 кВ. Після цього в камеру починав подаватися азот, і на підкладинки осаджувалися нітриди титану та молібдену відповідно до положення тримача підкладинок відносно певного катоду. Після нанесення кожного шару процес нанесення зупинявся, тримач з підкладинками обертався на  $180^\circ$ , і процес осадження продовжувався. Середня швидкість осадження покриттів складала  $1 \div 2$  нм/с. Струм дуги дорівнював  $95 \div 100$  А під час осадження, тиск азоту складав 0,5 Па, відстань між випарниками та підкладинками дорівнювала 250 мм, температура підкладинок під час осадження коливалася в діапазоні  $523 \div 623$  К.

Під час осадження покриттів на підкладинки також подавався пульсуючий потенціал -40 В з довжиною імпульсів 10 мкс та частотою коливань 7 кГц. Період бішару  $\lambda$  осаджених багатошарових покриттів варіювався від 25 до 100 нм та регулювався за допомогою зміни часу осадження кожного індивідуального шару та умов осадження. Загальна товщина отриманих покриттів складала від 6,8 мкм до 8,2 мкм. Узагальнені параметри осадження багатошарових покриттів  $[\text{TiN/MoN}]_n/\text{П}$  подані у табл. 2.4

Таблиця 2.4

Параметри осадження багатошарових покриттів  $[\text{TiN/MoN}]_n/\text{П}$ 

Серія	Період, $\lambda$ нм	I, А	Час, с, Ti/Mo	Потенціал зміщення, $U_p$ , В	Частота імпульсів, кГц	Тиск азоту $P_N$ , Па
301	25	95÷100	10/10	-40	7	0,5
302	50		20/20			
303	100		40/40			

Багатошарові покриття  $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n/\text{П}$  також осаджувалися вакуумно-дуговим методом на згаданій вище установці «Булат-6» (рис. 2.4) із двох випарників, перший з яких складався з титану марки VT1-00 ( $\text{Fe} < 0,12\%$ ,  $\text{C} < 0,05\%$ ,  $\text{Si} < 0,08\%$ ,  $\text{N} < 0,04\%$ ,  $\text{O} < 0,1\%$ ,  $\text{H} < 0,008\%$ ,  $\text{Ti}$  від 99,5% до 99,9%), а інший – з цирконію, що був отриманий методом топлення електронним пучком. Покриття осаджувалися на поліровані підкладки із сталі марки 12X18H9T ( $R_a = 0,09$  мкм) при різних режимах осадження. Розмір підкладок дорівнював  $15 \times 15 \times 2,5$  мм. Струм дуги під час осадження підтримувався рівним 100 А, тиск азоту в камері фіксувався на позначці 0,13 Па, відстань від випарників до підкладок дорівнювала 250 мм, температура підкладок знаходилася в діапазоні від 523 К до 623 К, а швидкість осадження шарів ZrN і TiN дорівнювала 3 нм/с та 2 нм/с відповідно. Негативний потенціал зміщення -150 В або -200 В подавався на підкладки під час осадження. Відносно низька температура підкладок сприяла осадженню однорідних покриттів з гарною планарністю шарів. Усього було отримано чотири серії покриттів з різною товщиною бішарів та загальною товщиною покриттів. Узагальнені параметри осадження покриттів TiN/ZrN подані у табл. 2.5.

Таблиця 2.5

Параметри осадження багатошарових покриттів  $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n/\text{П}$ 

Серія	Тиск азоту $P_N$ , Па	Потенціал зміщення, $U_n$ , В	Струм дуги, $I_A$ , А	Період, $\lambda$ , нм	Загальна товщина, мкм	Кількість шарів
311	0,4	-150	100	40	13	533
312				70	14	233
313				250	14	134
314		-200		39	19	1000

Багатошарові покриття  $[\text{MoN/CrN}]_n/\text{П}$  також осаджувалися вакуумно-дуговим методом на установці «Булат-6», схематично описаній на рис. 2.4. Для осадження використовувалися підкладинки розміром  $20 \times 20 \times 2$  мм з нержавіючої сталі 12Х18Н9Т. До початку процесу осадження покриттів поверхня підкладинок очищувалася та активувалася протягом 15 хвилин за допомогою бомбардування іонами металу завдяки застосуванню негативного потенціалу  $-1,3$  кВ до підкладинок. Сам процес очистки та активації відбувався при безперервному обертанні тримача підкладинок.

Струми дуги  $I_{\text{arc}}$  для катодів із хрому (стрижень із хрому Х99, чистота близько 99,99%) та молібдену (стрижень із чистого вакуумно-спеченого молібдену, чистота близько 99,98%) складали 120 А та 100 А відповідно. Перехідний шар із чистих металів наносився першим, а потім переміжні шари нітридів осаджувалися в азотній атмосфері протягом однієї години. Автоматична система обертання тримача підкладинок забезпечувала правильне непорушне положення підкладинок під час осадження кожного з шарів та подальший розворот на  $180$  градусів до іншого випарника, під час виконання якого катоди відключалися до тих пір, поки не фіксувалося нове правильне положення підкладинок.

Узагальнені параметри осадження багатошарових покриттів  $[\text{MoN/CrN}]_n/\text{П}$  подані в табл. 2.6. Зазначимо, що було отримано три серії покриттів при застосуванні негативного потенціалу зміщення на підкладинки  $-20$  В,  $-150$  В та  $-300$  В. У межах кожної серії зразки відрізнялися часом осадження індивідуальних нітридних шарів, що дозволило сформувати покриття з різною товщиною бішарів. Кількість шарів у покриттях варіювалася від 12 до 354 у залежності від серії та зразку, товщина шарів змінювалася від десятків нанометрів до  $1,45$  мкм, у той час як загальна товщина покриттів змінювалася від  $8$  мкм до  $14$  мкм.

Таблиця 2.6

Параметри осадження багат шарових покриттів  $[\text{MoN/CrN}]_n/\text{П}$  з різними товщинами бішарів

Серія	Потенціал зміщення, $U_n$ , В	Тиск азоту, $P_N$ , Па	Час осадження шарів, с	Кількість шарів	Товщина бішарів, мкм
321	-20	0,4	300	12	2,26
322			150	25	1,18
323			80	45	0,60
324			40	88	0,25
325			20	180	0,12
326			10	354	0,044
331	-150		300	12	2,85
332			150	25	1,39
333			80	45	0,69
334			40	88	0,32
335			20	180	0,14
341	-300		300	11	3,5
342			150	22	1,55
343			80	44	0,74
344			40	88	0,36
345			20	180	0,15
346			10	354	0,075

Багат шарові покриття  $[\text{TiN/SiC}]_n/\text{П}$  осаджувалися методом послідовного магнетронного розпорощення мішеней Ti та Si у вигляді дисків діаметром 72 мм та товщиною 4 мм, при цьому чистота складу сягала 99,9%. Всього було осаджено 4 серії покриттів при різних температурах підкладинок від 297 до 623 К з метою дослідити вплив температури підкладинок на структуру та механічні властивості



багатошарових покриттів. Для уточнення результатів досліджень додатково були осаджені одношарові покриття TiN та SiC при температурі підкладинок 623 К. Відстань між тримачем підкладинок та мішенями дорівнювала 8 см та не змінювалася під час осадження. У якості підкладинок виступали поліровані кремнієві Si (100) диски. Перед початком осадження кремнієві підкладинки були очищені у розчині HF з метою видалення оксидів з їх поверхні та промиті деіонізованою водою з подальшим просушуванням у потоці азоту. Перед самим початком осадження покриттів підкладинки були додатково піддані щавленню плазмою аргону у вакуумній камері з метою активації поверхні підкладинок. Потенціал зміщення, що подавався на підкладинки, не змінювався для всіх серій багатошарових покриттів [TiN/SiC]<sub>n</sub>/П та підтримувався на рівні -50 В. Потік аргону при осадженні та тиск робочої азотної атмосфери були 60 sccm та 0,2 Па відповідно. Сила струму на мішенях TiN та SiC відповідно дорівнювала 1,72 В/см<sup>2</sup> та 0,86 В/см<sup>2</sup>. При осадженні багатошарових покриттів, час осадження шарів TiN та SiC складав 2 та 1 хвилини відповідно, при цьому загальна кількість осаджених шарів дорівнювала 116. Тиск у камері підтримувався на рівні 10<sup>-3</sup> Па. Загальні параметри осадження багатошарових покриттів [TiN/SiC]<sub>n</sub>/П подані у табл. 2.7.

Таблиця 2.7

Параметри осадження багатошарових покриттів [TiN/SiC]<sub>n</sub>/П

Серія	Температура підкладинки, К	Потенціал зміщення, $U_n$ , В	Тиск азоту, $P_N$ , Па	Час осадження шарів, хв.		Кількість шарів
				TiN	SiC	
351	298	-50	0,2	2	1	116
352	373					
353	473					
354	623					
355	623					
356	623			Одношарові покриття		

## **2.2 Методи дослідження морфології поверхні покриттів та їх перетинів**

Дослідження морфології поверхні покриттів та їх поперечних перетинів проводилися декількома методами, серед яких метод растрової електронної мікроскопії (РЕМ), метод атомно-силової мікроскопії (АСМ) та метод лазерної скануючої мікроскопії.

### **2.2.1 Метод растрової електронної мікроскопії**

Під час досліджень використовувалися растрові електронні мікроскопи JEOL JSM – 6010 LA, JEOL 6610LV, JEOL 7001 F, а також Quanta 200 3D, Quanta 600 FE-SEM та JEOL-7001F-TTLS. Більшість мікроскопів були додатково обладнані рентгенівським мікроаналізатором з дисперсією за енергією.

У основу методу растрової електронної мікроскопії покладено принцип сканування поверхні досліджуваного тіла пучком електронів по двовимірному растру. Потрапляння електронів на поверхню мішені викликає утворення відповідних сигналів різної природи (відбиті та вторинні електрони, рентгенівське випромінювання тощо), які реєструються детектором відповідного типу. Таким чином, знаючи інтенсивність сигналу у конкретній точці поверхні зразку та враховуючи переміщення самого електронного пучка по растру, можна отримати безпосереднє зображення об'єкта дослідження. Ключовими параметрами, що впливають на розподільчу здатність РЕМ, є діаметр пучка електронів та прискорююча напруга. Для більшості зразків прискорююча напруга обиралася рівною 20 кеВ, що дозволяло отримувати максимальну роздільну здатність близько 4 нм. Більшість зображень було отримано у режимі фіксації вторинних електронів (режим SEI), однак у деяких випадках доводилося використовувати лише режим зворотнього розсіяння електронів (Backscattering mode).

При проведенні досліджень зразків NbN, NbAlN і NbSiN деякі з них були розколоті, внаслідок чого були отримані зображення сколів з метою визначення специфіки зростання покриттів [278]. Більш товсті багатоеlementні та

багатошарові покриття, що осаджувалися на сталеві підкладинки, попередньо розрізалися з використанням алмазного обертального диску на різальному приладі Buehler Isomet Low Speed Saw, після чого отримані перетини полірувалися на пристроях Maruto ML-150 P або Struers RotoPol-22 з тримачем зразків типу Struers RotoForce-1. З метою видалення можливих органічних домішок, зразки послідовно очищувалися в ультразвукових ваннах у розчинах ацетону та технічного спирту не менше ніж по 10 хвилин у кожному з реагентів.

### 2.2.2 Метод атомно-силової мікроскопії

Атомно-силова мікроскопія (АСМ) є методом, що дозволяє досліджувати топографію поверхні зразків з високою роздільною здатністю на відносно малих ділянках поверхні. Особливістю роботи атомно-силового мікроскопу є безпосередня взаємодія зонду з поверхнею. За допомогою датчика, що являє собою пружну консоль з гострим зондом, відбувається реєстрація силової взаємодії між вістрям зонду та поверхнею покриття. У результаті роботи сили, що діє на зонд з боку поверхні досліджуваного зразку, консоль вигинається, і за вимірюванням величини її вигину автоматично розраховується сила взаємодії зонду з поверхнею.

У загальному випадку взаємодія зонду з поверхнею описується дією сил Ван-дер-Ваальса. Енергію взаємодії між атомами, що розташовані на відстані  $r$  один від одного, апроксимують степеневою функцією Леннарда-Джонса наступним чином:

$$U_{LD}(r) = U_0 \left\{ -2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 + \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} \right\}, \quad (2.3)$$

де  $r_0$  – рівноважна відстань між атомами,

$U_0$  – мінімальне значення енергії [279].

У напівконтактному режимі роботи АСМ, відстань між кантилевером та зразком змінюється від декількох десятків ангстрем до повного контакту з поверхнею. У першому випадку використовується більш жорстка пружина, ніж при повному контакті, внаслідок чого відбуваються коливання поблизу резонансної частоти. Типові значення частоти коливань кантилевера складають  $100 \div 400$  кГц. Взаємодія зонду з поверхнею зразку призводить до зміни резонансної частоти  $f$  кантилеверу за законом [280]:

$$f \sim \sqrt{k - \frac{df}{dz}}. \quad (2.4)$$

Якщо за допомогою зворотнього зв'язку амплітуда або резонансна частота коливань кантилевера підтримуються сталими, то зонд переміщується по лінії постійного градієнту діючої на нього сили. Такий режим роботи дозволяє отримувати зображення поверхні з точністю до атомів [278].

Особливістю напівконтактного режиму роботи мікроскопу є взаємодія зонду з поверхнею зразку з певною частотою, що призводить до змін у частоті та фазах коливань кантилеверу. Це зумовлює додаткову можливість отримання фазового розподілу на поверхні зразку у випадку його неоднорідності.

Для проведення АСМ досліджень використовувалися мікроскопи SPI 3800N (комбінований мікроскоп, що дозволяє працювати як у режимі атомно-силового мікроскопу, так і в режимі фрикційно-силового мікроскопу для проведення трибологічних досліджень), SmartSPM та Bruker's Innova Atomic Force Microscope, що працювали у напівконтактних режимах. Максимальна площа сканування складала  $10 \times 10$  мкм, мінімальна –  $100 \times 100$  нм. Аналіз отриманих зображень та розрахунки таких параметрів, як шерсткість, проводилися за допомогою супровідного програмного забезпечення NanoScope Analysis 140R3SR1 або Gwyddion 2.33

### **2.2.3 Метод лазерної скануючої мікроскопії**

3D лазерні скануючі мікроскопи Keyence VK-X100 та VK-200 дозволили провести аналіз поверхні зразків, продукуючи як двовимірні, так і тривимірні зображення поверхні. Стандартне сертифіковане програмне забезпечення Keyence VK-SH1XM використовувалося для аналізу отриманих даних згідно зі стандартом ISO 25178, що дозволяло розраховувати параметри досліджуваних поверхонь, такі як максимальна та середня шерсткість, отримувати профіль поверхні вздовж довільно обраних ліній. У основу роботи подібного типу мікроскопів покладено принцип сканування поверхні мішені лазерним променем невеликої потужності у звичайній атмосфері. Відбувається аналіз інтенсивності відбитого від поверхні лазерного променя та одночасне растрове сканування, що дає можливість отримати як оптичне, так і растрове зображення поверхні досліджуваного зразку.

## **2.3 Методи дослідження елементного складу покриттів**

### **2.3.1 Метод рентгенівського мікроаналізу**

Для досліджень елементного складу покриттів використовувався неруйнівний метод енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДС) за допомогою відповідних надбудов до растрових електронних мікроскопів (РЕМ) JEOL JSM-6010 LA та JEOL-7001F-TTLS. Метод енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії є хімічним методом аналізу невеликої частинки твердотілого зразку та базується на аналізі енергії емісії рентгенівського спектру досліджуваної твердої речовини при опроміненні його пучком електронів [243,278]. Джерелом електронів є електронна гармата, на виході якої згенерований пучок електронів прискорюється високою напругою 3 – 10 кеВ. Потрапляючи на досліджуваний зразок, електрони викликають збудження атомів досліджуваної речовини, внаслідок чого виникає емісія характеристичного рентгенівського випромінення. Аналіз спектру випромінення проводиться за

допомогою детектору з урахуванням переходів атомів з  $K$ ,  $L$ ,  $M$  рівнів та дозволяє визначити якісний склад досліджуваної речовини. Зазвичай, у якості детектору використовується енергодисперсійний детектор рентгенівського випромінення, що працює за принципом напівпровідникової кремнієвої дрейфової камери (SDD). Основним реєструючим елементом детектору даного типу є кремнієвий чіп, всередині якого утворюється воронкоподібний потенціал електричного поля, що призводить до дрейфу емісійних фотоелектронів у напрямку аноду. Перевагою такого типу детекторів є менший рівень сторонніх шумів в отримуваному сигналі та більш висока роздільна здатність, що особливо добре показує себе при використанні малих потенціалів прискорення.

За допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії також можна визначити кількісний склад досліджуваного матеріалу, знаючи інтенсивність характеристичного випромінення та використовуючи прямопропорційну залежність між інтенсивністю випромінення та кількісною концентрацією конкретного елемента. При однакових умовах у першому наближенні інтенсивність характеристичної лінії  $I_A$  пропорційна концентрації відповідного елемента [281]:

$$c_A = c_{\text{ет}} \frac{I_A}{I_{\text{ет}}}, \quad (2.5)$$

де  $c_A$ ,  $c_{\text{ет}}$  – масова частка елемента  $A$  у зразку та еталоні відповідно.

Аналіз даних, отриманих під час проведення ЕДС досліджень, проводився за допомогою стандартного програмного забезпечення для РЕМ виробництва компанії JEOL, що дозволяло коректувати та підлаштовувати параметри вимірювань в режимі реального часу та надало можливість отримати кількісні концентрації елементів у досліджуваних покриттях, а також карти розподілу елементів як по поверхні покриттів, так і по поперечним перетинам.

### 2.3.2. Метод резерфордівського зворотнього розсіяння

У якості додаткового методу досліджень використовувався метод резерфордівського зворотнього розсіяння (РЗР) на іонах  $\text{He}^+$  з енергією іонів 1,7 МеВ. При цьому кут розсіяння складав  $\theta = 170^\circ$ . Енергетична роздільна здатність детектору становила 16 кеВ, що дозволило визначити присутність усіх початкових елементів, що входили до складу досліджуваних покриттів. Метод РЗР відноситься до неруйнівних методів досліджень, у його основу покладено принцип Кулонівського розсіяння іонів атомами досліджуваної речовини на кути, що перевищують 90 градусів [282]. Спрямований прискорений до 1,14 МеВ пучок іонів фокусується та потрапляє на досліджуваний зразок. При проникненні іонів всередину зразку відбувається втрата енергії, на величину якої впливають неперервні енергетичні втрати в об'ємі досліджуваного зразку при прямому та зворотному русі іонів, а також разова втрата енергії іоном безпосередньо при контакті з атомами досліджуваної речовини. У першому випадку аналіз характеристик таких енергетичних втрат містить у собі інформацію про площу розсіяння, а перетин області гальмування дозволяє встановити взаємозв'язок між енергетичними втратами та глибиною аналізу. У другому випадку величина втрат енергії повністю залежить від маси розсіюваного атому. Результуючим зображенням РЗР досліджень є графік, по осі абсцис якого розташовуються номери енергетичних каналів ( $n_i$ ), на які потрапляють іони з певними енергіями, а по осі ординат – кількість іонів ( $H_i$ ), що потрапили у відповідний енергетичний канал. Аналізуючи обидві складові, можна визначити не лише концентрацію елементів на певній глибині покриття, а й розподіл елементів по глибині покриття на всю доступну глибину аналізу. У загальному випадку, співвідношення кількості атомів одного елементу  $N_i$  до кількості атомів основного (переважаючого) елементу  $N_{\text{осн}}$  описується співвідношенням:

$$\frac{N_i}{N_{\text{осн}}} = \frac{H_i}{H_{\text{осн}}} \left( \frac{Z_{\text{осн}}}{Z_i} \right)^2 \frac{[\varepsilon(E)]_i^{\text{обер}}}{[\varepsilon(E)]_{\text{осн}}^{\text{обер}}}, \quad (2.6)$$

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

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

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

Виходячи із даного співвідношення, можна визначити долю будь-якого компонента  $C_i$  у досліджуваному матеріалі за формулою:

$$C_i = \frac{N_i/N_{\text{осн}}}{\sum_i N_i/N_{\text{осн}} + 1}, \quad (2.7)$$

де  $C_i$  – атомна концентрація  $i$ -го елементу у речовині.

### 2.3.3 Метод рентгенівської фотоелектронної спектроскопії

Для досліджень деяких зразків використовувався рентгенівський фотоелектронний спектроскоп (РФС), що був змонтований всередині приладу Omicron Nanotechnology multiprobe UHV system. Джерелом збурення було монохроматичне рентгенівське випромінювання Al-K $_{\alpha}$ . У якості основної лінії була обрана C 1s (284,6 eV), ступінь вакууму при проведенні досліджень складав 10<sup>-5</sup> Па. Для обробки результатів використовувалося спеціалізоване програмне забезпечення CasaXPS.

Ключовою особливістю метода РФС є можливість детального дослідження приповерхневих шарів. Товщина шару, що аналізується, визначається середньою довжиною вільного пробігу фотоелектронів  $\lambda$  відносно недружніх зіткнень, і зазвичай дорівнює  $\lambda = 0,5 \div 2,5$  нм для металів та  $\lambda = 4 \div 10$  нм для органічних речовин і полімерів. Варто відзначити, що метод РФС відноситься до неруйнівних методів дослідження поверхні та додатково дозволяє досліджувати локальну електронну густину матеріалів та їх хімічний склад [283–285].



Метод РФС базується на явищі фотоефекту – поглинання тілом рентгенівського випромінення з подальшою емісією фотоелектронів. Рівняння Ейнштейна для явища фотоефекту має вигляд:

$$h\nu = KE + BE_j + \varphi, \quad (2.8)$$

де  $KE$  – кінетична енергія фотоелектрону,

$BE_j$  – енергія зв'язку електрону на електронному рівні  $j$  (відносно рівня Фермі) у атомі досліджуваної речовини,

$\varphi$  – робота виходу спектрометра.

Із рівняння (2.8) видно, що рентгенівський квант може збурювати будь-яку атомну оболонку з енергією зв'язку  $BE_j < h\nu$ , однак різна ймовірність збурення оболонок призводить до неоднорідної інтенсивності спектральних ліній. Енергія зв'язку  $BE_j$  електрону на рівні  $j$  розраховується як різниця кінцевих та початкових енергетичних станів багато електронної системи:

$$BE_j = E^f(j) - E^i. \quad (2.9)$$

Розрахунок повної енергії може проводитися лише за допомогою чисельних методів, одним з найбільш придатних серед них є метод Хартрі-Фока, оскільки дає найбільш якісні результати [286].

Якісний аналіз спектру проводиться виходячи із припущення, що всі хімічні елементи відрізняються за своїми атомними будовами. Вимірюючи енергію зв'язку електронів у атомах досліджуваної речовини, можна отримати інформацію про електронну структуру атому, що у підсумку дозволяє ідентифікувати хімічні елементи. З цією метою спочатку отримують так званий оглядовий спектр зразку, тобто повний спектр кінетичних енергій від електронів у діапазоні від  $KE = 0$  до  $KE = h\nu$ . Розрахунок проводиться з великим кроком для знаходження енергії зв'язку основних фотоелектронних піків з точністю у декілька електрон-вольт.

Далі, для детального аналізу прописуються окремі спектральні лінії (частковий спектр) у вузькому інтервалі енергій ( $\pm 5 \div 10$  eВ відносно положення піку) з більш високою точністю розрахунків. Будь-який елемент дає одну або більше спектральних ліній, причому лінія з максимальною інтенсивністю є основною та використовується для ідентифікації елементу в спектрі.

### 2.3.4 Метод вторинної іонної мас-спектрометрії

Методи іонного щавлення широко використовуються для визначення локального елементного складу та профілів розподілу елементів по глибині досліджуваних покриттів. До цих методів відносяться методи вторинної іонної мас-спектрометрії (ВІМС) та мас-спектрометрії жеврійного розряду (МСЖР). Обидва методи є руйнівними за своєю природою та призводять до розпорошення ділянки поверхні досліджуваного зразку [287].

Принциповою різницею між ВІМС та МСЖР є механізм утворення іонів досліджуваних речовин. У методі ВІМС іони утворюються внаслідок одночасного вибивання та іонізації атомів зразку пучком первинних іонів, у той час як у методі МСЖР емітовані та прискорені в електричному полі електрони викликають збурення та іонізацію атомів робочого газу, у якості якого зазвичай виступає аргон, після чого іони робочого газу бомбардують катод, викликаючи не лише іонно-електронну емісію, а й вибивання атомів речовини катоду. Розпилені атоми досліджуваної речовини, у свою чергу, приймають участь у різноманітних зіткненнях у плазмі, що також призводить до додаткових збурень та іонізації [287].

Метод ВІМС характеризується малими лімітами детектування та гарною просторовою розподільчою здатністю порядку 1 мкм. Метод дозволяє практично гарантовано ідентифікувати присутність будь-якого хімічного елементу в досліджуваному матеріалі. Мінімальні концентрації, що піддаються детектуванню, залежать від складу зразку, конкретного елементу, енергії первинних іонів, та можуть змінюватися від  $10^{13}$  до  $10^{18}$  см<sup>-3</sup>.

Дослідження методом ВІМС проводилися за допомогою аналізатору SAJW-05, що був обладнаний іонною гарматою Physical Electronics 06-350E и та квадрупольним мас-аналізатором QMA-410 Balzers з діаметром стрижня 16 мм. Профіль аналізу глибини покриттів отримувався з використанням іонів  $Ar^+$  з енергією 3 кеВ, струм іонного пучку складав 1,5 мкА, діаметр іонного пучку дорівнював 0,2 мм, кут падіння – 45°. Перед проведенням ВІМС аналізу проводилася попередня реєстрація спектрів для вибору оптимальних параметрів для кожного вимірювання. Для більшості вимірювань область сканування мала розміри 2×2 мм, однак вторинні іони реєструвалися лише з центральної частини кратеру, площа якого складала приблизно 15% від загальної площини нижньої частини кратеру. Таким чином, іони, що випускалися з границь кратеру, не детектувалися, що суттєво покращувало точність досліджень. Для вивчення багатошарових покриттів у деяких випадках використовувався пучок з енергією 1,72 кеВ замість 5 кеВ, що дещо знижувало швидкість ерозії кратеру, але дозволяло суттєво зменшити вплив ефекту змішування іонів, що виникав під час розпорошення.

### **2.3.5 Протон-індукований рентгенівський мікроаналіз**

Одним з методів елементного аналізу на основі реєстрації характеристичного рентгенівського випромінення, індукованого пучком заряджених часток, є метод протон-індукованого рентгенівського мікроаналізу, що більш відомий під назвою PIXE (Particle Induced X-ray Emission або ж Proton Induced X-Ray Emission). Спрямування іонного пучку з вакуумної камери відбувається через надтонкі  $Si_4N_3$  фольги. Використання магнітних лінз дозволяє стискати іонний пучок до діаметру 10 – 30 мкм при струмі пучку порядку 100 пА, внаслідок чого подібні пучки часто називають мікропучками. Метод РФА характеризується високою чутливістю за рахунок використання високоенергетичних іонів (0,1 – 5 МеВ). Для реєстрації випромінюваних рентгенівських квантів використовується напівпровідниковий кремнієво-літєвий

детектор. Аналіз інтенсивності та довжини хвилі характеристичного рентгенівського випромінення дозволяє провести кількісний та якісний аналіз елементного складу досліджуваної речовини [134]. Метод особливо добре пасує для визначення дуже низьких концентрацій домішок у покриттях.

Даний метод можна поєднувати з формуванням мікрометрових пучків для отримання високоточних карт горизонтального розташування елементів з дуже малими концентраціями. Такі пучки також можуть бути використані для дослідження у повітрі біологічних зразків та тих зразків, що деградують у вакуумі.

Для проведення досліджень використовувався мікропучок протонів ( $\mu$ -PIXE) з початковою енергією 1,4 МеВ на базі електростатичного прискорювача ПФ НАНУ (м. Суми, Україна) з розміром пучку до 0,4 мкм (заряд  $3 \times 10^{-10}$  Кл/піксель, растр  $50 \times 50$ , крок сканування 0,5). У результаті були отримані карти розподілу елементів у покриттях до та після термічного відпалу.

## **2.4 Методи дослідження структурно-фазового стану покриттів**

### **2.4.1 Метод рентгенівської дифрактометрії**

Визначення фазового складу та переважного напрямку формування кристалічної ґратки зразків проводилося за допомогою рентгенівської дифрактометрії на приладах ДРОН-3М, RINT-2500V MDG (з позиційно-чутливим пропорційним лічильником PSPC/MDGT) та X'pert3 MRD (XL) PANalytical як у стандартній геометрії при великих кутах, так і з використанням малокутового сканування. Джерелом випромінення була  $\text{Cu K}_\alpha$  з довжиною хвилі 0,154 нм.

Рентгеноструктурний аналіз (РСА) є найбільш популярним та інформативним неруйнівним методом дослідження структурно-фазового стану покриттів як у приповерхневих шарах, так і в глибині матеріалу. Метод базується на дифракції рентгенівських промінів на тривимірних кристалічних ґратках досліджуваного матеріалу. При потраплянні на матеріал рентгенівські промені

викликають появу когерентно-розсіяних хвиль, довжина яких співвідноситься з періодом повторюваності у кристалах, що дає можливість спостерігати дифракційну картинку, яка піддається подальшому аналізу [288].

Відомо, що кожна кристалічна фаза має свої власні кристалічні ґратки, що характеризуються міжплощинними відстанями  $d_{hkl}$ . Для визначення орієнтації кристалічних ґраток у полікристалічному покритті на основі наборів піків для різних кутів використовується співвідношення Бреггів. Воно описує залежність кута ( $\theta$ ), на якому реєструється випромінення, від міжатомної відстані ( $d$ ) та довжини хвилі ( $\lambda$ ), що опромінює зразок, і саме рівняння має наступний вигляд [289]:

$$2d \sin \theta = \lambda. \quad (2.10)$$

Дифракційна картинка від досліджуваної речовини, зазвичай, має декілька піків, розташування яких залежить від типу кристалічної ґратки матеріалу та міжплощинної відстані  $d$ . Так, для кубічного кристалу з параметром ґратки  $a_0$  та міжплощинною відстанню  $d_{hkl}$ , для площини з індексами Міллера ( $hkl$ ) справедливо співвідношення [289]:

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}, \quad (2.11)$$

Виходячи з формул (2.10) та (2.11) можна визначити залежність куту реєстрації випромінення від набору орієнтацій кристалітів за співвідношенням [289]:

$$2\theta_{hkl} = \frac{2}{\sin \frac{\lambda\sqrt{h^2+k^2+l^2}}{2a_0}}. \quad (2.12)$$

Внутрішні напруження в матеріалі ( $\varepsilon$ ) змінюють положення та гостроту піків. Якщо внутрішні напруження рівномірно розподілені всередині зразку, то відбуваються невеликі зміни параметрів кристалічної ґратки. Піки змінюють свою позицію, однак залишаються гострими. Зміщення кожного піку  $\Delta\theta_B$ , що відповідає внутрішнім напруженням  $\varepsilon = \Delta d/d$  у покритті, розраховується із співвідношення Бреггів [290,291]:

$$\frac{d}{dd} 2d \sin \theta_B = \frac{d}{dd} \lambda, \quad (2.13)$$

$$2 \sin \theta_B + 2d \cos \theta_B \frac{d\theta_B}{dd} = 0, \quad (2.14)$$

$$\Delta\theta_B = -\varepsilon \tan \theta_B. \quad (2.15)$$

Розрахунок розмірів кристалітів проводиться за формулою Дебая-Шерера [289]:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (2.16)$$

де  $\beta$  – ширина дифракційного піку посередині між максимумом та фоновим значенням,

$K$  – коефіцієнт, що залежить від форми зерна і для зерен правильної форми обирається рівним 0,9.

На практиці структура фаз визначається за допомогою порівняння кутів  $\theta$  та міжплощинних відстаней для фаз, що мають бути присутніми у досліджуваному зразку згідно з результатами елементного аналізу. Для цього використовуються довідникові таблиці міжплощинних відстаней та відносної інтенсивності ліній, а також комп'ютерні бази даних, такі як PCDFWIN або Pearson's Crystal Data. Однак у випадку дослідження багатокомпонентних покриттів аналіз фаз ускладнювався тим,

що високоентропійні нітриди формують фази, що, по суті, відсутні у відомих базах даних. Тому, при проведенні розрахунків використовувалися усереднені параметри нітридів складових елементів з урахуванням кількісного співвідношення елементів.

Кількісний фазовий аналіз, заснований на визначенні вмісту однієї або декількох фаз у багатофазних з'єднаннях, полягає в тому, що інтегральна інтенсивність ліній кожної фази пропорційна об'ємній частині даної фази у досліджуваному матеріалі. При цьому під багатофазністю розуміють те, що досліджувані багатокомпонентні покриття демонстрували утворення ґраток двох типів – гранецентрованої кубічної (ГЦК) та об'ємноцентрованої кубічної (ОЦК). Об'ємне співвідношення фаз змінювалося як при зміні параметрів осадження покриттів, так і в результаті обробки покриттів методами термічного відпалу або іонної імплантації. При якісній оцінці фазового складу проводилося порівняння інтенсивностей ліній різних фаз одна з одною або з еталоном. Для виділення аналітичних ліній кожної фази, за якими проводилося порівняння інтенсивностей, було необхідно провести якісний фазовий аналіз. Зазвичай, у якості аналітичної лінії обиралася найбільш інтенсивна лінія від кожної конкретної фази, вільна від накладок або суперпозицій інших ліній.

Для визначення структурно-фазового стану приповерхневого шару також використовувався малокутовий рентгеноструктурний аналіз у ковзній геометрії. У цьому випадку використовували випромінення Cr-K $\alpha$ , а формування вузького рентгенівського пучка первинного рентгенівського випромінення, що падало на досліджуваний зразок, виконувалося коліматором первинного монохроматичного пучка (рис. 2.5).

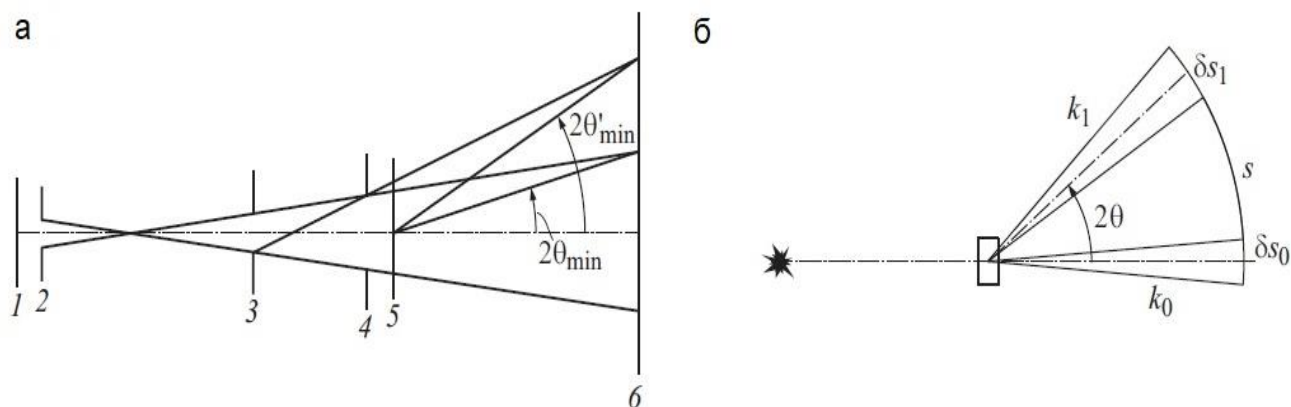


Рис. 2.5. Загальна схема формування первинного та розсіяного випромінювань при малих кутах розсіювання у прямому (а) та зворотному (б) напрямках: 1 – джерело випромінення; 2, 3, 4 – круглі отвори коліматору; 5 – досліджуваний зразок; 6 – площина приймача випромінення [46].

Система з кругових діафрагм малого розміру, рознесених на велику відстань у порівнянні з розміром отворів, дозволяє наблизитися до умов плоскої хвилі з точністю до співвідношення  $r/R$ , де  $r$  і  $R$  – діаметри отворів діафрагм та відстань між ними відповідно. Величина цього співвідношення визначає розмір проекції первинного пучку у площині приймача, а у комбінації з обраною відстанню від зразку до детектору  $L$  також визначає найменший кут  $2\theta_{min}$  (отже –  $h_{min}$ ), починаючи з якого можна буде проводити вимірювання інтенсивності розсіяного випромінення. Значення  $h_{min}$  визначає малокутову розподільчу здатність колімаційної системи та верхню межу ( $D_{max}$ ) розмірів тих неоднорідностей, які можна дослідити за допомогою такого дифрактометра.

#### 2.4.2 Метод просвічуючої електронної мікроскопії

Дослідження внутрішньої структури зразків проводились на просвічуючих електронних мікроскопах (ПЕМ) JEOL ARM 200F і JEOL JEM-2100F з енергією електронів до 250 кеВ. У просвічуючих електронних мікроскопах з високою роздільною здатністю використовуються надтонкі зразки з товщиною  $40 \div 60$  нм,



що дає можливість досліджувати структури розміром меншим за 1 нм [292]. Для підготовки ламелів використовувалася система сфокусованого іонного пучка (ФІП) FIB JEOL JIB 4000. У загальному випадку, процес підготування ламелів для ПЕМ полягав у наступному: після ідентифікації області досліджень на поверхню зразку наносилася захисна металева плівка з платини або вольфраму, а далі з використанням ФІП із зразку навколо області досліджень вирізалася область товщиною близько 100 нм. Отримана частина матеріалу видалялася із покриття та за допомогою спеціальної системи маніпуляторів *in-situ* або *ex-situ* переносилася на вуглецеву плівку з опорною сіткою. Зауважимо, що деякі ламелі готувалися безпосередньо методом поступового шліфування частини зразку, що попередньо вирізалася з усього зразку за допомогою електромеханічного різання.

### 2.4.3 Метод $\sin^2 \psi$

Існують різні способи визначення макронапружень, до яких відносяться метод суми головних напружень, метод однієї ковзної зйомки, метод декількох ковзних зйомок тощо, однак всі ці підходи можуть бути узагальнені у межах одного методу, який називається  $\sin^2\psi$ -методом [293,294]. При цьому використовується припущення про хаотичність орієнтації кристалітів, що дозволяє застосовувати рівняння зв'язку деформацій з напруженнями для однорідного ізотропного середовища (закон Гука).

Дослідження напруженого стану покриттів з досить довершеною структурою методом  $\sin^2\psi$  зазвичай неможливе завдяки зменшенню інтенсивності дифракційного максимуму зі зміною кута нахилу зразку  $\psi$ . У такому випадку для визначення напружень можна скористатися методом кристалічних груп, який заснований на вимірюванні міжплощинних відстаней різних площин ( $hkl$ ) при певних заданих кутах нахилу ( $\psi$ ).

Для наочності представлення деформації тіла зручно користуватися так званим еліпсоїдом деформації – поверхнею, у яку перейде сфера одиничного

радіусу, що була виділена у початковому недеформованому тілі, після деформації цього тіла. Зважаючи на те, що при рентгенівському способі вимірювання деформації товщина аналізованого шару мала, то нормальною до поверхні зразку компонентою напружень можна знехтувати. Таким чином, виходячи із припущення щодо плосконапруженого стану, реалізується двовісний напружений стан, у якому площина, в якій розташовуються головні напруження  $\sigma_1$  та  $\sigma_2$ , співпадає з пласкою поверхнею досліджуваного зразку. При цьому варто відзначити, що головна площина еліпсоїду деформації співпадає з поверхнею зразку, отже співпадають і координатні вісі. Таким чином, для двовісного напруженого стану маємо наступне рівняння [293]:

$$\varepsilon_{\psi,\varphi} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{\varphi} \sin^2 \psi + \varepsilon_3, \quad (2.17)$$

де  $\varepsilon_{\psi,\varphi}$  – деформація у напрямку, що задається кутами  $\psi$  та  $\varphi$ , вздовж котрого вона вимірюється (рис. 2.6),

$\nu$  – коефіцієнт Пуассона,

$\sigma_{\varphi}$  – напруження у напрямку кута  $\varphi$ ,

$E$  – модуль Юнга.

Для рівняння (2.17) має спостерігатися лінійна залежність між вимірюваною деформацією та  $\sin^2 \psi$ .

При використанні рентгенографічного аналізу остаточних макронапружень при визначенні деформацій використовуються міжплощинні відстані сімейства кристалографічних площин ( $hkl$ ) у якості масштабу. Тоді величини  $\varepsilon_{\psi,\varphi}$  та  $\varepsilon_3$  можна представити у вигляді [293]:

$$\varepsilon_3 = \frac{d_3 - d_0}{d_0} = \frac{d_{\perp} - d_0}{d_0}, \quad (2.18)$$

$$\varepsilon_{\psi,\varphi} = \frac{d_{\psi,\varphi} - d_0}{d_0}, \quad (2.19)$$

де  $d_0$  – міжплощинні відстані для площин  $(hkl)$  у ненапруженому стані,

$d_3(d_{\perp})$  – міжплощинна відстань у напрямку нормалі до поверхні зразку ( $\psi=0$ ),

$d_{\psi,\varphi}$  – міжплощинна відстань для площин  $(hkl)$  у напруженому стані.

Із урахуванням співвідношень (2.18) і (2.19), рівняння (2.17) набуває вигляду:

$$\frac{d_{\psi,\varphi} - d_0}{d_0} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{\varphi} \sin^2 \psi + \frac{d_{\perp} - d_0}{d_0}. \quad (2.20)$$

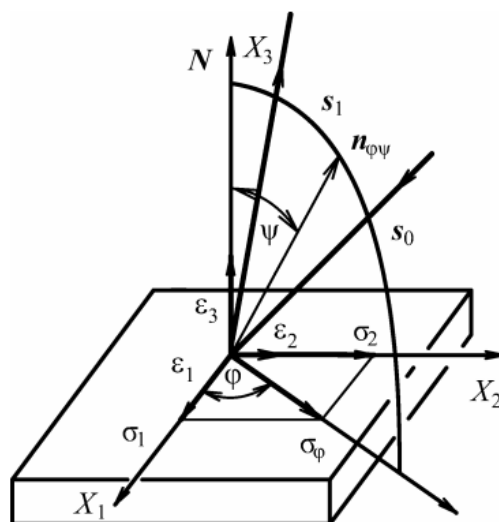


Рис. 2.6. Геометрія дифракції в рентгенівському методі визначення макронапружень:  $N$  – нормаль до поверхні зразку;  $\sigma_1, \sigma_2$  – головні напруження;  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$  – головні деформації;  $s_0, s_1$  – первинний та відбитий пучки [293].

Рівняння (2.20) і є основним співвідношенням методу  $\sin^2\psi$ . Для підвищення точності вимірювань  $\sigma_\varphi$  необхідно провести декілька зйомок під різними кутами  $\psi$ . У результаті рівняння (2.20) набуває вигляду:

$$\frac{d_{\psi_i} - d_0}{d_0} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_\varphi \sin^2 \psi_i + \frac{d_\perp - d_0}{d_0}, \quad (2.21)$$

де  $\sigma_\varphi$  визначається як:

$$\sigma_\varphi = \sigma_1 \cos^2 \varphi + \sigma_2 \sin^2 \varphi. \quad (2.22)$$

Виходячи з рівняння (2.22), рентгенографічний метод дозволяє відокремлено визначити напруження  $\sigma_1$  і  $\sigma_2$ , оскільки при  $\varphi = 0^\circ$   $\sigma_\varphi = \sigma_1$ , а при  $\varphi = 90^\circ$   $\sigma_\varphi = \sigma_2$ . У результаті лінійна залежність  $\frac{d_{\psi_i} - d_0}{d_0}$  від  $\sin^2 \psi_i$  являє собою  $\sin^2\psi$ -графік. Компонента нормальних напружень  $\sigma_\varphi$  знаходиться з куту нахилу  $\sin^2\psi$ -графіку за співвідношенням [293]:

$$\sigma_\varphi = \frac{E}{1+\mu} \operatorname{tg} \alpha. \quad (2.23)$$

Також, для визначення напружено-деформованого стану деяких зразків використовувалася дещо нестандартна методика на відміну від найбільш часто вживаного методу  $\alpha\text{-}\sin^2\psi$  для кубічних ґраток. Методика була заснована на побудові графіку при фіксованих початкових кутах ( $\theta = 3^\circ, 10^\circ$  або  $30^\circ$ ) при зйомці всього рентгенодифракційного спектру. Розрахунки проводяться для дифракційних піків, що відповідають відбиттям від площини (220) у кутовому діапазоні  $2\theta = 110^\circ \dots 120^\circ$ . Принцип даного методу полягає у тому, що на

рентгенодифракційних спектрах визначаються піки для кутів  $\geq 100$  град., проведені при куті падіння первинного пучку  $\alpha = 3^\circ, 10^\circ$  та  $30^\circ$ . Далі, за законом Вульфа-Брегга розраховується параметр кристалічної ґратки  $a$  на заданому куті піку  $\beta$ , при цьому кристалічна ґратка вважається кубічною. Таким чином,  $\psi = \alpha - \beta$ . Далі розраховувався параметр кристалічної ґратки, будувалася його залежність від  $\sin^2\Psi$  для всіх кутів. Використовуючи рівняння прямої  $y = kx + b$ , де  $b$  – це параметр кристалічної ґратки у ненапруженому стані, описувалася отримана залежність. Знаючи величини параметру кристалічної ґратки для всіх кутів зйомки та значення параметру кристалічної ґратки у ненапруженому стані, розраховувалася мікродеформацій за формулою (2.24) [295]:

$$\varepsilon = \frac{a - a_0}{a_0}, \quad (2.24)$$

де  $a$  – параметр кристалічної ґратки,

$a_0$  – параметр кристалічної ґратки у ненапруженому стані.

Усереднене значення макронапружень можна отримати із співвідношення (2.25) [295], що має вигляд:

$$\sigma = \frac{1}{a_0} \cdot \frac{a_1 - a_2}{\sin_1^2\psi - \sin_2^2\psi}, \quad (2.25)$$

де  $a_1, a_2$  – величини параметру кристалічної ґратки на різних кутах  $\psi$ ,  $\sin_1^2\psi, \sin_2^2\psi$  – квадрати синусів цих кутів  $\psi$ .

#### 2.4.4 Метод позитронної анігіляції

Одним з перспективних неруйнівних методів вивчення дефектної та пористої структури твердих тіл є метод позитронної анігіляції [134], що

спирається на явище анігіляції позитронів завдяки взаємодії з електронами. При цьому випромінюються гама-проміні, які можна зафіксувати. Час між утворенням позитрону з радіоактивного джерела та анігіляцією відповідає часу життя позитрону. Потрапляючи в тверде тіло, позитрони взаємодіють з електронами, а оскільки тверді металеві тіла мають вільні електрони, анігіляція позитронів у таких тілах відбувається дуже швидко, якщо тільки на шляху позитронів не трапляється вакансія або пора. Наявність пір призводить до затримки позитронів в них та до зменшення швидкості анігіляції, причому затримка може становити до 1 нс і може бути зафіксована відповідними приладами.

Для проведення експерименту поруч з аналізованим зразком розміщують джерело позитронів ( $^{22}\text{Na}$ ). Позитрони випромінюються практично одночасно з гама-променями, які фіксуються сцинтиляторами, що і є сигналом для початку відліку часу. Далі позитрони взаємодіють зі зразком, та або одразу анігілюють, або утворюють позитроній, що являє собою метастабільний воднеподібний зв'язаний стан електрону та позитрону, й який анігілює з часом. Анігіляція супроводжується випроміненням гама-променів з меншою енергією, ніж у початкових гама-променів. Виявлення цих гама-квантів є сигналом зупинки експерименту. Зібравши достатню кількість корелюючих сигналів початку та кінця (зазвичай – не менше  $10^6$  таких пар сигналів), можна отримати час життя позитронів або позитроніїв та побудувати гістограму тривалості існування окремих позитронів, із якої роблять висновки про наявність вакансій та пір у досліджуваному об'єкті.

Для дослідження дефектів вакансійного типу використовувався мікропучок повільних позитронів (SPB) Hamamatsu PMTs H-3378 Halle, Germany, що був обладнаний пластиковими сцинтиляторами EJ-232Q конічної форми, діаметрами 40 та 9 мм і висотою 28 мм. За допомогою такого приладу вимірювали  $S$ -параметр у залежності від енергії падаючого пучка позитронів (до 30 кеВ), тобто від глибини аналізу. Для дослідження структурних вакансій також застосовувався метод позитронної анігіляції, а саме – метод доплерівського уширення лінії гама-квантів. Кількісна оцінка спектру доплерівського уширення може бути виконана

за допомогою характерного  $S$ -параметру форми лінії, що являє собою відношення площини центральної частини спектру з низьким імпульсом ( $A_s$ ) до площини під всією кривою ( $A_0$ ).

## **2.5 Методи дослідження механічних та трибологічних властивостей покриттів**

Твердість більшості досліджуваних покриттів визначалася за допомогою мікротвердоміра “CSM Systems AG” (Швейцарія). Протягом іспитів використовувалося навантаження від 500 мН до 1,5 Н. На кожному зразку виконувалося не менш ніж 10 іспитів, а підсумкове значення мікротвердості визначалося за методикою Олівера-Фарра [296].

Виміри твердості по Вікерсу проводилися за допомогою цифрового мікротвердоміру DM8-B методом втискання у поверхню чотиригранної пірамідки. Витримка всіх зразків під навантаженням була не менше 10 с, на кожному зразку проводилося не менше 10 втискань, оскільки значення мікротвердості можуть змінюватися в певному діапазоні за рахунок внутрішньої неоднорідності покриттів. Підсумкова мікротвердість визначалася за співвідношенням [297]:

$$H = 1,854 \cdot \frac{P}{d^2}, \quad (2.26)$$

де  $P$  – навантаження,

$d$  – середнє арифметичне довжини обох діагоналей відбитку після зняття навантаження, мм.

Для вимірювань твердості та приведенного модуля пружності покриттів також застосовувався метод наноіндентування, для чого використовувався прилад Hysitron Triboindenter 950, обладнаний алмазною пірамідкою Берковича (Ti-0039, кут при вершині 142,3, радіус округлення вершини 100 нм), що калібрувалася по кварцу. Максимальне навантаження обиралося таким чином, щоб уникнути

впливу підкладинки на вимірювані параметри, тобто щоб глибина проникнення індентору в покриття не перевищувала 10% його товщини. Для вимірювань твердості та модуля пружності на різних глибинах, на індентор подавалося навантаження у формі трапецієподібного синусу з послідовно зростаючим навантаженням від 0,05 мкН до 10 мкН, при цьому сегмент навантаження тривав 3 секунди, затримка 0,5 с та розвантаження 3 с. У результаті використання такої схеми, індентор проникає у покриття при постійно зростаючому навантаженні з послідовним плавним розвантаженням [298], при цьому реєструється глибина проникнення індентору  $h$  та профіль навантаження. У результаті, отримувана залежність зміни навантаження-розвантаження від глибини проникнення зазвичай має вигляд, що продемонстрований на рис. 2.7.

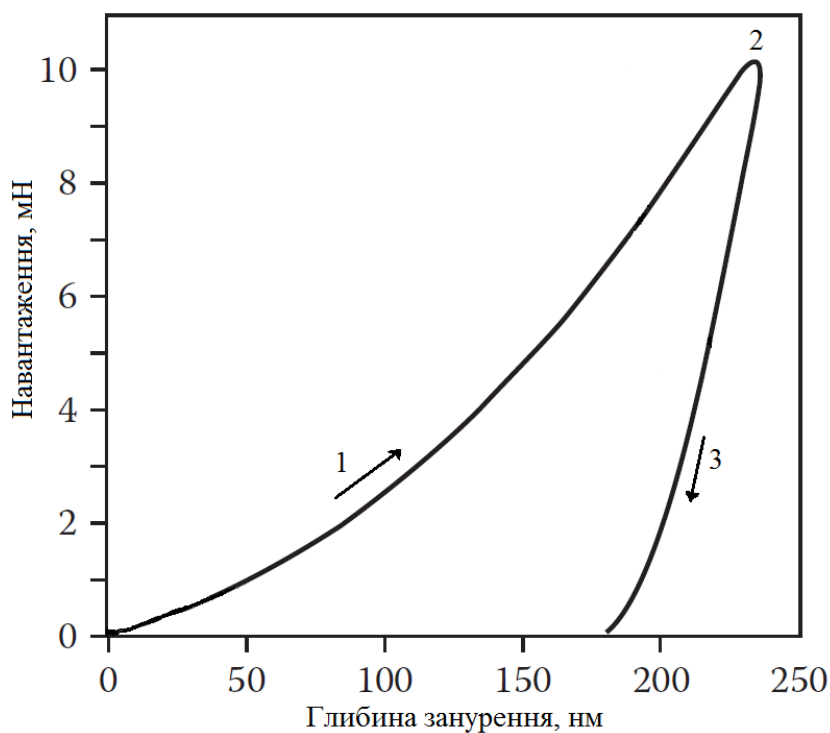


Рис. 2.7. Типова діаграма навантаження індентору Берковича для покриття CoCr, осадженого на сталеву підкладинку: 1 – ділянка зростання навантаження, 2 – ділянка затримки індентору під максимальним навантаженням, 3 – ділянка розвантаження індентору (адаптовано з [42]).



Під час вимірювань реєструється декілька кривих навантаження-розвантаження зі збільшенням максимальної глибини проникнення індентору. Вимірювання проводилися як мінімум у 10 різних точках поверхні покриттів, при цьому відкидалися найбільше та найменше значення вимірювань з метою зменшити дисперсію результатів та підвищити точність вимірювань. Нанотвердість та модуль пружності також розраховувалися за методом Олівера-Фарра. Наноіндентор реєструє глибину занурення індентору  $h$ , що є сумою глибини контакту  $h_c$ , пружного прогину поверхні зразку на краю контакту з індентором  $h_s$ , пружного прогину силової рами  $h_f$  і теплового розширення стрижню, на якому закріплений індентор  $h_{td}$ . Таким чином,

$$h = h_c + h_s + h_f + h_{td}. \quad (2.27)$$

Згідно з методикою Олівера-Фарра [296,299], для знаходження нанотвердості та модуля пружності необхідно знати глибину контакту  $h_c$  при максимальному значенні навантаження на індентор  $P_{max}$ . Два останніх доданки у рівнянні (2.27) відомі зі специфікації обладнання, а розрахунок  $h_s$  виконується за формулою:

$$h_s = \varepsilon \cdot P_{max}/S, \quad (2.28)$$

де  $\varepsilon$  – коефіцієнт, що залежить від геометрії відбитку індентору,

$P_{max}$  – максимальне навантаження,

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

При відомій глибині контакту  $h_c$  можна визначити і площу проекції відбитку індентору ( $A$ ). В ідеальному випадку маємо:

$$A = 24,56 \cdot h_c^2. \quad (2.29)$$

Відповідно, твердість  $H$  обчислюється за формулою

$$H = P_{max}/A. \quad (2.30)$$

Розрахунки приведеного модуля пружності та самого модуля пружності виконуються за формулами:

$$S = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot E_r \cdot \sqrt{A}, \quad (2.31)$$

де  $E_r$  – приведений модуль пружності, зв'язаний з модулем пружності рівнянням:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i}, \quad (2.32)$$

де  $E$  та  $\nu$  – модуль пружності (модуль Юнга) та коефіцієнт Пуассону досліджуваного матеріалу (позначки без індексів) та індентору (відповідні позначки з індексами).

При проведенні досліджень, розрахунки значень твердості та приведеного модуля пружності проводилися в динамічному режимі під час збору даних вимірювань за допомогою стандартного програмного забезпечення. Варто відзначити, що Triboindenter 950 обладнаний скануючим зондовим мікроскопом та дозволяє отримувати зображення відбитків індентору, що уможливлює вивчення особливостей поверхні після контакту з індентором більш детально.

Ще однією дуже важливою характеристикою покриттів є їх зносостійкість, тобто здатність матеріалу опиратися зношуванню в умовах тертя. Ця характеристика є оберненою до швидкості чи інтенсивності зношування. Дослідження зносостійкості проводилися з використанням відповідного автоматизованого приладу Tribometer CSM Instruments. У якості контр-тіла використовувалася кулька з  $Al_2O_3$  діаметром 6,0 мм. Навантаження при експериментах дорівнювало 3,0 Н, швидкість ковзання 10 см/с. За допомогою

оптичної та растрової мікроскопії на приладі Nanoscan 450 вивчалися особливості зношування зразку та діаметр плями зношування на контр-тілі. Вимірювання вертикальних профілів канавок зношування виконувалися за допомогою профілометрів у чотирьох діаметрально та ортогонально протилежних ділянках, при цьому фіксувалося середнє значення площі перетину та глибина канавок.

## **2.6 Методи модифікації поверхні покриттів за допомогою іонної імплантації та високотемпературного відпалу**

Іонна імплантація є одним із основних методів модифікації поверхні твердих тіл з метою покращення їх фізико-механічних властивостей, таких як спротив тертю, корозії, зношуванню, руйнуванню, а також покращена біосумісність тощо [300,301]. До головних переваг даного методу відносяться збереження геометричних розмірів зразків, відносно малий проєктивних шлях пробігу іонів, відсутність проблем з адгезією, можливість порівняно легкої репродукції у промислових масштабах тощо. Для того, щоб суттєво вплинути на властивості металів, керамік та сплавів, необхідно використовувати досить значні дози імплантації від  $5 \cdot 10^{16}$  до  $5 \cdot 10^{17}$   $\text{см}^{-2}$  [302]. Однак у деяких випадках цікаві результати досягаються при імплантації більш високих доз  $(1-2) \cdot 10^{18}$   $\text{см}^{-2}$ , що дозволяє досягнути концентрації атомів у імплантованій зоні  $(1-5) 10^{23}$   $\text{см}^{-3}$ .

Для проведення іонної імплантації покриттів  $\text{TiZrAlYNb)N}$  і  $(\text{TiZrHfVNbTa)N}$  були обрані негативно заряджені іони золота  $\text{Au}^-$  та позитивно заряджені іони азоту  $\text{N}^+$ . Вибір іонів золота був обґрунтований декількома факторами. По-перше, вони не утворюють додаткові фази з іншими елементами покриттів завдяки своїй хімічній інертності. По-друге, ці іони мають досить велику масу, що може призвести до створення чималих ділянок розупорядкування у покриттях у межах теплового піку при бомбардуванні їх поверхні, а також до утворення десятків каскадів вторинних вибитих іонів з додатковим посиленням ефекту розпорощення. Також варто відзначити, що профіль іонів золота можна досить легко отримати, наприклад, за допомогою методу РЗР [303].

Вибір іонів азоту  $N^+$  був зумовлений припущенням, що велика доза імплантації до  $10^{18} \text{ см}^{-2}$  може помітно змінити такі характеристики покриттів, як твердість та спротив зношуванню, оскільки подібна доза імпантованих іонів дозволить досягати концентрації імпантованого матеріалу у приповерхневих шарах покриття до 90 ат.%, що дозволить створити у приповерхневому шарі покриттів комбінації аморфних та наноструктурних фаз.

Іони для імплантації генерувалися Cs-асистованим джерелом іонів плазма-розпорошувального типу з секторними магнітами [304,305] (рис. 2.8). Ксенонова плазма запалюється при термоелектронній емісії з  $LaV_6$  нитки накаливання та слугує для подальшого розпорошення твердотільної мішені, до якої застосовується потенціал зміщення від 200 до 800 В. Поширення плазми обмежене магнітними полями. Одночасно з цим, розпилений по поверхні мішені цезій покращує ефективність її розпорошення та отримання негативних іонів. Варто відзначити, що мішень є угнутою, оскільки саме така форма забезпечує максимальну якість отриманого пучку іонів, що вибираються із плазми, пришвидшуючись при цьому до 60 кеВ. На виході системи формується сфокусований інтенсивний пучок іонів, що спрямовується у камеру для безпосереднього опромінення зразків. Сама система транспортування пучка складається з триплету квадрупольних лінз на постійних магнітах, зі змінюваною силою (рис. 2.9).

Проминувши триплет магнітних лінз, пучок потрапляє у камеру зі зразками. Рівень випромінення на зразку складає менше  $25\pi \text{ мм} \cdot \text{мрад} \cdot (\text{MeV})^{1/2}$ . Для гомогенізації іонного пучка використовувалася високошвидкісна скануюча система, що також може запобігати локальним температурним впливам пучка при великому струмі. Сканування пучка відбувалося з частотою 5 кГц по вертикалі та 890 Гц по горизонталі. Тілесний кут отриманого пучка був досить великим і складав 30 мм, причому максимальна щільність струму пучка іонів складала близько  $260 \text{ мкА/см}^2$ .

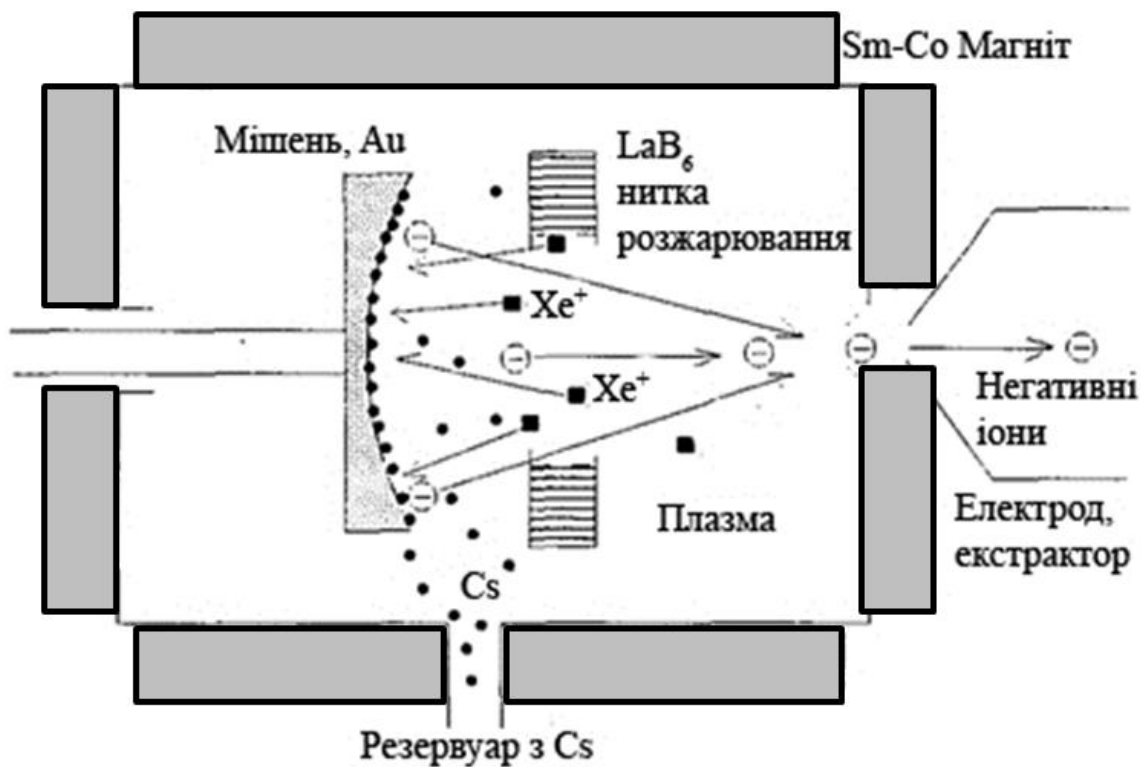


Рис. 2.8. Джерело негативних іонів плазма-розпорозувального типу з багатосекторними магнітними полями.

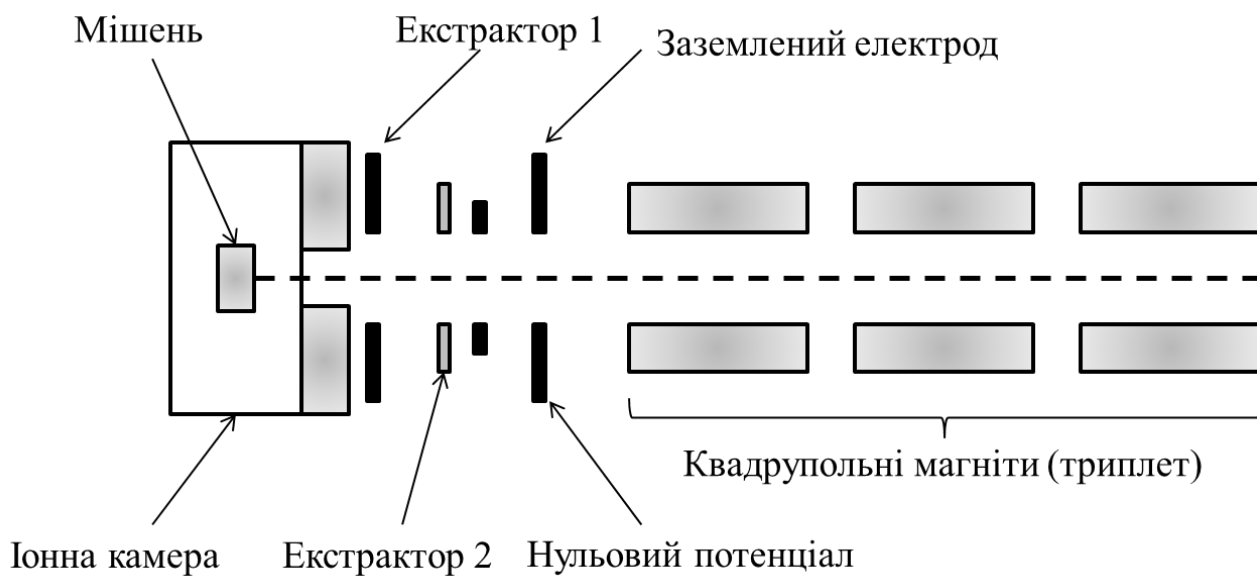


Рис. 2.9. Схематичне зображення транспортної системи пучка іонів імплантора [302].

Колімований пучок іонів потрапляє у камеру зі зразками крізь повільну апертурну маску діаметром 12 мм, розташовану над зразками. Температура зразків вимірюється за допомогою комплектів термопар, прикріплених до апертурної маски.

Загальні параметри імплантації зразків з багатоелементними нітридними покриттями іонами золота та азоту приведені у табл. 2.8.

Таблиця 2.8

Параметри іонної імплантації покриттів (TiZrAlYNb)N і (TiZrHfVNbTa)N

Параметр	Значення	
	Au	N
Матеріал мішені	Au	N
Енергія іонів	60 кеВ	
Струм пучка іонів	$\leq 4$ мА	
Доза імплантації	$8 \cdot 10^{16}$ іон/см <sup>2</sup> ; $1 \cdot 10^{17}$ іон/см <sup>2</sup>	$1 \cdot 10^{18}$ іон/см <sup>2</sup>

Для дослідження впливу термічного відпалення на мікроструктуру та фізико-механічні властивості покриттів, а також на їх стійкість до окислення під дією високих температур, деякі з досліджуваних покриттів після закінчення всіх неруйнівних експериментів піддавалися відпалу у вакуумі, або кисневому середовищі на обладнанні Pekly Herrmann Moritz JF1013 з вакуумним постом PFEIFFER HiCube 80 Eco. Покриття NbN, NbSiN NbAlN піддавалися відпаленню при остаточному тиску атмосфери  $P_{\text{відп.}} = 8 \cdot 10^{-4}$  Па та температурах 870 К, 1070 К і 1270 К протягом однієї або двох годин. Відпалення багатошарових покриттів [TiN/ZrN]<sub>n</sub>/Π відбувалося у вакуумній камері при тиску 0,0013 Па за умови напуску в камеру кисню під тиском 0,4 Па при температурі 1070 К протягом однієї години.

## 2.7 Інструменти чисельного моделювання на основі першопринципної молекулярної динаміки

Першопринципні розрахунки проводили з використанням програмного середовища QUANTUM ESPRESSO-5.0.2 [306] з використанням періодичних граничних умов. Для обмінно-кореляційної енергії та потенціалу використовували узагальнене градієнтне наближення (GGA) Пердю, Берка та Ернзергофа (PBE) [307]. Критерій збіжності для повної енергії обирався рівним  $1,36 \cdot 10^{-5}$  еВ. Власне значення розмивалося Гауссіаном з шириною  $\sigma = 0,272$  еВ для пришвидшення збіжності. Початкові структури були релаксовані шляхом оптимізації базисних векторів та координат атомів всередині суперґратки за допомогою алгоритму Бройдена-Флетчера-Гольдфарба-Шанно (BFGS) [308]. Розрахунки структур, що спочатку були відрелаксовані, проводили з фіксованими параметрами елементарної ґратки та об'ємом (NVT ансамбль, постійна кількість частинок–об'єму–температури) протягом 1,7 пс. Завдяки постійному перерахунку швидкості, температура підтримувалася постійною, а зміна повної енергії контролювалася протягом кожного періоду розрахунків молекулярної динаміки. Всі структури досягали рівноважного стану протягом приблизно 1 пс. При моделюванні використовувалася енергія обрізки 408 еВ і одна k-точка в центрі зони Бріллюена. Загальне пояснення такого підходу викладено у роботі [309].

Криві напруження-деформація розтягування були обчислені шляхом розтягнення суперґратки вздовж однієї з осей зі зростаючим кроком, подальшою фіксацією відповідного базисного вектору та одночасною релаксацією двох інших базисних векторів, а також позицій атомів всередині суперґратки. Структурні параметри з кожного попереднього кроку використовувалися для обчислення напружень Хелмана-Фейнмана для наступного кроку ітераційних обчислень.

## Висновки до розділу 2

1. Описано методи осадження багатокомпонентних та багатошарових наноструктурних нітридних покриттів та обговорено доцільність використання методів магнетронного розпорошення та вакуумно-дугової конденсації, а також обґрунтовано вибір матеріалів для нанесення покриттів та перелічені основні переваги та недоліки нітридів тугоплавких та перехідних металів, указано параметри осадження досліджуваних покриттів.

2. У відповідності зі специфікою досліджень багатокомпонентних та багатошарових наноструктурних покриттів на основі нітридів перехідних і тугоплавких металів аргументовано обрано комплекс взаємодоповнюючих методів досліджень елементного складу покриттів, розподілу елементів по глибині, морфології та топології поверхні покриттів, структурно-фазового складу покриттів, дефектної структури та мікроструктури покриттів, а також їх механічних і трибологічних властивостей.

3. Обґрунтовано вибір матеріалів та описано методику проведення модифікації поверхні та приповерхневих шарів покриттів методами іонної імплантації та термічного відпалення, що дозволяють помітно впливати на фізико-механічні та трибологічні властивості покриттів.

4. Описано метод чисельно-аналітичного моделювання атомних конфігурацій досліджуваних багатокомпонентних та багатошарових структур на основі першопринципної молекулярної динаміки з використанням програмного середовища QUANTUM ESPRESSO-5.0.2.

5. Сукупність запропонованих методів осадження, експериментального дослідження, а також чисельного моделювання структури та властивостей покриттів на основі першопринципної молекулярної динаміки, дозволяє вирішувати сформульовані у першому розділі задачі дослідження.



### 3. ЕЛЕМЕНТНИЙ І ФАЗОВИЙ СКЛАД БАГАТОЕЛЕМЕНТНИХ І БАГАТОШАРОВИХ НАНОСТРУКТУРНИХ ПОКРИТТІВ ТА ВПЛИВ НА НИХ ТЕРМІЧНОГО ВІДПАЛЕННЯ ТА ІОННОЇ ІМПЛАНТАЦІЇ

#### 3.1 Одношарові покриття NbN, NbAlN, NbSiN [37,38,58]

##### 3.1.1 Елементний склад покриттів

Узагальнені дані про елементний склад покриттів NbN приведені в табл. 3.1. Вони були отримані методами рентгенівської мікродифракції (ЕДС) та РФС, та вказують на обернену залежність співвідношення концентрацій ніобію та азоту відносно потенціалу зміщення. Відносна концентрація атомів азоту збільшується внаслідок збільшення інтенсивності падіння іонів азоту на поверхню зростаючих покриттів. Порушення стехіометричної рівноваги у покриттях NbN можливо призводить до певної деформації ґраток завдяки проникненню атомів азоту у кристалічні ґратки нітриду ніобію.

Таблиця 3.1

Залежність концентрації елементів покриттів NbN від потенціалу зміщення

№	$U_n$ , В	Nb, ат.%	N, ат.%	Nb/N	O, ат. %	Метод
1	0	45,3 ± 4,4	39,9 ± 3,8	1,2 ± 0,2	14,8 ± 0,6	ЕДС
2	-20	37,3 ± 0,5	54,0 ± 1,1	0,7 ± 0,1	8,6 ± 0,6	
3	-20	47,14 ± 0,4	52,86 ± 1,3	0,89 ± 0,1	–	
4	-40	44,5 ± 0,5	55,5 ± 1,4	0,80 ± 0,1	–	РФС
5	-70	38,4 ± 0,8	51,7 ± 1,9	0,7 ± 0,1	9,9 ± 1,0	ЕДС
6	-70	40,3 ± 0,4	54,4 ± 1,2	0,74 ± 0,1	4,3 ± 0,4	
7	-70	39,8 ± 0,5	53,8 ± 1,2	0,74 ± 0,1	6,4 ± 0,3	

Відмінності в концентраціях елементів для покриттів серій 2 – 3 та 5 – 7 пояснюються тим, що вони займали різні положення на тримачі підкладинок, що

вплинуло на відстані від підкладинок до катоду і, як наслідок, на різні швидкості осадження покриттів. Також у покриттях спостерігається досить високий вміст кисню, що можна пояснити деяким окисленням поверхні зразків внаслідок взаємодії з повітрям вже після закінчення процесу осадження.

Цікавою особливістю формування покриттів NbSiN є, згідно з правилом Юма-Розері, відсутність можливості утворення твердого розчину шляхом заміщення атомів ніобію атомами кремнію завдяки різниці у розмірах атомів, що перевищує 15 %. Це, а також мала розчинність атомів кремнію у кристалітах NbN (до 3,2 ат. %) [23], зумовлюють протікання процесів формування термостабільної структури вже при низьких концентраціях легуючих домішок, внаслідок чого утворюється структура, в якій аморфний Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> розташовується по межах зерен кристалітів NbN та запобігає дифузії кисню всередину покриттів.

У залежності від розташування підкладинок на тримачі дещо відрізнялася концентрація кремнію у осаджених чотирьох серіях зразків. У табл. 3.2 подані результати енергодисперсійного аналізу зразків, з яких можна помітити, що концентрація кремнію змінювалася від 4 ат.% (покриття № 9 і 13) до 12 ÷ 15 ат.% (покриття № 8, 10 – 12, 14, 15).

Таблиця 3.2

Залежність концентрації елементів у покриттях NbSiN від потенціалу зміщення

№	$U_n$ , В	Nb	Si	N	O	Nb/Si	Метод
8	0	23,5	13,2	58,9	4,4	1,8	ЕДС
9	-20	45,8	4,3	49,9	–	10,7	
10	-40	32,1	15,7	52,2	–	2,0	
11	-40	7,6	13,4	52,3	26,6	0,6	
12	-50	37,0	14,3	48,2	–	2,5	РФС
13	-70	47,2	3,7	49,1	–	12,8	ЕДС
14	-70	27,4	11,9	55,7	5,0	2,3	
15	-70	29,6	10,2	55,2	5,0	2,9	

Для покриттів № 9 і 13 характерне близьке до стехіометричного співвідношення ніобію до азоту  $0,92 \div 0,96$ , що помітно відрізняється від покриттів № 8, 10 – 12, 14, 15, для яких фіксується певний надлишок азоту (рис. 3.1). Зменшення концентрації кремнію також спостерігається у деяких покриттях, що осаджувалися за умови подачі негативного потенціалу зміщення.

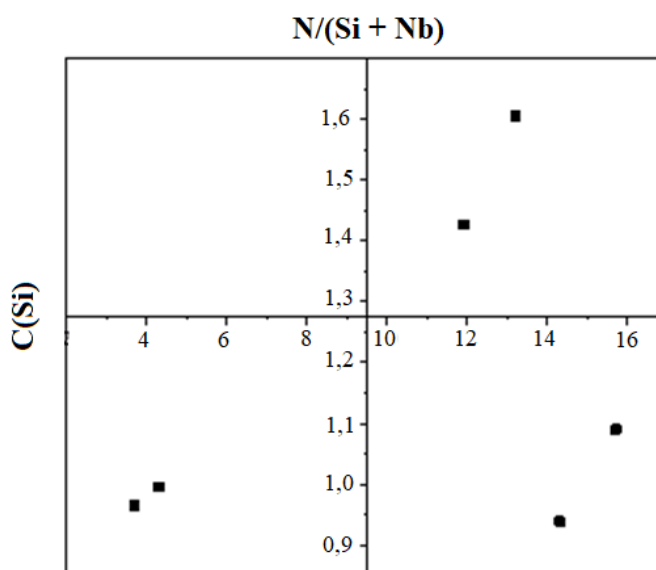


Рис. 3.1. Залежність співвідношення  $N/(Nb+Si)$  від концентрації кремнію.

На відміну від покриттів  $NbSiN$ , покриття  $NbAlN$  мають можливість формування твердого розчину заміщення завдяки тому, що розмір атому алюмінію дорівнює  $0,126$  нм, а розмір атома ніобію –  $0,1456$  нм. Відповідно, різниця у розмірах становить приблизно  $13,5\%$ , що цілком задовольняє правилу Юма-Розері про можливість утворення твердого розчину.

У табл. 3.3 приведені результати досліджень концентрацій елементів у покриттях  $NbAlN$  у залежності від сили струму на алюмінієвій мішені, тобто від концентрації алюмінію. Зазначимо, що у даному випадку всі покриття осаджувалися при однаковому потенціалі зміщення, що дорівнював  $-50$  В. Можна відзначити, що концентрація алюмінію у покриттях збільшується зі зростанням струму на відповідному катоді, однак у той же час зменшується концентрація

кисню, що пояснюється збільшенням щільності структури покриттів та зміною її типу.

Розподіл елементів по глибині покриттів NbAlN, також отриманий методом ЕДС при покрокових вимірюваннях вздовж перетину покриття з інтервалом 100 нм, поданий на рис. 3.2. У результаті досліджень концентрації елементів у перетині покриття було зафіксовано неоднорідний розподіл елементів по глибині, що вплинуло на зміну фазового складу по глибині. На відміну від результатів, представлених у роботах [310,311], у даному випадку не було виявлено формування тонкої плівки  $Al_2O_3$ , що запобігала проникненню атомів кисню всередину покриття. Замість цього, надлишок азоту сприяв утворенню аморфного AlN, що й виконував подібну захисну функцію.

Таблиця 3.3

Залежність концентрації елементів покриттів NbAlN від струму на алюмінієвому катоді

№	$I_{Al}$ , мА	Nb	Al	N	O	Nb/Al	Метод
16	50	$33,7 \pm 2,3$	$3,7 \pm 0,4$	$53,4 \pm 3,1$	$8,9 \pm 1,0$	$9,4 \pm 3,1$	ЕДС
17	50	24,5	3,4	62,2	9,8	7,2	
18	150	$37,9 \pm 0,2$	$5,4 \pm 0,1$	$50,5 \pm 0,6$	$6,3 \pm 0,4$	$7,1 \pm 0,1$	
19	250	31,58	7,16	46,47	4,70	4,41	
20	250	37,88	6,86	49,85	5,41	5,52	
21	250	31,50	8,83	53,53	6,13	3,57	
22	300	22,77	18,40	53,11	5,71	1,24	

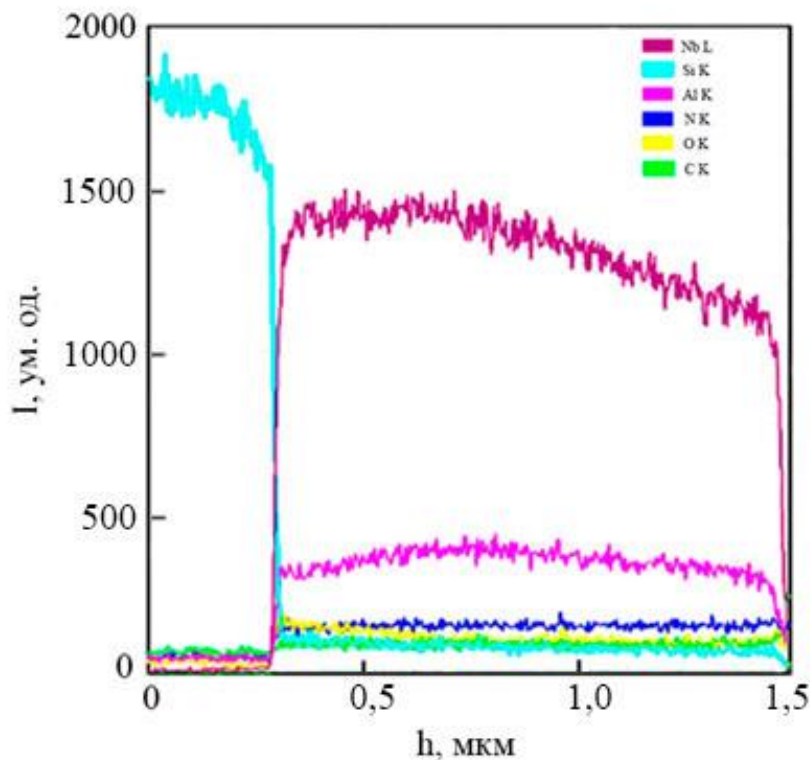


Рис. 3.2. Розподіл елементів по глибині покриттів NbAlN, отриманий методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (покриття № 22,  $I_{Al} = 300$  мА).

### 3.1.2 Результати досліджень поверхні та перетинів покриттів

Поверхня покриттів NbN (рис. 3.3) являє собою макроструктуру, що, згідно з дослідженнями за допомогою растрової електронної мікроскопії, складається із зерен розміром до 16 нм. Натомість, у покриттях, осаджених за умови відсутності потенціалу зміщення (покриття серії 1), спостерігається суттєво більш шорстка структура поверхні. Внаслідок великої площі взаємодії з атмосферою за рахунок шорсткої структури, відбувається деяке окислення покриттів, про що свідчить наявність кисню (табл. 3.1). Зростання потенціалу зміщення на підкладках призвело до суттєвого ущільнення покриттів, завдяки чому зменшилася шорсткість поверхні та, як наслідок, вміст кисню у покриттях.

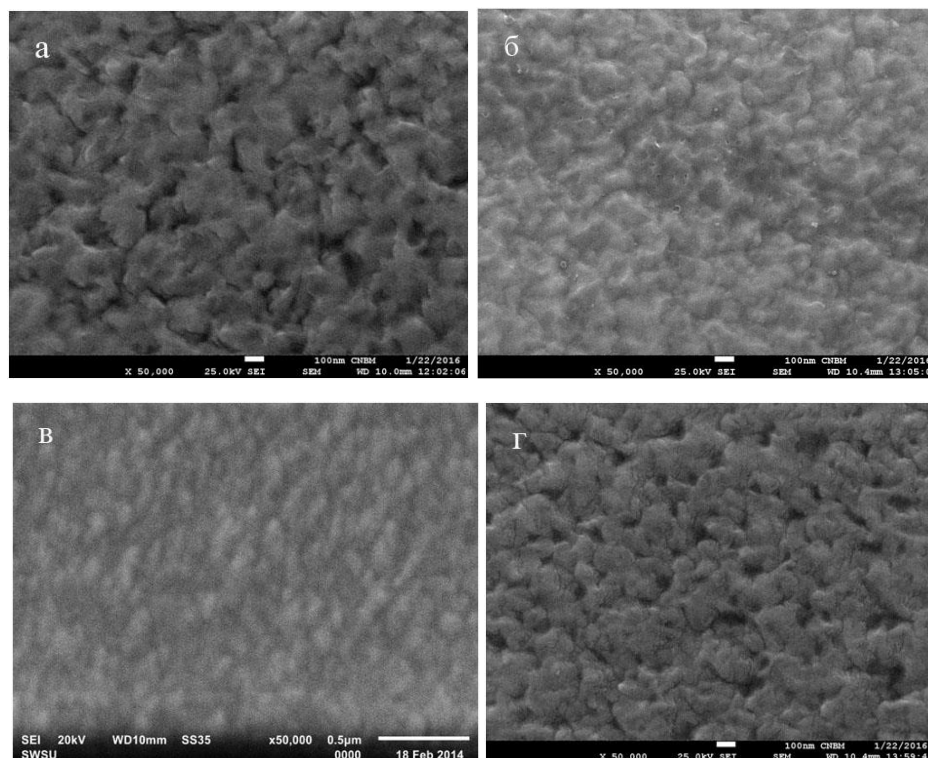


Рис. 3.3. РЕМ-зображення поверхні покриттів NbN, осаджених при  $U_n = 0$  В (а), -20 В (б), -40 В (в), -70 В (г).

Результати досліджень поверхні покриттів NbN за допомогою атомно-силової мікроскопії представлені на рис. 3.4. Внаслідок збільшення інтенсивності осадження атомів ніобію на підкладку за рахунок застосування потенціалу зміщення, шерсткість покриттів суттєво знизилася (рис. 3.4 а, в, д) від 6,4 нм при відсутньому потенціалі до 4,47 нм при потенціалі -20 В. Варто відзначити незначне збільшення шерсткості до 4,63 нм внаслідок подальшого зростання потенціалу зміщення до -70 В, що відбулося завдяки збільшенню кількості поверхневих дефектів у зростаючих покриттях.

Зображення поперечного перетину покриття NbN (покриття серії б), осадженого при  $U_n = -70$  В, отримане за допомогою растрової електронної мікроскопії, представлено на рис. 3.5, і на ньому не прослідковується чітка стовпчаста структура, при цьому покриттям властива дуже щільна мікроструктура.

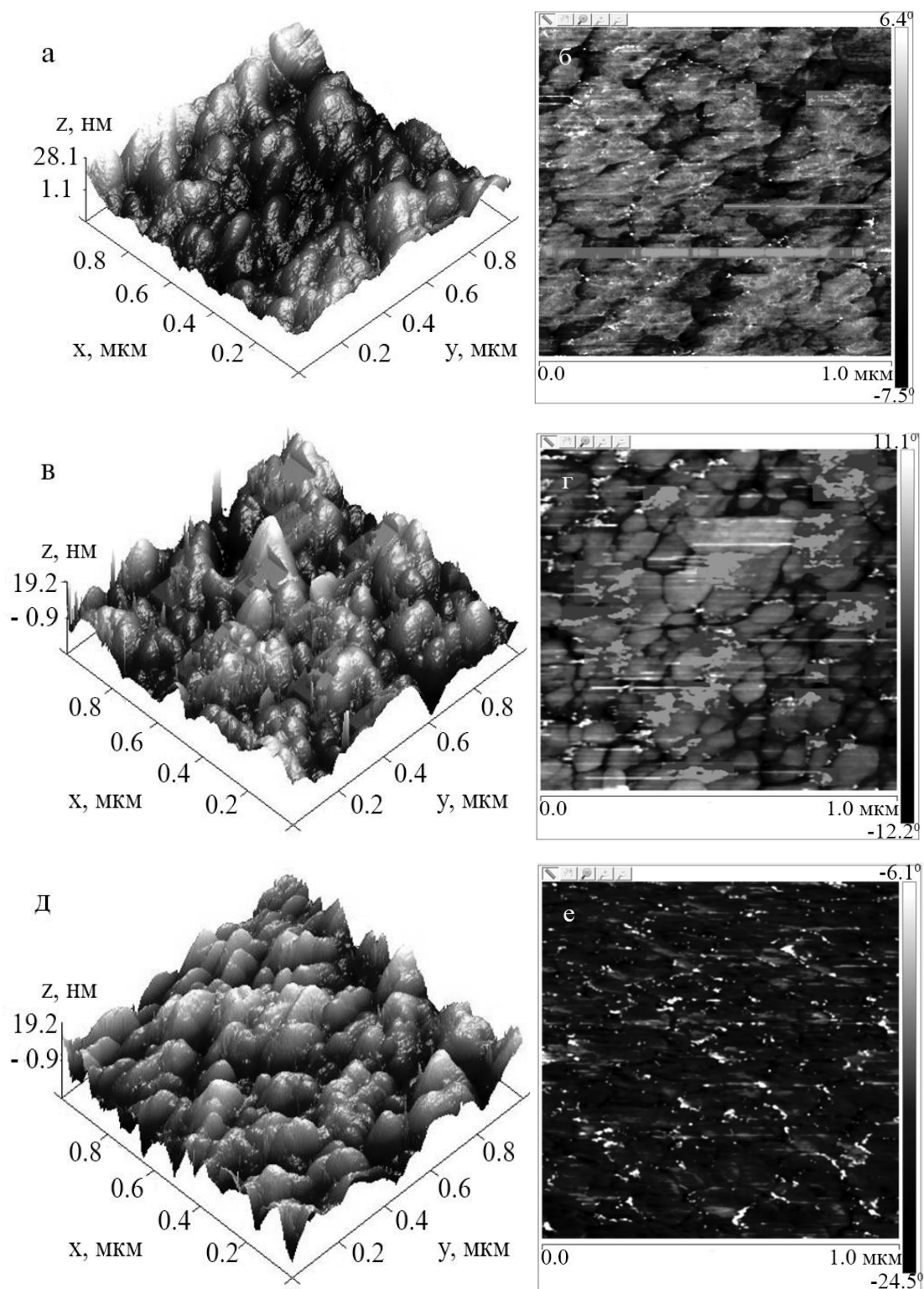


Рис. 3.4. АСМ-зображення поверхні покриттів NbN, осаджених при  $U_n = 0$  В (а, б), -20 В (в, г), -70 В (д, е).

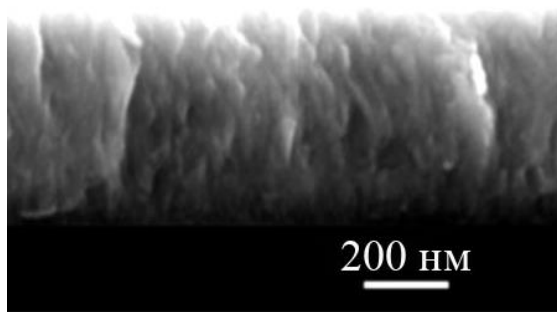


Рис. 3.5. РЕМ-зображення поперечного перетину покриття NbN (покриття серії б), осадженого при  $U_n = -70$  В.

Із рис. 3.5 видно, що для досліджуваних покриттів характерним є осередкове зростання, що призводить до певної зернистості осаджених покриттів. Напрямок зростання кристалітів є перпендикулярним до площини підкладки.

РЕМ-зображення покриттів NbSiN, осаджених при подачі різних потенціалів зміщення на підкладку, представлені на рис. 3.6. Відмітимо, що у даних покриттях спостерігається наявність слабкої стовпчастої структури.

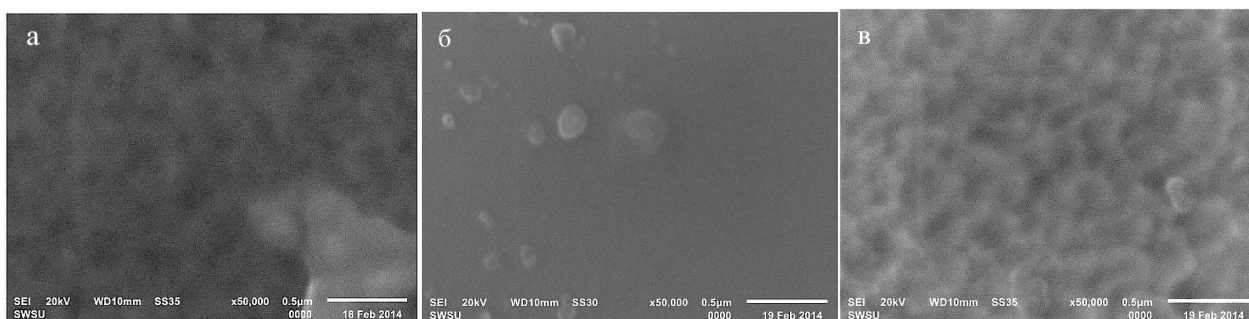


Рис. 3.6. РЕМ-зображення поверхні покриттів NbSiN, осаджених при -20 В (покриття № 9) (а), -40 В (покриття № 10) (б) і -70 В (покриття № 13) (в).

На рис. 3.7 приведені АСМ-зображення поверхні покриттів NbSiN, осаджених при потенціалі зміщення 0 В (покриття № 8) і -70 В (покриття № 13). У випадку відсутності потенціалу зміщення, шерсткість суттєво зменшується у порівнянні зі зразками NbN (рис. 3.4), що пояснюється утворенням аморфної фази  $Si_3N_4$  між кристалітами нітриду ніобію, як це буде видно із рентгенограм від відповідних покриттів далі. Подача негативного потенціалу зміщення призвела до



збільшення кількості центрів зародкоутворення, що, у свою чергу, призвело до зменшення розмірів кристалітів NbN та збільшення співвідношення аморфної фази, що, як наслідок, сприяло зменшенню шерсткості від 2,0 нм до 0,7 нм.

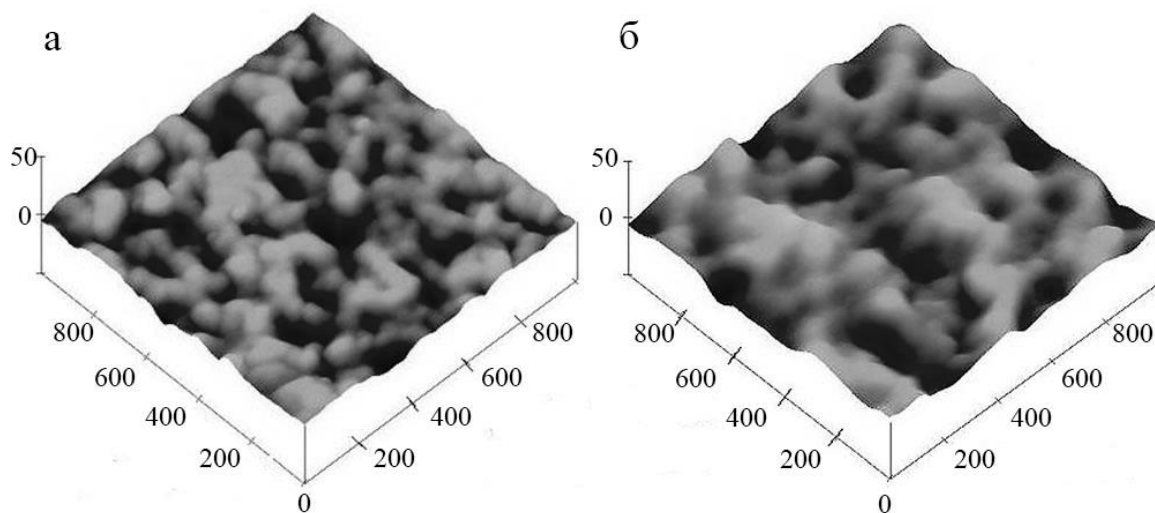


Рис. 3.7. АСМ-зображення покриттів NbSiN, осаджених при потенціалі зміщення 0 В (покриття № 8) (а) і -70 В (покриття № 13) (б) ( $x = 200$ ,  $z = 50$  нм).

РЕМ-зображення поперечних перетинів покриттів NbSiN, осаджених при  $U_n = -70$ В, представлені на рис. 3.8. Товщина покриттів складає близько 1,2 мкм, вони мають цільну структуру без яскраво вираженого стовпчастого виду, не послаблену тріщинами, порами та іншими дефектами. Поперечні перетини покриттів мають дуже щільну мікроструктуру, зокрема, у покриттях NbSiN (рис. 3.8 а) при великому збільшенні стає помітною дрібнозерниста кулькоподібна морфологія.

РЕМ-зображення поверхні покриттів NbAlN, осаджених при різних струмах на алюмінієвому катоді, представлені на рис. 3.9. Варто відзначити, що у всіх випадках поверхня покриттів є дуже гладкою, з низьким рівнем шерсткості.

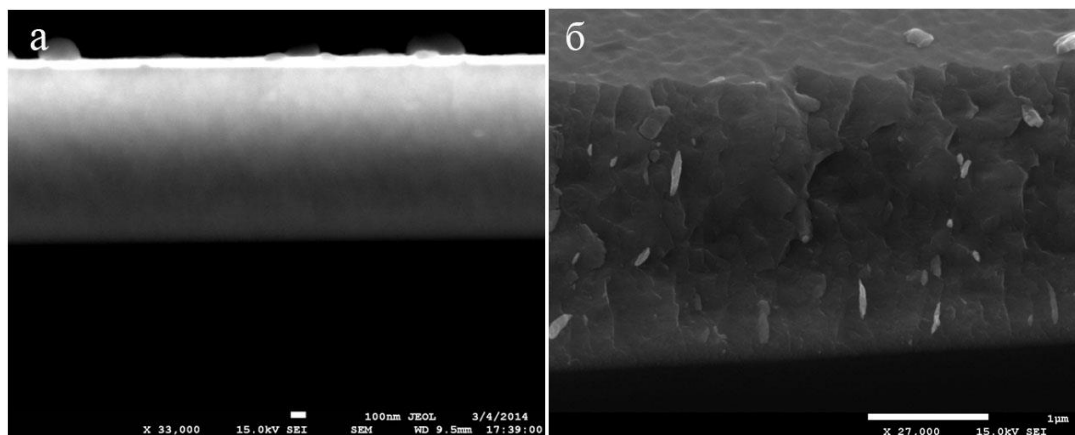


Рис. 3.8. Морфологія поперечного перетину покриттів NbSiN, осаджених при потенціалі зміщення 0 В (покриття № 8) (а) і -70 В (покриття № 13) (б).

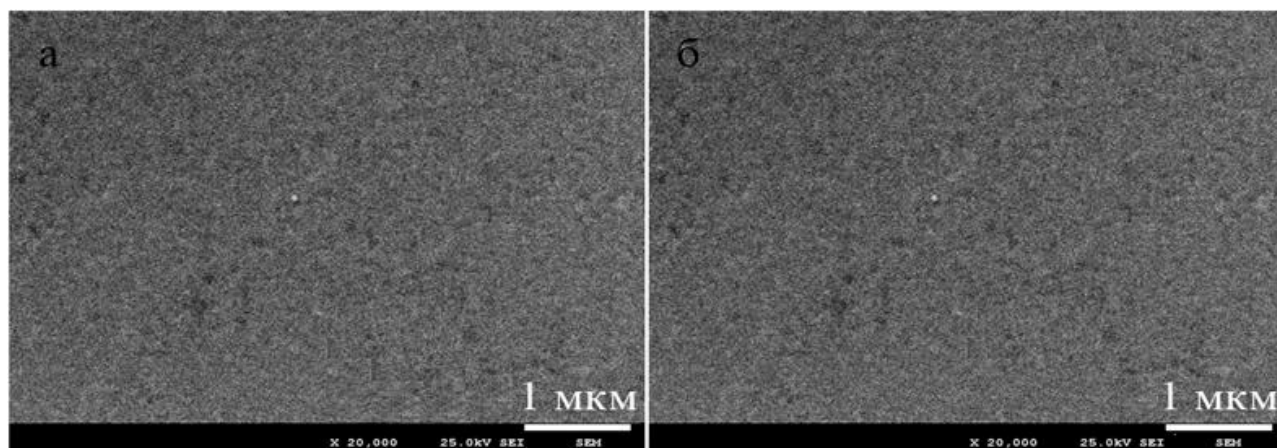


Рис. 3.9 РЕМ-зображення покриттів, осаджених при  $I_{Al} = 50$  мА (покриття № 16) (а) та 150 мА (покриття № 18) (б).

На рис. 3.10 приведені АСМ-зображення поверхні покриттів NbAlN, осаджених при різних концентраціях алюмінію, тобто при подачі різної сили току на алюмінієву мішень. Помітна слабо виражена стовпчаста структура, у той же час шерсткість поверхні покриттів зменшується зі зростанням концентрації алюмінію від 6,4 нм при нульовій концентрації до 1,61 нм при максимальній. Можна припустити, що зменшення шерсткості відбувається за рахунок утворення великої кількості ядер кристалоутворення при додаванні легуючого елемента, оскільки саме таке пояснення даного явища було запропоновано у роботі [312]. Поверхнева дифузія також посилюється, що додатково впливає на зменшення шерсткості поверхні покриттів [313,314].

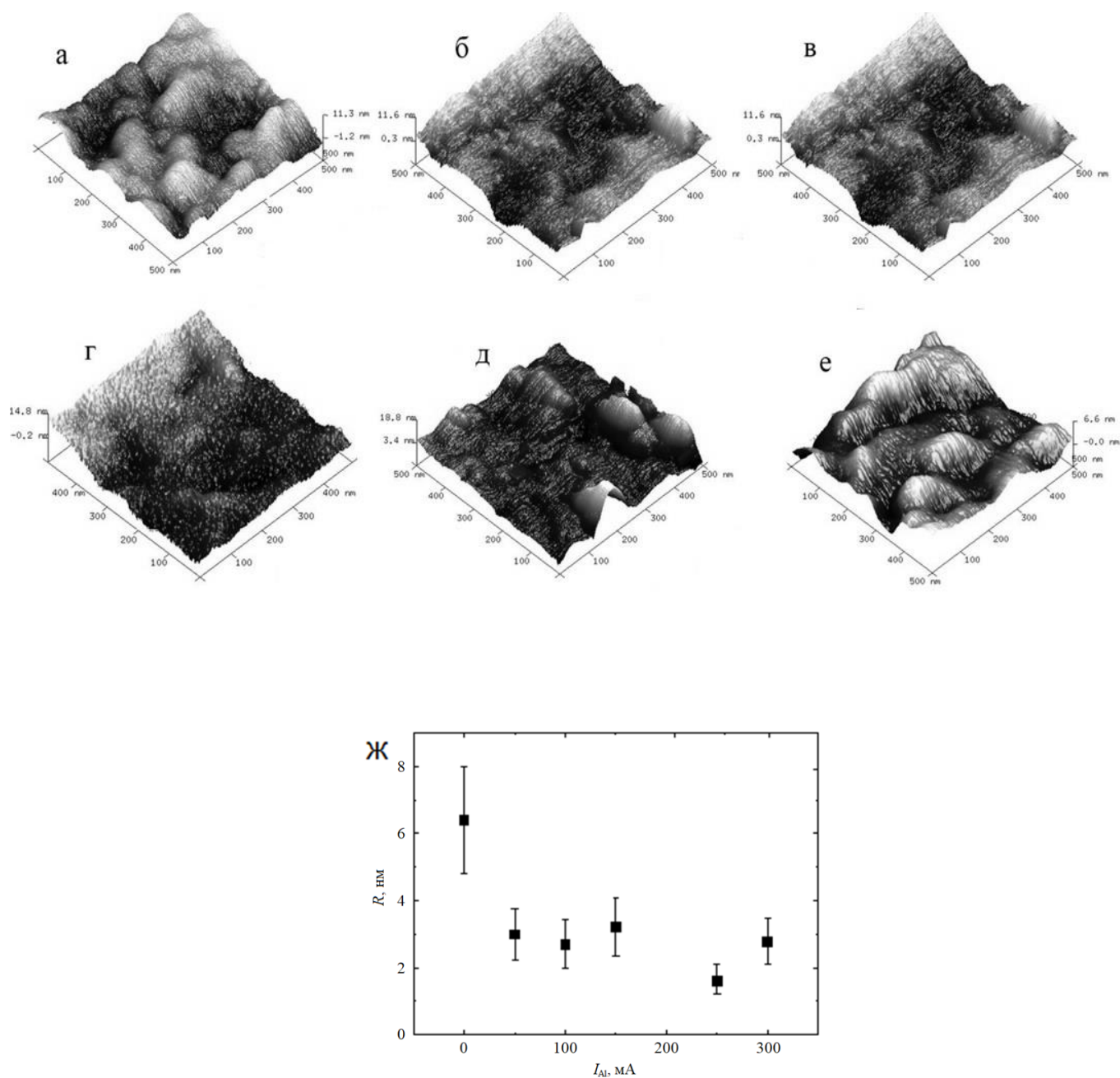


Рис. 3.10. АСМ-зображення покриттів NbAlN, осаджених при  $I_{\text{Al}} = 50$  мА (а), 100 мА (б), 150 мА (в), 200 мА (г), 250 мА (д) и 300 мА (е). Залежність шерсткості поверхні покриттів від струму на алюмінієвому катоді (ж).

### 3.1.3 Структурно-фазовий стан покриттів

У результаті досліджень покриттів NbN, що були осаджені при потенціалі зміщення від 0 до -70 В методом рентгенівської дифрактометрії (рис. 3.11) було визначено, що у покриттях формується нанокompatна структура з двох фаз: кубічної  $\delta$ -фази (ГЦК, просторова група Fm3m) та гексагональної  $\delta'$ -фази (ГЦП, просторова група P6<sub>3</sub>/mmc). На приведених дифрактограмах позначені відповідні піки, з розташування й інтенсивності яких можна помітити, що гексагональна фаза складає 5 ÷ 15 % від загального обсягу. Широкий галоподібний пік на кутах  $2\theta = 20 \div 30^\circ$  вказує на присутність незначної кількості аморфної фази у покриттях. Асиметрія великих піків  $\delta$ -NbN вказує на їх часткове перекриття піками гексагональної фази  $\delta'$ -NbN, а також на наявність дефектів пакування, що проявляються під дією напружень та деформацій при формуванні покриттів.

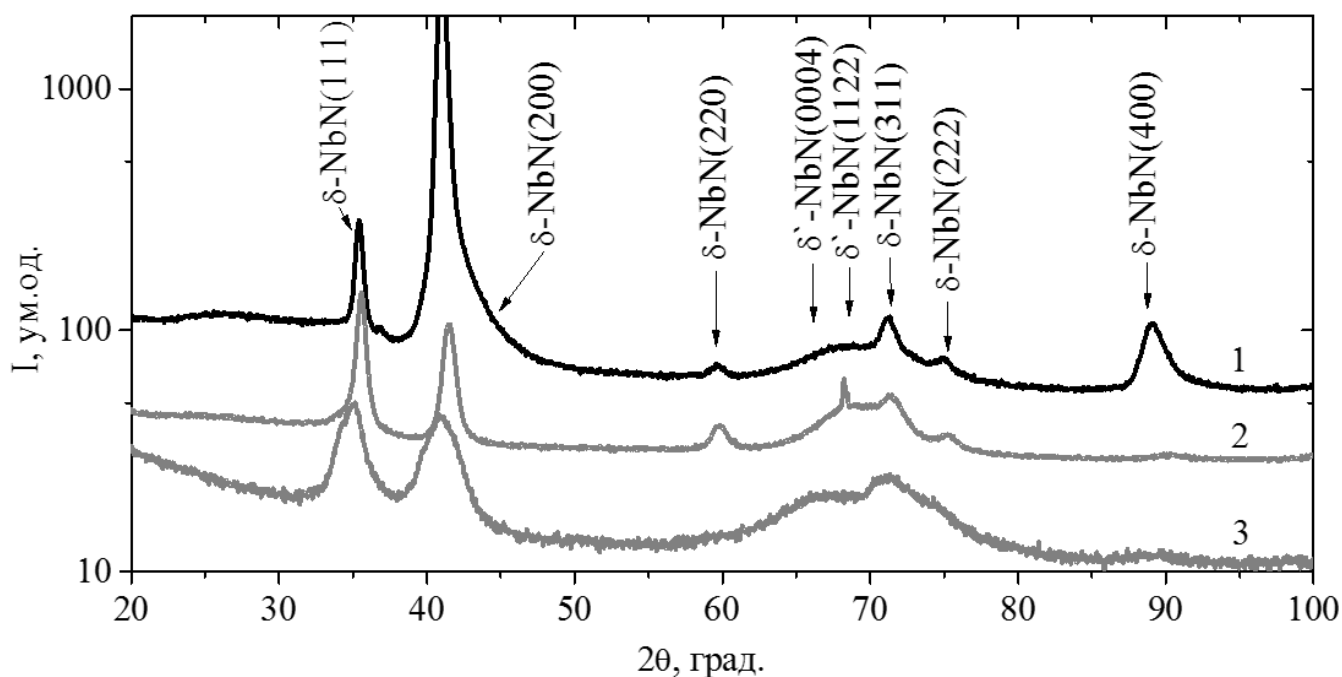


Рис. 3.11. Рентгенограми від покриттів нітриду ніобію, осаджених при потенціалі зміщення  $U_n = 0$  В (покриття № 1, крива 1),  $U_n = -40$  В (покриття № 4, крива 2),  $U_n = -70$  В (покриття № 5, крива 3).

За умови відсутності потенціалу зміщення у покриттях формується переважний напрямок зростання зерен (200), перпендикулярний до підкладинки. Для покриттів, осаджених при застосуванні потенціалу зміщення, збільшується частка зерен з орієнтацією (111), внаслідок чого утворюється структура з практично однаковою кількістю зерен (табл. 3.4), з переважними напрямками зростання (111) і (200).

У роботі [315] висловлюється припущення, що напрямок зростання зерен у тонких покриттях забезпечується мінімізацією енергії деформації та поверхневої енергії покриття, тобто – співвідношення цих двох енергій безпосередньо впливає на структуру покриттів. Зокрема, у статті [316] показано, що  $\delta$ -NbN (200) має саму низьку поверхневу енергію, отже, при низьких напруженнях має проявлятися структура з орієнтацією текстури (200). У такому випадку, поверхнева енергія буде привносити головний внесок у повну енергію системи. Із табл. 3.4 видно, що більшість малих піків зникає зі зростанням потенціалу зміщення на підкладинці, що дозволяє говорити про впорядкування зростання покриттів завдяки застосуванню потенціалу зміщення до підкладинок.

У результаті аналізу субструктурних характеристик покриттів, що приведені у табл. 3.5, було помічено закономірне зростання внутрішніх напружень у покриттях. Наприклад, для фази  $\delta$ -NbN характерне зростання напружень у більш ніж три рази. Високий рівень напружень у  $\delta'$ -фазі викликає викривлення відповідних кристалітів. Підвищення внутрішніх напружень всередині фази  $\delta$ -NbN від 0,16 % до 0,61 % одночасно зі збільшенням потенціалу зміщення сприяло збільшенню параметру кристалічної ґратки на 0,61 %. Збільшення потенціалу зміщення до -70 В призводило до значного диспергування структури осаджуваних покриттів до 4,65 нм. Помітне зменшення розмірів кристалітів для  $\delta$ -фази зумовлено збільшенням кількості центрів кристалізації на поверхні покриттів під час їх осадження.

Таблиця 3.4

Фазовий аналіз структури покриттів NbN у залежності від потенціалу зміщення.

$\delta$ -NbN (БД)			$\delta'$ -NbN (БД)			$U_n = 0$ В (покриття № 1)			$U_n = -40$ В (покриття № 4)			$U_n = -70$ В (покриття № 5)		
<i>hkl</i>	<i>I</i>	$2\theta$	<i>hkl</i>	<i>I</i>	$2\theta$	<i>hkl</i>	<i>I</i>	$2\theta$	<i>hkl</i>	<i>I</i>	$2\theta$	<i>hkl</i>	<i>I</i>	$2\theta$
			002	100	31,76									
111	87,5	35,35				111	7,36	35,32	111	100	35,57	111	100	35,10
			1010	28,2	34,48									
			1011	-	38,11	1011	1,70	36,91				1011	4,92	36,56
200	100	41,05				200	100	41,01	200	66,5	41,31	200	85,1	40,75
			1012	11,6	47,58	1012	1,11	46,68						
220	31,3	59,45				220	0,77	59,39	220	8,82	59,84			
			1120	5,38	61,78									
			0004	9,47	66,36	0004	1,06	66,76	0004	16,5	68,14	0004	26,1	66,23
			1122	3,58	71,15	1122	1,19	68,84	1122	15,4	69,57	1122	26,1	68,14
			2020	7,10	72,71	2020	1,12	69,52	2020	15,4	70,04	2020	26,1	68,77
			2021	-	74,94	2021	1,25	71,82	2021	12,0	72,41			
			1014	2,90	76,98	1014	0,47	76,59						
			2022	5,17	81,52	2022	0,35	78,55						
311	11,9	71,10				311	1,99	71,03	311	8,18	71,59	311	35,6	70,53
222	15,5	74,79				222	0,77	74,71	222	5,36	75,31	222	24,9	74,17
400	10,3	89,05				400	1,77	88,95						
			2023	-	92,28	2023	1,23	89,47						

У результаті аналізу субструктурних характеристик покриттів, осаджених при  $U_n = -40$  В, було зафіксовано збільшення середніх розмірів зерен кристалітів до 39,22 нм у фазі  $\delta$ -NbN при зменшенні мікродеформацій до 0,072 %.

Порівнюючи дані РСА досліджень з результатами АСМ можна відмітити формування масивних кристалітів фази  $\delta$ -NbN, що склалися з менших кристалітів різної кристалографічної орієнтації.

Таблиця 3.5

Залежність параметрів ґратки, розмірів зерен та внутрішніх напружень у покриттях NbN від потенціалу зміщення

	$a_{0(\delta)}$ , нм	$a_{0(\delta^*)}$ , нм	$L_{(\delta)}$ , нм	$L_{(\delta^*)}$ , нм	$\varepsilon_{(\delta)}$ , %	$\varepsilon_{(\delta^*)}$ , %	$c_0$ ( $\delta^*$ ), нм
$U_n = 0$ В (покриття № 1)	0,4398	0,312	16,88	2,07	0,16	1,29	0,560
$U_n = -40$ В (покриття № 4)	0,4368	0,310	15,95	2,06	0,18	1,38	0,550
$U_n = -70$ В (покриття № 5)	0,4425	0,315	4,65	1,53	0,61	1,87	0,564
БД [317]	0,4394	0,3001					0,5630

Порівняння результатів структурного та елементного аналізів вказує на формування сильної текстури (200) у випадку, коли якісне співвідношення атомів азоту до атомів ніобію є практично стехіометричним. У той же час, у випадку співвідношення  $n(\text{Nb})/n(\text{N}) = 0,7 \div 0,9$  маємо формування полікристалічної структури без переважної орієнтації кристалітів.

Рентгенограми від покриттів NbN, осаджених при різних потенціалах зміщення, приведені на рис. 3.12. Відмітимо, що збільшення потенціалу зміщення призводить до зменшення рефлексів від відповідних фаз у порівнянні зі рентгенограмами для покриттів, осаджених при більш низьких потенціалах.

На рис. 3.13 представлена зміна параметру кристалічної ґратки покриттів NbN, осаджених при  $U_n = -70$  В, що була виміряна для кристалографічної орієнтації (200) у вигляді залежності  $\sin^2 \psi$ . Простежується майже лінійна залежність параметру ґратки від  $\sin^2 \psi$ , де  $\psi$  – кут між нормаллю до зразка та нормаллю до досліджуваної площини ( $hkl$ ). Від’ємний кут нахилу графіку  $\sin^2 \psi$  свідчить про те, що покриття знаходяться у стисненому напруженому стані.

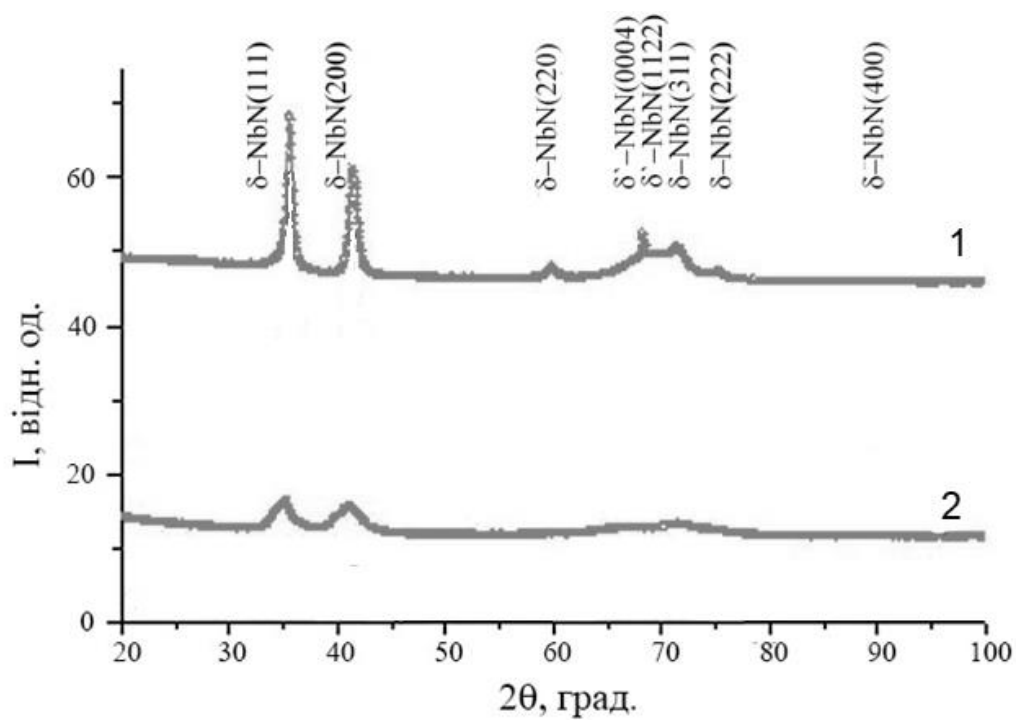


Рис. 3.12. Рентгенограми від покриттів NbN, осаджених при потенціалі зміщення -40 В (покриття № 4, крива 1) -70 В (покриття № 5, крива 2).

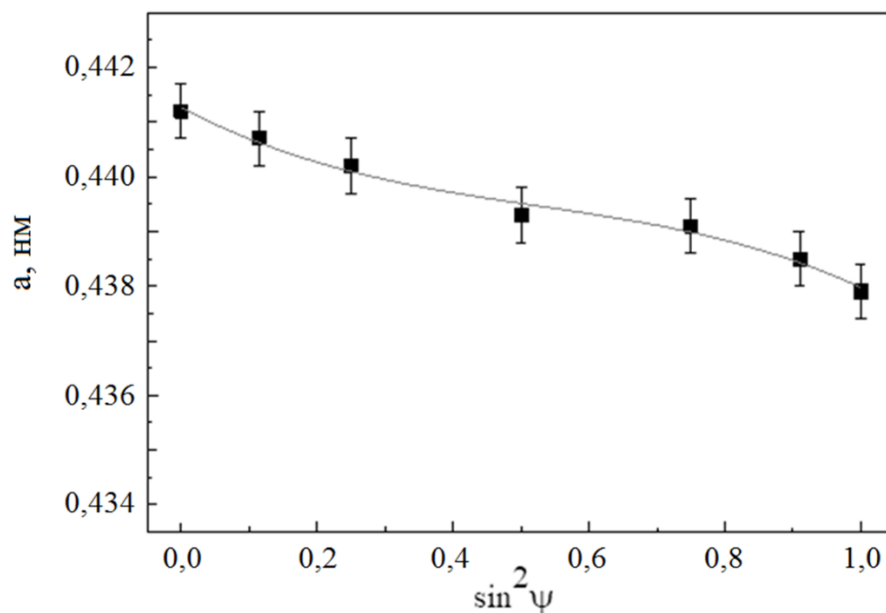


Рис. 3.13. Залежність параметра кристалічної ґратки покриття NbN (№ 5,  $U_n = -70$  В) від  $\sin^2 \psi$ .



Покриття NbN характеризуються значною пружною анізотропією, оскільки їх коефіцієнт анізотропії  $A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12})$ , є суттєво меншим за одиницю та змінюється в діапазоні  $0,31 \div 0,62$  в залежності від літературних коефіцієнтів (табл. 3.6). Видно, що результати для NbN і NbN<sub>0,75</sub> добре узгоджуються з експериментальними та теоретичними даними інших дослідників. Присутність вакансій азоту призводить до збільшення модуля Юнга та коефіцієнта анізотропії, а також до зменшення коефіцієнту Пуассона, що свідчить про посилення N-дефектів у досліджуваному нітриді ніобію. Під час проведення цих досліджень, пружні сталі рентгенівської дифракції були розраховані для площини (200) з використанням експериментальних даних з робіт Чена та його колег [318] на основі моделі Ройса, що використовує однонапружений стан усіх кристалітів.

Таблиця 3.6

Постійні пружності другого порядку  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  і  $C_{44}$  (у ГПа), коефіцієнт анізотропії  $A$ , модуль Юнга  $E$  (у ГПа) та коефіцієнт Пуассона  $\nu$  кубічної ґратки NbN, отримані з розрахунків та експериментальних літературних даних

$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$A$	$E$	$\nu$	Примітка
590	143	80	0,36	295	0,332	Розрахунок <sup>a</sup>
673	128	103	0,38	361	0,306	Розрахунок
568	179	108	0,56	358		Розрахунок [319]
628	133	103	0,42	582	0,174	Розрахунок [320]
630	134	85	0,34	346	0,307	Розрахунок [321]
649	136	80	0,31			Розрахунок [322]
697	101	94	0,32			Розрахунок [323]
498	212	89	0,62			Розрахунок [324]
556	152	125	0,62			Експеримент [325]
608	134	117	0,49			Експеримент [318]

<sup>a</sup> Розрахунок для NbN. <sup>б</sup> Розрахунок для NbN<sub>0,75</sub>.

Результати дослідження напружень показують, що параметр ґратки для покриттів NbN, осаджених при потенціалі зміщення -70 В (покриття № 5) складає  $a_0 = 0,4401 \pm 0,0005$  нм, а напруження  $\sigma = -3,2 \pm 0,2$  ГПа. Можна стверджувати, що стискуючі напруження  $3 \div 4$  ГПа виникли під час осадження покриттів. У результаті бомбардування зростаючого покриття прискореними іонами вони набувають енергію ( $U_{пл} - U_n$ ), де  $U_{пл}$  – потенціал плазми, що є початком утворення дефектів у кристалітах NbN. Параметр ґратки покриття NbN виходить дещо більшим у порівнянні зі значеннями для об'ємного зразку (0,4394 нм), що вказує на наявність дефектів, таких як зміщені кристаліти, утворення яких пов'язане з гідростатичною складовою напружень [163,326].

Результати дослідження зв'язків у покриттях NbN методом РФС приведені на рис. 3.14. Із літературних джерел відомо, що у результаті контакту покриття з повітрям у умовах підвищеної температури у покриттів формується оксид ніобію [327]. Піки при 204,7 еВ та 206,88 еВ визначаються як Nb 3d у NbN (203,97 еВ [328]) та у  $Nb_2N_{2-x}O_{3+x}$  (207,0 еВ [329]). Для покриттів NbN пік при 397,4 еВ у спектрі N 1s визначається зв'язками Nb-N [327]. Спектри O 1s від покриттів NbN розташовані в діапазоні 530,5 еВ, що відповідає з'єднанням Nb-O у  $Nb_2O_5$  (530,4 еВ) та  $Nb_2O_2$  (530,7 еВ [330]). Виходячи з того факту, що кожна фаза нітриду ніобію має енергію зв'язку N 1s та Nb 3d<sub>5/2</sub>, відмінну від інших фаз, можна зробити висновок про переважну концентрацію фази  $\delta$ -NbN (N 1s 397,2 еВ; Nb 3d<sub>5/2</sub> 204,2 еВ) у порівнянні з фазою  $\delta'$ -NbN (N 1s 397,77 еВ; Nb 3d<sub>5/2</sub> 204,1 еВ) [331]. Хімічний зсув основних рівнів  $\Delta BE$  (N 1s-Nb 3d<sub>5/2</sub>) пояснюється з точки зору змін у розподілі заряду, що забезпечують індикацію ступенів іонності та ковалентності [332]. Розрахунки хімічного зсуву основних рівнів указують на збільшення частки ковалентного зв'язку зі збільшенням концентрації фази  $\delta'$ -NbN у досліджуваних покриттях ( $\Delta BE$  ( $\delta'$ -NbN) = 193,7 еВ,  $\Delta BE$  ( $\delta$ -NbN) = 193,0 еВ).

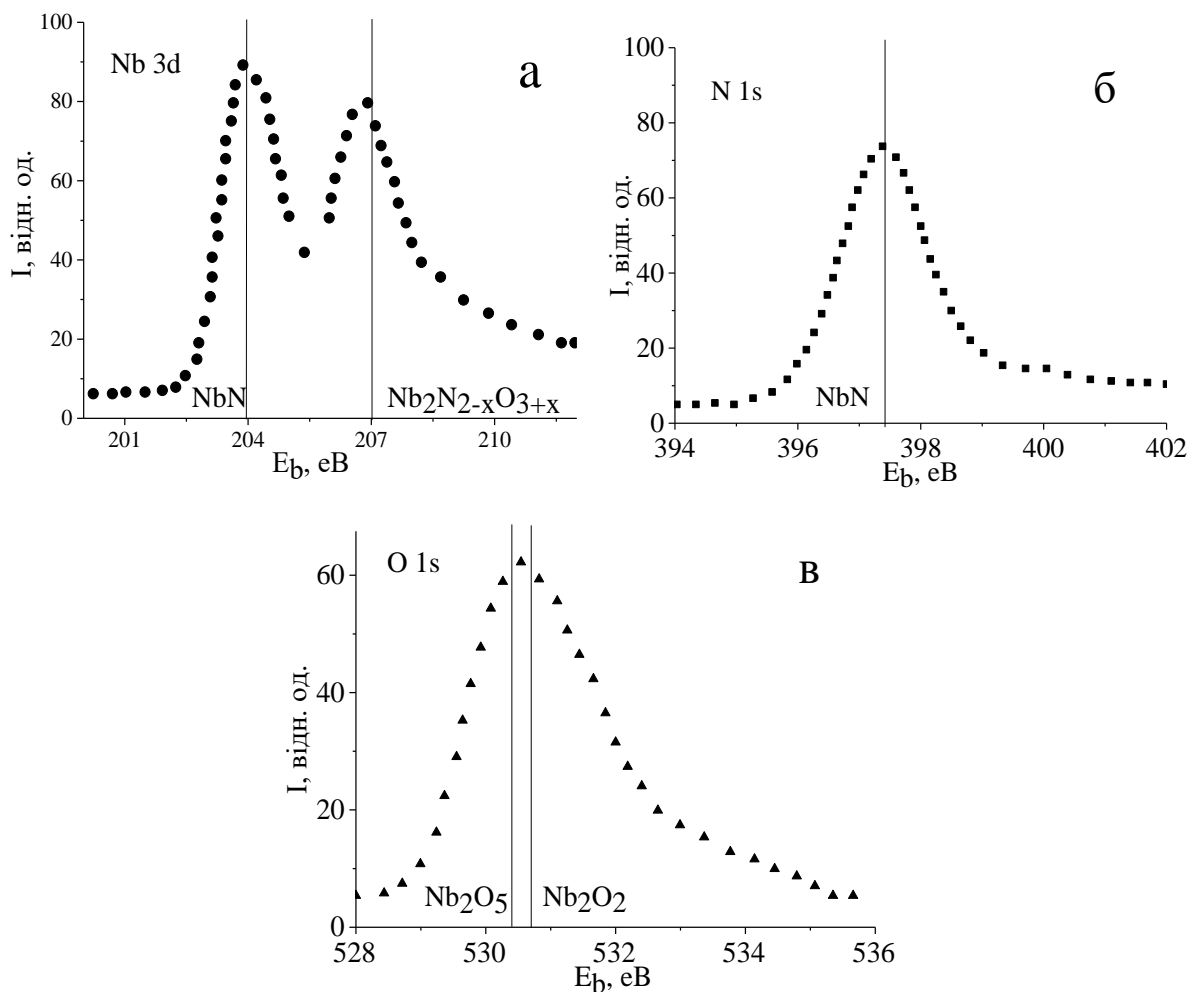


Рис. 3.14. РФС спектри основних рівнів у покриттях NbN. Вертикальні лінії позначають енергії зв'язку піків РФС: Nb 3d у NbN, 203,97 eВ [328] і Nb<sub>2</sub>N<sub>2-x</sub>O<sub>3+x</sub>, 207,0 eВ [329]; N 1s у NbN, 397,4 eВ [327]; O 1s у Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 530,4 eВ, Nb<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 530,7 eВ [330].

Рентгенограми від покриттів NbSiN, осаджених при різних потенціалах зміщення, приведені на рис. 3.15. У випадку додавання до покриттів кремнію під час осадження, на рентгенограмах з'являються піки від кубічної фази  $\delta$ -NbN (PDF № 38-1155), аналогічно покриттям NbN. Однак у даному випадку в якості другої системи маємо піки від фази Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (PDF № 40-1129), а також зазначимо, що у фазі  $\delta$ -NbN з'являються кристаліти з переважним напрямком зростання (200). Додаткові дослідження субструктурних характеристик указують на те, що покриття NbSiN мають менші викривлення у порівнянні з покриттями NbN, в них також присутня певна кількість гексагональної кристалічної фази  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (hP14, P6<sub>3</sub>, No. 173) з

розміром кристалітів до 35 нм та кубічної квазіаморфної фази  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  з кристалітами розміром до 2 нм. Деяка асиметрія дифракційних піків  $\delta$ -NbN з боку більших кутів свідчить про наявність певних дефектів пакування, що зазвичай з'являються завдяки напружено-деформованому стану при формуванні покриттів. Застосування негативного потенціалу зміщення призводить до суттєвих змін кристалітів фази  $\delta$ -NbN та утворенню переважно квазіаморфної фази  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  на відміну від кристалічної  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Середній розмір кристалітів фази  $\delta$ -NbN зменшується при цьому від 27 до 11 нм за рахунок збільшення кількості точок зародкоутворення в результаті збільшення інтенсивності осадження зразків. Рівень мікрODEформацій збільшується зі збільшенням потенціалу зміщення на підкладинці та складає 0,26% при -70 В (табл. 3.7).

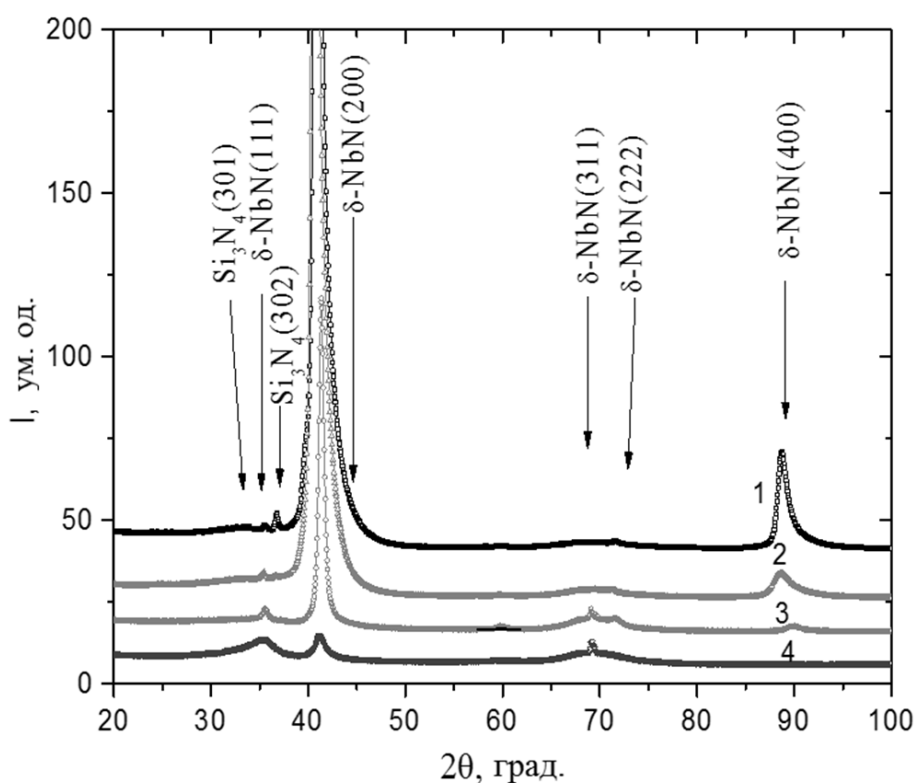


Рис. 3.15. Рентгенограми від покриттів NbSiN, осаджених при  $U_n = 0$  В (покриття № 8, крива 1), -20 В (покриття № 9, крива 2), -40 В (покриття № 10, крива 3), -70 В (покриття № 13, крива 4).

Параметр кристалічної ґратки у випадку застосування негативного потенціалу зміщення  $-40$  В суттєво більший за значення параметрів ґраток покриттів, осаджених при інших умовах осадження, завдяки нестачі атомів азоту для утворення з'єднань з усіма атомами кремнію. Це призводить до розчинення надлишку кремнію в кристалічній ґратці нітриду ніобію, що й призводить до збільшення об'єму кристалічної ґратки.

Таблиця 3.7

Параметри ґратки, розмір зерен та внутрішні напруження у покриттях NbSiN у залежності від потенціалу зміщення на підкладинці

	$a_{0(\delta)}$ , нм	$a_{0(\gamma/\beta)}$ , нм	$L_{(\delta)}$ , нм	$L_{(\gamma/\beta)}$ , нм	$\varepsilon_{(\delta)}$ , %	$\varepsilon_{(\gamma/\beta)}$ , %	$c_{0(\beta)}$ , нм
$U_n = 0$ В (покриття № 8)	0,441	-/0,746	27,22	-/35,35	0,1	0,07	0,29
$U_n = -20$ В (покриття № 9)	0,4362	0,773/0,739	16,80	2,07/24,2	0,17	1,3/0,12	0,29
$U_n = -40$ В (покриття № 10)	0,4438	-/0,758	17,23	-/6,52	0,16	-/0,43	0,2911
$U_n = -70$ В (покриття № 13)	0,438	0,774	11,05	2,05	0,26	1,4	-
БД[317]	0,4394						

Додаткові рентгенограми від покриттів NbSiN, осаджених при різних потенціалах зміщення, приведені на рис. 3.16. Можна сказати, що дані покриття мають нанокмпозитні структуру та являють собою сукупність  $\delta$ -NbN<sub>x</sub> нанокристалітів, розташованих у аморфній матриці Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ( $\delta$ -NbN<sub>x+a</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). На відміну від покриттів NbN, покриття NbSiN характеризуються переважною орієнтацією зерен (200). Незважаючи на однаковий розмір зерен, шерсткість поверхні покриттів NbSiN дещо менша у порівнянні з покриттями NbN. Можна припустити, що аморфна фаза Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> у нанокмпозитних покриттях NbSiN впливає

на рельєф поверхні [285,329,330,333], отже шерсткість поверхні нанокompозитних покриттів має бути нижчою ніж у покриттів NbN.

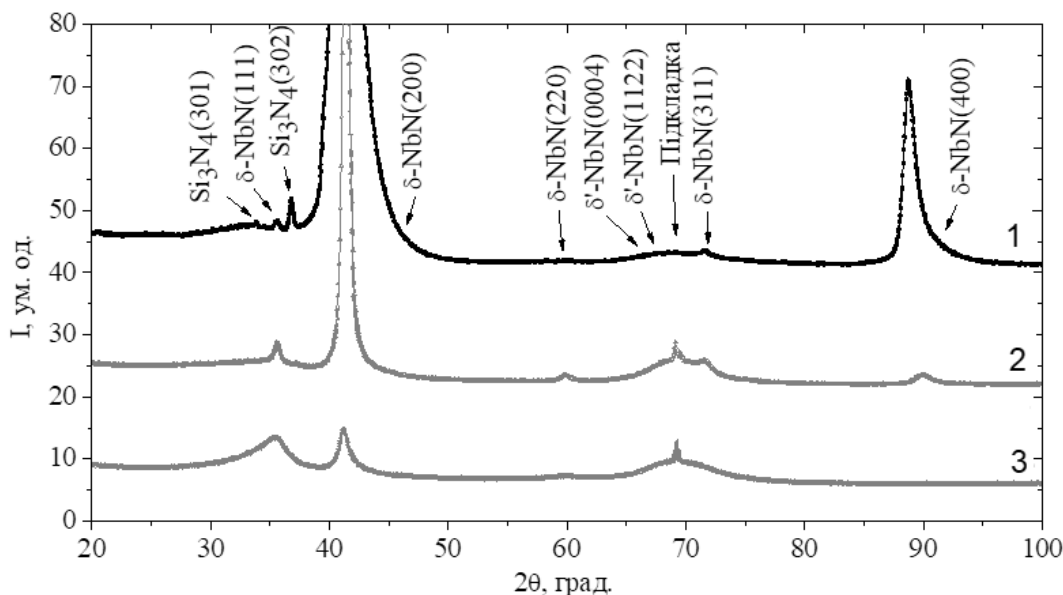


Рис. 3.16. Рентгенограми від покриттів NbSiN, осаджених при нульовому потенціалі зміщення (покриття № 8, крива 1), та при -40 В (покриття № 11, крива 2) і -70 В (покриття № 13, крива 3).

На рис. 3.17 показана зміна параметру кристалічної ґратки NbN, виміряного для кристалографічної орієнтації (200) як функція  $\sin^2 \psi$  для покриттів NbSiN, осаджених при  $U_n = -70$  В. На відміну від практично лінійної залежності, характерної для покриттів NbN (рис. 3.13), додавання атомів кремнію спричиняє зростання кривизни графіку, що може бути наслідком впливу градієнту напружень по глибині покриттів, або ж результатом наявності більш складного напруженого стану через присутність кристалітів, що межують та взаємодіють з гексагональною структурою. Відхилення від лінійності також можуть бути пов'язані зі зміною характеру міжатомних зв'язків з більш іонного для NbN до більш ковалентного для SiN. Також можна сказати, що присутність атомів кремнію зменшує параметр кристалічної ґратки NbN, що пояснюється появою вакансій у підґратці азоту, тобто утворенням нестехіометричних плівок, або ж частковим заміщенням атомів ніобію атомами кремнію у кристалічній ґратці.

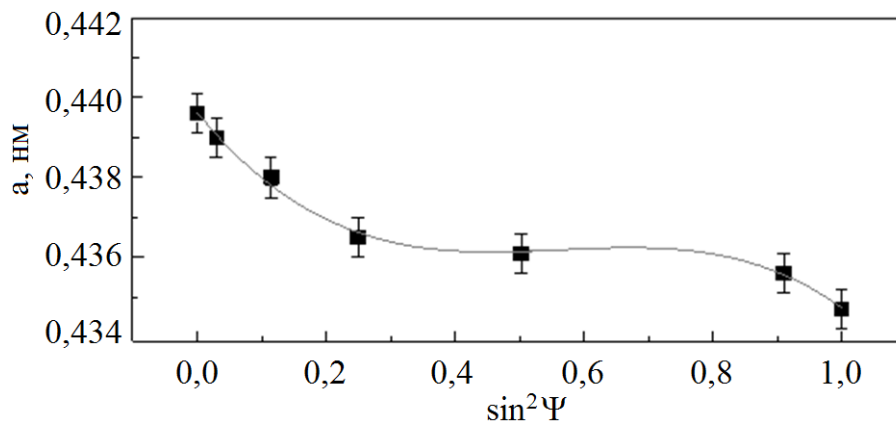


Рис. 3.17. Залежність параметру кристалічної ґратки від  $\sin^2 \psi$  для покриттів NbSiN, осаджених при  $U_n = -70$  В (покриття № 13).

Осаджені покриття знаходяться у стисненому напруженому стані, про що свідчить спадання кривих  $\sin^2 \psi$ .

Згідно з результатами досліджень напружень можна стверджувати, що параметр ґратки покриттів NbSiN (зразок № 13) складає  $a_0 = 0,4357 \pm 0,007$  нм, а внутрішні напруження сягають значень  $\sigma = -4,3 \pm 0,9$  ГПа. Для покриттів NbSiN характерно утворення стискуючих напружень безпосередньо в процесі осадження за рахунок подачі негативного потенціалу зміщення на підкладинки.

Розглянемо тепер вплив легування алюмінієм у процесі магнетронного осадження покриттів NbN. На рис. 3.18 показані рентгенограми від покриттів NbAlN з різними концентраціями алюмінію. При невеликих концентраціях, тобто струмах на мішені алюмінію до 50 мА, помітний невеликий зсув дифракційного профілю у порівнянні з покриттями NbN, що свідчить про зменшення параметру кристалічної ґратки від 0,4394 нм до 0,4305 на внаслідок формування твердого розчину заміщення  $Nb_xAl_{1-x}N$ . Зі збільшенням концентрації алюмінію, тобто зі зростанням  $I_{Al}$ , можна помітити асиметричне зміщення піків у бік великих кутів. Розділення цих піків (рис. 3.19) вказує на утворення двофазного нанокompозиту під час осадження, що складається з фази  $\delta-NbN_x$  та фази твердого розчину заміщення  $Nb_xAl_{1-x}N$ .

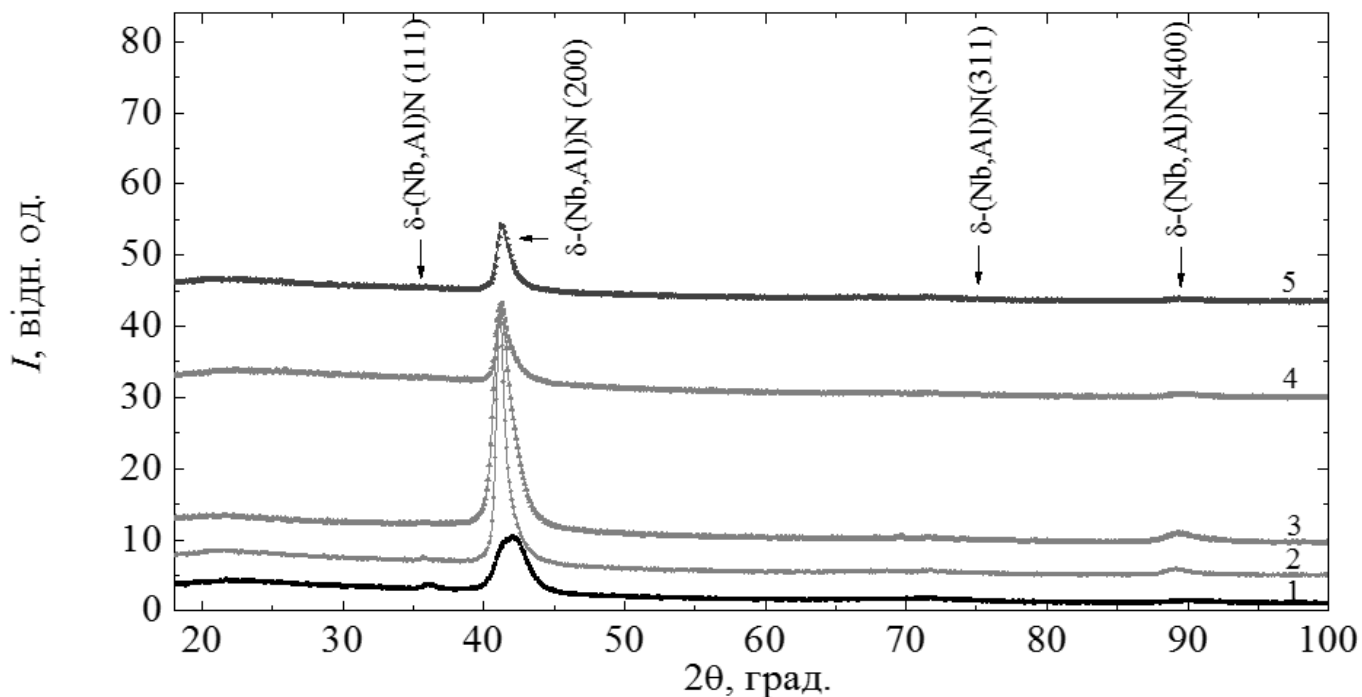


Рис. 3.18. Рентгенограми від покриттів NbAlN, осаджених при різних струмах на алюмінієвій мішені:  $I_{Al} = 50$  мА (крива 1),  $I_{Al} = 100$  мА (крива 2),  $I_{Al} = 150$  мА (крива 3),  $I_{Al} = 250$  мА (крива 4),  $I_{Al} = 300$  мА (крива 5).

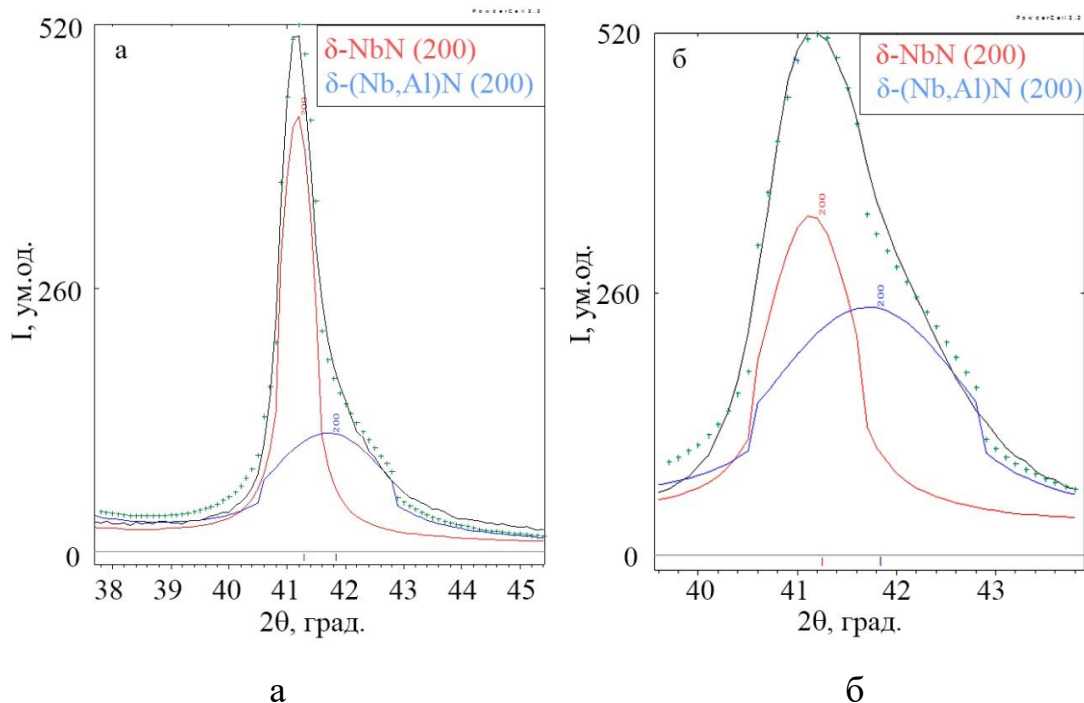


Рис. 3.19. Ділянки з відокремленими дифракційними профілями для покриттів NbAlN, осаджених при  $I_{Al} = 100$  мА (а) та  $I_{Al} = 150$  мА (б).



На основі правила Вегарда [334] була обчислена концентрація алюмінію, що склала до 4 ат.% у першій фазі та до 14 ат.% у другій. У якості еталонів для кристалічних ґраток використовувалися  $a(\text{AlN}) = 0,4069$  нм та  $a(\text{NbN}) = 0,4376$  нм [317]. Структурні характеристики покриттів NbAlN представлені у табл. 3.8, де  $I_{\text{Al}}$  позначає струм на алюмінієвому катоді,  $D_1$  та  $D_2$  – середній розмір зерен фаз  $\delta\text{-NbN}_x$  та  $\delta\text{-Nb(Al)N}$  відповідно,  $\langle \varepsilon_1 \rangle$  та  $\langle \varepsilon_2 \rangle$  – середні мікронапруження.

Таблиця 3.8

Структурні характеристики покриттів NbAlN у залежності від концентрації алюмінію (струму на алюмінієвій мішені)

Покриття	$I_{\text{Al}}$ , мА	Головна фаза	$D_1$ , нм	$D_2$ , нм	$\langle \varepsilon_1 \rangle$ , %	$\langle \varepsilon_2 \rangle$ , %	Переважаюча орієнтація
NbAlN	50	$\delta\text{-(Nb,Al)N}$	4,04	–	0,72	–	(200)
	100	$\delta\text{-(Nb,Al)N}$	4,40	14,89	0,66	0,20	(200)
	150	$\delta\text{-(Nb,Al)N}$	4,40	9,51	0,66	0,31	(200)
	250	$\delta\text{-(Nb,Al)N}$	4,88	11,77	0,60	0,25	(200)
	300	$\delta\text{-(Nb,Al)N}$	4,66	11,2	0,62	0,26	(200)

При великих концентраціях алюмінію, тобто при струмах на алюмінієвій мішені, що складали 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 [315,316]. Додаткові рентгеноструктурні дослідження зразків з високою концентрацією алюмінію (рис. 3.20) також вказують на розділення твердого розчину  $\delta\text{-(Nb,Al)N}$  на дві складові – аморфну фазу AlN (широкі піки на кутах  $2\theta = 32\text{-}38$  градусів та  $40\text{-}46$  градусів) та кристалічну фазу  $\delta\text{-NbN}$ .

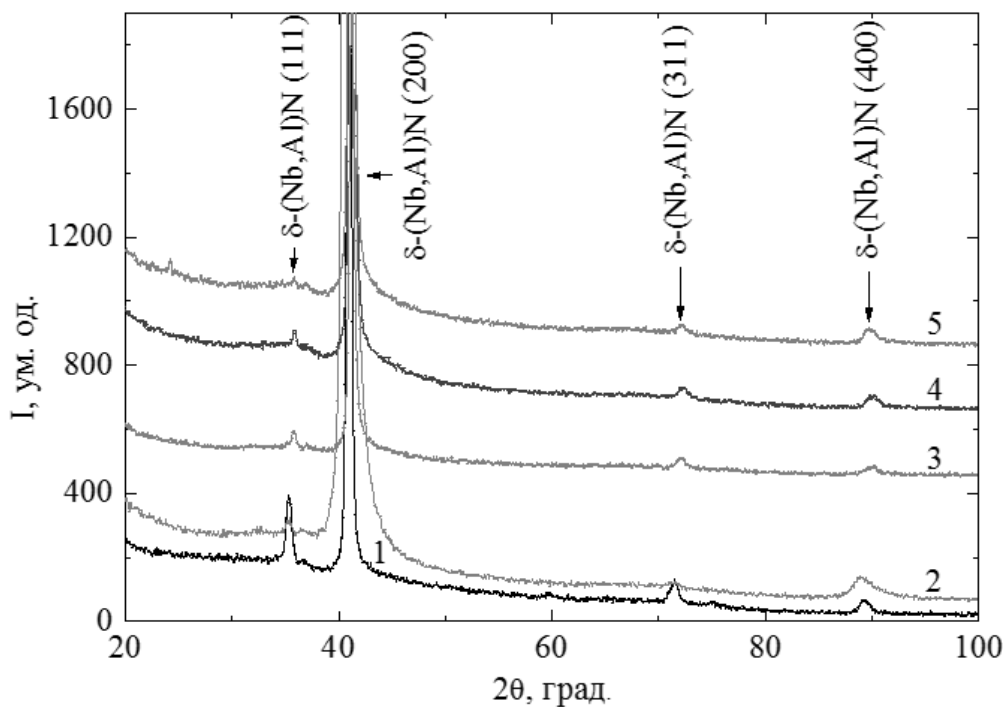


Рис. 3.20. Рентгенограми від покриттів NbAlN з різною концентрацією алюмінію, осаджених при струмах на алюмінієвій мішені ( $I_{Al}$ ) 50 мА (крива 1), 100 мА (крива 2), 150 мА (крива 3), 250 мА (крива 4), 300 мА (крива 5).

Спектри РФС від основних рівнів покриттів NbAlN приведені на рис. 3.21. Ідентифікація проводилась з використанням даних роботи [335]. Можна стверджувати, що Nb-N та Al-N є основними зв'язками у покриттях NbAlN. Порівняння результатів досліджень РСА та РФС свідчить про те, що нітрид алюмінію присутній у тонких покриттях NbAlN у вигляді аморфної фази. Також у зразках було виявлено присутність зв'язків Nb-O та Al-O, що може бути пояснено накопиченням невеликої кількості кисню у покриттях на основі нітриду ніобію [336]. Збільшення концентрації алюмінію призводить до переходу структури тонких покриттів NbAlN від нанокристалічної до нанокompatитної.

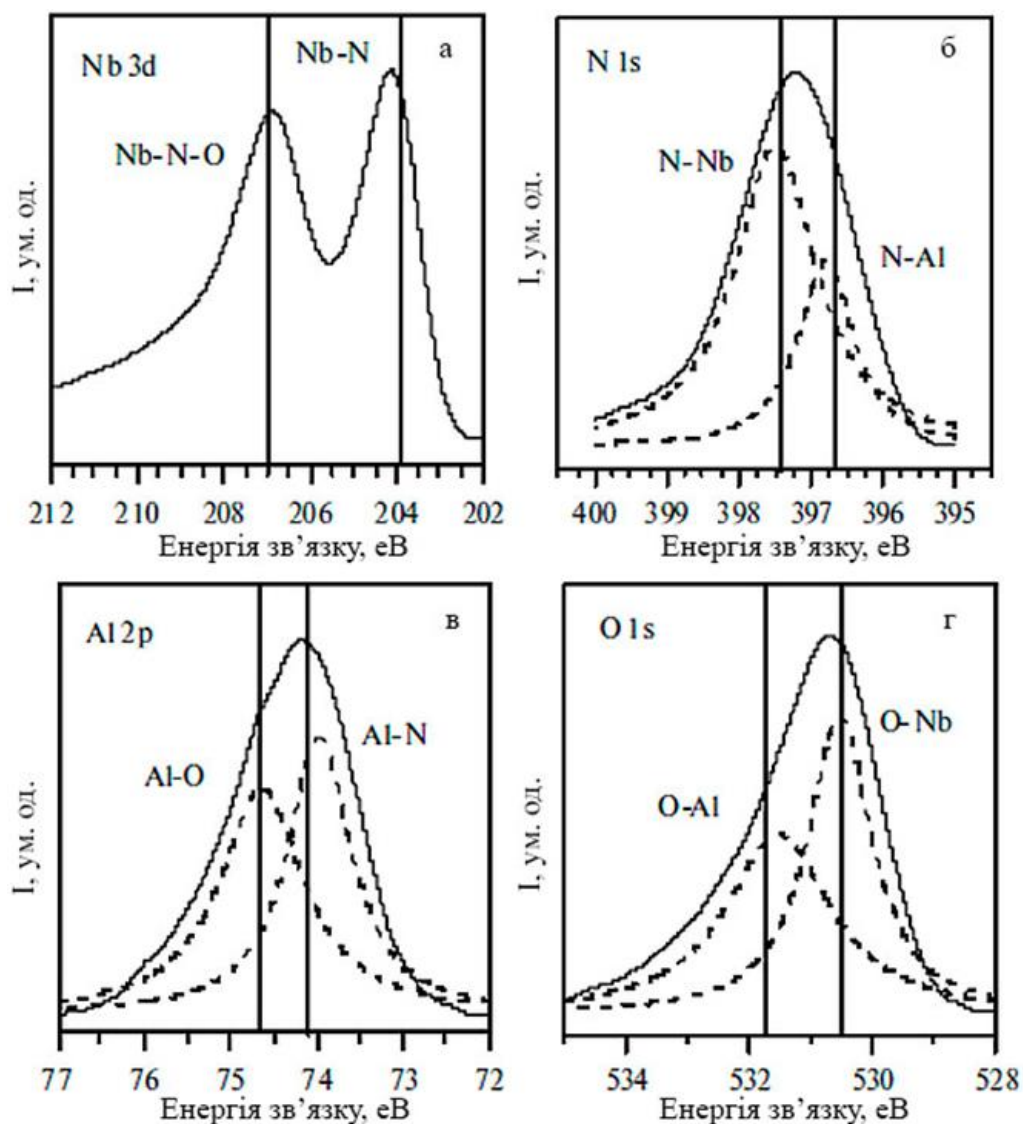


Рис. 3.21. Типові спектри основних рівнів рентгено-флуоресцентної спектроскопії покриттів NbAlN; відокремлені компоненти спектрів позначені пунктиром, вертикальні лінії позначають відповідні енергії зв'язків атомів згідно з [283,335].

### 3.1.4 Кристалічна структура покриттів

ПЕМ-зображення поперечного перетину покриття NbSiN, осадженого при  $U_n = -70$  В, представлено на рис. 3.22 а. Загальна товщина покриття складала 1,15 мкм. Видимі границі зерен не простежуються, хоча й повинні при такому збільшенні. ЕДС аналіз підтверджує однорідність розподілу Nb та Si по всій глибині покриття. Чітке розмежування кристалічної кремнієвої ґратки з

нанокompозитним покриттям показано на рис. 3.22 б. 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 нанокompозитної структури свідчать і дифракційні кільця зі слабо-інтенсивною картиною плям, що показані на рис. 3.22 б.

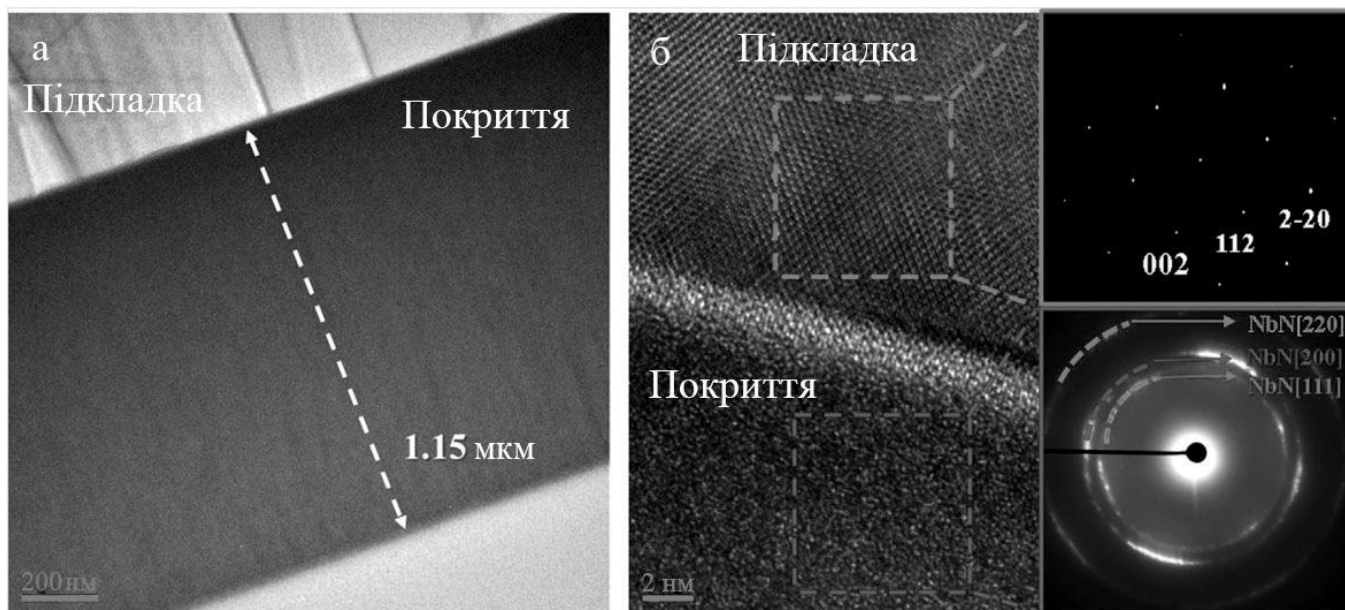


Рис. 3.22. ПЕМ-зображення поперечного перетину покриття NbSiN, осадженого при  $U_n = -70$  В (а), межа плівки та підкладки (б) у збільшеному вигляді. Відповідні дифракційні зображення представлені на вставках (зона вісі (110)).

Подальші дослідження фокусувалися на різних ділянках покриттів NbSiN рис. 3.23. Невеликі кристалічні області візуалізувалися за допомогою швидкого перетворення Фур'є, яке показує деякі дифузійні кільця з добре локалізованими плямами, підтверджуючи нанокристалічну/аморфну структуру зразку, аналогічну тій, що спостерігалася у нанокompозитних покриттях NbC [337]. Швидке перетворення Фур'є демонструє чітко визначені кільця, що відповідають [111], [200], [220] та [311] кубічній структурі  $\delta$ -NbN. Стала ґратки складає  $a = 0,4328 \pm 0,007$  нм, тобто це значення менше, ніж об'ємне значення для ґратки  $\delta$ -NbN, що свідчить про включення атомів кремнію в елементарну комірку NbN та/або

присутність вакансій азоту. Дані результати повністю відповідають підсумкам досліджень за допомогою РСА (рис. 3.16). Розмір кристалів складає  $3 \pm 1$  нм, він був оцінений за допомогою фільтрації швидкого перетворення Фур'є. Енергодисперсійний аналіз підтверджує гомогенний розподіл ніобію та кремнію у покриттях, до того ж, згідно з результатами РФС, вміст ніобію у 2,2 рази перевищує вміст кремнію у зразку.

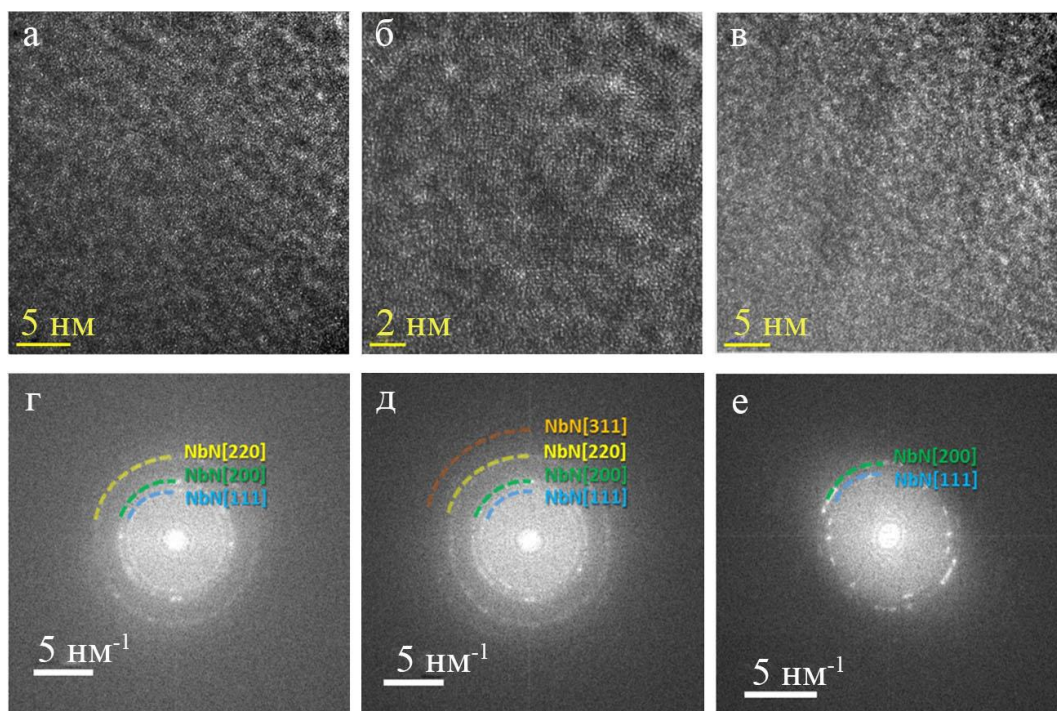


Рис. 3.23. ПЕМ-мікрофотографії з високою роздільною здатністю та зображення швидкого перетворення Фур'є покриттів NbSiN, осаджених при  $U_n = -70$  В: ділянки, близькі до інтерфейсу (а), середини покриття (б) та поверхні покриття (в).

ПЕМ-зображення поперечного перетину покриттів NbAlN з великою концентрацією алюмінію, тобто осаджених при струмі на алюмінієвій мішені 300 мА (покриття № 22), показані на рис. 3.24, і на них чітко простежується стовпчаста структура зростання покриттів. На рис. 3.24 в додатково приведено ПЕМ-зображення проміжного шару між покриттям та підкладкою.

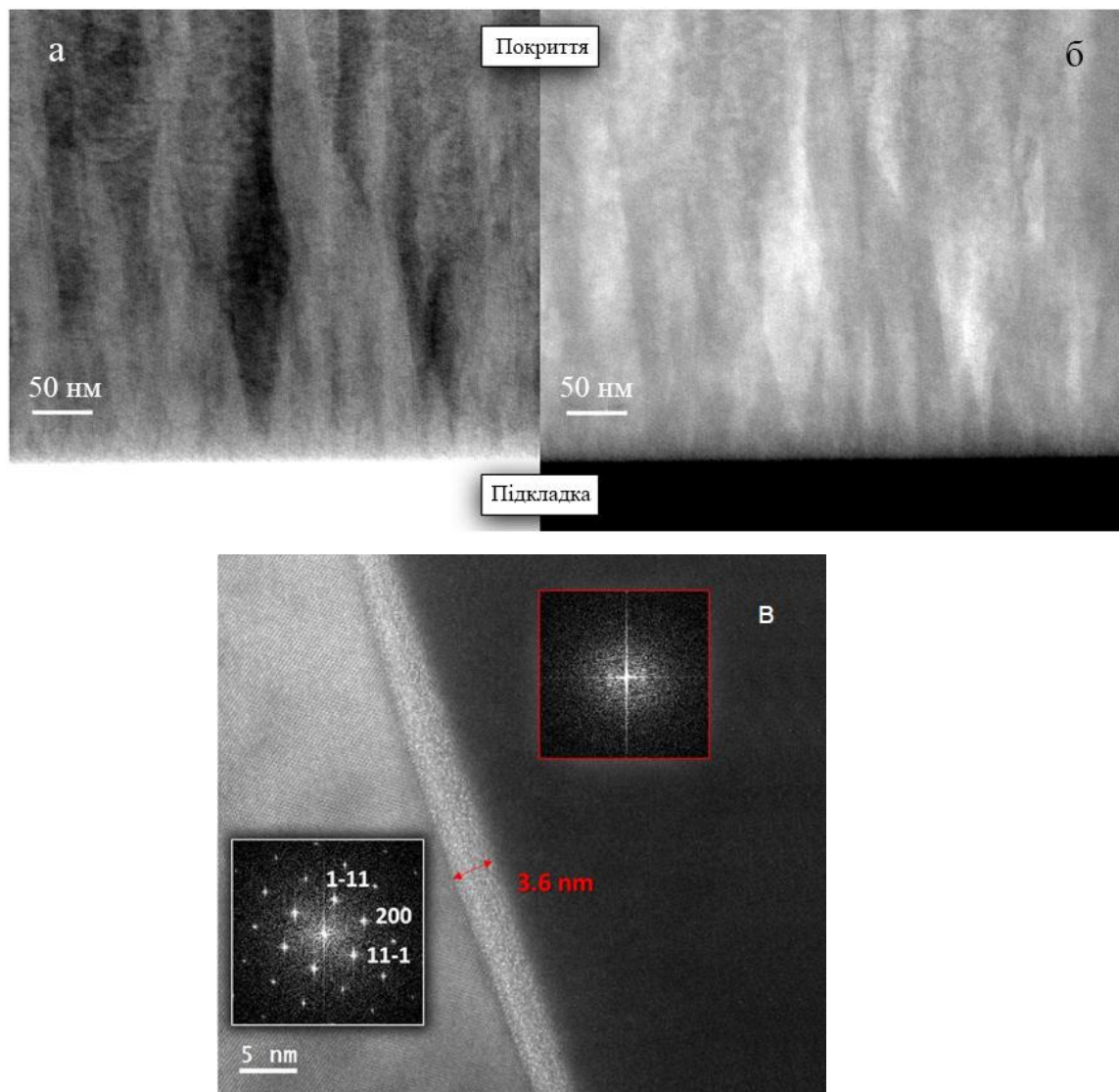


Рис. 3.24. Світлопольне (а) та темнопольне (б) ПЕМ-зображення поперечного перетину покриття NbAlN (зразок № 22); ПЕМ-зображення проміжного шару між підкладкою та покриттям (в). Відповідні зображення електронної дифракції показані на вставках.

Після досліджень ділянки на розмежуванні підкладки/покриття (рис. 3.25) було знайдено тонкий прошарок оксиду кремнію товщиною 3,6 нм. Дослідження цього прошарку за допомогою швидкого перетворення Фур'є [338] не виявили жодних піків, що свідчить про відсутність періодичних структур у ньому. Застосування швидкого перетворення Фур'є до аналізу поверхні покриття (рис. 3.25 а) продемонструвало наявність трьох різних структурних складових (рис. 3.25 б). Зображення оберненого швидкого перетворення Фур'є для кожної з

цих структур приведено на рис. 3.25 в, г та д відповідно. Комбінування результатів для ділянок, позначених червоним та синім кольором, показує наночастинки розміром  $3 \div 4$  нм, що підтверджує висновки досліджень за методом РСА щодо розмірів фази  $\delta\text{-NbN}_x$ . Базуючись на результатах досліджень з використанням ПЕМ можна припустити, що у приповерхневих шарах глибиною до 10 нм не утворюється твердий розчин заміщення  $\delta\text{-(Nb,Al)N}$ . Однак, згідно з роботою [6], у приповерхневих шарах можлива поява нанокompatивної структури  $\alpha\text{-AlN}/\text{nc-NbN}$ , що також може слугувати поясненням низької шерсткості покриттів з великими концентраціями алюмінію. У глибині покриттів формується суміш фаз  $\delta\text{-NbN}_x$  і  $\delta\text{-(Nb,Al)N}$ .

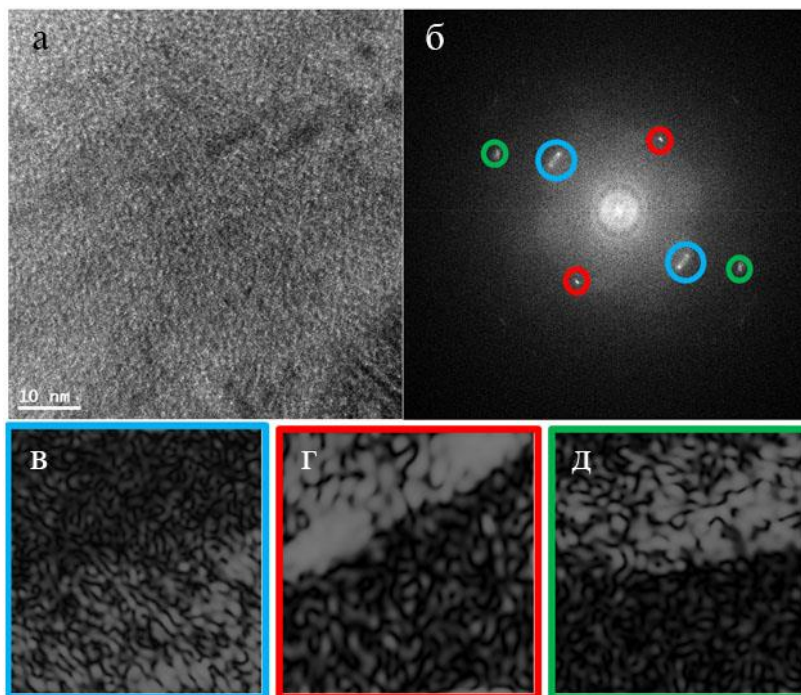


Рис. 3.25. ПЕМ-зображення покриттів NbAlN, осаджених при  $I_{\text{Al}} = 300$  мА

Дифрактограми, приведені на рис 3.26, показують, що покриття NbAlN мають гранецентровану кристалічну ґратку. Переважна орієнтація кристалічних шарів не простежується, а електронна дифракція (рис. 3.26 г) вказує на формування чотирьох основних кристалографічних орієнтацій (200), (220), (311) і (400), що досить добре узгоджується з роботою [38].

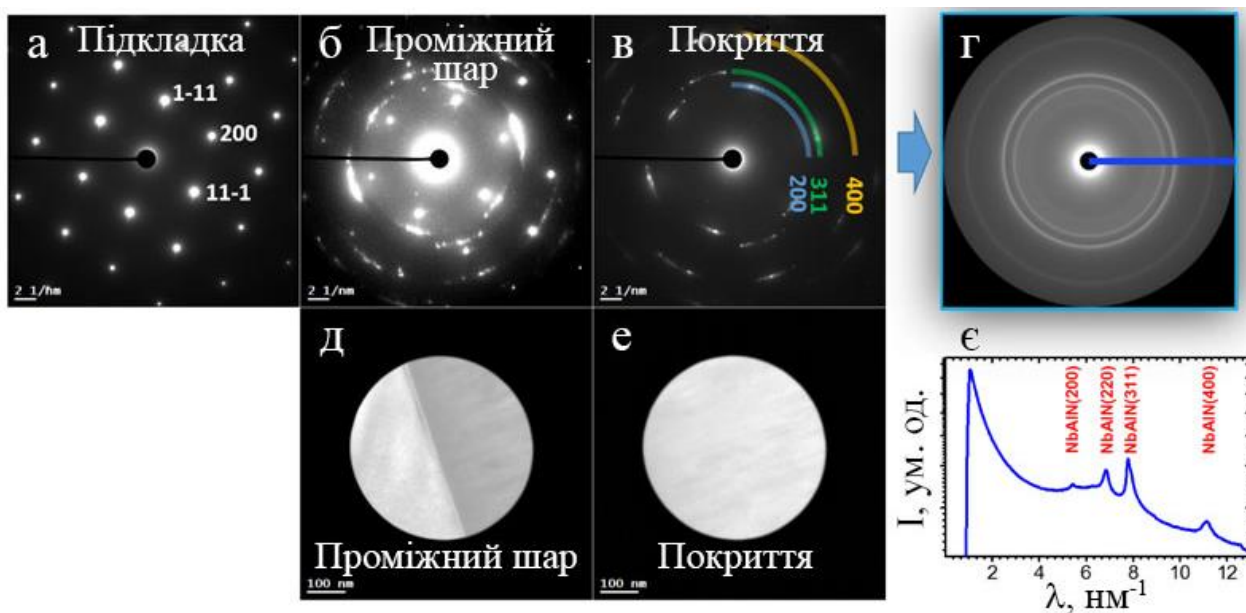


Рис. 3.26. Дифрактограми від підкладки (а), ділянки між підкладкою та покриттям NbAlN (б) та від покриття NbAlN (в), а також відповідні зображення у світлопольному режимі (д, е), електронна дифракція від обраної ділянки (г) та профіль вздовж синьої лінії (е).

### 3.1.5 Термічна стабільність покриттів

Розглянемо вплив термічного відпалення на структуру покриттів NbN у залежності від умов осадження самих покриттів та від умов відпалення. Зображення поперечного перетину відпаленого у вакуумі покриття NbN серії 7, осадженого при  $U_n = -70$  В, було отримано методом РЕМ і представлено на рис. 3.27. Чітка стовпчаста структура не фіксується, покриття характеризується досить щільною мікроструктурою. З рис. 3.27 видно, що для покриття характерне осередкове зростання, що призводить до помітної зернистості покриття. Напрямок зростання кристалітів є перпендикулярним до підкладки. Порівнюючи дане зображення з рис. 3.5, на якому представлено зображення поперечного перетину покриття до відпалення, можна помітити, що цілісність відпаленого у вакуумі покриття зберігається, хоча на локальному рівні може відбуватися деяке відшарування на межі покриття/підкладка.



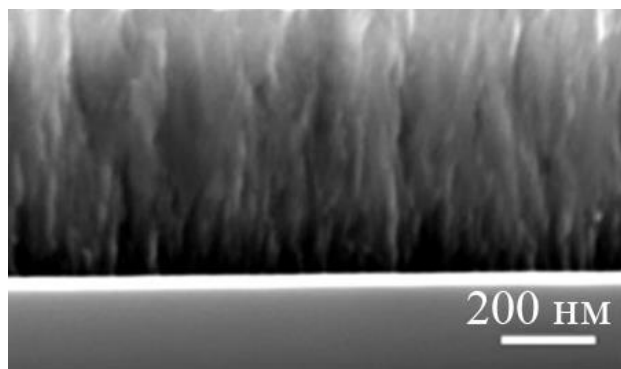


Рис. 3.27. РЕМ-зображення поперечного перетину покриття NbN, осадженого при  $U_n = -70$  В, після відпалу у вакуумі.

Зображення поверхонь покриттів NbN після відпалення протягом 20 хвилин у безвакуумному середовищі до температури 1073 К, отримані за допомогою атомно-силової мікроскопії, представлені на рис. 3.28.

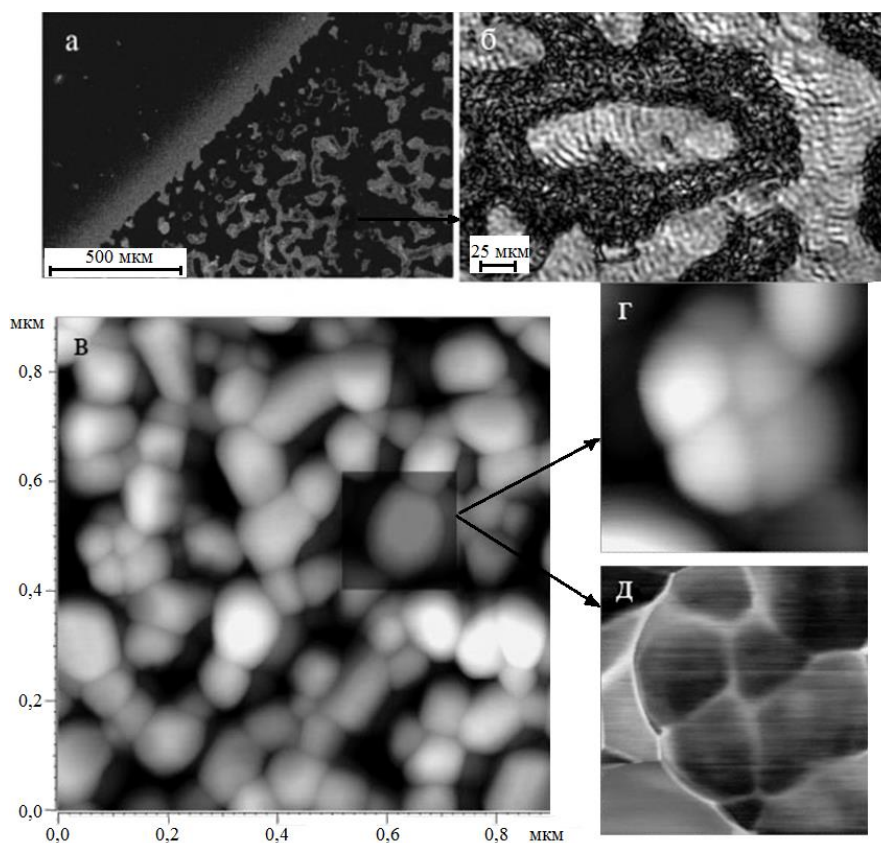


Рис. 3.28. Зображення поверхні покриття NbN після відпалення у безвакуумному середовищі при температурі 1073 К при різних збільшеннях, отримані за допомогою атомно-силової мікроскопії.

Після відпалення покриттів до температури 1073 К спостерігається їх часткове руйнування, при цьому, згідно з картами розподілу елементів по поверхні покриття, відбувається практично повне випаровування азоту та окислення покриттів (рис 3.28 а). Також помітно, що границі покриттів сильно розплавилася внаслідок впливу високої температури (рис 3.28 б). Стовпчаста структура покриттів при цьому не порушується, що підтверджується результатами досліджень за допомогою АСМ (рис. 3.28 в). В середині стовпців формується мікроструктура з кристалітів (рис. 3.28 г) розміром біля 50 нм та аморфним прошарком між ними, що особливо добре помітно з результатів АСМ у режимі фазового аналізу (рис. 3.28 д). Дослідження поверхні покриттів після відпалення при високих температурах свідчить про деяке відшарування фрагментів покриттів внаслідок інтенсивного зростання термічних напружень всередині покриттів. Враховуючи той факт, що при вакуумному відпаленні досліджувані покриття зберігають свою цілісність, можна припустити, що вирішальну роль у руйнуванні покриттів відіграє взаємодія з агресивним кисневим середовищем при високих температурах.

Дослідження субструктурних характеристик відпалених покриттів, представлені у табл. 3.9, а їх порівняння з характеристиками покриттів до відпалення, наведеними у табл. 3.4, показують незначне зменшення параметру ґратки для фази  $\delta$ -NbN. Поруч з цим, високий рівень напружень у фазі  $\delta'$  призводить до викривлення кристалітів цієї фази.

Таблиця 3.9

Параметри ґратки, розмір зерен та внутрішні напруження у покриттях NbN після відпалення при 1273 К.

Покриття	$a_{0(\delta)}$ , нм	$a_{0(\delta')}$ , нм	$L_{(\delta)}$ , нм	$L_{(\delta')}$ , нм	$\varepsilon_{(\delta)}$ , %	$\varepsilon_{(\delta')}$ , %	$c_{0(\delta')}$ , нм
$U_n = -40$ В (серія 4)	0,4363	0,312	39,22	2,66	0,072	1,05	0,550
$U_n = -70$ В (серія 7)	0,4348	0,308	12,57	2,06	0,23	1,38	0,556

Рентгенограми від покриттів NbN після термічного відпалення до 1273 К, приведені на рис. 3.29. Внаслідок температурного впливу період кристалічної ґратки зменшився від 0,4368 нм до 0,4363 нм (покриття серії 4, осаджені при  $U_n = -40$  В), та від 0,4425 нм до 0,4348 нм (покриття серії 7, осаджені при  $U_n = -70$  В). Такі зміни є типовими для іонно-плазменних покриттів під час відпалення завдяки релаксації результуючих напружень стискання, що виникають у покриттях після завершення процесу осадження. Також було помічено зростання розмірів зерен кристалітів фази  $\delta$ -NbN у покриттях серії 4 до відпалення до середніх значень 39,22 нм поруч з одночасним зменшенням мікродеформацій до 0,072 %. Однак, у випадку сильної дисперсності початкової структури покриттів серії 7, відпалення призводить до збільшення розмірів кристалітів від 4,65 до 12,57 нм при суттєвому зменшенні мікродеформацій від 1,87 % до 1,38 %.

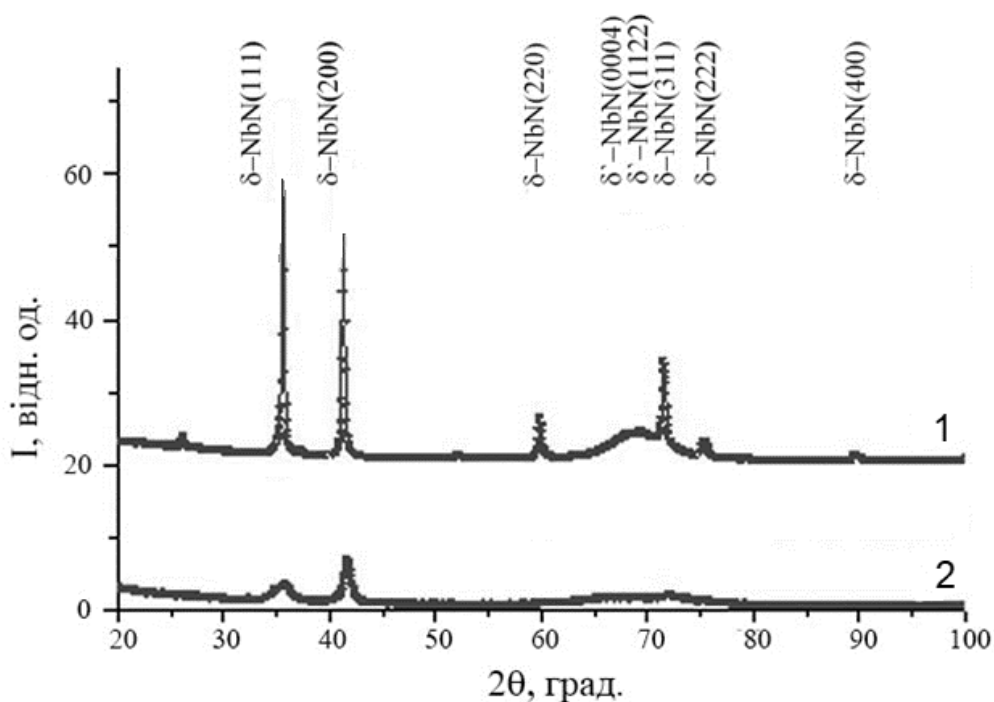


Рис. 3.29. Рентгенограми від покриттів NbN, осаджених при потенціалі зміщення -40 В (серія 4, крива 1) та -70 В (серія 5, крива 2), після відпалення до температури 1273 К.

На рис. 3.30 представлена залежність параметру кристалічної ґратки NbN, виміряна для кристалографічної орієнтації (200) як функція  $\sin^2\psi$  для NbN покриттів серії 5, осаджених при  $U_n = -70$  В. Спостерігається лінійна залежність параметру кристалічної ґратки від функції  $\sin^2\psi$ , де  $\psi$  – кут між нормаллю до зразка та нормаллю до досліджуваної площини ( $hkl$ ). Для відпалених покриттів спостерігається характерна нелінійна залежність, що пояснюється впливом градієнту напружень по глибині або складним напруженим станом внаслідок збільшення площі контакту між кристалітами, що перебувають у кубічній та гексагональній фазах. Порівнюючи дані результати з результатами, отриманими для покриттів до відпалення (рис. 3.14), можна стверджувати, що покриття до відпалення перебувають у стисненому напруженому стані, про що свідчить від’ємний кут нахилу ділянок графіку  $\sin^2\psi$ . Однак, після відпалення при 1273 К параметр ґратки зменшується, що свідчить про релаксацію напружень у відпалених покриттях. Збільшення кута нахилу ділянок графіка  $\sin^2\psi$  після відпалення покриттів вказує на наявність напружень розтягнення у досліджуваних зразках.

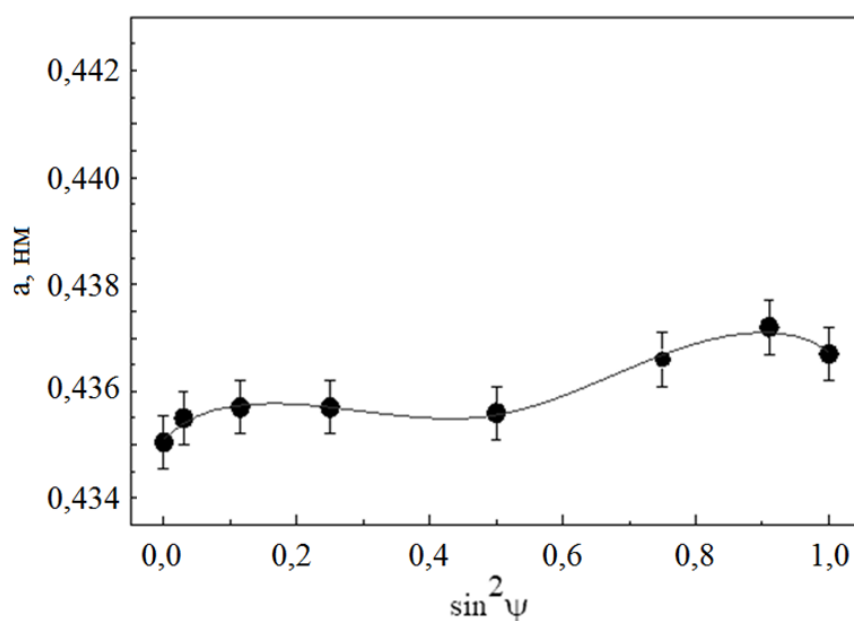


Рис. 3.30. Залежність параметру кристалічної ґратки від  $\sin^2\psi$  для покриттів серії 5, осаджених при  $U_n = -70$  В, після термічного відпалення до 1273 К.

Під час вакуумного відпалення при 1273 К зберігається остаточно атомна рухливість для забезпечення анігіляції дефектів зростання та міграції границь зерен, що призводить до збільшення розмірів зерен, внаслідок чого відбувається зростання розтягуючих напружень до 1,8 ГПа. Згідно з результатами досліджень напружень, параметр ґратки покриття серії 7, відпаленого у вакуумі до температури 1273 К, дорівнює  $a_0 = 0,4357 \pm 0,0005$  нм, а внутрішні напруження складають  $\sigma = 1,8 \pm 0,3$  ГПа. Той факт, що вільний від напружень параметр ґратки покриттів до відпалення зменшується у порівнянні з об'ємним значенням для NbN після відпалення, передбачає зміну хімічного складу покриттів. Дослідження з використанням енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії вказують на незначні включення атомів кисню після відпалення (+2 ат.%) та втрати атомів азоту (-0,6 ат.%), що добре узгоджується з результатами досліджень РСА (рис. 3.12 і 3.13), згідно з якими значне розширення піків спостерігалось для покриттів, осаджених при потенціалі зміщення  $U_n = -70$  В.

Тепер розглянемо вплив термічного відпалу на структуру покриттів NbSiN. У відпалених до температури 1073 К у безвакуумному середовищі покриттях NbSiN зафіксовано відшарування покриттів від підкладинок, в результаті чого, при накладенні даних енергодисперсійного аналізу на відповідні РЕМ-зображення стають помітними фрагменти кремнієвої підкладинки (рис. 3.31 а). Отже, можна говорити про часткове руйнування поверхні покриттів внаслідок термічного відпалення у безвакуумному середовищі. Додатково було зафіксовано випаровування азоту з покриття та його заміщення киснем, що призводить до окислення матеріалу покриття (рис. 3.31).

Натомість, після вакуумного відпалення (рис. 3.32) цілісність покриттів зберігається, однак відшарування на межі відокремлення покриття та підкладинки також має місце на деяких локальних ділянках. Помітна певна стовпчаста структура у верхній частині покриття NbSiN після відпалення, що пояснюється збільшенням зернистої структури або рекристалізацією. Спостерігається відсутність оксидного шару у відпалених покриттях, що свідчить про непогану термічну стабільність досліджуваних покриттів.

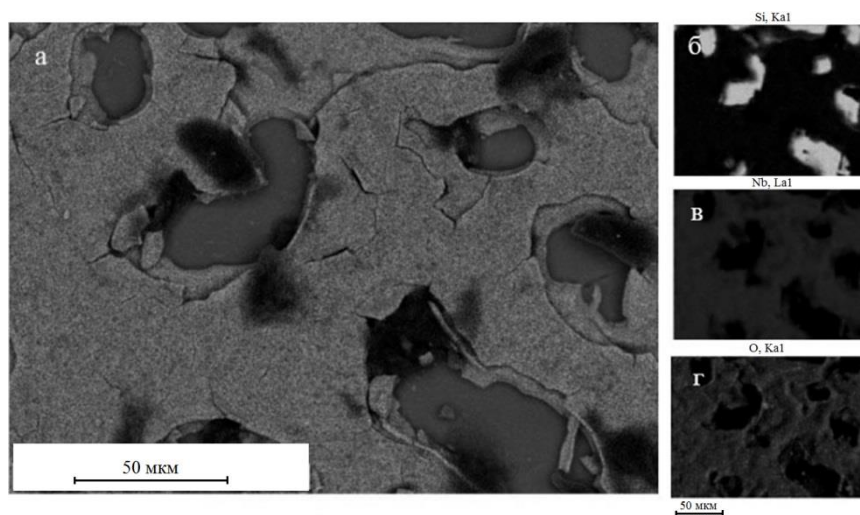


Рис. 3.31. РЕМ-зображення поверхні покриттів NbSiN ( $U_n = -40$  В) з відповідними картами розподілу елементів після відпалення до 1073 К у безвакуумній атмосфері.

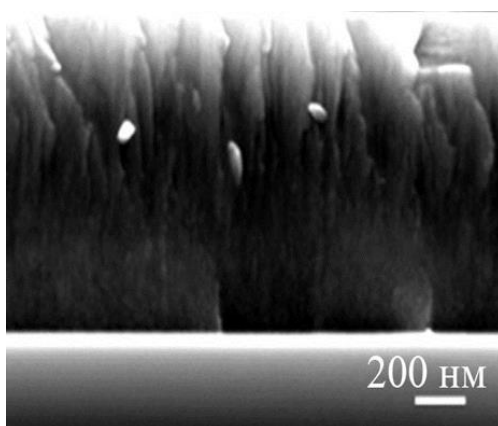


Рис. 3.32. РЕМ-зображення морфології поперечного перетину покриття NbSiN (серія 15), осадженого при потенціалі зміщення -70 В після відпалення.

У покриттях, відпалених до температур 873, 1073 і 1273 К, присутній кисень у вигляді оксидів ніобію та кремнію, причому його концентрація зростає до 27 % при безвакуумному відпаленні. Присутність кисню у вигляді  $\text{SiO}_2$  призводить до його сегрегації по границям зерен. Порівнюючи концентрації кисню у відпалених покриттях NbSiN і у покриттях NbN без кремнію можна зробити висновок щодо меншої кількості кисню у покриттях до відпалення. У той же час, відпалення до температури 1273 К несуттєво впливає на зміну концентрації кисню у покриттях.

У випадку відпалення у кисневому середовищі до температури 1073 К відбувається сильне окислення і навіть часткове руйнування покриттів.

У результаті відпалення до температури 1273 К покриттів, осаджених при потенціалі зміщення  $U_n = -40$  В, розмір кристалітів незначно збільшився внаслідок підвищення мікродеформацій. У випадку сильної дисперсності початкової структури покриттів, осаджених при  $U_n = -70$  В, відпалення призвело до збільшення розмірів кристалітів від 11 до 14 нм з одночасним зменшенням мікродеформації фази  $\delta$ -NbN від 0,26 до 0,21% (табл. 3.10). Варто відзначити, що відпалення покриттів NbSiN також призвело до зменшення періоду кристалічної ґратки, що видно з порівняння значень, поданих у табл. 3.7 і табл. 3.10. Найбільш помітно це проявляється для покриттів, осаджених при -40 В, для яких період кристалічної ґратки фази  $\delta$ -NbN зменшується від 0,444 нм до 0,435 нм після 2 годин відпалу при температурі 1273 К (рис. 3.33).

Таблиця 3.10

Параметри ґраток, розмір зерен та внутрішні напруження у покриттях NbSiN, відпалених до температури 1273 К, у залежності від потенціалу зміщення

	$a_{0(\delta)}$ , нм	$a_{0(\gamma/\beta)}$ , нм	$L_{(\delta)}$ , нм	$L_{(\gamma/\beta)}$ , нм	$\varepsilon_{(\delta)}$ , %	$\varepsilon_{(\gamma/\beta)}$ , %	$c_{0(\beta)}$ , нм
$U_n = 0$ В (серія 8)	0,433	0,770	12,76	2,05/-	0,22	1,40	-
$U_n = -40$ В (серія 10)	0,4346	0,770	15,26	2,05/-	0,19	1,40	-
$U_n = -70$ В (серія № 13)	0,4347	0,770	13,60	1,27	0,21	2,25	-

Незначні відмінності для відпалених покриттів, осаджених при потенціалі зміщення  $U_n = -40$  В і  $U_n = -70$  В, можуть бути пов'язані з високою концентрацією атомів кремнію, що певним чином гальмує процеси рекристалізації. На рис. 3.34 показана зміна параметру кристалічної ґратки, обчислена для кристалографічної

орієнтації (200) як функція  $\sin^2\psi$  для покриттів NbSiN, осаджених при  $U_n = -70$  В. Після термічного відпалу до 1273 К, параметр ґратки покриттів зменшується. Однак стискаючі напруження все ще впливають на нанокompatитні покриття NbSiN, незважаючи на очевидне покращення кристалічності зразків (у порівнянні з рис. 3.16), що пов'язане зі зменшенням мікродеформацій та збільшенням середніх розмірів кристалітів.

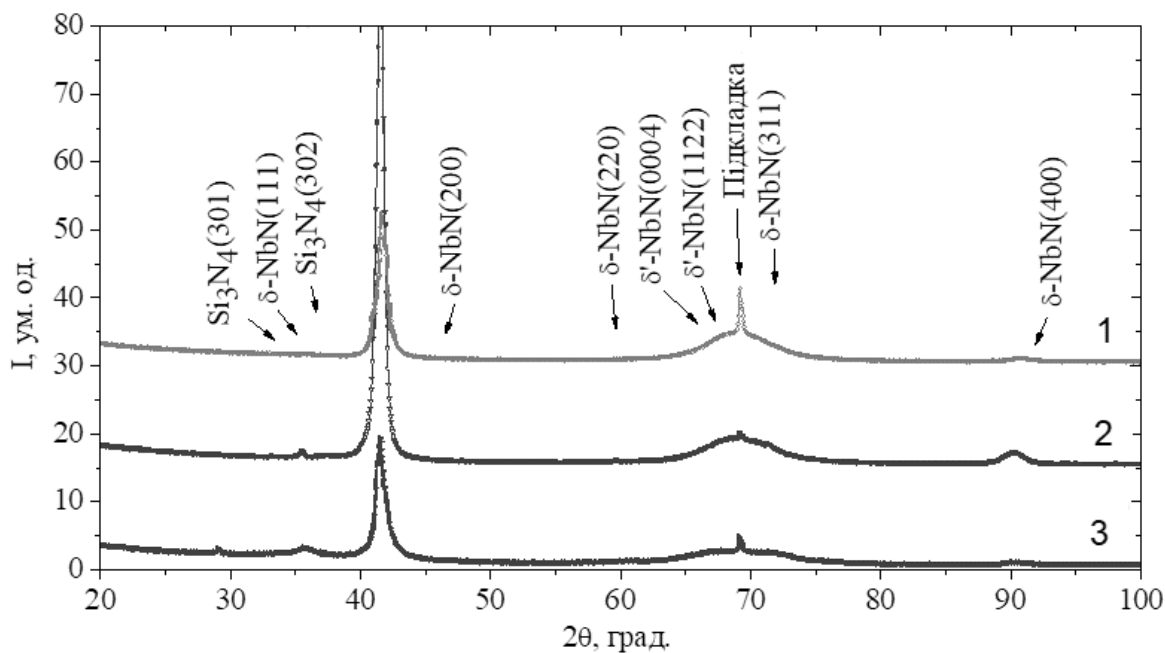


Рис. 3.33. Рентгенограми від покриттів NbSiN, відпалених до температури 1273 К: крива 1 – покриття серії 8 ( $U_n = 0$  В), крива 2 – покриття серії 10 ( $U_n = -40$  В), крива 3 – покриття серії 15 ( $U_n = -70$  В).

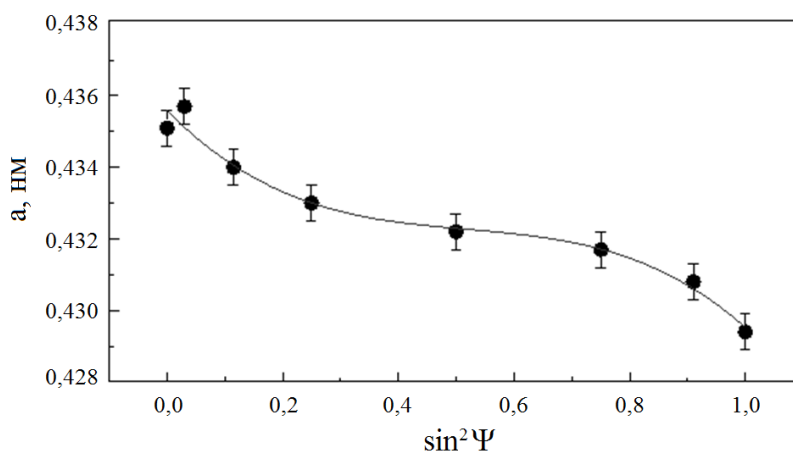


Рис. 3.34. Залежність параметру кристалічної ґратки від  $\sin^2\psi$  для покриттів серії 15 ( $U_n = -70$  В) після відпалення до 1273 К.



За результатами стрес-аналізу покриттів можна зробити висновок, що параметр ґратки для зразків серії 15 становить  $a_0 = 0,4336 \pm 0,007$  нм, а внутрішні напруження досягають значень  $\sigma = -6,0 \pm 0,7$  ГПа. Отже, можна стверджувати, що для покриттів NbSiN характерна поява стискуючих напружень вже безпосередньо у процесі осадження за рахунок застосування потенціалу зміщення. Збільшення стискуючих напружень після відпалення до 1273 К відбувається завдяки кристалізації аморфної фази нітриду кремнію.

РЕМ-зображення поперечних перетинів покриттів NbSiN, осаджених при  $U_n = -70$  В, до та після відпалення, подані на рис. 3.35. Чітка стовпчаста структура даних зразків не простежується, їх мікроструктура дуже щільна. При великому збільшенні на рис. 3.35 а помітна дрібнозерниста кульова морфологія, що узгоджується з результатами РСА (рис. 3.33), де суттєве розширення ліній спостерігалось при  $U_n = -70$  В. Після відпалення у вакуумі (рис. 3.35 б) можна помітити, що цілісність покриттів зберігається, однак на деяких локальних ділянках можуть відбуватися відшарування на межі відокремлення покриття/підкладинка. Певна стовпчаста структура помітна у правій верхній частині відпаленого покриття, що також може бути пояснене збільшенням зерен та рекристалізацією, і підтверджується рентгенограмами на рис. 3.33. Оксидний прошарок відсутній у відпалених покриттях, що додатково свідчить про їх непогану термічну стабільність.

Результати РФС досліджень покриттів NbSiN (зразки серій 10 – 15) до та після відпалення представлені на рис. 3.36. Відомо, що при відпаленні композицій на основі нітриду ніобію при контакті з повітрям відбувається окислення [327], а піки при 204,07 еВ і 206,88 еВ можуть визначатися як Nb 3d у NbN, 203,97 еВ [328] і  $\text{Nb}_2\text{N}_{2-x}\text{O}_{3+x}$ , 207,0 еВ [329].

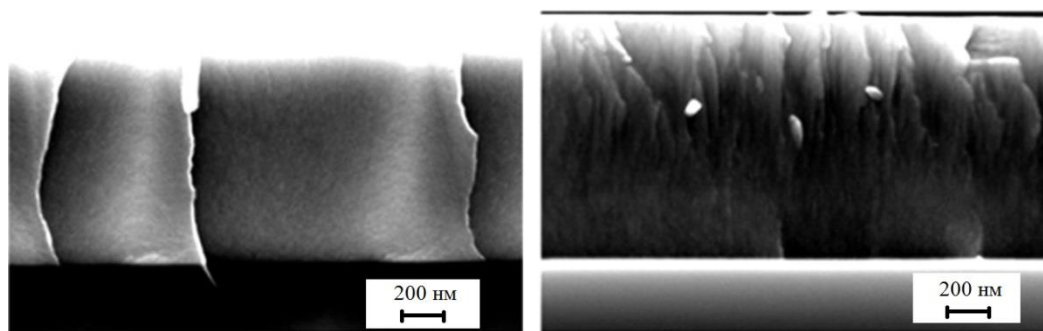


Рис. 3.35. РЕМ-зображення поперечного перетину покриття NbSiN серії 15 ( $U_n = -70$  В) до та після термічного відпалення.

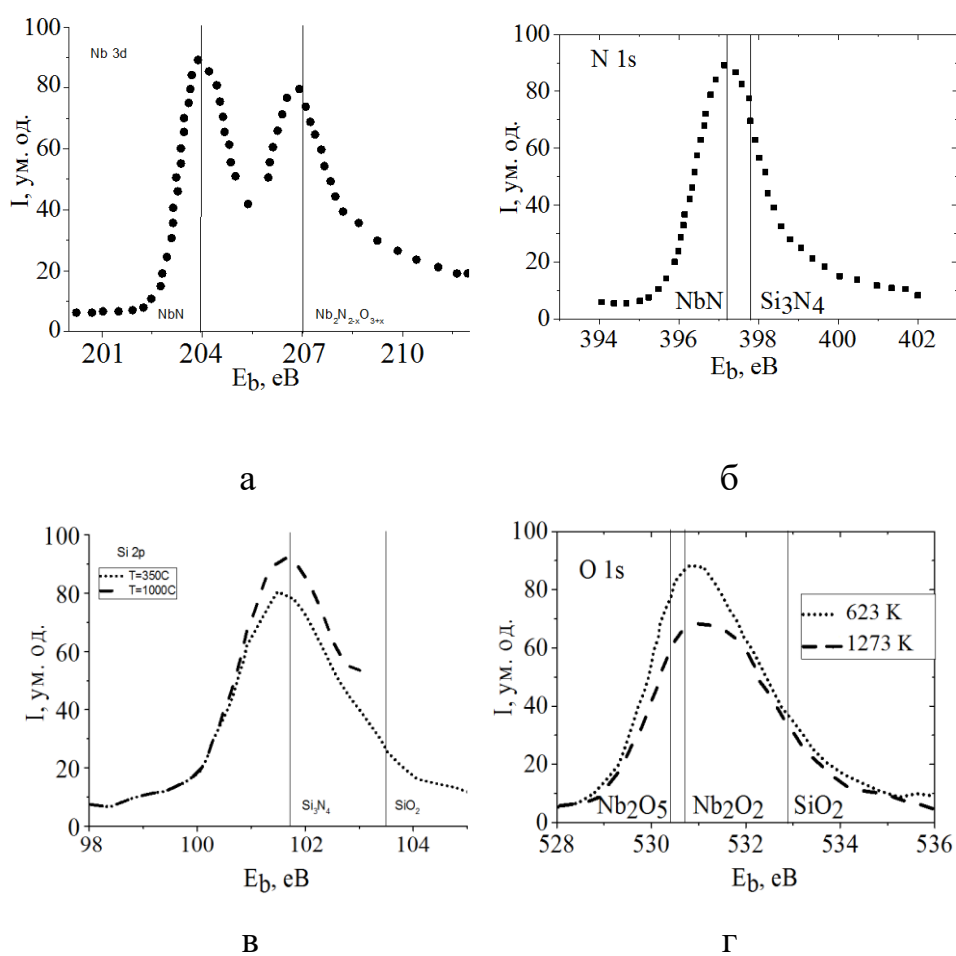


Рис. 3.36. Спектри РФС основних рівнів покриттів NbSiN до (пунктирна крива) та після відпалення до 1273 К (штрихова крива). Вертикальні лінії позначають енергії зв'язків піків РФС: Nb 3d у NbN, 203,97 eV [328] і  $Nb_2N_{2-x}O_{3+x}$ , 207,0 eV [329]; N 1s у NbN, 397,4 eV [327] і  $Si_3N_4$  [330]; Si 2p у  $Si_3N_4$ , 101,7 eV і  $SiO_2$ , 103,5 eV; O 1s у  $Nb_2O_5$ , 530,4 eV,  $Nb_2O_2$ , 530,7 eV і  $SiO_2$ , 532,9 eV [330].

Для покриттів NbSiN пік N 1s розташований на 397,2 еВ, хоча його також можна ідентифікувати як N 1s у NbN (397,4 еВ [327]). Асиметрія піку N 1s може бути викликана зв'язками Si-N у  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (397,4 еВ [330]).

Дослідження РФС спектру Si 2p дають додаткову інформацію про хімічні зв'язки Si у покриттях NbSiN (рис. 3.36 в). Пік для енергії зв'язку 101,7 еВ належить Si у  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (101,7 еВ [330]), у той час як розкид при 103,3 еВ у спектрі Si 2p відбувається внаслідок зв'язку Si-O у  $\text{SiO}_2$  (103,3 еВ [330]). Спектри O 1s для покриттів NbSiN з концентраціями на 530,5 і 530,9 еВ відповідно можуть бути віднесені до з'єднань Nb-O у  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (530,4 еВ) і  $\text{Nb}_2\text{O}_3$  (530,7 еВ [330]). Для зразків NbSiN, дані з'єднання можуть утворювати широке розмиття біля 532,9 еВ [330].

Наостанок розглянемо вплив термічного відпалу на покриття NbAlN. РЕМ зображення відпаленого покриття NbAlN (серія 21) представлено на рис. 3.37. Візуально помітно, що поверхня покриття є досить гладкою, змін шерсткості не спостерігається, що опосередковано може свідчити про досить високу термічну стабільність матеріалу [277].

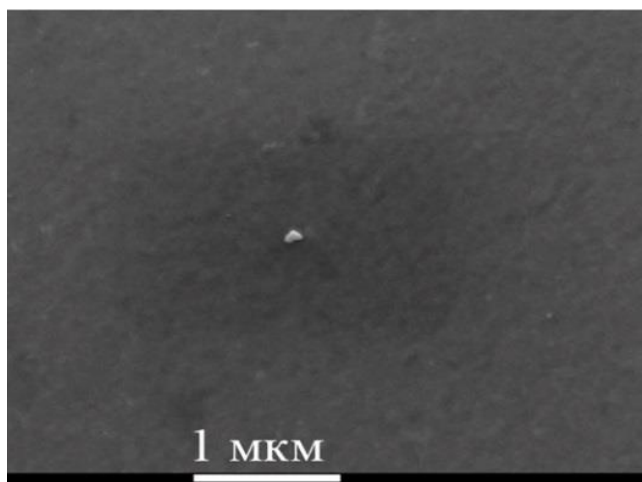


Рис. 3.37. РЕМ-зображення поверхні відпаленого зразку з покриттям NbAlN серії 21.

На рис. 3.38 приведені АСМ-зображення покриттів NbAlN серій 19 і 21, що були відпалені при різних температурах. Покриття демонструють присутність слабо вираженої стовпчастої структури. Виконуючи порівняння з зображеннями

поверхні покриттів до відпалення (рис. 3.10) можна стверджувати, що їх поверхнева шерсткість дещо зменшується зі збільшенням концентрації алюмінію в складі покриттів від 6,4 нм за відсутності алюмінію до 1,61 нм при максимальній концентрації. Зменшення шерсткості відбувалося завдяки зменшенню розмірів зерен внаслідок утворення великої кількості ядер кристалоутворення при додаванні легуючого елемента [312]. Також збільшувалася поверхнева дифузія, що додатково зменшувало шерсткість покриттів [313,314]. Варто відзначити, що внаслідок відпалення шерсткість поверхні покриттів збільшилася до 2,66 нм, що можна пояснити утворенням добре кристалізованих оксидних фаз [339].

Структурні характеристики покриттів NbAlN серії 19 представлені у табл. 3.11, де  $T_{an}$  – температура відпалу,  $D_1$  і  $D_2$  – середній розмір зерен фаз  $\delta$ -NbN $_x$  і  $\delta$ -Nb(Al)N відповідно,  $\langle \varepsilon_1 \rangle$  і  $\langle \varepsilon_2 \rangle$  – середні мікронапруження.

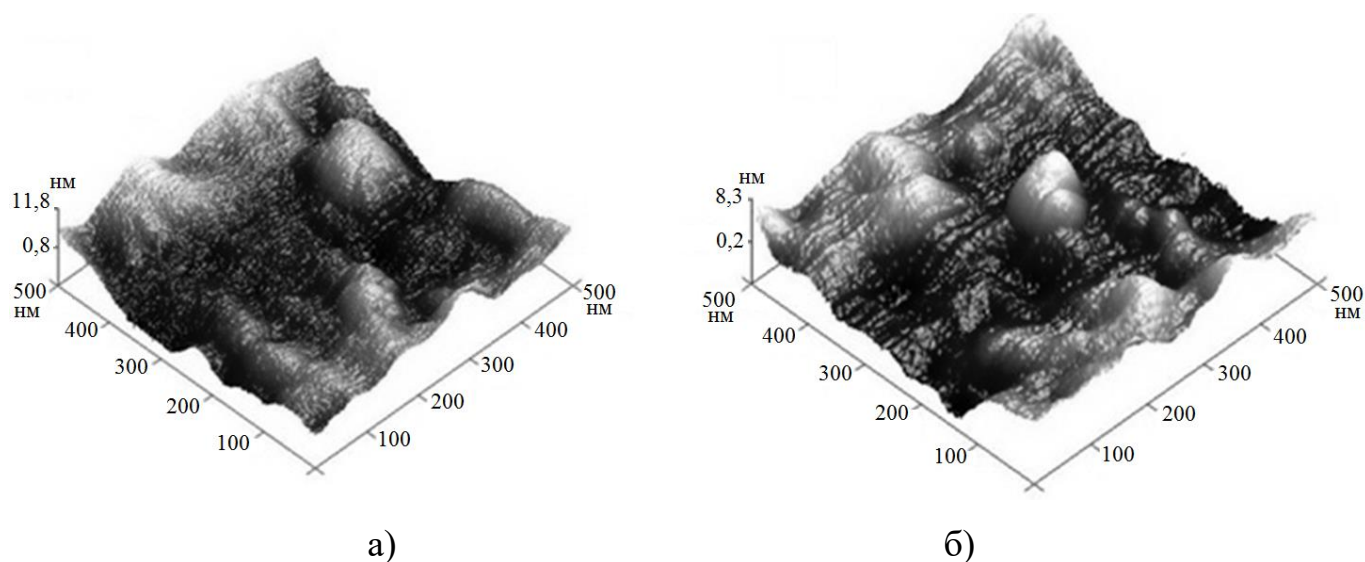


Рис. 3.38. Зображення покриття NbAlN серії 19, відпаленого при 873 К (а) і серії 21, відпаленого при 1273 К (б), отримані методом атомно-силової мікроскопії.

Таблиця 3.11

Структурні характеристики покриттів NbAlN у залежності від температури відпалення.

$T_{an}, K$	Головна фаза	$D_1, nm$	$D_2, nm$	$\langle \varepsilon_1 \rangle, \%$	$\langle \varepsilon_2 \rangle, \%$	Переважна орієнтація
873	$\delta$ -(Nb,Al)N	7,95	11,00	0,37	0,27	Випадкова
1073	$\delta$ -(Nb,Al)N	9,13	11,00	0,32	0,27	Випадкова
1273	$\delta$ -(Nb,Al)N	8,49	9,12	0,34	0,32	(200)

У результаті відпалення переважний напрямок зростання (200) покриттів не змінюється, однак зникають кристаліти з орієнтацією (400), натомість з'являються кристаліти з орієнтацією (311). Рентгенограми від покриттів NbAlN до та після відпалення при температурах 873, 1073 і 1273 К представлені на рис. 3.39.

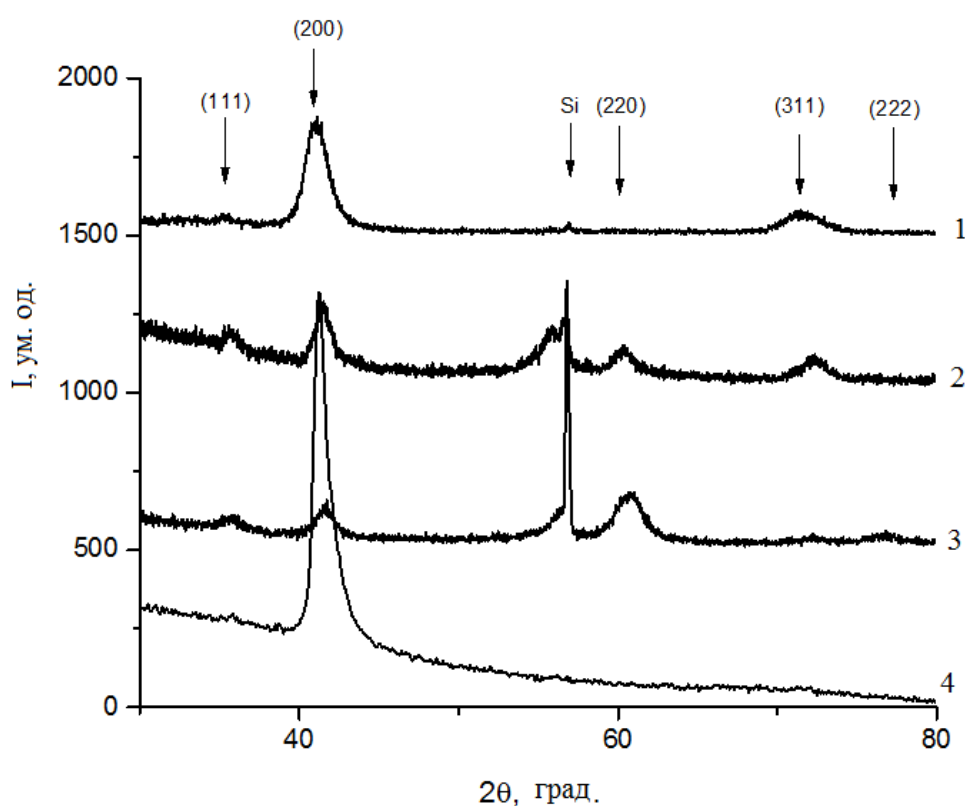


Рис. 3.39. Рентгенограми від покриттів NbAlN до (1) та після (2 – 4) відпалення при температурах 873 (2), 1073 (3) і 1273 К (4).

Зазначимо, що розмір кристалітів фази  $\delta\text{-NbN}_x$  збільшується у  $1,6 \div 1,9$  разів у порівнянні з покриттями до відпалення. Для фази  $\delta\text{-(Nb,Al)N}$  зміни у розмірі зерен не спостерігалися, при цьому відпалені покриття мають більш упорядковану структуру у порівнянні з невідпаленими покриттями з нульовою концентрацією алюмінію. Також спостерігається упорядкування зростання структури невідпалених покриттів з невеликими концентраціями алюмінію та покриттів з високими концентраціями алюмінію.

Узагальнюючи результати досліджень елементного та фазового складу і кристалічної структури одношарових покриттів NbN, NbSiN і NbAlN, можна зазначити наступне. У вихідному стані покриття NbN характеризуються двофазною нанокompatитною структурою. Зростання потенціалу зміщення на підкладинках при осадженні покриттів NbN призводить до зменшення розмірів кристалітів та підвищення шерсткості поверхні покриттів внаслідок більшої інтенсивності бомбардування поверхні зростаючих покриттів. Включення кремнію до складу покриттів під час осадження призводить до формування нанокompatитних покриттів NbSiN, структура яких складається з кластерів нанокристалітів  $\text{NbN}_x$ . Додавання алюмінію до складу покриттів під час осадження призводить до формування нанокompatитних покриттів NbAlN, що складаються переважно з нанокompatитної 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. Термічне відпалення в атмосфері покриттів NbN до температур, що перевищували 873 К, призвело до 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.

## 3.2 Багатокомпонентні покриття $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}$ , $(\text{TiZrHfVNb})\text{N}$ і $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}$ [32,36,39,42,43,46,47,51–54,56,60]

### 3.2.1 Елементний склад покриттів

Результати досліджень елементного складу багатокомпонентних покриттів  $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}$ ,  $(\text{TiZrHfVNb})\text{N}$  і  $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}$  методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії, представлені у табл. 3.12.

Збільшення тиску робочої атмосфери від 0,05 до 0,53 Па призводить до суттєвого зростання концентрації азоту у покриттях  $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}$  – від 35,25% до 57,76%, причому концентрація титану та інших елементів зменшується від 18,92 % до 12,45 % для Ti і т.д. У той же час, зміна тиску робочого газу від 0,04 до 0,4 Па для покриттів  $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}$  приводить до зменшення концентрації титану від 9,05 % до 6,97 % та підвищенню концентрації азоту від 45,7 % до 54,38 %. Водночас спостерігається зменшення концентрації більш легких елементів при збільшенні тиску азоту, що може бути пояснене процесами додаткового розпорошення при осадженні покриттів, коли енергія плазми, а отже й інтенсивність осадження, збільшується зі зростанням тиску азоту  $P_N$ . При цьому більше легкі атоми вибиваються з поверхневого шару зростаючих покриттів, що й призводить до зростання концентрації важких елементів у покриттях.

За результатами досліджень елементного складу покриттів  $(\text{TiZrHfVNb})\text{N}$  методами ЕДС та РЗР можна зробити висновок, що основними факторами, що мають вплив на концентрацію елементів у покриттях, є тиск робочого газу та потенціал зміщення підкладинок. Підвищення енергії осаджуваних часток, що досягається завдяки збільшенню потенціалу підкладинок, призводить до збіднення покриттів на легкі метали (N, Ti, V) завдяки вторинному розпорошенню.

Таблиця 3.12

Елементний склад покриттів (TiZrAlYNb)N, (TiZrHfVNb)N і  
(TiZrHfVNbTa)N (\* – дані, отримані методом РЗР)

№ серії	Матеріал	Концентрація, ат.%						
		N	Ti	Zr	Al	Y	Nb	
201	(TiZrAlYNb)N	46,00	15,55	11,47	10,29	10,74	5,96	
202		35,25	18,92	12,86	15,20	10,94	6,84	
203		57,76	12,45	8,75	6,81	8,81	5,42	
		N	Ti	Zr	Hf	V	Nb	Ta
204	(TiZrHfVNb)N	–	34,66	19,53	13,76	8,88	23,16	
205		49,11	19,67	7,68	9,64	5,65	8,24	
206		51,13	25,31	5,70	6,84	4,72	6,31	
207		44,70	25,31	7,60	9,83	4,57	7,99	
208		49,05	22,92	6,84	8,68	5,04	7,47	
209*		–	57	18	13	5	5	
210		49,15	16,63	8,17	11,26	5,91	8,88	
211		36,05	20,13	17,12	6,93	2,28	17,50	
212		47,69	16,41	13,34	6,72	1,93	13,90	
213		46,65	17,03	12,01	8,99	2,79	12,54	
214*		–	44	30	14	5	5	
215		43,44	17,80	16,39	3,92	1,45	16,99	
216	(TiZrHfVNbTa)N	36,00	16,60	16,85	8,79	6,95	9,92	4,89
217		55,00	10,76	7,71	8,06	5,85	8,38	4,24
218		54,38	6,97	8,46	11,22	4,96	9,86	4,15
219		45,70	9,05	9,85	12,91	5,65	12,18	4,67
220		53,00	9,72	8,44	9,42	6,54	8,10	4,78



Порівняння концентрацій елементів у покриттях № 205, 208, 212 і 215, осаджених при  $P_N = 0,2$  Па і  $U_n = -50, -100, -200, -230$  В, вказує на пряму залежність концентрації елементів від енергії осаджуваних іонів. З підвищенням потенціалу зміщення зменшується концентрація ванадію від 5,65 % у зразку № 205 до 1,45 % у зразку № 215, гафнію від 9,64 % до 3,92 %, азоту від 49,11 % до 43,44 %. У той же час концентрації атомів цирконію та ніобію збільшуються від 7,68 % до 16,39 % та від 8,24 % до 16,99 % відповідно.

Варто зазначити, що вирішальним фактором, що вплинув на концентрацію азоту, є тиск робочого газу. Наприклад, зразки № 207, 208 і 210 ( $U_n = -50$  В,  $P_N = 0,03, 0,2, 0,5$  Па) характеризуються чітким монотонним зростанням концентрації атомів азоту від 44,7 % до 49,15 % відповідно. Результати елементного аналізу показують, що максимальна концентрація азоту 51,13 % була виявлена у зразку № 206, отриманому при  $P_N = 0,5$  Па і  $U_n = -50$  В, тоді як мінімальна – у зразку № 211 ( $P_N = 0,03$  Па і  $U_n = -200$  В).

Якщо розглядати вплив потенціалу зміщення, що подавався на підкладинки під час осадження багатоелементних покриттів, то можна помітити, що при не дуже великій його зміні від -100 до -200 В енергія іонів впливає на зменшення концентрації азоту майже у півтора рази – від 49,05 % у зразку № 208 до 36,05 % у зразку 211. Оскільки серед складових елементів нітридних покриттів присутні елементи з меншою теплотою утворення, ніж у титану, наприклад – ванадій або ніобій, тобто вони слабкіше утримують азот при низькому тиску, то тиск робочого газу можна вважати основним фактором, що впливає на здатність покриттів утримувати більшу або меншу кількість азоту. Отже, в результаті перебігу процесів вторинного розпорошення з підвищенням енергії розпорошуваних іонів відбувається зменшення концентрацій атомів V, N та Hf у покриттях, а також збільшення концентрацій атомів Zr та Nb.

Більш детальний аналіз був проведений на зразку № 207 з використанням взаємодоповнюючих методів мікроаналізу, таких як ЕДС, РЗР і ВІМС. Результати досліджень покриттів (TiHfZrVNb)N покриття (№ 207) за методом РЗР показані на рис. 3.40, з якого видно, що всі піки відповідають всім складовим елементам

покриттів, що відповідає хімічному складу розпиленних катодів. Із профілів розподілу елементів, представлених на рис. 3.40 б, можна сказати про однорідність розподілу складових елементів у приповерхневому шарі, при цьому N і Ti демонструють більшу концентрацію, що добре корелює з результатами досліджень за допомогою ЕДС.

Добре відомо [289], що метод РЗР є еталонним при вимірюванні концентрацій важких елементів та при визначенні товщин покриттів з високою точністю (до 0,1 нм). При цьому піки, що відповідають легким елементам N, C або O, що мають суттєвий вплив на властивості покриттів, практично неможливо відокремити від загального фону більш важких елементів через великий атомний номер. Крім того, як видно з рис. 3.40, піки, що відповідають елементам з близькими розмірами атомних радіусів, тобто розташованими поруч у таблиці Менделєєва, накладаються один на інший (Ti і V, Zr і Nb).

Застосування методів, заснованих на іонному розпиленні (вторинна іонна мас-спектрометрія (ВІМС)) у поєднанні з РЗР дослідженнями дозволяє отримати справжню картинку розподілу елементів по глибині покриттів, у тому числі і зміну концентрації елементів, дані про однорідність та товщину покриттів, наявність забруднень та сторонніх домішок, оксидування покриттів тощо. Зазначимо, що чутливість методу ВІМС перевищує чутливість РЗР, оскільки він має поріг ідентифікації до  $10^{-6}$  ат. %.

На рис. 3.41 а приведено результати досліджень наноструктурного покриття (TiHfZrVNb)N методом ВІМС, а також ЕДС спектр покриття № 218. Зазначимо, що спектри інших досліджуваних покриттів мають цілком аналогічний характер. Швидкість розпорошення при використанні методу ВІМС складала 0,046 нм/с. Як видно з рис. 3.41, поверхня нітридного покриття вкрита тонкою оксидною плівкою, про що свідчать знайдені оксиди ZrO, NbO, HfO и ZrO<sub>2</sub>. Також було зафіксовано високу інтенсивність струмів від іонів Ti та V. Наявність неконтрольованих домішок у вигляді іонів N, C та O, вочевидь, пояснюється присутністю залишкових газів у робочій атмосфері камери.

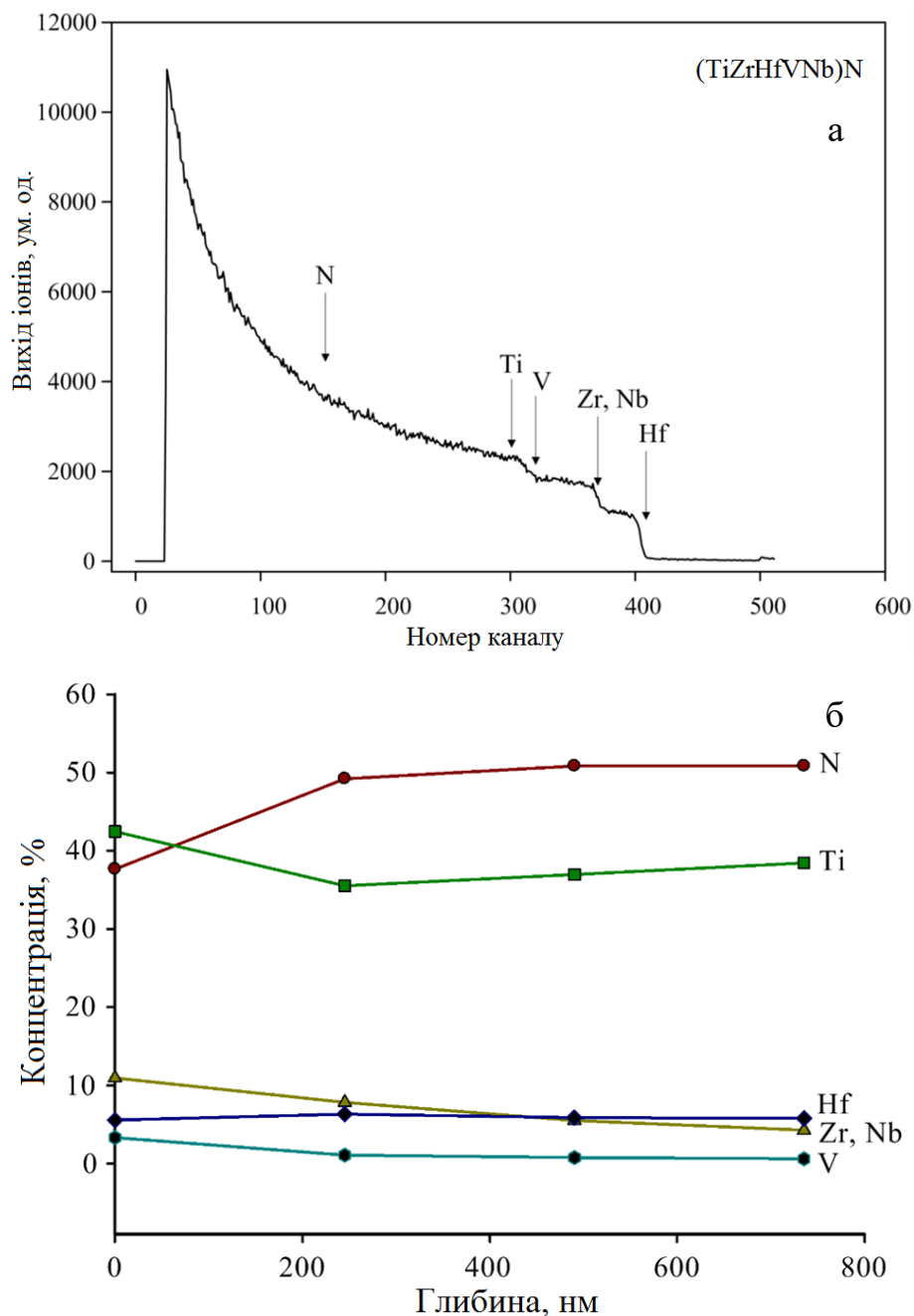


Рис. 3.40. Енергетичний спектр РЗР (а) та профіль розподілу елементів по глибині (б) для наноструктурного покриття № 207.

Дослідження за методом ВІМС вказують на зменшення іонного струму зі збільшенням часу розпорощення, що пов'язане з розпорощенням поверхневого шару, який містив кисень. Виходячи зі швидкості розпорощення для методу вторинної іонної маспектрометрії та безпосереднього часу розпорощення матеріалу покриття, що склав 21 годину, можна зробити висновок, що товщина досліджуваного покриття (TiHfZrVNb)N складає від 3 до 4 мкм.

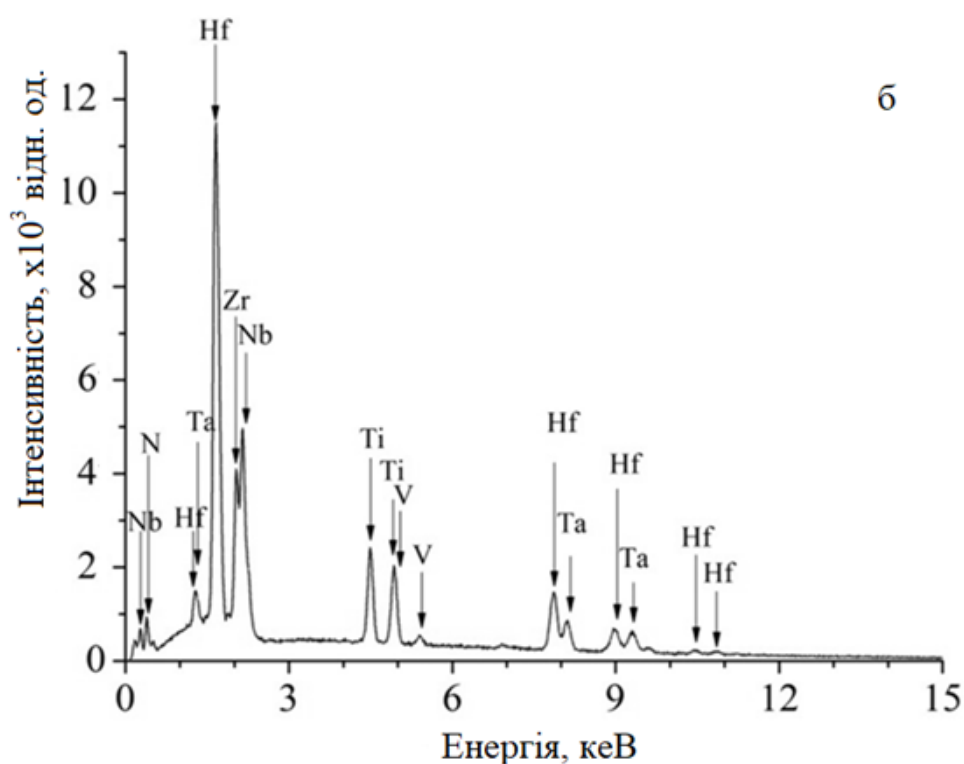
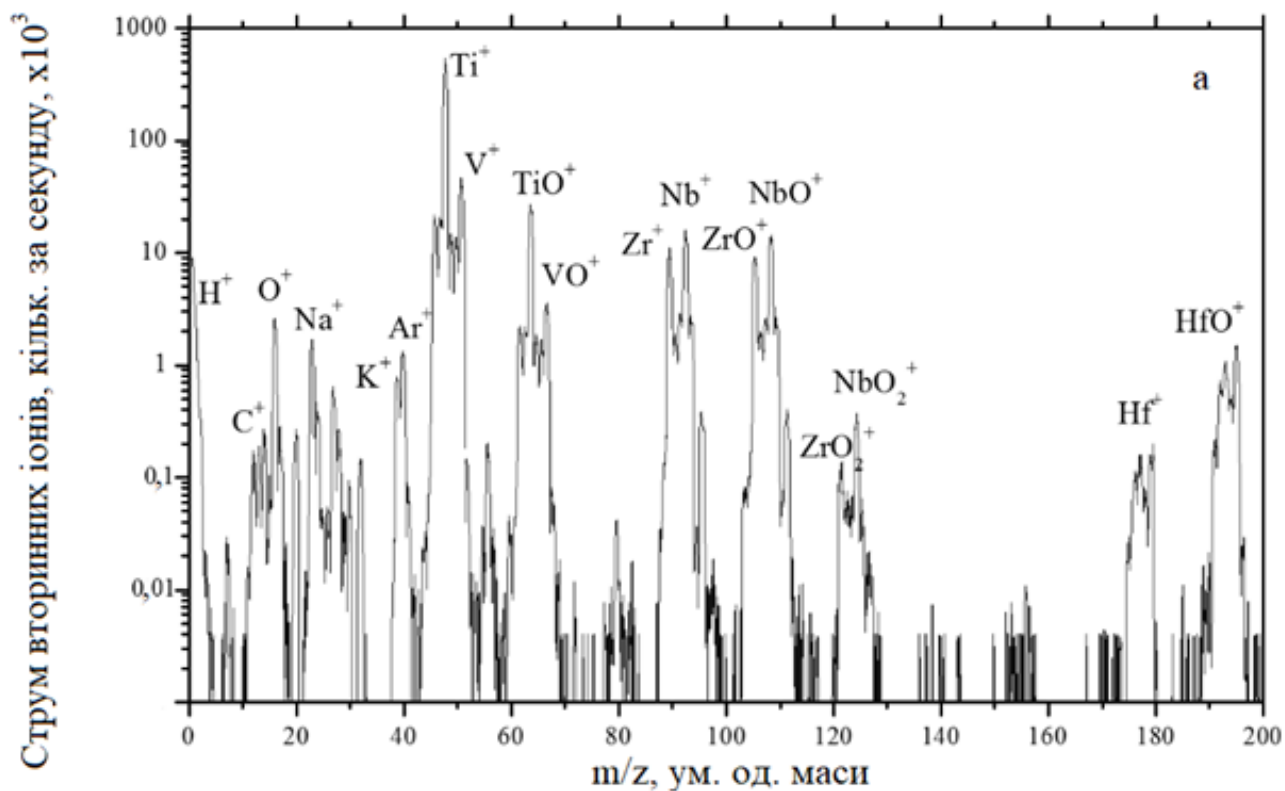


Рис. 3.41. Результати досліджень покриття  $(\text{TiZrHfVNb})\text{N}$  за методом ВІМС (а), та покриття  $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}$  за методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (б).

На основі результатів досліджень покриттів (TiZrHfVNb)N методом ЕДС (табл. 3.12), що показали значення N – 44,7 %, Ti – 25,31 %, V – 4,57 %, Zr – 7,60 %, Nb – 7,99 %, Hf – 9,83 %, було виконано нормування зареєстрованого сигналу за наступним співвідношенням:  $I_x/\sum I_x$ , де  $I_x$  – нормований іонний струм елементу X, а  $\sum I_x$  являє собою суму нормованих значень струмів усіх реєстрованих елементів (рис. 3.42). Зазначимо, що межі чутливості методу ВІМС можуть відрізнятись максимум на два порядки, внаслідок чого співвідношення  $I_x/\sum I_x$  можна розуміти як відносну концентрацію обраних елементів у припущенні рівності матричних ефектів для всіх складових елементів покриття. Із поданих на рис. 3.42 профілів видно, що профілі, що відповідають елементам Hf, V, Nb і Zr, однакові незалежно від методу аналізу, у той час, як профілі Ti та N відрізняються. У цілому, метод ВІМС показує досить однорідний розподіл даних елементів. Для елементів Hf, V, Nb та Zr спостерігаємо монотонне зменшення їх концентрацій у покритті, при цьому помітним стає певне зростання концентрації атомів Hf у приповерхневому шарі, а в інтервалі розпорошення від 0 до 500 нм фіксується помітне зменшення концентрації Zr, Nb і V.

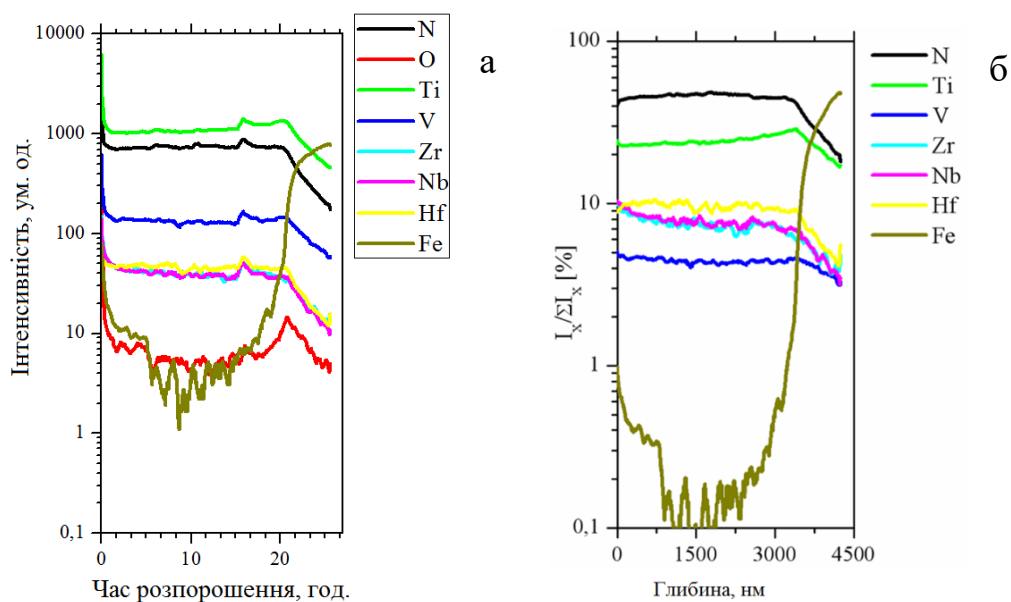


Рис. 3.42. Профілі розподілу елементів покриття (TiZrHfVNb)N до (а) та після (б) нормування, отримані методом ВІМС.

### 3.2.2 Результати досліджень поверхні та перетинів покриттів

Тепер розглянемо морфологію поверхні багатоелементних покриттів. На рис. 3.43 приведені РЕМ зображення поверхні покриттів  $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}$  (зразки серій 201, 202 і 203), а також  $(\text{TiHfZrVNb})\text{N}$  (зразки серій 207 і 212).

Із отриманих зображень видно, що поверхня покриттів досить щільна, однак присутня велика кількість крапельних фракцій конусоподібних та сферичних форм. Наявність таких фракцій характерна для вакуумно-дугових покриттів, адже відомо, що випаровування катоду відбувається із емісійних зон, що за своєю природою є локальними ділянками катоду, в яких у певний конкретний момент часу концентрується вся потужність плазменного розряду, внаслідок чого і відбувається розпорошення матеріалу катоду.

Варто зазначити, що час життя катодної плями у кожній конкретній точці малий та вимірюється всього лише декількома мікросекундами. Цей час також визначає ступінь іонізації плазми, що збільшується за рахунок кількості випаровуваних часток катоду. Переміщення катодної плями по поверхні катоду зазвичай регулюється електромагнітними полями, що генеруються додатковим устаткуванням приладу для осадження покриттів. Переміщення відбувається таким чином, щоб катодна пляма постійно рухалася всією поверхнею катоду, рівномірно розпорошуючи його. Однак, якщо катодна пляма затримається на одному місці досить довго, відбувається одночасне випаровування великої кількості матеріалу катоду, тобто його ерозія, що й призводить до утворення крапельних фракцій на поверхні зростаючого покриття. Повністю уникнути затримок плями неможливо, отже наявність крапельних фракцій є невід'ємним супутником покриттів, осаджених вакуумно-дуговим методом, і досить велика кількість крапельних фракцій може суттєво погіршити властивості осаджених покриттів, оскільки поверхня матеріалу втрачає свою однорідність, збільшується її шерсткість тощо.

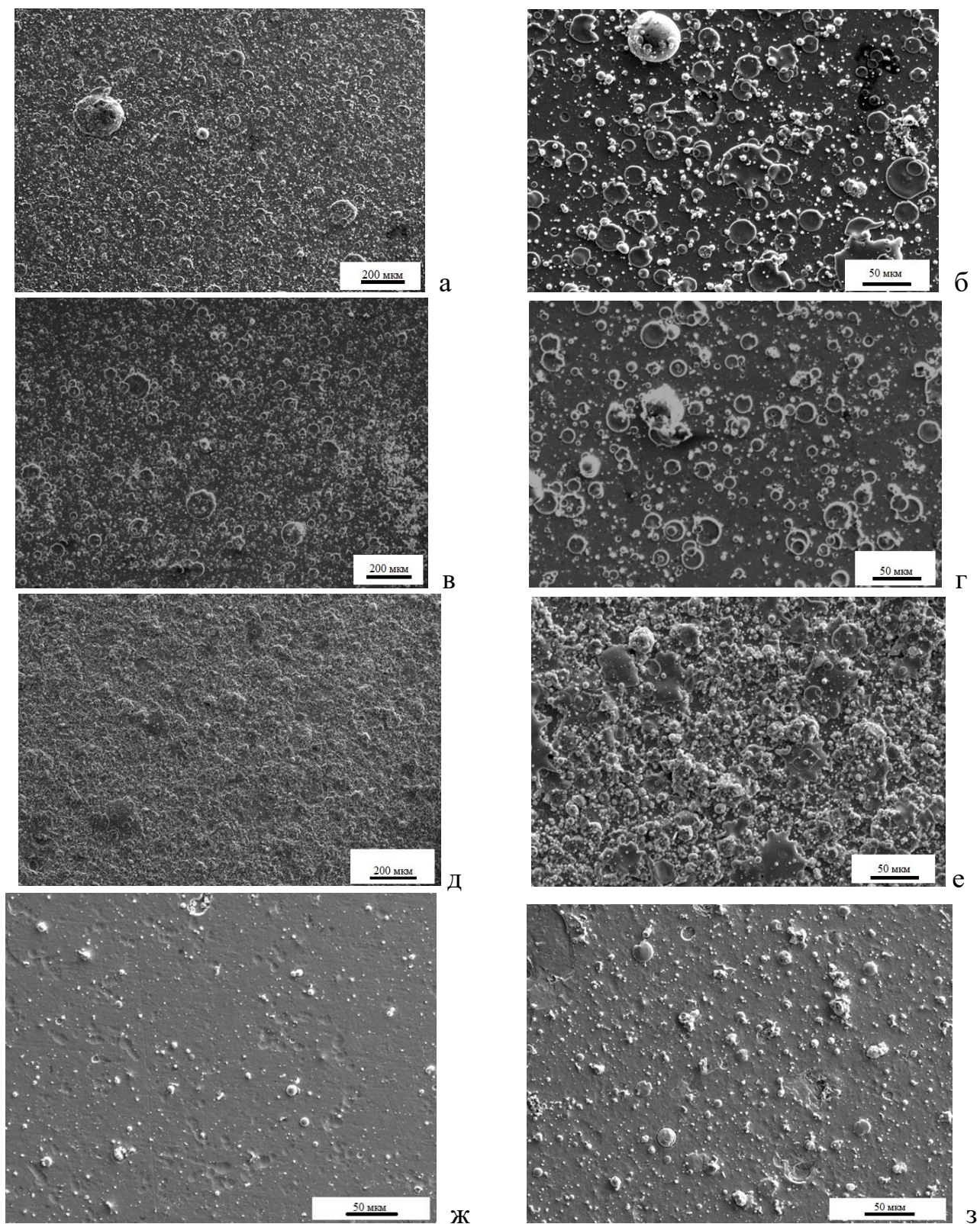


Рис. 3.43. Морфологія поверхні покриттів  $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}$  серій 201, 202 і 203: (а, в, д) – загальний вигляд; (б, г, е) – збільшене зображення ділянок поверхні; морфологія поверхні покриттів  $(\text{TiHfZrVNb})\text{N}$  (ж – № 212; з – № 207).

Задля запобіганню появи небажаних утворень на поверхні покриттів при осадженні використовують більш довершені системи керування дугою або ж її фільтрацію від крапельних фракцій за допомогою магнітних полів. Зазначимо, що використання катодів із легких елементів також помітно зменшує кількість крапельних фракцій. При осадженні покриттів на приладі «Булат-3Т» використовувалися фільтри для відокремлення крапельної фази, однак, як видно з одержаних експериментальних результатів, повністю уникнути появи крапельної фракції не вдалося. Порівнюючи морфологію поверхні зразків серій 202 та 203 бачимо, що кількість крапельних фракцій на поверхні зразку серії 203 дещо менша ніж у зразку серії 202. Також, середній розмір крапель менший, незважаючи на наявність декількох досить великих ділянок. Таке співвідношення кількості та розмірів крапельних фракцій для покриттів різних серій можна пояснити використанням різних параметрів осадження, таких як тиск робочого газу, що впливає на інтенсивність та ступінь іонізації плазми під час розпорошення катоду. Більш інтенсивний потік плазми при невеликій швидкості переміщення катодної плями може призвести до більш активного утворення крапельних фракцій.

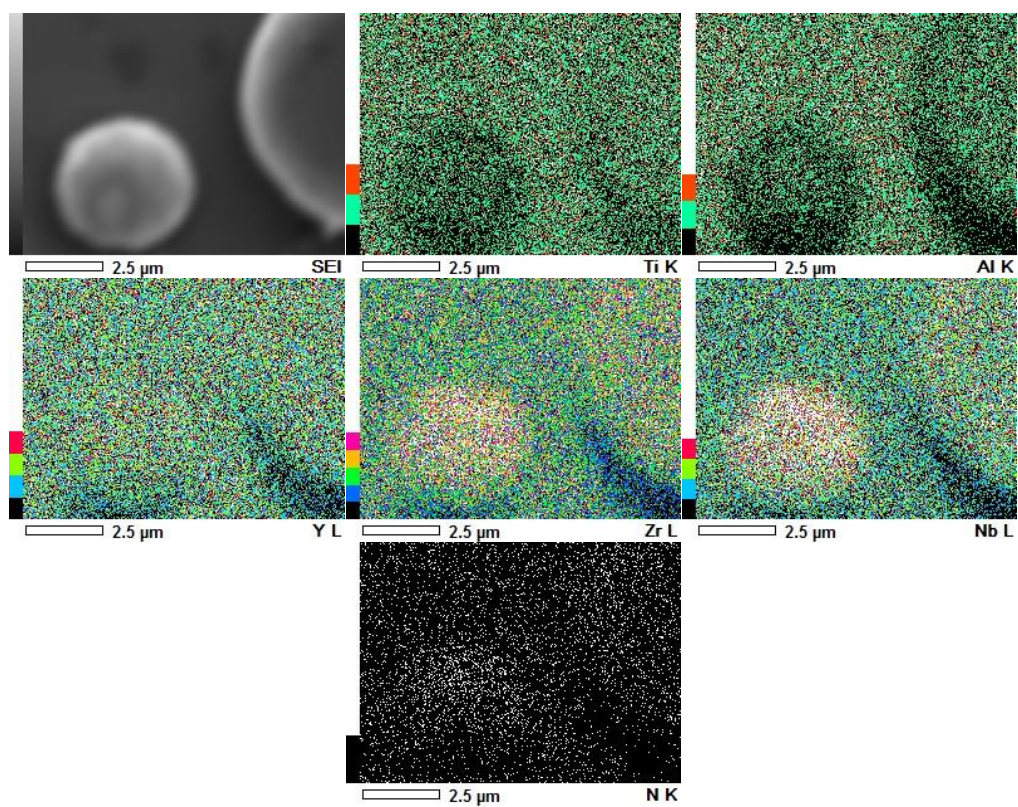
Згідно з результатами морфологічних досліджень, приведених на рис. 3.43, покриття серії 212, осаджені при вищих значеннях потенціалу зміщення та тиску робочого газу, мають досить рівну поверхню з мінімальною присутністю крапель, у той час, як використання менших значень згаданих параметрів осадження призводить до формування на поверхні покриттів крапель розплавленого матеріалу катоду мікронних розмірів (зразок серії 207). Згідно з роботою [145], використання високого тиску робочого газу сприяє активізації процесів утворення хімічних з'єднань на поверхні катоду, а вміст крапельних фракцій у потоці плазми залежить від теплофізичних властивостей катоду, а саме від температури топлення. У результаті напуску в камеру хімічно активного газу на поверхні катоду відбувається формування прошарку з нітридів його складових елементів, що мають велику температуру топлення. У результаті зменшується ерозія катоду у вигляді крапельних фракцій. Зменшення кількості крапельних фракцій у покриттях також можна досягти шляхом підвищення енергії розпилуваних іонів.



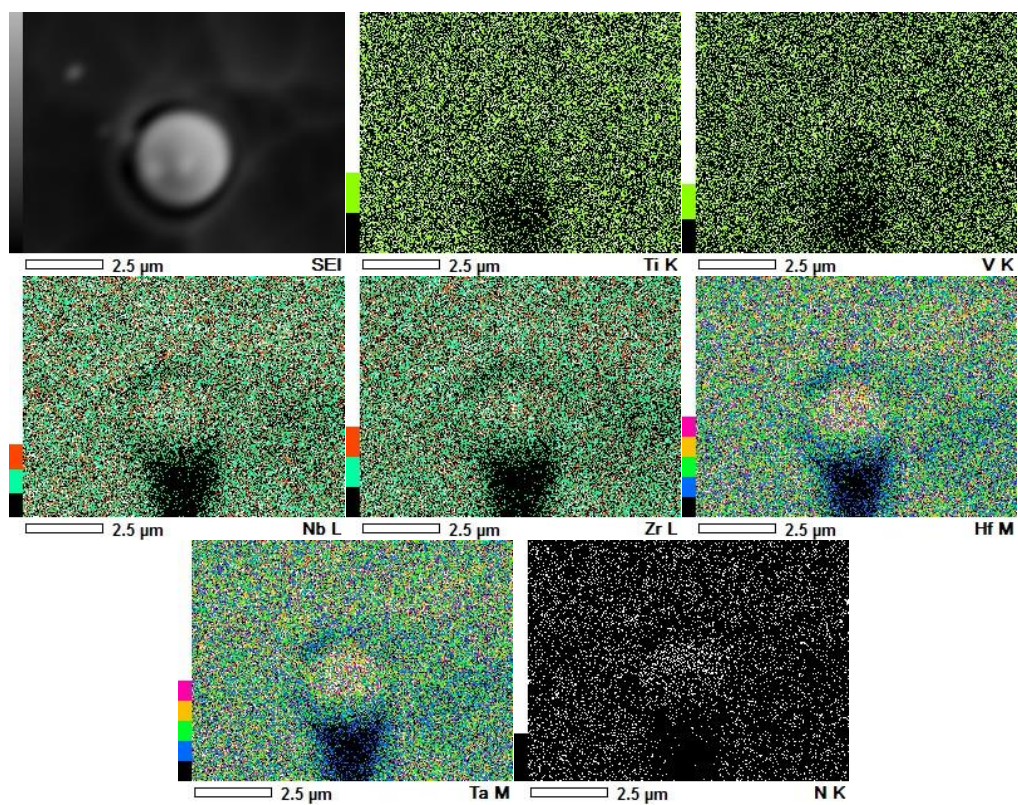
Отже, зі зростанням потенціалу зміщення збільшується температура поверхні конденсації, що призводить до часткового розтоплення дрібних крапель, внаслідок чого зменшується загальна кількість крапельної фракції. Певний вплив на зменшення крапельної фракції також здійснює бомбардування зростаючої поверхні покриттів високоенергетичними іонами та процеси вторинної емісії більш легких елементів.

Дослідження залежності елементного складу крапельних фракцій зразків серій 202 та 219 від умов осадження приведені на рис. 3.44. Згідно з отриманими результатами, на поверхні крапельної фракції зразку серії 202 переважають Nb та Zr, у той час як Y має меншу концентрацію, а решта елементів взагалі малопомітні. Для шестиелементного покриття (TiZrHfVNbTa)N крапельна фракція складається переважно з Ta та Hf з невеликими включеннями Nb та Zr. Аналогічні закономірності спостерігалися і для всіх інших багатоелементних зразків. Поясненням такого розподілу елементів може слугувати той факт, що збільшення тиску азоту в робочій камері призвело до перерозподілу більш легких елементів та збільшення кількості крапельних фракцій, причому ці два процеси відбувалися одночасно. Таким чином, більш легкі елементи, особливо в області більш інтенсивного потоку плазменних частинок, тобто в області формування крапельної фракції, вибивалися з поверхні, що призводило до збіднення крапельної фракції на легкі елементи та переважання в її складі більш важких елементів.

Тепер розглянемо результати досліджень морфології поверхні багатоелементних покриттів методом АСМ. Були отримані дво- та тривимірні зображення ділянок поверхні покриттів, що додатково були піддані обробці за допомогою програмного забезпечення Gwyddion 2.33 для отримання значень середньоквадратичної шерсткості поверхонь. Зауважимо, що вимірювання проводилися лише на відносно рівних ділянках поверхні з мінімальною присутністю крапельних фаз, тому що у протилежному випадку великі перепади висот практично унеможливають отримання АСМ-зображень поверхонь покриттів та можуть призвести до руйнування детектора.



а



б

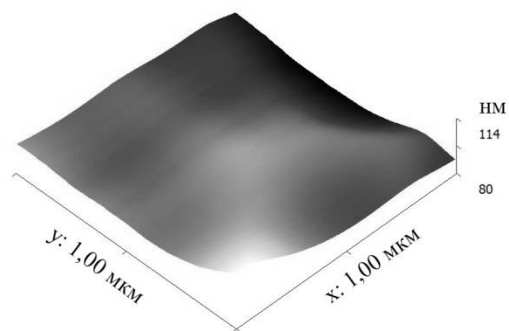
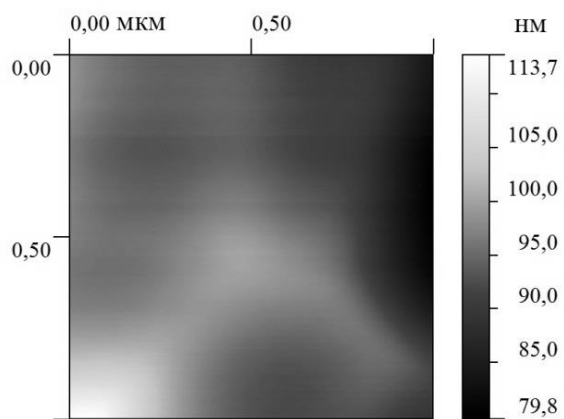
Рис. 3.44. Розподіл елементів на поверхні покриттів серій 202 (а) та 219 (б).

На рис. 3.45 показані типові двовимірні та тривимірні зображення поверхні п'ятиелементних покриттів  $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}$ , при цьому площа сканування складала  $10 \times 10$  мкм та  $1 \times 1$  мкм. Зображення з більших ділянок дозволяють побачити як відносно рівні ділянки поверхні, так і крапельні включення. Видно, що формуються не лише окремі крапельні фракції, а і їх скупчення (рис. 3.45 б, в). На більш деталізованих зображеннях спостерігається формування ділянок багатогранної форми, переважно у вигляді западин.

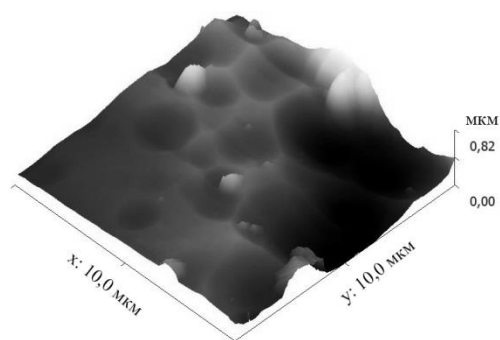
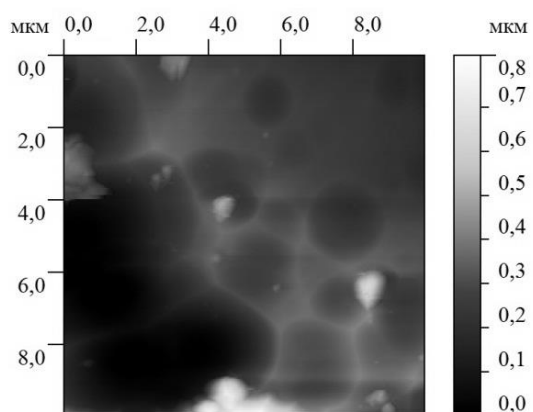
Світлі межі розділу локальних ділянок не є артефактами АСМ-зображень, оскільки вони також помітні і при вивченні РЕМ-зображень поверхонь зразків, приведених на рис. 3.43, на яких помітно формування локальних ділянок у вигляді невеликих западин, що пов'язане з характерними особливостями вакуумно-дугового методу нанесення покриттів.

Поверхня багатоелементних покриттів також досліджувалася методом лазерної скануючої мікроскопії, що дозволило отримати дво- та тривимірні зображення поверхонь, а також розрахувати значення середньоквадратичної шерсткості різних ділянок поверхні. На рис. 3.46 приведені типові зображення для покриттів серій 218 і 219. Дані результати практично повністю дублюють результати, отримані за допомогою АСМ, однак слід зазначити, що використання даного методу дозволяє отримати більш чіткі зображення конусоподібних крапельних фракцій для покриттів серії 218 та сферичних включень для покриттів серії 219. Сферичні включення мають суттєво більші розміри у порівнянні з конусоподібними.

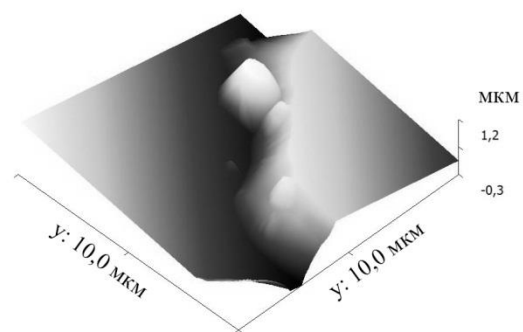
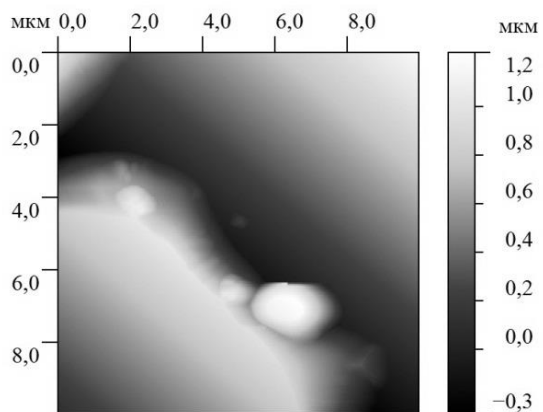
У табл. 3.13 приведені сумарні значення розрахованої середньоквадратичної шерсткості поверхні для багатокомпонентних покриттів різних серій, а також площі досліджуваних ділянок. Усі розрахунки виконувалися згідно з міжнародними стандартами ISO 25178, що регламентує аналіз тривимірних текстур різноманітних поверхонь.



а



б



в

Рис. 3.45. Двовимірні та тривимірні зображення поверхні зразків серій 201 (а), 202 (б) та 203 (в), отримані методом атомно-силової мікроскопії.

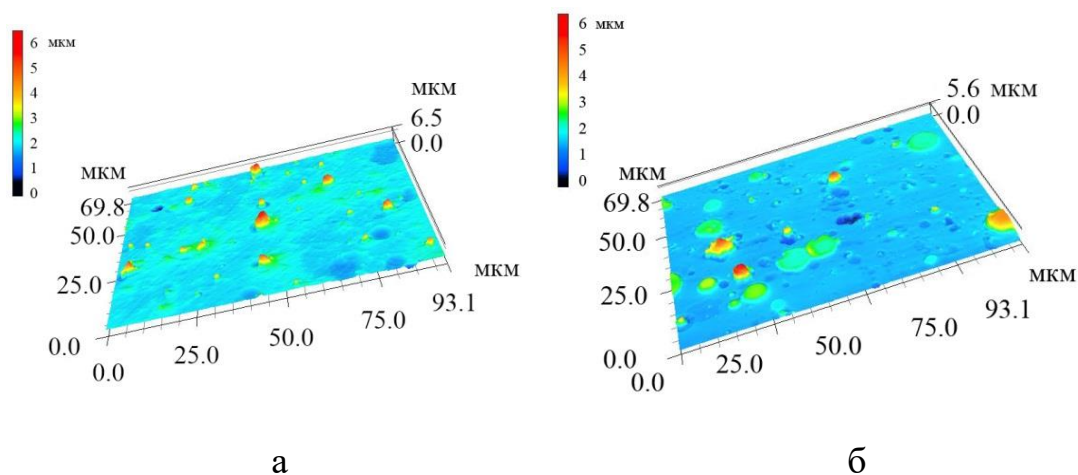


Рис. 3.46. Тривимірні зображення поверхонь зразків серій 218 (а) і 219 (б).

Таблиця 3.13

Значення середньоквадратичної шерсткості покриттів серій 201, 202, 203, 218, 219

Площа аналізу, мкм	Середньоквадратична шерсткість, $R_{ms}$ , мкм				
	Серія 201	Серія 202	Серія 203	Серія 218	Серія 219
10×10	0,671	0,340	2,321	0,055	0,153
25×25	0,688	0,254	3,234	0,123	0,379
50×50	0,842	0,416	2,993	0,372	0,298

Можна помітити слабку залежність шерсткості від тиску робочого газу в камері. Однак, вирішальний вплив на шерсткість поверхні покриттів створює наявність чи відсутність крапельних фракцій на поверхні покриттів. Підвищення тиску азотної атмосфери призводить до підвищення рівня іонізації плазменних потоків, збільшенню швидкості переміщення катодної плями по поверхні катоду, а також до підвищення температури катоду, що, у свою чергу, призводить до збільшення крапельної фракції у потоці плазми катодного матеріалу і безпосередньо впливає на збільшення шерсткості осаджуваних покриттів (TiZrAlYNb)N приблизно у 7 разів (для тисків 0,05 та 0,53 Па). Аналогічна ситуація спостерігається і для покриттів (TiZrHfVNbTa)N.

### 3.2.3 Структурно-фазовий стан покриттів

Для проведення рентгено-структурних досліджень покриттів застосовувалося випромінення Cu-K $\alpha$  і Cr-K $\alpha$ , причому останнє випромінення застосовувалося й для досліджень у ковзній геометрії.

Глибина інформативного шару для покриттів (TiZrAlYNb)N складала 3,5 – 4 мкм. Отримані дифракційні спектри приведені на рис. 3.47 [340]. У покриттях, осаджених при найбільш низькому тиску азоту, в якості кристалічної фази формується фаза з ОЦК ґратками, що характерно для структури багатоелементного сплаву без утворення нітридних ґраток.

У інтервалі кутів  $2\theta \approx 31 - 42$  град, з максимумом на куті  $2\theta \approx 36$  градусів, спостерігається «гало» (спектр 1) – рентгенівський спектр розмитий, що свідчить про утворення аморфної структури. Для покриттів серії 201 це «гало» не фіксується. Розмір кристалітів фази ОЦК також досить малий і дорівнює 7,7 нм. При оцінюванні вмісту фаз по співвідношенню інтегральних інтенсивностей співвідношення ОЦК фази до аморфної приблизно дорівнює 1/2.

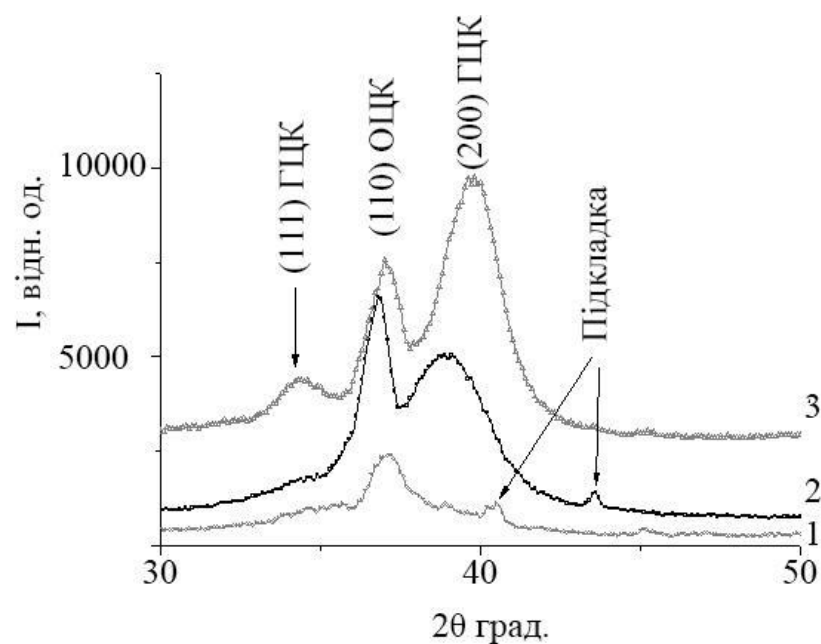


Рис. 3.47. Рентгенограми від покриттів (TiZrAlYNb)N: крива 1 – серія 202, крива 2 – серія 201, крива 3 – серія 203 (Cu-K $\alpha$  випромінення).

Для покриттів серії 201, отриманих при більш високих тисках робочої атмосфери 0,16 Па (спектр 2 на рис. 3.47) кристалічний стан проявляється як для складової фази з ОЦК кристалічними ґратками, так і для фази нітриду з ГЦК ґратками структурного типу NaCl. Середній розмір кристалітів ОЦК фази дорівнює 11,5 нм, а нітридної ГЦК фази – близько 5 нм. Співвідношення фаз ГЦК та ОЦК, що було визначене зі співвідношення площин дифракційних профілів, прямує до 1/1. Рентгенограми від покриттів серії 203, осаджених при найбільшому тиску 0,53 Па, демонструють більш високий ступінь кристалічності складових фаз (рис. 3.47, спектр 3) з переважним вмістом фази ГЦК. При цьому фази ГЦК та ОЦК співвідносяться як 3/1. Середній розмір кристалітів фази ОЦК дорівнює 10 нм, а нітридної фази ГЦК – близько 7 нм. Можна стверджувати, що у досліджуваних багатоелементних покриттях нітридній фазі відповідає кристалічна ґратка ГЦК, що добре узгоджується з роботами інших дослідників, присвяченими вивченню структури нітридів високоентропійних сплавів на основі перехідних металів. Зі збільшенням тиску азоту при осадженні покриттів ступінь дисперсності фаз зменшується, переходячи від аморфоподібних станів при низьких тисках азоту до нанокластерних з розміром кристалітів близько 5 нм при середніх тисках та до нанокристалічних станів при високих тисках.

Порівняння рентгенограм від покриттів (рис. 3.48) при великих та малих (ковзна геометрія) кутах падіння випромінення Cr-K $\alpha$  з довжиною хвилі 0,2285 нм, при яких глибина інформативного шару зменшувалася від 2 – 3 мкм при куту падіння 10° до приблизно 100 нм при куту 3°, показує, що для покриттів, осаджених при низькому тиску азоту 0,05 Па (покриття серії 202), об'єм та приповерхневий шар покриттів складаються переважно з фази ОЦК. Галоподібна крива у випадку використання ковзної геометрії падіння аналізуючого випромінення практично відсутня. У покриттях серії 201, отриманих при більш високому тиску 0,16 Па, ГЦК фаза (спектри 1 и 2 на рис. 3.48 а), практично відсутня у приповерхневому шарі, хоча вона переважає у об'ємі покриття. Найбільш ймовірним поясненням такого ефекту слугує факт слабкого утримання

азоту складовими елементами покриття завдяки більш інтенсивним процесам перерозпорошення у приповерхневих шарах під час осадження покриттів при досить високому тиску азоту. Всередині зразків фаза ГЦК добре помітна та суттєво переважає фазу ОЦК, присутність якої також фіксується у покриттях. На обох рентгенограмах на рис. 3.48 а та б добре простежуються сигнали від підкладинки, які практично відсутні у рентгенограмах для покриттів, осаджених при більш високих тисках. Це може бути пояснене високим ступенем кристалічності третього зразку, для якого інтенсивність рентгенівського випромінення від самого покриття суттєво переважала інтенсивність випромінення від підкладинки, оскільки покриття серії 203, отримані при тиску азоту 0,53 Па, характеризуються більш високою структурованістю, ніж покриття серій 201 та 202.

На відміну від покриттів, осаджених при низькому та середньому тиску, у покриттях серій 201 – 203, осаджених при високому тиску азоту спостерігається переважне зростання кристалітів фази ГЦК. Тим не менш, тенденція відносного збільшення фази ОЦК у поверхневих шарах проявляється і в цьому випадку, що підтверджується порівнянням рентгенограм 1 та 3 на рис. 3.48 в. На відміну від зразків серії 201, осаджених при тиску 0,16 Па, у приповерхневих шарах вже починає формуватися фаза ГЦК. Можна припустити, що збільшення тиску робочої атмосфери в процесі осадження призводить до врівноваження процесів конденсації покриттів та перерозпорошення їх матеріалу. Енергія осаджуваних частинок збільшується, що дозволяє зміцнити нітридні зв'язки, а також більш ефективно утримувати азот у октаедричних міжвузлових точках при формуванні ґраток ГЦК типу NaCl, що є властивим для відповідних мононітридів складових елементів покриттів. Виконуючи порівняння загальних рентгенограм (рис. 3.48 г) від зразків серій 201 – 203 бачимо, що зі збільшенням тиску азоту та насиченням покриттів киснем у приповерхневих шарах збільшується вміст фази ГЦК, що підтверджує її належність до базового нітриду структурного типу NaCl.



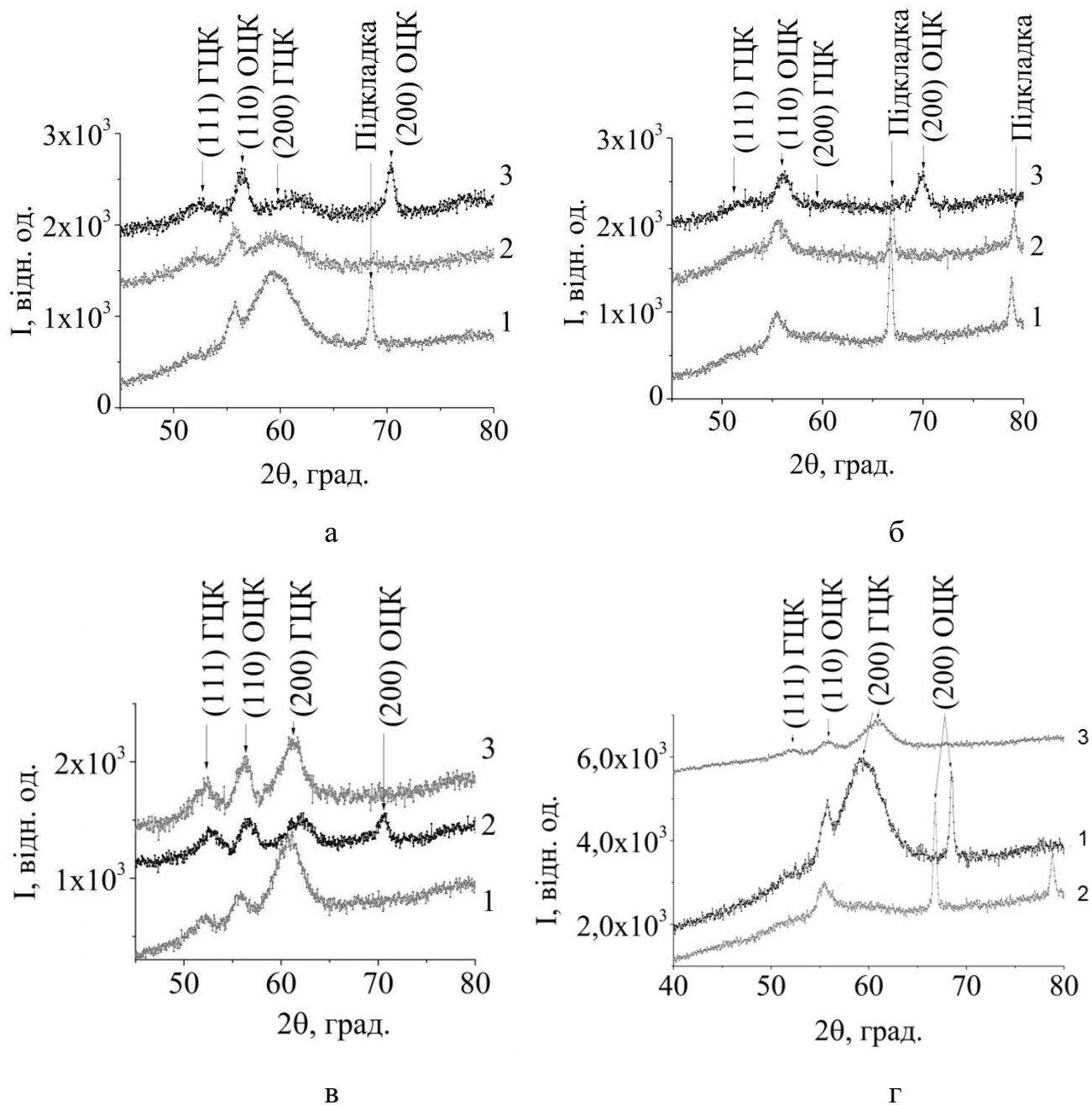


Рис. 3.48. Рентгенограми від покриттів  $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}$  серій 201 (а), 202 (б) 203 (в), при цьому кути падіння первинного рентгенівського пучка:  $30^\circ$ ,  $10^\circ$  и  $3^\circ$  – криві 1, 2 та 3 відповідно); порівняння рентгенограм від покриттів серій 201, 202 та 203 (криві 1, 2 та 3 відповідно), побудованих для кута падіння первинного рентгенівського пучка  $30^\circ$  (випромінення  $\text{Cr-K}\alpha$ ) (г).

Також варто відзначити зміну переважної орієнтації зростання кристалітів ГЦК фази зі збільшенням тиску робочої атмосфери від (111) при низькому тиску до (200) при високому (рентгенограми 1 і 3 на рис. 3.48 г). При цьому піки від площин (110) і (200) зміщуються в бік більших кутів, збільшується їх ширина, що свідчить про зміну середніх значень кристалітів. Зсув піків у бік більших кутів відбувається внаслідок зростання внутрішніх напружень у покриттях. У табл. 3.14 приведені узагальнені результати дослідження структурно-фазового складу покриттів (TiZrAlYNb)N у об'ємі, при чому рентгенограми знімалися під кутом 30°.

Таблиця 3.14

## Результати аналізу дифрактограм від покриттів (TiZrAlYNb)N

Серія	$2\theta$ , град.	$I$ , відн. од.	$d$ , нм	$hkl$	$L$ , нм	$a$ , нм
201	27,88	1255	0,245	100	9,5	0,3283
	29,53	1560	0,232	100	8,1	
	34,23	1365	0,204	111	29,8	
	52,68	747	0,144	220	21,9	
202	27,73	1102	0,246	100	16,1	0,3472
	33,40	1946	0,208	111	47,3	
	39,40	1289	0,180	200	12,4	
203	27,93	949	0,244	100	12,2	0,3401
	30,58	1413	0,225	111	9,9	
	42,00	860	0,171	200	19,6	
	57,53	767	0,136	220	27,2	

Для пояснень змін текстури досліджуваних покриттів внаслідок зміни параметрів осадження, а також розуміння відмінностей між структурно-фазовим станом двох типів нітридів, необхідно мати на увазі існуючі теоретичні положення та моделі. Слід зазначити, що у сучасній літературі поки

що не сформований вичерпний опис єдиної універсальної моделі, що пояснювала б зв'язок між умовами осадження покриттів та переважною кристалографічною орієнтацією [6,341]. Текстури, що з'являються у покриттях, можуть мати різну природу походження. Перший тип – це текстури зародження, що утворюються на початкових етапах зростання покриттів при досягненні певних критичних розмірів кристалітів. Другий тип – текстури коалесценції, що утворюються за рахунок «переконденсації», коли під час формування покриттів відбувається конкурентний розвиток зародків з різними, як енергетично вигідними, так і не вигідними орієнтаціями, а також безпосередній розвиток самої текстури. Третій тип – текстури зростання, що з'являються вже на останньому етапі конденсації покриттів.

У загальному випадку, визначальним механізмом при утворенні деякої структури зростання є конкурентний розвиток ефективно-орієнтованих кристалітів відносно падаючих на зростаюче покриття іонів. Такі кристаліти випереджають у своєму розвитку кристаліти з іншими орієнтаціями, і цей процес поступово поширюється на всю поверхню кристалізації, що й сприяє утворенню переважної структури у зростаючих покриттях. Під ефективною орієнтацією кристалітів мається на увазі критерій, що визначає, яка саме структура буде розвиватися більш інтенсивно у зростаючих покриттях, і ним може виступати як внутрішня енергія, так і кінетичні зв'язки тощо. Відомі моделі, такі як модель OEM (Overall Energy Minimization), модель анізотропії ефектів зіткнень, розширена зонно-структурна модель пояснюють лише деякі частинні випадки і застосування цих моделей до конкретних експериментальних досліджень виявляє суттєві неузгодження [260,342]. Так, модель OEM визначає наступні конкуруючі між собою кристалографічні площини у нітридних покриттях з ґратками типу NaCl: площина з найменшою поверхневою енергією [200], площина з найменшою енергією напружень [111] та площина з найменшою енергією гальмування [220]. Отже, згідно з моделлю OEM, розвиток площини [111] свідчить про зменшення енергії напружень. Однак, у роботах проф. Г. Абадіаса та інших [343,344] показано, що збільшення внутрішніх напружень

навпаки супроводжується зростанням довершеності текстури [111]. Отже, більш придатним є наступне пояснення: на формування переважної орієнтації впливають кінетичні обмеження, такі як рухливість адатомів, ефекти каскадних взаємодій, анізотропія поверхневих дифузійних процесів тощо. З одного боку, площина [111] є більш щільно-упакованою, ніж площина [220], а з іншого – дифузія атомів металів на поверхні [111] менша, ніж на поверхні [220], що призводить до того, що адатоми з площини [220] можуть дифундувати в площину [111], внаслідок чого орієнтація [111] може стати переважною. У випадку п'ятиелементних покриттів  $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}$  можна сказати, що основним механізмом, що визначає текстуру зростання покриттів, є прагнення системи мінімізувати поверхневу енергію, що й призвело до переважання текстури зростання [200].

Результати досліджень за методом рентгено-структурного аналізу зразків серій 204 – 215, отриманих при різних умовах осадження, приведені на рис. 3.49. Зазначимо, що для нітридних покриттів усі рентгеноструктурні лінії відповідають рефлексам (111), (200), (220) і (311) ГЦК кристалічної ґратки типу NaCl. Жодних інших фаз не було виявлено під час досліджень. Варто звернути увагу на той факт, що для нітридних покриттів зі структурою типу NaCl вздовж напрямку {111} характерне пошарове чергування шарів металевих атомів та атомів азоту, що відповідає мінімуму вільної енергії Гіббса та є найбільш поширеним випадком для покриттів, осаджених іонно-плазмовими методами. Відомо, що при отриманні покриттів на основі високоентропійних сплавів у них формується гранецентрована кубічна (ГЦК) кристалічна ґратка, що підтверджено багатьма літературними джерелами [136–140,142,143,146–149,172]. Можна сказати, що подібним матеріалам властиве формування однієї нітридної фази твердого розчину, а не окремих нітридів перехідних металів, що співіснують один з іншим (табл. 3.15).

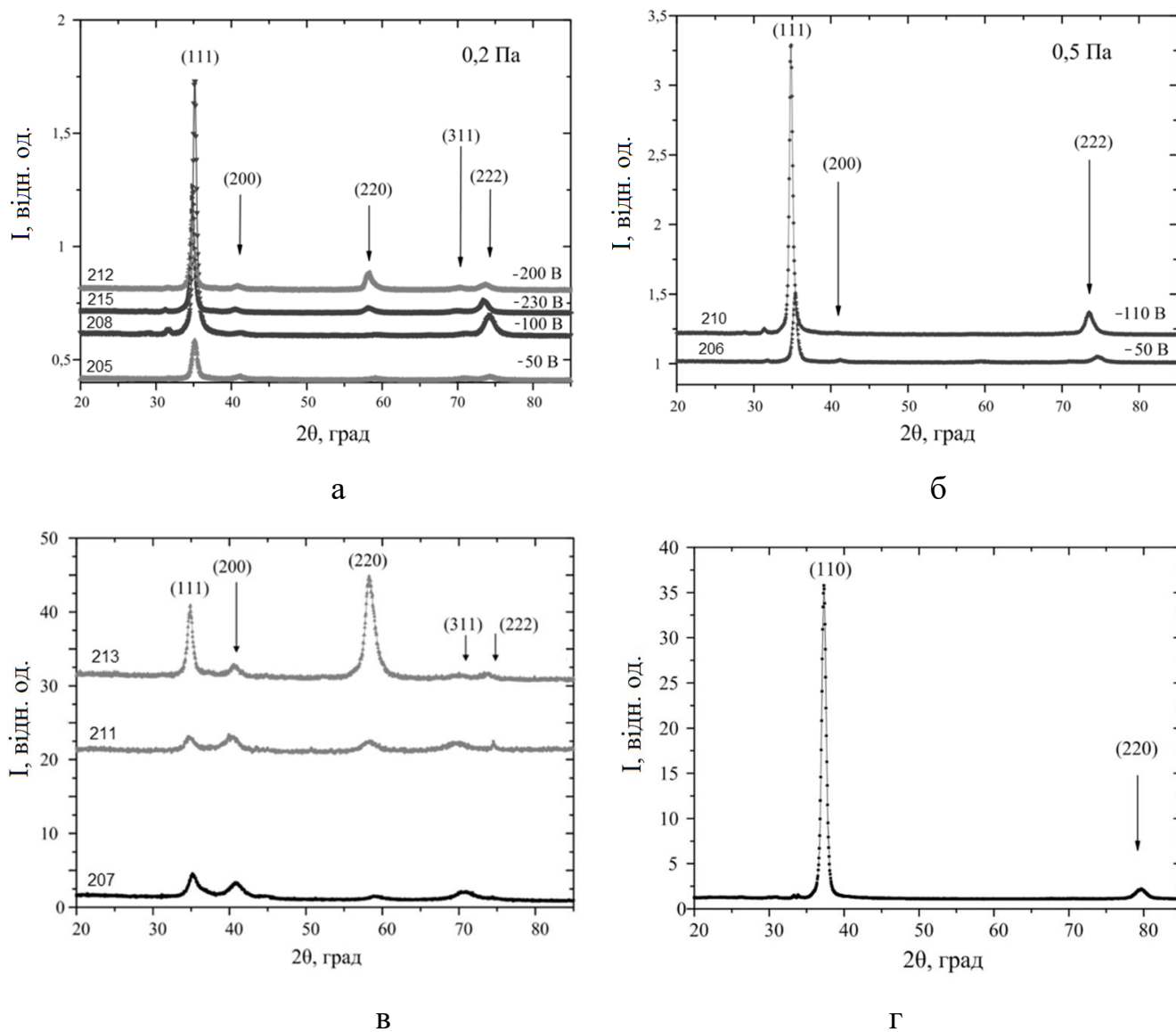


Рис. 3.49. Рентгенограми від багатокomпонентних покриттів, осаджених при різних потенціалах зміщення та тиску азотної атмосфери 0,2 Па (а), 0,5 Па (б), 0,03 Па та 0,08 Па (в) і без азоту (г).

Таблица 3.15

Кристалічна структура бінарних нітридів складових елементів покриттів  $(\text{TiZrHfVNb})\text{N}$  та значення дифракційних кутів, що відповідають за відбиття від площини (111)

Тип ґратки	TiN	VN	ZrN	HfN	NbN	$(\text{TiZrHfVNb})\text{N}$
	ГЦК	ГЦК	ГЦК	ГЦК	ГЦК	ГЦК
$2\theta$ (град)	35,30	35,50	33,89	33,60	36,00	35,80
Параметр ґратки, нм	0,4240	0,4132	0,4580	0,4520	0,4420	0,4402

У досліджуваній системі нітриди складових елементів (TiN, VN, ZrN, HfN і NbN) являють собою кубічну фазу типу NaCl (табл. 3.15), завдяки чому можна зробити припущення про формування в осаджених покриттях однофазного твердого розчину з ГЦК кристалічною ґраткою та з випадково розподіленими атомами складових елементів. Для підтвердження цього припущення порівнюємо значення дифракційних кутів, що відповідають відбиттям від площини (111) та параметрів ґратки для бінарних нітридів і нітридних покриттів типу  $M_{\text{BEC}}\text{N}$ . Формування переважної орієнтації (111) є очікуваним для покриттів (TiHfZrVNb)N, оскільки згідно з даними табл. 3.15, бінарні нітридні покриття складових елементів багатокомпонентного покриття також характеризуються текстурою зростання з площиною (111), що паралельна поверхні зростання.

Із рис. 3.49 б та в видно, що середнє положення рефлексу, що відповідає відбиттю від площини (111), фіксується на куті  $35,8^\circ$ , і це досить добре корелює з середнім значенням кута відповідного рефлексу (111) для бінарних нітридів складових елементів (табл. 3.15). Середні значення вимірних параметрів ґратки для покриттів усіх серій (0,4402 нм) приведені у табл. 3.16, і вони також мало відрізняються від параметру ґратки бінарних нітридів. На основі описаних фактів можна зробити висновок, що у досліджуваних покриттях формується однофазний твердий розчин з простою кристалічною ґраткою.

Розшифровка рентгенограм від покриття, отриманого за відсутності азоту, показала формування монотекстурного стану з переважною орієнтацією (110), що паралельна напрямку падіння частинок на зростаюче покриття. Період ґратки дорівнював  $a = 0,3371$  нм, розмір зерен коливався від 75 до 80 нм. Варто відзначити, що площина з текстурою [110] вважається найбільш щільноупакованою для об'ємноцентрованої кристалічної ґратки, при цьому така конфігурація характеризується найменшою вільною поверхневою енергією.

Таблиця 3.16

Фізичні характеристики покриттів (TiZrHfVNb)N, осаджених при різних умовах

Номер серії	Параметр ґратки, а, нм	Розмір зерна, нм
204	0,3371	75-80
205	0,4395	45-50
206	0,4362	50-55
207	0,4376	30-35
208	0,4380	60-65
210	0,4405	60-85
211	0,4433	50-55
212	0,4435	70-78
213	0,4435	35-50
215	0,4408	90

З літературних джерел відомо, що при використанні магнетронного розпорошення для отримання багатоеlementних покриттів за умови відсутності реакційного газу формується аморфна структура [146–149]. У нашому випадку формування кристалічної структури пов'язане з суттєвими відмінностями між умовами осадження вакуумно-дуговим методом та методом магнетронного розпорошення. Більш висока енергія осаджуваних частинок сприяє підвищенню рухливості атомів на поверхні зростаючих покриттів, що забезпечує зростання зерен однакової кристалографічної орієнтації та призводить до формування кристалічного стану.

Порівняння рентгенограм від покриттів, осаджених при різних умовах осадження, вказує на потужний вплив потенціалу зміщення на переважну орієнтацію зерен. Для покриттів серій 205, 208, 212, 215, осаджених при  $U_n = -50, -100, -200$  і  $-230$  В спостерігається зміщення піків у бік малих кутів, що свідчить про збільшення періоду кристалічної ґратки, а також зростання довершеності

структури [111] (зменшення ширини на піввисоті піку) (рис. 3.49 а). При цьому необхідно відмітити, що зі збільшенням енергії іонів осаджуваного потоку відбувається не лише посилення зростання текстури з площиною (111), а й часткова зміна напрямку зростання кристалітів, що пов'язана з впливом радіаційного фактору (зразки серій 206 і 210, № 205 і 208). При менших значеннях енергії осаджуваного потоку починає переважати текстура [111]. Зі збільшенням потенціалу зміщення з'являється друга переважна орієнтація (220) і (200). Варто відзначити, що текстури [220] і [200] мають більшу кількість відкритих каналів у порівнянні з текстурою [111]. Відмітимо, що для покриття серії 206, осадженого при  $U_n = -100$  В і  $P_N = 0,5$  Па характерна найсильніша текстура, що визначається завдяки найбільшій інтенсивності дифракційного піку від площини (111) (рис. 3.49 б). Практично для всього діапазону тисків робочої атмосфери характерне формування стану з переважною орієнтацією (111), що є властивим для такого потенціалу зміщення при осадженні мононітридних покриттів типу TiN, ZrN вакуумно-дуговим методом (табл. 3.16).

Згідно з табл. 3.17 можна сказати, що підвищення енергії осаджуваних іонів призводить до збільшення параметру ґратки. Це може бути пояснено ефектом збільшення концентрації дефектів по Френкелю та Шотткі. Варто відзначити, що застосування  $U_n = -230$  В при осадженні покриттів серії 215 призвело до зменшення періоду кристалічної ґратки до 0,4408 нм, що зумовлене зменшенням концентрації атомів азоту у покритті.

Дослідження рентгенограм від покриттів, осаджених при різних тисках робочої атмосфери показує, що зі зменшенням  $P_N$  збільшується вплив радіаційного фактору, пов'язаного з бомбардуванням зростаючих покриттів металевими іонами. При цьому відбувається формування текстур [220] і [222] (зразки серій 207 і 213). Застосування найменшого тиску робочої атмосфери  $P_N = 0,08$  Па (покриття серії 213) призводить до помітної присутності переважної орієнтації (220).



Таблиця 3.17

Результати розшифровки рентгенограм від покриттів (TiZrHfVNb)N,  
осаджених при різних умовах

Серія покриттів (умови осадження)	$I$ , відн. од.	$2\theta$ , град	$d$ , нм	$hkl$	$a$ , нм
205 ( $P_N = 0,2$ Па, $U_n = -50$ В)	171	35,20	0,254	(111)	0,4395
	14	41,10	0,219	(200)	
	12	59,10	0,156	(220)	
	12	70,85	0,133	(311)	
	19	74,30	0,127	(222)	
206 ( $P_N = 0,5$ Па, $U_n = -50$ В)	483	35,35	0,253	(111)	0,4362
	16	41,35	0,218	(200)	
	–	–	–	–	
	-	-	-	-	
	43	74,50	0,127	(222)	
208 ( $P_N = 0,2$ Па, $U_n = -100$ В)	1115	35,15	0,255	(111)	0,4380
	–	–	–	–	
	–	–	–	–	
	–	–	–	–	
	92	74,30	0,127	(222)	
210 ( $P_N = 0,5$ Па, $U_n = -110$ В)	2072	34,85	0,257	(111)	0,4405
	–	–	–	–	
	–	–	–	–	
	–	–	–	–	
	160	73,50	0,128	(222)	
212 ( $P_N = 0,2$ Па, $U_n = -200$ В)	307	34,85	0,257	(111)	0,4435
	15	40,60	0,222	(200)	
	77	58,20	0,158	(220)	
	12	70,00	0,134	(311)	
	25	73,40	0,128	(222)	
215 ( $P_N = 0,2$ Па, $U_n = -230$ В)	555	34,80	0,257	(111)	0,4408
	12	40,60	0,222	(200)	
	23	58,30	0,158	(220)	
	–	–	–	–	
	56	76,17	0,128	(222)	

Підвищення тиску робочого газу веде до формування монотекстурного стану з переважною орієнтацією (111). Варто відзначити не лише збільшення інтенсивності рефлексів, а й їх малу ширину при  $\theta$ -скануванні, що свідчить про зростання ступеню довершеності текстури.

Згідно з рис. 3.49, піки з самою високою інтенсивністю відповідають відбиттям від площин (111), (222) та (220). У роботах [260,270] відзначалося, що переважна орієнтація тонких плівок зі структурою типу NaCl визначається конкуренцією між поверхневою енергією та енергією деформацій (модель OEM – overall energy minimization). Згідно з цією моделлю у покриттях формуються декілька конкуруючих площин, а саме: площина (200) з найменшою поверхневою енергією, площина (111) з найменшою енергією деформацій та площина (220) з найменшою гальмівною енергією.

Таким чином, більш товсті покриття матимуть суттєву різницю між енергіями деформацій різних кристалографічних площин, внаслідок чого формується переважна орієнтація (111). Також необхідно вказати, що мінімізація повної енергії системи досягається за рахунок розташування площин (111) з найменшою енергією деформацій перпендикулярно напрямку зростання покриттів [98]. Тим не менш, більшість досліджень вказує на відсутність універсального співвідношення між орієнтацією та внутрішніми напруженнями, а також змінами напружено-деформованого стану у залежності від товщини покриттів.

Згідно з роботами [163,267], кінетичні обмеження, такі як анізотропія поверхневої дифузії, рухливість адатомів і вплив каскадів зіткнень, також впливають на переважну орієнтацію. Площина (111) з найбільшою кількістю найближчих сусідів має саму високу ймовірність сформувати зв'язки та показати більш високий коефіцієнт зростання. Площина (111) також є найбільш щільноупакованою в структурі типу NaCl, у той час, як площина (220) – більш відкритою, внаслідок чого дифузія металевих адатомів на поверхні (111) ускладнена у порівнянні з дифузією на поверхні (220). Однак, за рахунок швидкого переміщення адатомів до меж площини (220) вони можуть потрапити в

площину (111), внаслідок чого кристаліти з віссю (111) зростають швидше у порівнянні з іншими зернами, що й призводить до формування переважної орієнтації (111). Таким чином, розвиток переважної орієнтації у нітридних покриттях зумовлений взаємодією різних кінетичних ефектів, безпосередньо пов'язаних з самим процесом зростання. При цьому варто відзначити, що дана модель може виявити кореляцію лише між впливом високоенергетичних частинок, що бомбардують підкладку, та формуванням структури, у той час, як температура підкладки, час осадження покриттів, тобто їх товщина, у цій моделі не враховуються.

Дослідження субструктурних характеристик покриттів, отриманих при різних умовах осадження, показало залежність розмірів кристалітів від потенціалу зміщення (табл. 3.15). Згідно з роботою [98] можна стверджувати, що вплив потенціалу зміщення на розмір зерен зумовлений конкуренцією двох наступних механізмів. По перше, збільшення енергії падаючих частинок призводить до зростання концентрації дефектів у покриттях, що зменшує рухливість адатомів, внаслідок чого кількість місць потенційного зародження зерен збільшується, що й призводить до зменшення середніх розмірів зерен. По друге, нагрів поверхні зростаючого покриття внаслідок збільшення енергії падаючих частинок збільшує рухливість адатомів. Таким чином, можна стверджувати, що збільшення середнього розміру зерен зі збільшенням потенціалу зміщення зумовлено дією другого описаного механізму, в той час, як початкове зменшення – першого [345].

Дослідження структурно-фазового стану шестиелементних покриттів проводилося як у випроміненні  $\text{Cu-K}\alpha$ , так і в  $\text{Cr-K}\alpha$  при кутах падіння  $3^\circ$ ,  $10^\circ$  і  $30^\circ$ . На рис. 3.50 а представлені ділянки дифрактограм для покриттів, отримані в випроміненні  $\text{Cu-K}\alpha$ , при глибині інформаційного шару 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. 3.50 а помітні відбиття від площин ґраток ОЦК, що є типовим для крапельних фракцій

металевого сплаву, що слабо реагують з азотом при осадженні. Аналогічні результати були отримані при дослідженні цих покриттів з використанням випромінювання Cr-K $\alpha$ .

Рентгенограми від покриттів серії 219, осаджених при тиску азоту 0,04 Па, представлені на рис. 3.50 б. Основною кристалічною фазою є фаза з ГЦК ґратками, з переважною орієнтацією зростання у площині (200), перпендикулярній до площини поверхні покриттів. Однак, у приповерхневих шарах до глибини порядку 70 нм (рентгенограми 1 і 2 на рис. 3.50 б) помітна структура (111) у співвідношенні 1:1. Також у приповерхневому шарі присутній сильний пік (200) від ОЦК ґратки. Середній розмір кристалітів, розрахований за рівнянням Шеррера, складає близько 8 нм. Для покриттів, осаджених при більш високому тиску (рис. 3.50 в), спостерігається дещо інша залежність. У якості переважної структури зростання формується текстура (111), паралельна площині поверхні покриттів. Фаза ГЦК також переважає, а середній розмір кристалітів збільшився та складає 17 – 20 нм. Отже, збільшення тиску азоту на порядок призводить до зміни текстури покриттів та зростання розмірів кристалітів. На узагальнених рентгенограмах при куті аналізу 30° для об'єму покриттів також простежуються всі описані вище закономірності. У табл. 3.18 приведені узагальнені дані дослідження структурно-фазового стану шестиелементних покриттів у об'ємі (рентгенограми знімалися під кутом 30°).

Таблиця 3.18

Результати розшифровки рентгенограм від покриттів (TiZrHfVNbTa)N

Серія	$2\theta$ , град.	$I$ , відн. од.	$d$ , нм	$hkl$	$L$ , нм	$a$ , нм
218	26,23	2058	0,259	100	17,47	0,3355
	30,95	808	0,223	111	11,12	
	46,20	1074	0,159	200	8,91	
	58,45	1042	0,134	220	11,78	
219	30,30	1060	0,227	111	11,36	0,3643
	46,50	680	0,158	200	23,67	
	57,43	769	0,136	220	27,11	

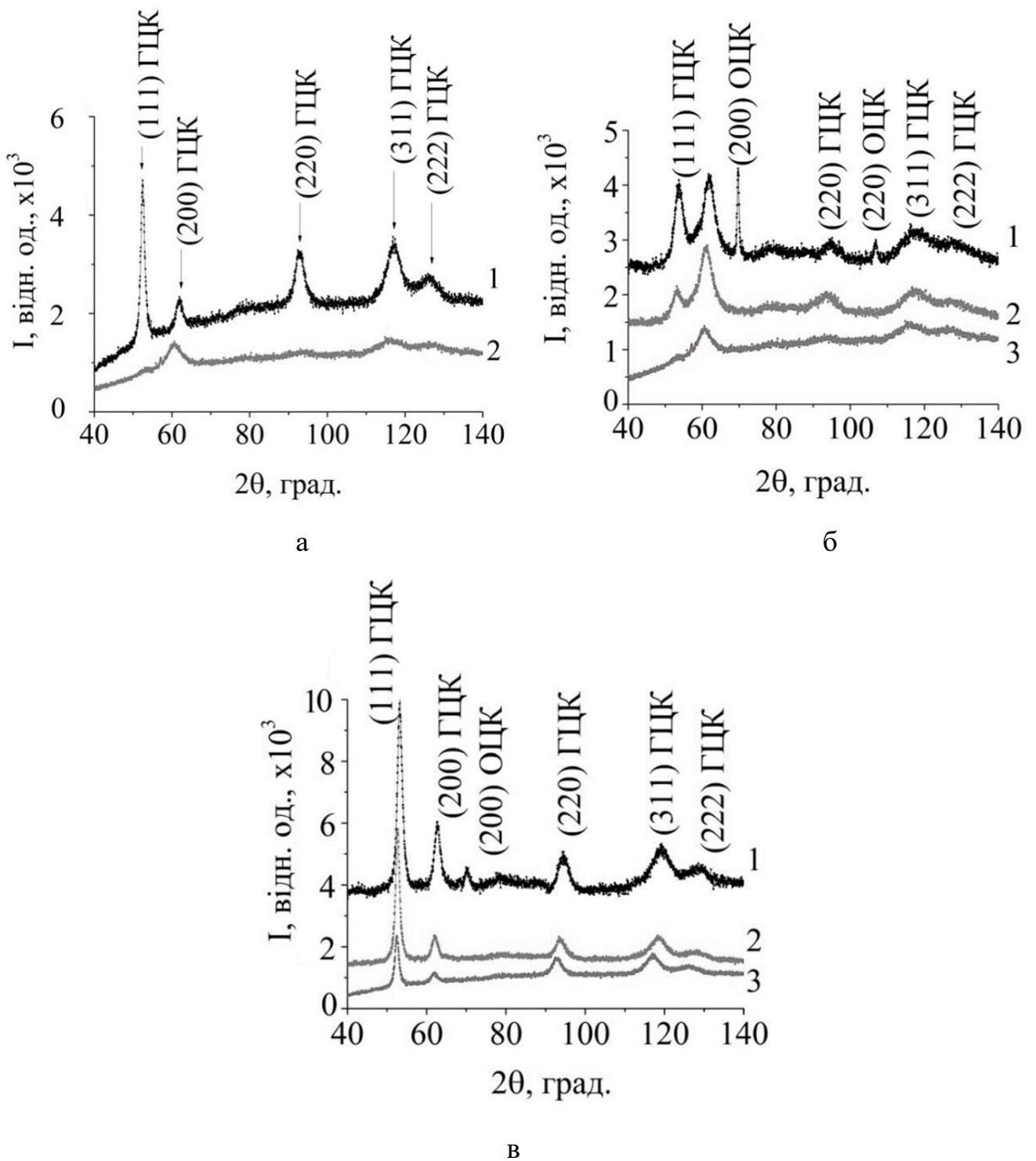


Рис. 3.50. Рентгенограми від покриттів  $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}$ : серії 219 (крива 1) та 218 (крива 2) (Cu-K $\alpha$  випромінення) (а); серії 219 (б) і серії 218 (в) при кутах падіння первинного рентгенівського пучка 3°, 10°, 30° (криві 1,2 3 відповідно).

Тепер розглянемо структурно-напружений стан багатоелементних покриттів  $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}$ ,  $(\text{TiZrHfVNb})\text{N}$  і  $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}$ . Відомо, що залишкові напруження є одним з основних факторів, що відіграють суттєву роль при формуванні нітридних покриттів вакуумно-дуговими методами осадження. Напруження у покриттях виникають у момент, коли в процесі еволюції мікроструктури відбувається зміна щільності зростаючого покриття. На появу напружень суттєво впливають різні домішки та сторонні включення, а також градієнт температур після завершення процесу формування покриттів. У покриттях, осаджених вакуумно-дуговим методом, зазвичай виникають досить потужні напруження стискання, що спричиняє певний вплив на властивості покриттів [145,163]. З одного боку, ці напруження можуть позитивним чином впливати на механічні та трибологічні властивості покриттів, однак при великих напруженнях стискання можливе руйнування покриттів, утворення сколів та відшарування покриттів від підкладинок, тобто зменшення адгезії. З урахуванням цього, вивчення характеру зміни величини остаточної напруженості є дуже важливим для повноцінного дослідження багатоелементних покриттів.

На рис. 3.51 приведені графіки залежностей параметру кристалічних ґраток покриттів  $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}$  (зразки серій 201 і 202),  $(\text{TiZrHfVNb})\text{N}$  (зразки серій 204, 205, 208, 212) і  $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}$  (зразки серій 218 і 219) від  $\sin^2\psi$ . Зменшення періоду кристалічної ґратки зі збільшенням  $\sin^2\psi$  свідчить про утворення макродеформацій стискання у покриттях, тобто про вплив напружень стискання, що записуються з від'ємним знаком. Результати розрахунків макродеформацій представлені у табл. 3.19, і вони були виконані на основі досліджень тангенсу кута нахилу прямої « $a-\sin^2\psi$ », а також з використанням середніх значень модулів пружності та коефіцієнту Пуассона для покриттів, що обиралися з [213].

Таблиця 3.19

Результати розрахунку макродеформації ( $\varepsilon$ ), напружень ( $\sigma$ ) та концентрація азоту у досліджуваних покриттях

№ серії	201		202		218			219		
$\varepsilon$ , %	-1,88	-0,46	-0,15	-0,07	-1,80	-1,31	-0,58	-1,11	-1,38	-0,35
$\sigma$ , ГПа	-3,14		-0,25		-3,86			-2,97		
N, ат.%	46		35,25		54,38			45,7		

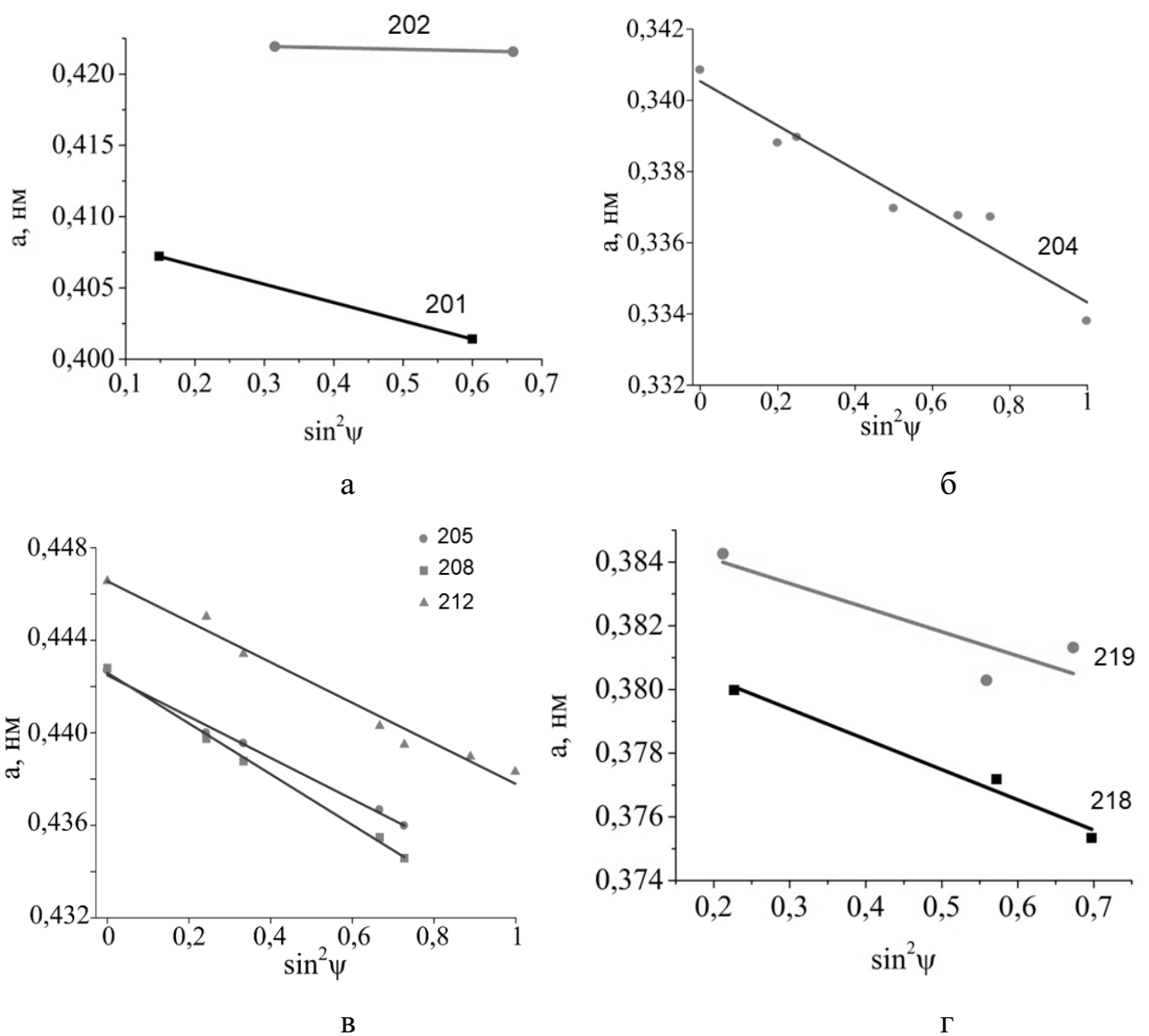


Рис. 3.51. Залежності параметру ґратки від  $\sin^2\psi$ , отримані методом кристалічних ґруп для покриттів серій 201 і 202 (а), 204 (б), 205, 208 і 212 (в), 218 і 219 (г).

Із наведених у табл. 3.19 даних видно, що у всіх покриттях серій 201, 202, 218 і 219 формуються напруження стискання, що є типовим для вакуумно-дугових покриттів, осаджених при подачі негативного потенціалу зміщення на підкладинки, що у нашому випадку дорівнював  $U_n = -150$  В. Зміна тиску робочої атмосфери при осадженні шестиелементних покриттів від 0,4 Па до 0,04 Па призводить до зменшення напружень від -3,86 ГПа (зразок серії 218) до -2,97 ГПа (зразок серії 219). Для п'ятиелементних нітридів спостерігається дещо інша ситуація. У зразку серії 202 фіксується дуже мала деформація та напруження стискання для нього складає всього лише -0,25 ГПа. Для покриттів серії 201, отриманих при більш високому тиску азоту 0,16 Па, напруження стискання вже дорівнюють -3,14 ГПа.

Згідно з правилом Вегарда для покриттів, осаджених за умови відсутності робочої атмосфери в камері, розрахований параметр кристалічної ґратки складає  $a = 0,3371$  нм. Цій величині параметру ґратки, на основі рис. 3.51 а, відповідає  $\sin^2\psi = 0,425 = 2\nu/(1+\nu)$ , де  $\nu$  – коефіцієнт Пуассона. Отже, у такому покритті розвиваються стискуючі напруження порядку -2,2 ГПа.

Для розрахунку макронапружень у досліджуваних покриттях необхідно знання значень двох пружних констант: модуля пружності та коефіцієнту Пуассона. Отже, розрахований параметр ґратки у ненапруженому стані для покриттів серій 204, 205, 208 і 212 складав  $a = 0,4425$  нм, а коефіцієнт Пуассона дорівнював 0,27. Модуль Юнга змінювався від 361 до 384 ГПа для покриттів серій 205, 208 і 212, ( $P_N = 0,2$  Па,  $U_n = -50, -100, -200$  В). Необхідно зазначити, що розрахунок остаточних напружень відбувався лише в першому наближенні, оскільки нами використовувалося усереднене значення модуля Юнга, а не точне значення саме для площини (111).

Проведене дослідження напружено-деформованого стану для вісі текстури [111] нітридного покриття високоентропійного сплаву Ti-Hf-Zr-V-Nb у залежності від потенціалу зміщення показало наявність стискуючих напружень від -5,08 до -7,95 ГПа. Такі великі стискуючі напруження можуть бути пояснені великою кількістю складових елементів покриття, що призводить до суттєвих викривлень



кристалічної ґратки завдяки невідповідності атомних радіусів складових елементів. При цьому визначальну роль відіграє ефект «atomic peening», що виникає внаслідок впровадження власних міжвузлових атомів та домішкових атомів робочої атмосфери [260].

У відповідності з результатами елементного аналізу, приведеними у табл. 3.12 підвищення енергії осаджуваних іонів призводить до зменшення азотної складової у покриттях завдяки процесам розпорошення, однак це явище компенсується збільшенням концентрації більш важких атомів Zr та Nb (покриття серії 212). Відомо, що великий внесок у розвиток деформації стискання може вносити наявність октаедричних порожнин у ґратках. На рис. 3.52 представлений графік залежності напружень  $\sigma$  від концентрації азоту.

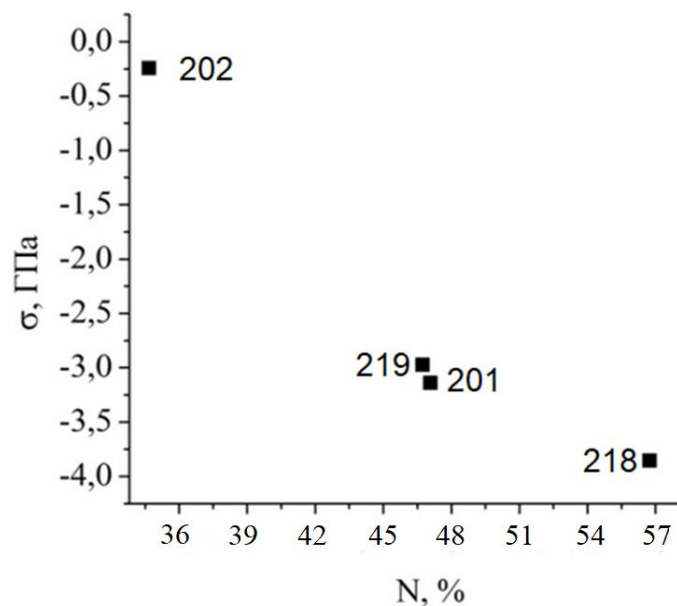


Рис. 3.52. Залежність напружень  $\sigma$  у багатоконпонентних покриттях серій 201, 202, 218 та 219 від концентрації азоту.

Помітною є тенденція збільшення напружень зі зростанням концентрації азоту у покриттях. Найменше значення напружень стискання було зафіксовано для зразку серії 202 (-0,25 ГПа при концентрації азоту 35,25%), а найбільше – для зразку серії 218 (-3,86 ГПа при концентрації азоту 54,38%). Для зразків серій 201 і 219, що мали приблизно рівні концентрації азоту 46% та 45,7%, відповідно, спостерігаються

практично однакові значення напружень  $-3,14$  ГПа та  $-3,86$  ГПа. Можна стверджувати, що збільшення тиску азоту при осадженні покриттів призводить до того, що більша кількість атомів азоту впроваджується в октаедричні порожнини кристалічних ґраток, оскільки відомо, що у високоентропійних сплавів складові атоми мають рівні ймовірності зайняти ту чи іншу позицію у кристалічній ґратці, що, у свою чергу, й викликає розвиток напружень стискання у покриттях.

### 3.2.4 Термічна стабільність покриттів

Як вже було сказано раніше, 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. Огляд літературних джерел свідчить, що це може призвести до помітного зміцнення та підвищення термічної стійкості подібних систем покриттів, оскільки досить великі зміни потенціальної енергії, викликані різнорідністю складових атомів, а також висока щільність пакування суттєво зменшують ефективні дифузійні відстані. При значних викривленнях ґратки суттєво зростає вільна енергія, зменшується енергія границь зерен, що призводить до гальмування процесів укрупнення зерен. Внаслідок термічного впливу на нітридні покриття на основі високоентропійних сплавів, у таких покриттях часто фіксується певне зростання розмірів зерен та загальне підвищення стабільності їх структури. Згідно роботи [184], що була присвячена дослідженню термічної стійкості у повітрі покриттів  $(\text{TiVCrZrHf})\text{N}$ , відбувалося порушення фазової стабільності при температурі відпалення  $773$  К, а при досягненні температури  $873$  К покриття повністю окислюється з утворенням  $\text{ZrTiO}_4$  товщиною близько

3160 нм. Варто відзначити, що використання у досліджуваних нами покриттях (TiZrHfVNb)N таких тугоплавких елементів, як ніобій та гафній має позитивним чином відбитися на їх термічній стабільності.

Як було зазначено у розділі 2.6, термічне відпалення покриттів (TiZrHfVNb)N серій 209 ( $P_N = 0,1$  Па,  $U_n = -100$  В) та 214 ( $P_N = 0,7$  Па,  $U_n = -200$  В) відбувався протягом 30 хвилин у печі Vacutherm-Ceram VT 1200 при температурі 873 К та тиску остаточної атмосфери 100 Па. Зміни структурно-фазового стану покриттів після термічного відпалення представлені на рис. 3.53.

Результати рентгенодифракційних досліджень зразку серії 214 показують, що при однофазному початковому стані у покритті формується чітка структура з віссю [111], перпендикулярній поверхні його зростання. Встановлено, що для покриття серії 214 максимальна величина періоду ґратки у ненапруженому перетині становить  $a = 0,442$  нм, що добре корелює з результатами елементного аналізу. Дослідження фазового складу відпалених покриттів (TiZrHfVNb)N демонструють відсутність суттєвих змін структурно-фазового стану покриттів внаслідок термічного відпалення. У покриттях серії 209, осаджених при меншому тиску азоту  $P_N = 0,1$  Па, спостерігається певне зменшення періоду ґратки у ненапружених перетинах до 0,438 нм, що можна пояснити меншим вмістом атомів азоту. Внаслідок термічного відпалення таких зразків відбувається незначна зміна фазового складу (рис. 3.53 а, крива 2), а саме – поява нових піків, що відповідають утворенням окислам.

Добре помітне зменшення інтенсивності від текстурних рефлексів ГЦК металевої кристалічної ґратки типу NaCl, що викликана заміною октаедричних позицій у металевій ґратці атомами азоту. Також варто відзначити появу відбитків на малих кутах, що відповідають утворенню оксидів  $TiO_2$  (JCPDS 01-0562) і  $MeTiO_4$ , де у якості Me виступають Zr або Hf. За структурним типом такий оксид подібний ізоструктурним  $ZrTiO_4$  (JCPDS 07-0290) і  $HfTiO_4$  (JCPDS 14-0103). Розмір кристалітів у покриттях даних серій складає  $48 \div 55$  нм.

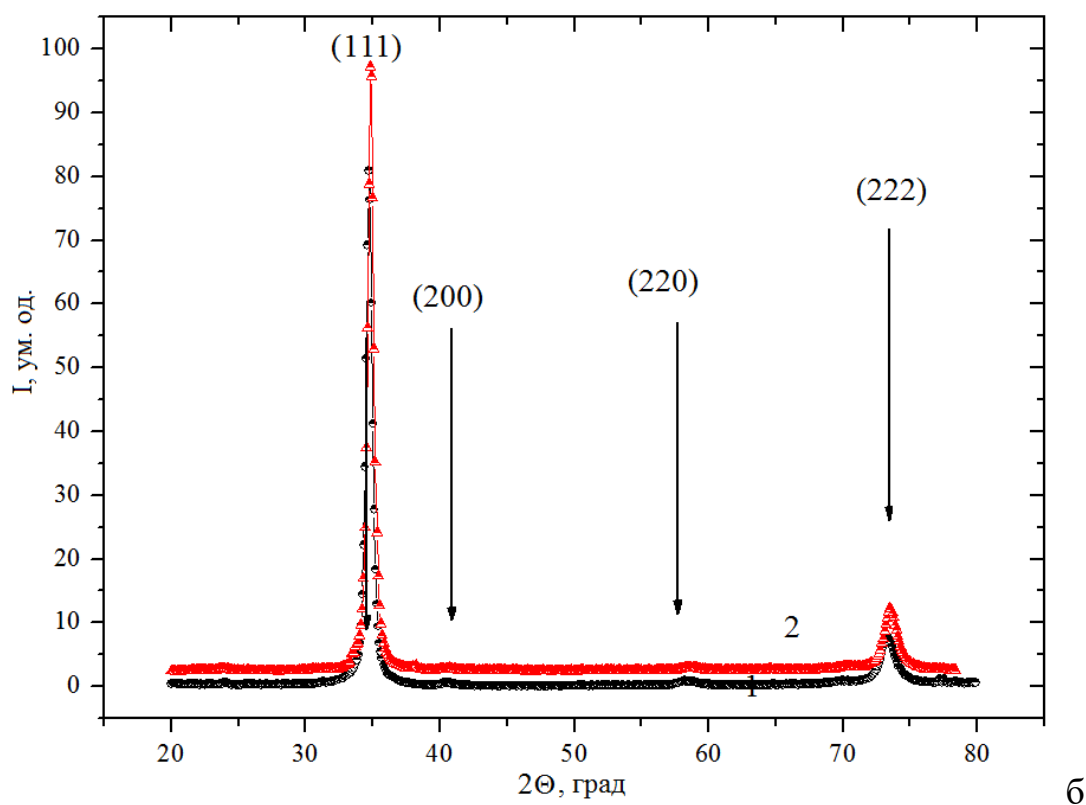
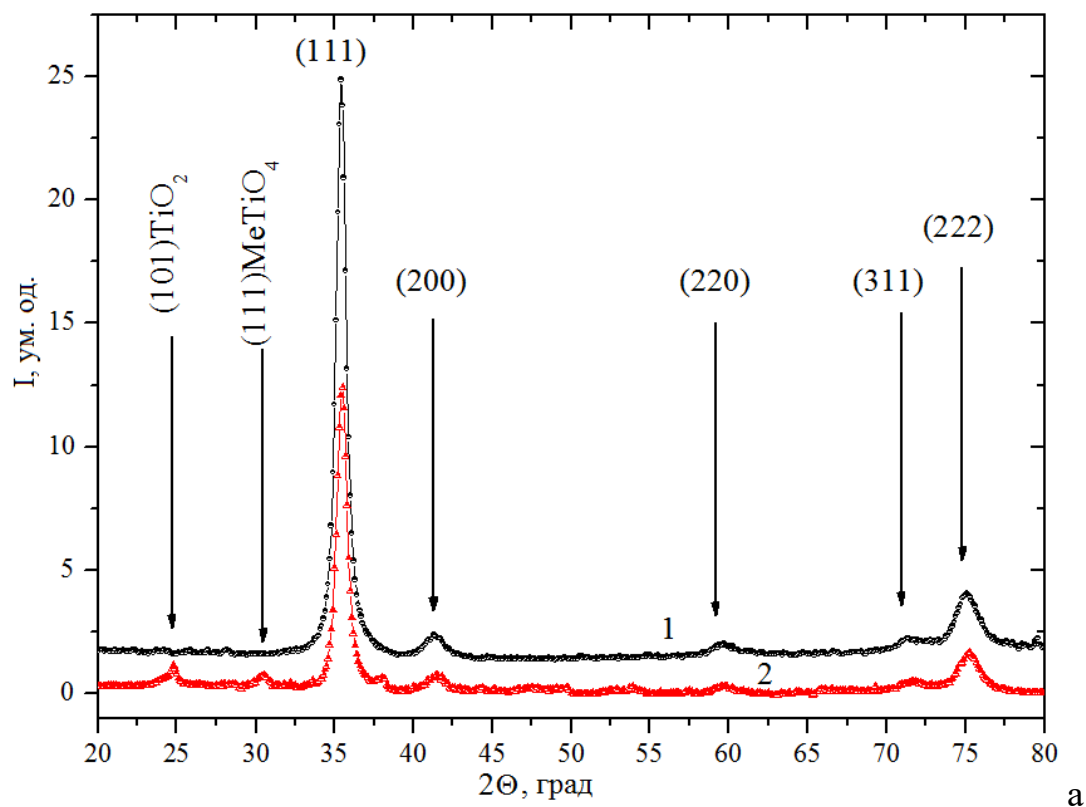


Рис. 3.53. Рентгенограми від покриттів серій 209 (а) та 214 (б) до (крива 1) та після (крива 2) термічного відпалення при 873 К.

Для проведення подальших досліджень термостійкості багатоелементних покриттів варто привести дані по ентальпії утворення оксидів та нітридів складових елементів розглядуваних нітридних покриттів, що подані у табл. 3.20.

Таблиця 3.20

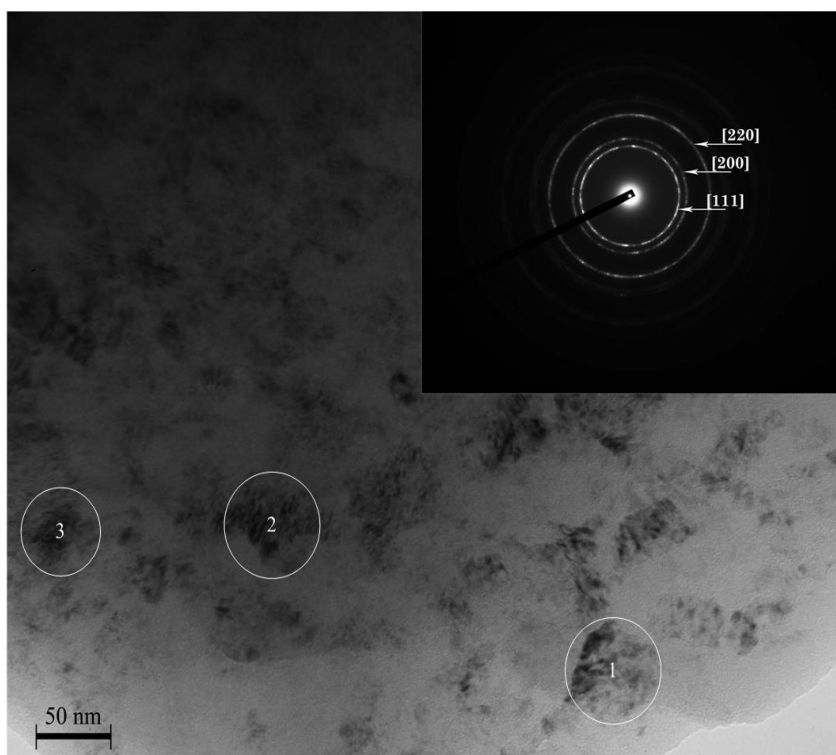
Ентальпія утворення оксидів і нітридів складових елементів покриття  
(TiHfZrVNb)N

	TiN	TiO <sub>2</sub>	ZrN	ZrO <sub>2</sub>	VN	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	HfN	HfO <sub>2</sub>	NbN	NbO
$\Delta H$ , кДж/моль	-337	-977	-365	-1100	-217	-775	-373	-1144	-234	-405

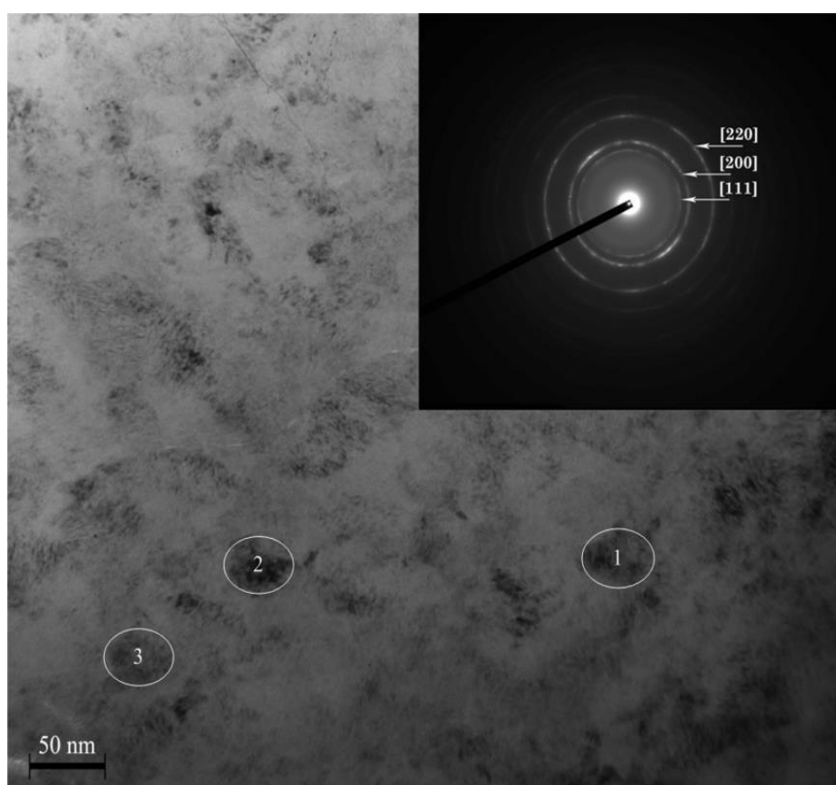
Відзначимо, що рушійні сили формування оксидів та нітридів для складових елементів покриття відрізняються. Бінарні нітриди TiN, ZrN і HfN більш чутливі до окислення, оскільки мають найбільші за модулем значення ентальпії змішування, аніж інші елементи, що пояснює переважне формування таких оксидів, як TiO<sub>2</sub> і MeTiO<sub>4</sub>, де Me відповідає Zr і Hf. Оскільки Zr і Hf хімічно досить подібні між собою та характеризуються приблизно однаковими атомними радіусами, можна вважати, що оксид типу MeTiO<sub>4</sub> є оксидом ZrTiO<sub>4</sub> або HfTiO<sub>4</sub>.

Мікроструктура та мікродифракція покриттів після термічного відпалення показані на рис. 3.54. Детальний аналіз електроннограм покриттів приведений у табл. 3.21 і він вказує на зменшення періоду ґратки у порівнянні з невідпаленим станом (серія 209 – 0,4376 нм, серія 214 – 0,4327 нм). Це може бути пов'язане з утворенням на поверхні згаданих вище оксидів TiO<sub>2</sub> і MeTiO<sub>4</sub>.

Зменшення періоду ґратки внаслідок термічного відпалення, ймовірно, пов'язане зі зникненням точкових дефектів, що формувалися у процесі осадження покриттів, а також з перерозподілом елементів. З мікрофотографій, приведених на рис. 3.54 видно, що розмір зерен складає 50 – 60 нм, при цьому погана чіткість границь зерен пов'язана з різним коефіцієнтом щавлення складових елементів.



а



б

Рис. 3.54. Мікроструктура та відповідна мікродифракція покриття  $(\text{TiZrHfVNb})\text{N}$  серії 209 (а) та 214 (б) після термічного відпалення до 873 К.

Таблиця 3.21

Розрахунок електронограм від покриттів (TiZrHfVNb)N серій 209 та 214  
після термічного відпалення

Покриття серії 209								
№ кільця	$r$ , см	$d$ , нм	$Q = r_i^2/r_l^2$	$hkl$	$h^2+k^2+l^2$	$a$ , нм	$\langle a \rangle$ , нм	$\Delta a$ , нм
1	1,00	0,2510	1	111	3	0,4347	0,4375	0,0045
2	1,15	0,2183	1,3225	200	4	0,4365		
3	1,60	0,1569	2,56	220	8	0,4437		
4	1,90	0,1321	3,61	311	11	0,4381		
5	2,00	0,1255	4	222	12	0,4347		
№ 214								
№ кільця	$r$ , см	$d$ , нм	$Q = r_i^2/r_l^2$	$hkl$	$h^2+k^2+l^2$	$a$ , нм	$\langle a \rangle$ , нм	$\Delta a$ , нм
1	1,00	0,2510	1	111	3	0,4347	0,4327	0,0046
2	1,15	0,2183	1,3225	200	4	0,4365		
3	1,65	0,1521	2,7225	220	8	0,4303		
5	2,00	0,1255	4	222	12	0,4347		
6	2,35	0,1068	5,5225	400	16	0,4272		

Відносно невелике зростання розмірів зерен багатокомпонентних покриттів після термічного відпалення було описане у багатьох роботах: покриття (AlCrNbSiTiV)N [270], (AlCrTaTiZr)N [146], (AlCrMoSiTi)N [137] тощо.

Основною причиною зростання розмірів зерен у багатокомпонентних покриттях після відпалення може бути дворівнева структура зерна, згідно з якою внутрішня структура зерна складається з субзерен малих розмірів, що мають чимало багатокуткових границь. Внаслідок термічного відпалення замість коалесценції субзерен відбувається їх поворот, причому зі збільшенням температури відпалення кут між сусідніми зернами зменшується, що призводить до більш щільного розташування субзерен у зерні та, як наслідок, до зменшення підсумкових розмірів зерен.

Варто також відзначити, що високоентропійним сплавам властива слабка дифузія завдяки наявності різномірних складових елементів, що зменшує ефективні дифузійні відстані. Це також призводить до ускладнень при зростанні зерен. Отже, на основі літературних даних та проведених експериментальних

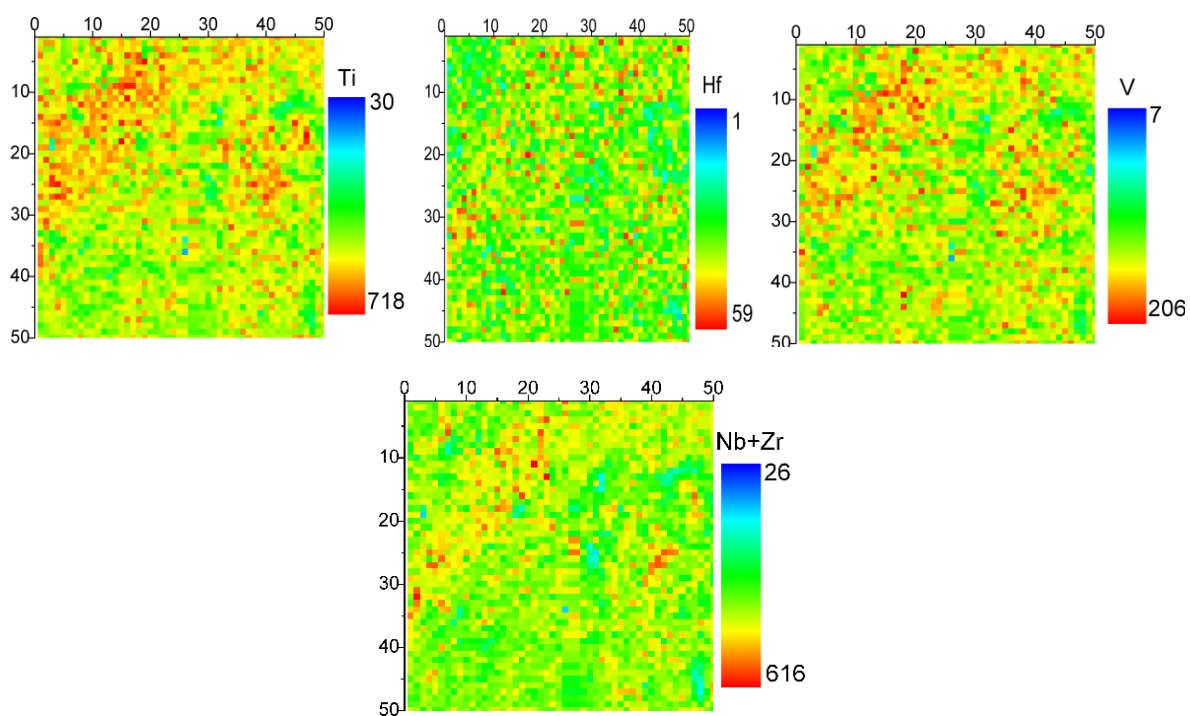
досліджень, можна зробити висновок про формування зерен розміром 45 – 60 нм та фрагментованих нанозерен розмірами від 5 до 10 нм.

Дослідження деформованого стану покриттів серії 214 вказують на часткову релаксацію деформацій стиснення від -2,76 % у початковому стані до -2,59 % після відпалення. У той же час, для покриття серії 209, осадженого при більш низьких тиску азоту та потенціалу зміщення, термічне відпалення призводить до суттєвих змін напружено-деформованого стану від -1,9 % до відпалення до -0,7 % після відпалення. Такі високі значення деформації стискання властиві нітридним покриттям, отриманим за умовив пливу радіаційного фактору при осадженні, тобто при потенціалі зміщення -200 В та більше. Дослідження фазового складу та напружено-деформованого стану покриттів серії 214 вказують на їх вищу стійкість до утворення оксидів у порівнянні з покриттям серії 209, що зумовлене наявністю високого рівня деформації стискання у початковому стані (-2,76 %) та високим ступенем наповненості октаедричних міжвузловин у ГЦК кристалічній ґратці атомами азоту, внаслідок чого забезпечується досить щільний стан покриття, що й заважає активній дифузії атомів кисню всередину покриття.

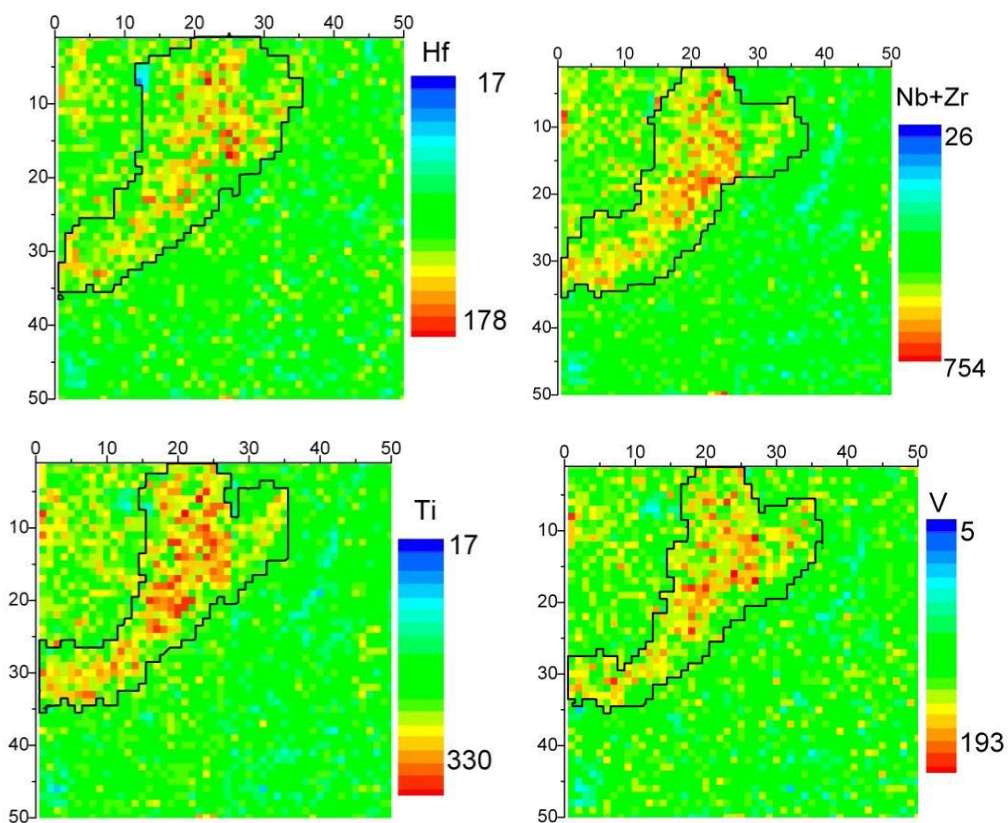
На рис. 3.55 представлена карта розподілу елементів з ділянки розмірами  $2,5 \times 2,5$  мкм зразку серії 214 при кроці сканування 0,5 мкм до та після термічного відпалення.

Однією з визначальних рис високоентропійних сплавів є локальний перерозподіл елементів у періодичній ґратці з необхідністю підтримувати один тип твердого розчину. При цьому, сильні відмінності хімічного складу не повинні відбиватися на викривленнях кристалічної ґратки та, як наслідок, на фізико-механічних властивостях покриттів, до того ж цей процес перебігає більш інтенсивно при термічному впливі. Із карт розподілу елементів видно, що у покриттях до відпалення всі складові елементи розподілені практично рівномірно по поверхні та глибині (рис. 3.55 а). Термічне відпалення до 873 К призводить до сегрегації домішок на границях зерен, що чітко помітно на рис. 3.55 б. Варто відзначити, що метод рентгенівського флуоресцентного аналізу не здатний відчувати азот у досліджуваних зразках.





a



б

Рис. 3.55. Карты розподілу елементів у покритті (TiZrHfVNb)N серії 214 до (а) та після відпалення при 873 К (б).

Варто також відзначити, що за рахунок термостимульованої дифузії формуються ділянки розмірами 10 – 20 мкм з підвищеною концентрацією складових елементів. Відокремлення Zr і Nb ускладнене внаслідок невеликої різниці їх атомних радіусів.

Одним з самих ефективних та точних методів вивчення вільних об'ємів у нанокристалічних покриттях є метод позитронної анігіляції, межа чутливості якого зазвичай складає від  $10^{-6}$  до  $10^{-3}$  дефектів на 1 атом [243,278]. Оскільки розмір зерен у нанокристалічних матеріалах значно менший, ніж довжина пробігу позитрону у бездефектному кристалі (100 нм), то захоплення позитронів переважно відбувається на границях двох сусідніх зерен, що дозволяє певним чином вивчити ці границі. Також варто відзначити, що позитрони у нанокристалах можуть захоплюватися вакансійними кластерами, дислокаціями, вакансіями металевої та неметалевої ґратки, місцями дотикання трьох сусідніх кристалітів тощо [346–348].

На рис. 3.56 приведені результати позитронної анігіляції для зразків серій 209 та 214 у вигляді залежності  $S$ -параметру від енергії до та після термічного відпалення при температурі 873 К.

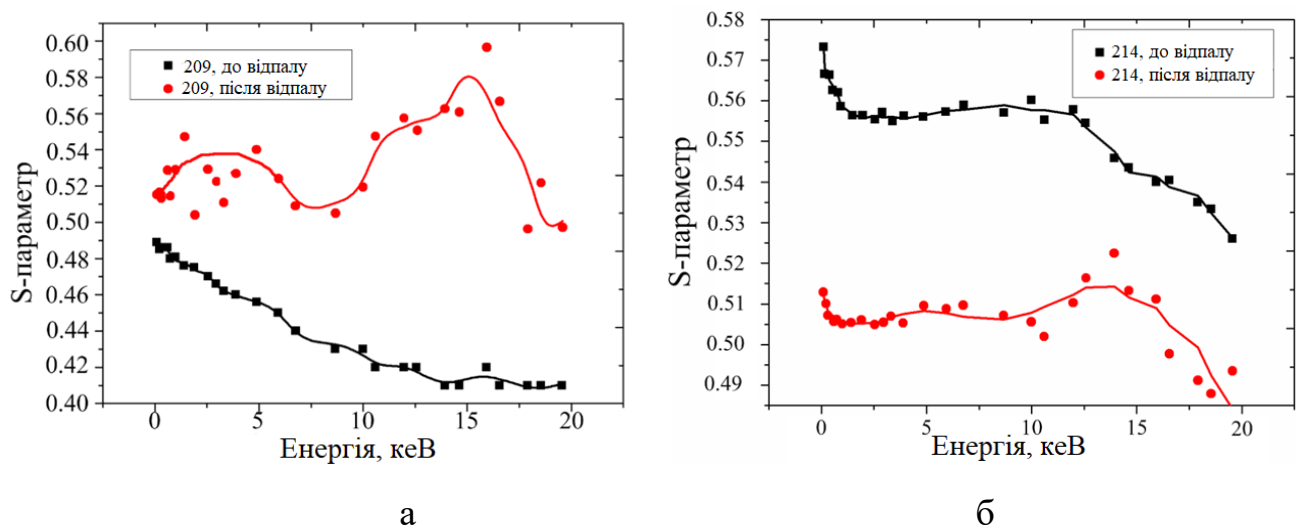


Рис. 3.56. Залежності  $S$ -параметру доплерівського уширення анігіляційного піку, виміряного по глибині покриттів (TiZrHfVNb)N серій 209 (а) та № 214 (б), до та після термічного відпалення при температурі 873 К.

Відомо, що  $S$ -параметр залежить як від концентрації, так і від типу вакансійних дефектів, на яких відбувається захоплення позитронів з подальшою їх анігіляцією у областях з пониженою електронною щільністю та на вакансійних дефектах. У випадку бездефектного матеріалу значення  $S$ -параметру дорівнює 0,5.

З рис. 3.56 видно, що профілі дефектів, тобто  $S$ -параметр, суттєво відрізняються для зразків серій 209 і 214, що з фізичної точки зору може бути пояснене різними параметрами осадження досліджуваних покриттів. Зразок серії 214 піддавався більш високому радіаційному впливу внаслідок використання більш високого потенціалу зміщення  $U_n = -200$  В, що призводило до появи більшої деформації. У той же час, зразок серії 209, осаджений при потенціалі зміщення  $U_n = -100$  В, є менш деформованим, отже й концентрація дефектів у ньому мусить бути меншою. Для покриття серії 214  $S$ -параметр змінюється від 0,58 до 0,53. Аналіз залежності  $S$ -параметру для покриття серії 209 до відпалення 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.

Термічне відпалення при 873 К у камері з досить високим остаточним атмосферним тиском (100 Па) призводить до ще більших змін  $S$ -параметру зі збільшенням глибини покриття. Для відпаленого зразку серії 214  $S$ -параметр зменшується від 0,58 – 0,56 до 0,52 – 0,51, а зростання його значень до 0,53 спостерігається лише тоді, коли енергія анігілюючих позитронів наближається до 12,5 – 15 кеВ. Таке зменшення  $S$ -параметру після відпалення може бути пов'язане з релаксацією дефектів шляхом перерозподілу елементів у покритті (рис. 3.55).

Термічне відпалення зразку серії 209 призводить до збільшення  $S$ -параметру до 0,53 у приповерхневій зоні покриття, а також зі збільшенням глибини аналізу. Збільшення енергії позитронів від 14 до 17 кеВ призводить до подальшого зростання  $S$ -параметру до максимально можливого 0,59. Наявність такого піку, вочевидь, зумовлена посиленням процесів дифузії атомів кисню всередину покриття та появою оксидів типу  $ZrTiO_4$ ,  $HfTiO_4$  та  $TiO_2$ .

### 3.2.5 Вплив іонної імплантації на структуру та фазовий склад багатоелементних покриттів

Іонна імплантація здійснювалася за допомогою прискорювача іонів, описаного в Розділі 2.6. Негативні іони Au<sup>-</sup> з енергією 60 кеВ були отримані з використанням Cs-асистованого джерела плазма-розпорошувального типу та мас-аналізатора з секторними магнітами. Золота мішень безпосередньо розпорошувалася ксеноною дугою при подачі цезію. Інтенсивність іонного пучка регулювалася струмом дуги, напругою на мішені та швидкістю подачі цезію. Колімований пучок іонів потрапляв у камеру опромінення зразків крізь розташовану безпосередньо над зразками мідну апертурну маску діаметром 12 мм. Температура зразків вимірювалася за допомогою закріплених на масці термопар. Імпантувалися декілька зразків різних серій, причому доза імплантації для зразку серії 203 складала  $8 \cdot 10^{16}$  іон/см<sup>2</sup>, а для всіх інших зразків –  $1 \cdot 10^{17}$  іон/см<sup>2</sup>.

Зразки серій 216 – 219 були окремо піддані імплантації позитивно зарядженими іонами азоту N<sup>+</sup> з енергією 60 кеВ, при цьому доза імплантації складала приблизно  $5 \cdot 10^{15}$  іон/см<sup>2</sup> за хвилину, а загальна доза імплантації була дуже високою та дорівнювала  $10^{18}$  іон/см<sup>2</sup>. Розрахункова довжина пробігу іонів дорівнює 68 – 72 нм. Температура зразків не перевищувала 450 К під час процесу імплантації, котрий тривав 3 години.

З використанням спеціалізованого програмного забезпечення SRIM [349] була розрахована теоретична довжина пробігу іонів золота у покриттях, результати цих розрахунків подані у таблиці табл. 3.22. Відмінності у значеннях пояснюються різною атомною щільністю речовини покриттів.

На рис. 3.57 показана поверхня шестикомпонентного покриття серії 219 після іонної імплантації, а також РЕМ зображення поверхні даного покриття. Видно, що імпантована поверхня стала більш гладкою, її шерсткість зменшилася, оскільки невеликі крапельні фракції були розпорошені, внаслідок чого загальна кількість крапельних фракцій помітно зменшилася.

Таблиця 3.22

Розрахункова довжина пробігу іонів Au<sup>+</sup> у імплантованих багатоелементних покриттях

Серія	201	202	203	218	219
Довжина пробігу, нм	29	26,4	32,6	23	20,7

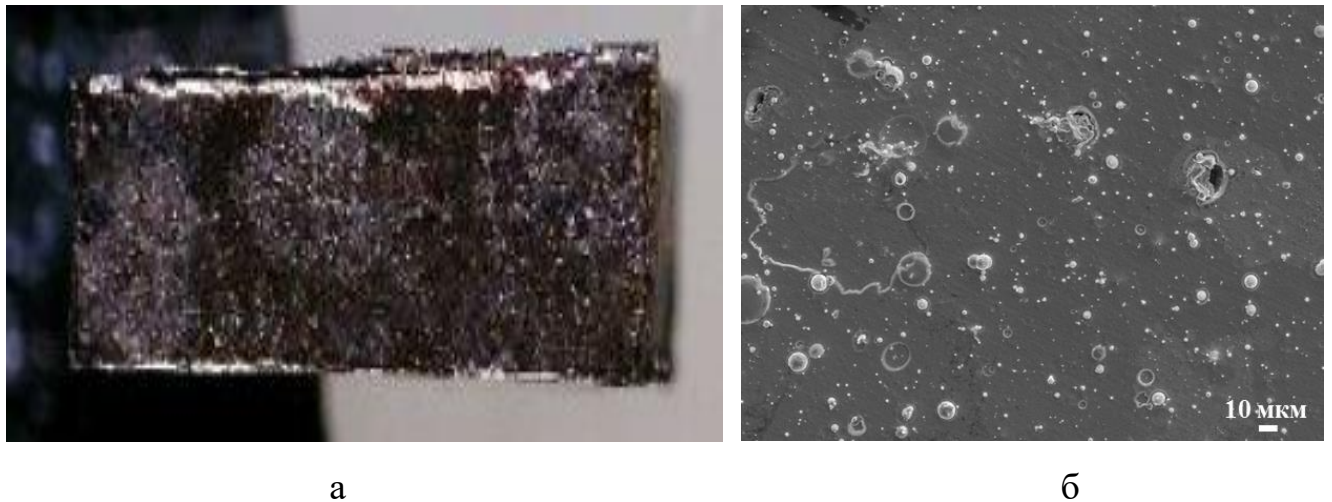


Рис. 6.57. Фотографія (а) та РЕМ зображення (б) поверхні покриття серії 219 після іонної імплантації іонами Au<sup>+</sup>.

За допомогою РЕМ були отримані зображення перетину покриття, а з використанням енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії були отримані карти розподілу елементів на перетині покриття та визначений локальний елементний склад (рис. 3.58). На картах розподілу добре прослідковується прошарок імплантованого золота, однак чіткої межі між імплантованою та неімплантованою частинами покриття не помітно. Загальна товщина імплантованого прошарку відносно невелика та складає близько 30 нм, що добре узгоджується з розрахунковими показниками.

Результати елементного аналізу представлені у табл. 3.23. Варто відзначити, що концентрація золота складає близько 2,1 ат.%, що теж відповідає очкуванню для даної дози імплантації.

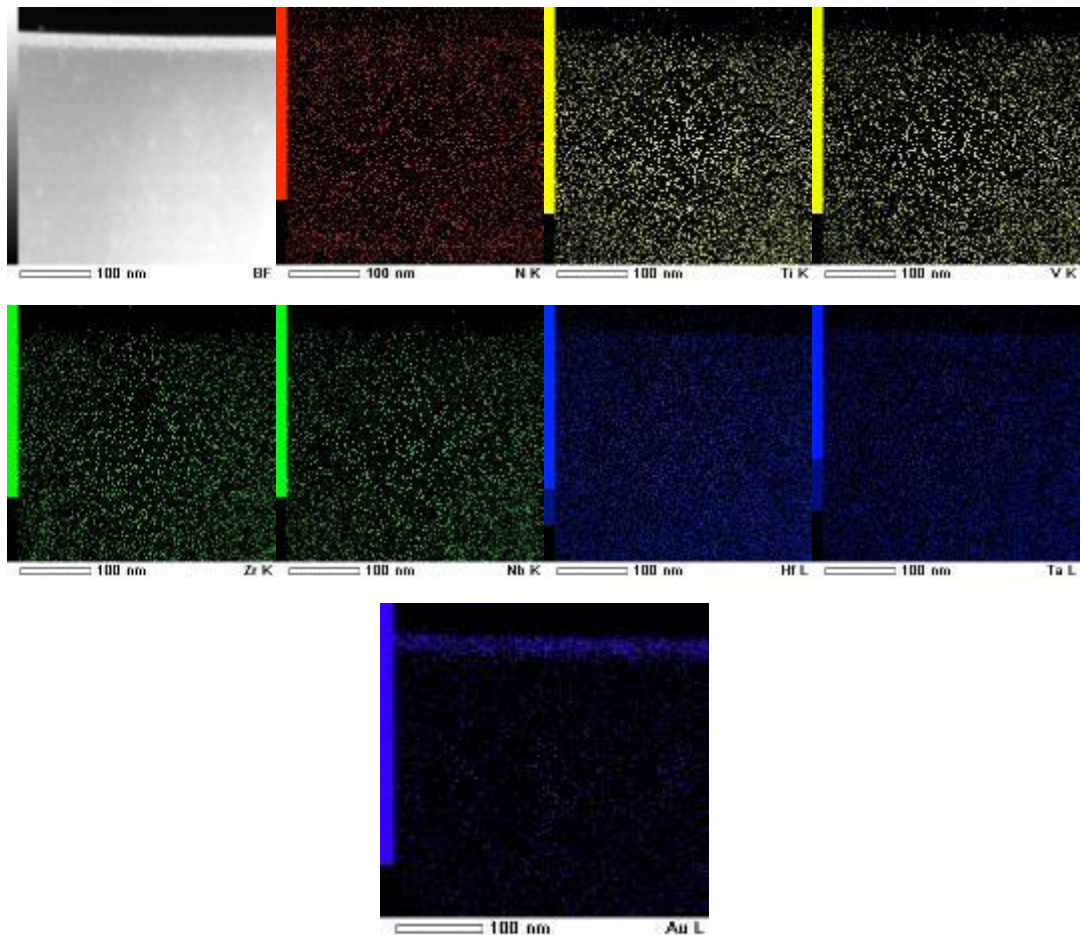


Рис. 3.58. Розподіл елементів у поперечному перетині покриття серії 219 після іонної імплантації іонами Au<sup>-</sup>.

Таблиця 3.23

Концентрація елементів у поперечному перетині покриття серії 219 після іонної імплантації іонами Au<sup>-</sup>

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

Порівнюючи з результатами досліджень покриття серії 219 до імплантації, можна помітити певні відмінності, що пояснюється тим, що дані концентрації були отримані саме для поперечного перетину покриття, а не з його поверхні, отже свій внесок внесла концентрація елементів не лише у приповерхневому шарі, а й по глибині покриття. Для визначення розподілу елементів по глибині зразку серії 219 було проведено дослідження методом РЗР, результати якого

представлені на рис. 3.59. У приповерхневій області глибиною до 20 нм спостерігається неоднорідний розподіл елементів, а потім до максимальної глибини аналізу, що складала 375 нм, розподіл елементів має більш рівномірний характер.

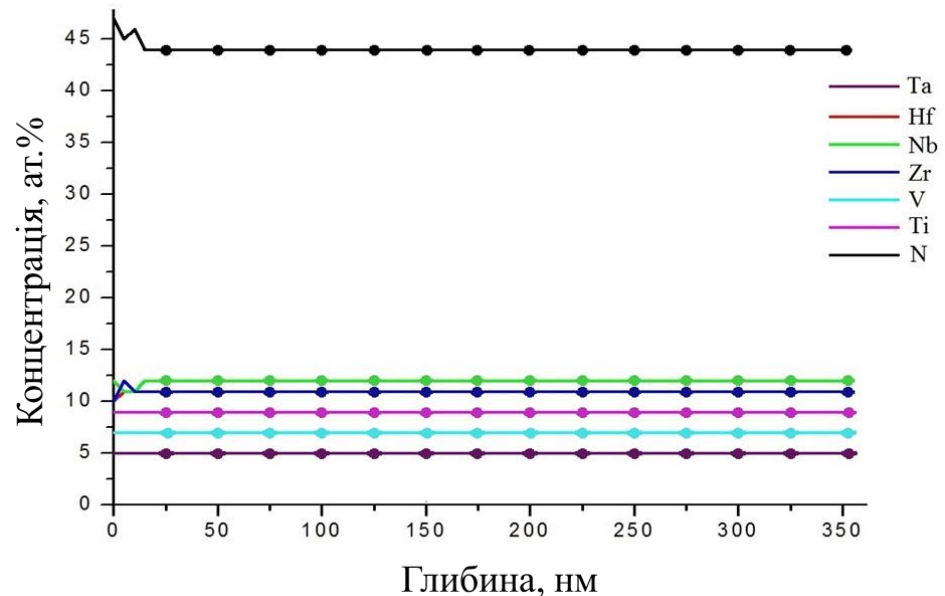


Рис. 3.59. Розподіл елементів по глибині зразку покриття (TiZrHfVNbTa)N за методом РЗР.

Дослідження впливу іонної імплантації на структурно-фазовий склад покриттів проводилося методом рентгеноструктурного аналізу у ковзній геометрії при куті падіння аналізуючого пучка  $2^\circ$ , що дало можливість отримати інформацію про шар товщиною порядку 70 нм, більшою за реальну глибину імплантації. Спочатку розглянемо зміни у дифракційних спектрах п'ятиелементних покриттів шляхом порівняння результатів для покриттів до та після імплантації іонами золота. На рис. 3.60 приведені рентгенограми від покриттів у початковому стані, отримані при куті падіння  $3^\circ$ , та для імплантованих покриттів при куті падіння  $2^\circ$ .

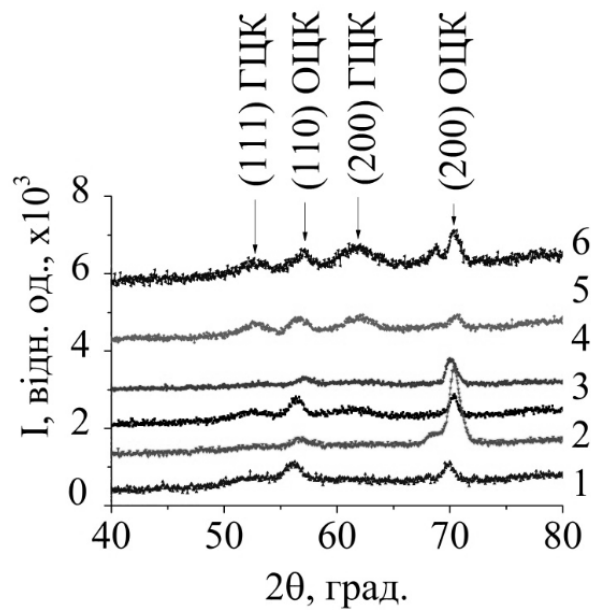


Рис. 3.60. Рентгенограми від покриттів  $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}$ , отримані при кутах падіння  $\theta = 2^\circ$  (криві 2, 4, 6 – після імплантації Au) і  $3^\circ$  (криві 1, 3, 5 – до імплантації) у випроміненні  $\text{Cr-K}\alpha$ . Криві 1 та 2 відповідають покриттям серії 202, криві 3 і 4 – серії 201, криві 5 і 6 – серії 203.

Порівняння рентгенограм показує, що внаслідок іонної імплантації дозою  $10^{17}$  іон/см<sup>2</sup> у приповерхневих шарах покриттів спостерігається посилення піків від складової ОЦК, а також суттєво менший розкид фонових даних завдяки зменшенню шерсткості покриттів після іонної імплантації. Можна виловити припущення, що балістичні ефекти від опромінення важкими іонами золота призводять до селективного розпорощення легких атомів азоту з поверхні покриття, а також сприяють її подальшому розгладжуванню. Балістичні ефекти також збільшують відносний вміст фази ОЦК у приповерхневому шарі покриття, що чітко проявляється на рис. 3.60 у вигляді посилення піків від фази ОЦК, особливо (200). Також видно, що у покриттях серії 202, осаджених при тиску азоту 0,053 Па, відбувається зсув дифракційних піків у напрямку більших кутів, що свідчить про зростання внутрішніх напружень. Для покриттів серії 201, осаджених при тиску азоту 0,16 Па, для рефлексів від площини (200) ОЦК ґраток спостерігається зсув у бік менших кутів, що свідчить про розвиток напружень стискання у цих покриттях. У той же час, піки від площини (110) ОЦК ґратки



зміщені у бік більших кутів, отже зростає кількість кристалітів, орієнтованих у вказаному напрямку, що призводить до збільшення напружень розтягнення. Аналогічна ситуація спостерігається і для покриттів серії 203, осаджених при тиску робочої атмосфери 0,533 Па (серія 203).

Подібне дослідження було проведено і для шестиелементних покриттів  $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}$ . На рис. 3.61 приведені рентгенограми, отримані для покриттів у початковому стані при куті падіння пучка  $3^\circ$  і для імплантованих покриттів, отримані при куті падіння пучка  $2^\circ$ . Видно, що іонна імплантація дозою  $10^{17}$  іон/см<sup>2</sup> покриттів серії 218, осаджених при тиску азоту 0,4 Па, призвела до зростання піків від площини (111) фази ГЦК, водночас проявляються рефлексії від ОЦК фази (200) завдяки відбиттю імплантованого золота від кристалічних площин. Для покриттів серії 219, осаджених при тиску азоту  $P_N = 0,04$  Па, спостерігається аналогічна ситуація, однак пік від площини (200) фази ОЦК є більш вираженим.

Видно, що у приповерхневій області імплантація  $\text{Au}^-$  дозою  $1 \times 10^{17}$  іон/см<sup>2</sup> веде до найбільшого розупорядкування та сприяє формуванню полікристалічної структури без переважної орієнтації зростання. Порівняння розмірів кристалітів показує, що зі зменшенням глибини інформативного шару зменшується середній розмір кристалітів багатоелементного нітриду від 7,2 нм на глибині 0,5 мкм до 5 нм у шарі, в якому відбулася імплантація іонів  $\text{Au}^-$ , тобто трішки глибше за глибину проективного пробігу іонів. Зазначимо, що на відміну від п'ятиелементних покриттів  $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}$ , для шестиелементних покриттів  $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}$  не спостерігається зміщення піків, що свідчить про практичну незмінність їх напружено-деформованого стану.

На рентгенограмі 2 помітна поява відбитків від площини (111) для ґраток ГЦК. Можна припустити, що зменшення рефлексів від цієї площини відбувається за рахунок розпорощення поверхневого шару, у тому числі і кристалітів, орієнтованих по площині (200). Для покриттів серії 219, осаджених при  $P_N = 0,04$  Па, рефлексії від площини (111) ГЦК фази практично не спостерігаються, що

пояснюється тим, що дана площина перпендикулярна до площини падіння пучка іонів, внаслідок чого вона піддається значно більшим руйнуванням, аніж площина (110). Також помітні рефлекси від площини (220) ОЦК фази покриття.

У табл. 3.24 приведені результати досліджень дифрактограм для п'ятиелементних та шестиелементних покриттів після імплантації іонами Au<sup>-</sup>. Порівнюючи їх з результатами, приведеними у табл. 3.14, можна стверджувати, що середній розмір кристалітів, а також значення параметрів кристалічних ґраток для відповідних кутів та площин є меншими для імплантованих покриттів. Це пояснюється балістичними взаємодіями іонів, подрібненням зерен, тощо.

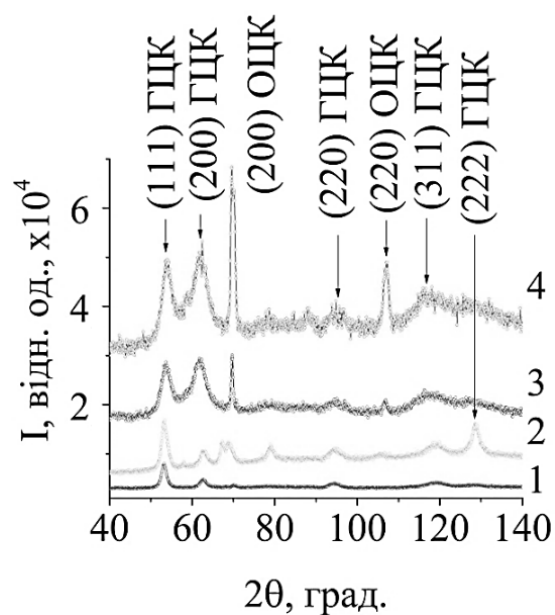


Рис. 3.61. Рентгенограми від покриттів (TiZrHfVNbTa)N, отримані для кутів  $\theta = 2^\circ$  (криві 2, 4, 6 – після імплантації Au<sup>-</sup>) і  $3^\circ$  (криві 1, 3, 5 – до імплантації) у випроміненні Cr-K $\alpha$ . Криві 1 і 2 відповідають покриттям серії 218, криві 3 і 4 – 219 серії.

Таблиця 3.24

Розшифровка дифрактограм досліджуваних покриттів після імплантації іонами Au<sup>-</sup>

Покриття	Серія	$2\theta$ , град.	$I$ , відн. од.	$d$ , нм	$hkl$	$L$ , нм	$a$ , нм	
(TiZrAlYNb)N	201	28,48	259	0,240	100	16,18	0,3300	
		35,00	663	0,200	111	28,78		
	202	28,48	640	0,240	100	18,01	0,3617	
		35,18	2406	0,199	111	21,71		
		53,95	668	0,142	220	10,94		
		64,98	556	0,126	311	19,68		
	203	28,40	1490	0,241	100	10,60	0,3039	
		30,53	1580	0,225	100	16,40		
		35,15	1813	0,199	111	9,01		
	(TiZrHfVNbTa)N	218	26,70	1533	0,255	100	14,53	0,3618
			31,23	656	0,221	111	10,32	
			33,68	879	0,206	111	18,55	
34,35			856	0,203	111	12,00		
39,48			737	0,180	200	13,64		
64,28			994	0,127	311	25,71		
219		27,00	17991	0,252	100	9,33	0,3577	
		31,23	20049	0,221	111	9,07		
		34,80	33708	0,201	111	25,80		
		53,63	6786	0,142	220	48,13		

Тепер розглянемо вплив імплантації дуже високих доз  $10^{18}$  іон/см<sup>2</sup> іонів азоту N<sup>+</sup> на структурно-фазовий склад шестикомпонентних покриттів (TiZrHfVNbTa)N серій 216 – 219. У табл. 3.25 представлені результати досліджень елементного складу покриттів серій 216 – 219 до та після імплантації іонами N<sup>+</sup>.

Таблиця 3.25

Концентрації елементів у покриттях (TiZrHfVNbTa)N серій 216 – 219,  
визначені різними методами аналізу

Зразок	$U_n$ , В	$P_N$ , Па	Концентрація, at. %							Метод досліджень
			N	Ti	Zr	Hf	V	Nb	Ta	
218	-150	0,4	54	7,03	8,52	11,30	5,02	9,93	4,20	ЕДС
217	-70	0,533	55	10,76	7,71	8,06	5,85	8,38	4,24	
219	-150	0,04	46	9,04	9,8	12,81	5,60	12,13	4,62	ВІМС + РЗР
218	-150	0,4	45,7	9,05	9,85	12,91	5,65	12,18	4,67	ЕДС
220	-150	0,093	53	9,72	8,44	9,42	6,54	8,10	4,78	
220*	-150	0,093	44	9	11	12	7	12	5	ВІМС + РЗР
220**	-150	0,093	46	10	11	9	10	10	4	
Катод	–	–	–	21,52	18,77	15,5	10,2	18,2	15,81	

Відзначимо, що підвищення тиску азоту під час осадження зразків привело до відповідного збільшення концентрації азоту у покриттях, у той час, як концентрація Ti, Nb і V дещо знизилася. Також зміни тиску робочої атмосфери привели до того, що концентрація елементів у покриттях відрізняється від концентрації елементів у катодах. Із рентгенограм від покриттів серій 216 – 219 випливає, що їх основна фаза має ГЦК кристалічну ґратку, що є типовим для нітридів високоентропійних сплавів. Розрахований за формулою Шеррера середній розмір кристалітів фази ГЦК складає 8 нм. Переважна орієнтація зростання кристалітів покриттів, осаджених при найменшому тиску робочої атмосфери, визначена у напрямку площини (200), паралельній площині підкладки. Дані покриття демонструють високу твердість до 38 ГПа. Для покриттів, осаджених при більш високих тисках азоту (серія 217), переважна орієнтація змінюється на [111], однак також простежується суттєвий вплив кристалітів, орієнтованих у напрямку [110]. Для таких покриттів середній розмір кристалітів вже становить 17-20 нм. На рис. 3.62 показана еволюція параметру

ГЦК гратки кристалітів як функція від  $\sin^2\psi$  для покриттів серії 218 після імплантації позитивними іонами азоту. Спостерігається явно виражений лінійний характер даної залежності у діапазоні кутів від 20 до 72 градусів. Спадання кривої свідчить про наявність стискуючих напружень у імплантованих покриттях. Певна нелінійність графіку на малих значеннях  $\sin^2\psi$  ймовірно пов'язана з присутністю градієнтів напружень, спрямованих всередину покриттів, або ж з більш складним напруженим станом завдяки взаємодії сусідніх кристалітів з гексагональною структурою, що підтверджується результатами досліджень за допомогою ПЕМ.

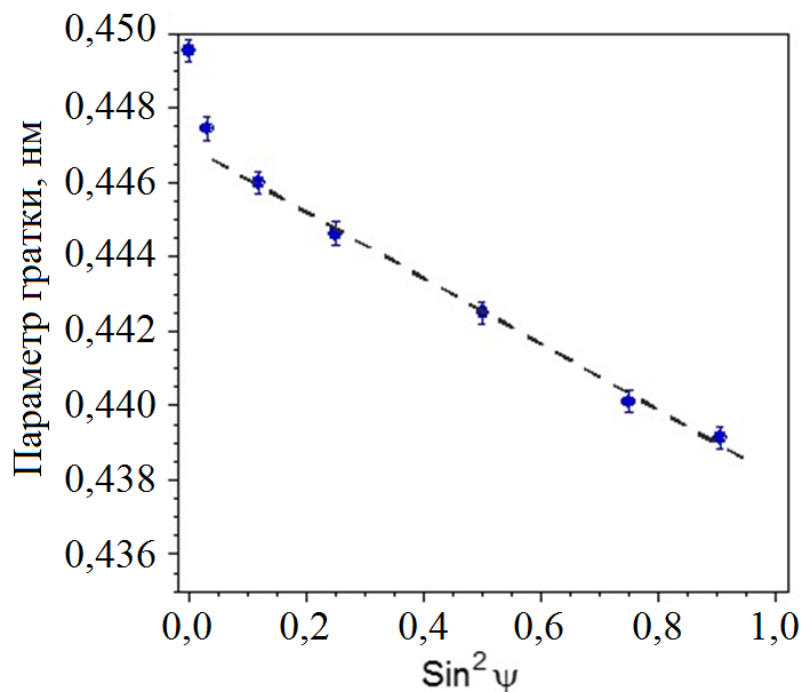


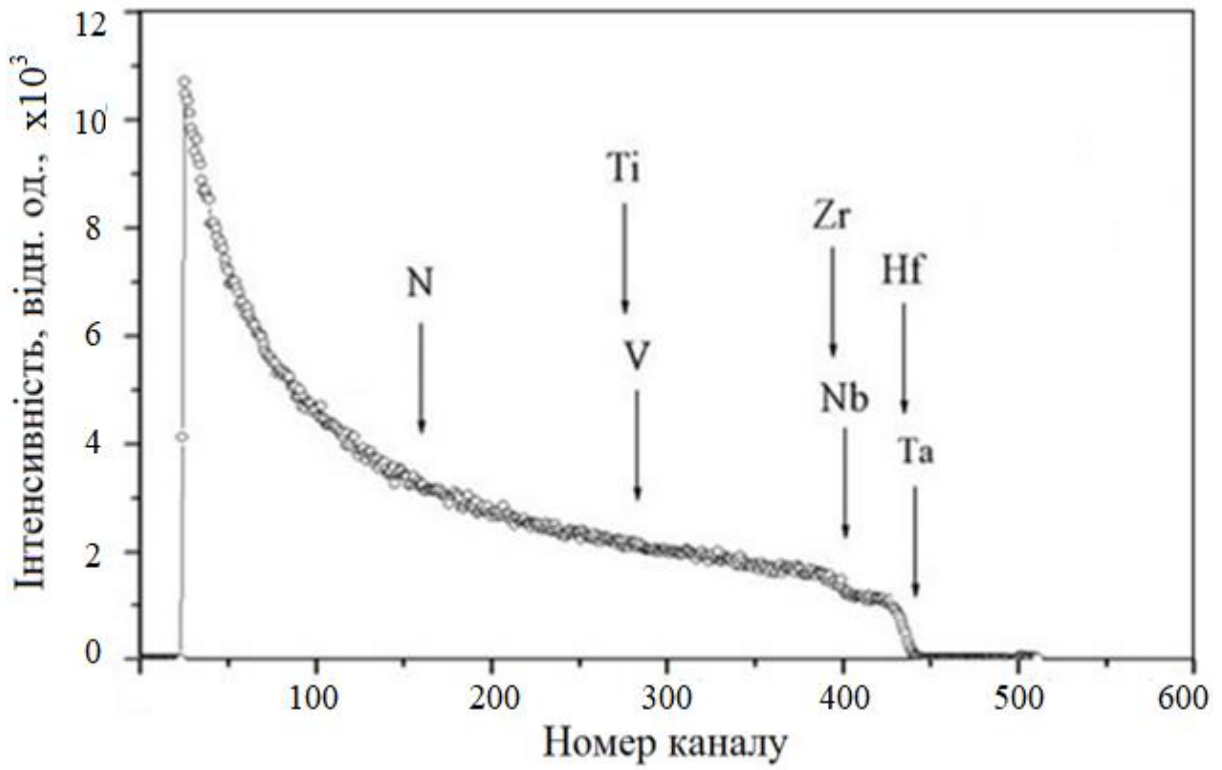
Рис. 3.62. Залежність параметру ґратки від  $\sin^2\psi$  для зразка серії 218 після імплантації іонами  $N^+$ .

Використання моделі Рейса для досліджень напружень у площині  $\{220\}$ , згідно з якою всі кристаліти знаходяться в однаковому напруженому стані, дозволило визначити, що напруження  $\sigma$  дорівнюють  $-5,1 \pm 0,2$  ГПа, а ненапружений параметр ґратки  $a_0 = 0,4428 \pm 0,0003$  нм.

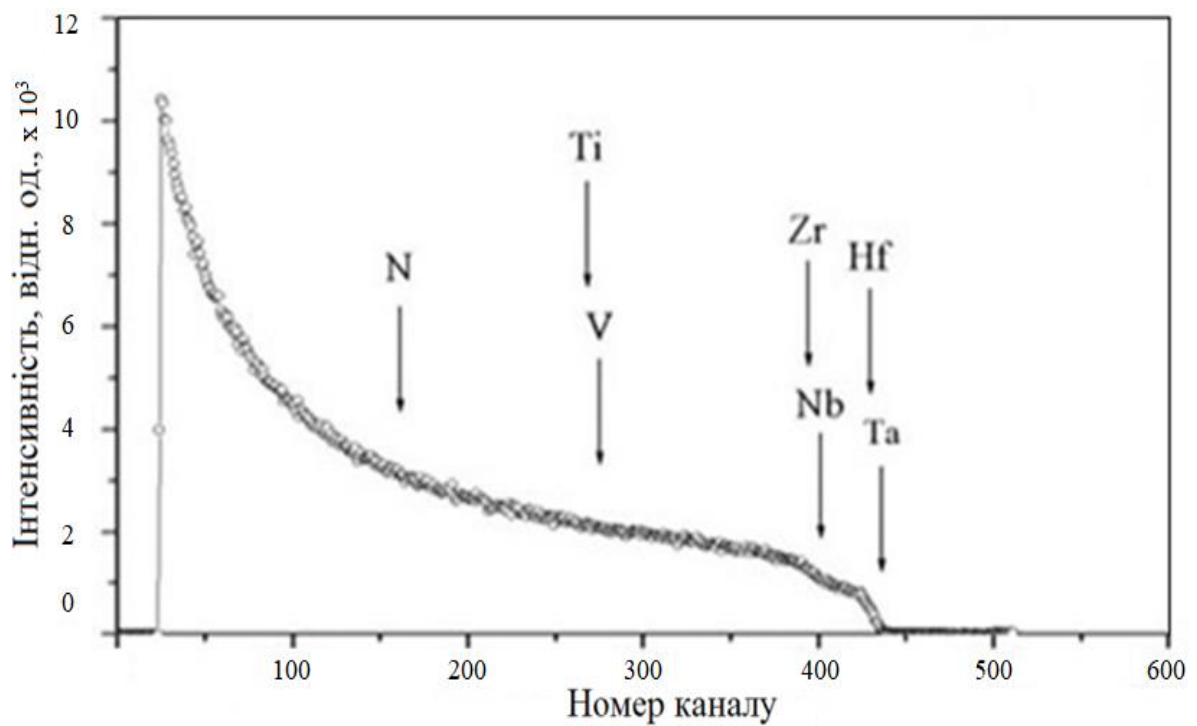
Результати досліджень за методом РЗР покриттів серії 216 до та після імплантації іонів  $N^+$  приведені на рис. 3.63. Виразно простежується наявність

«полички» між Ti, Zr, V і Nb з одного боку та між Ta і Hf з іншого (рис. 3.63 а). Стехіометрія змінюється по всій глибині аналізу імплантованого покриття. Обробка спектрів РЗР за допомогою програмного забезпечення SIMNRA показує, що для неімплантованого покриття маємо співвідношення  $(\text{TiVZrNb})_{0,39}/(\text{TaHf})_{0,17}$ , у той час, як для імплантованого покриття воно змінюється на  $(\text{TiVZrNb})_{0,41}/(\text{TaHf})_{0,13}$ . Більш того, на спектрах рис. 3.63 а можна помітити розмиття «полички» у діапазоні каналів 400 – 440 порівняно з діапазоном 390 – 425 на рис. 3.63 б. Можливими причинами такого ефекту є процеси атомних колізій, формування каскадів зіткнень, іонне перемішування та радіаційно-пришвидшена дифузія.

Варто відзначити, що для обчислення проективного пробігу іонів  $\text{N}^+$  використовувалося стандартне програмне забезпечення [350–352], однак отримати профілі самих позитивно заряджених іонів азоту при цьому було неможливо, оскільки шерсткість поверхні покриттів, осаджених вакуумно-дуговим методом, залишалася досить великою. Тим не менш, можна стверджувати, що концентрація елементів залишається однорідною по глибині осаджених покриттів до імплантації, що, у свою чергу, призводить до часткового розпорошення приповерхневого шару та збільшення концентрації азоту до 90 ат.%. Беручи до уваги результати досліджень ВІМС, представлені на рис. 3.64, можна стверджувати, що дані про концентрацію азоту є достовірними, при цьому деяка частина атомів азоту виявилася залученою до процесів розпорошення приповерхневого шару. Згідно з профілем вторинних іонів азоту можна сказати, що глибина проникнення імплантованих іонів азоту становить близько 50 нм.



а



б

Рис. 3.63. Енергетичний спектр резерфордівського зворотнього розсіяння від зразка серії 216 до (а) та після (б) імплантації іонами N<sup>+</sup>.

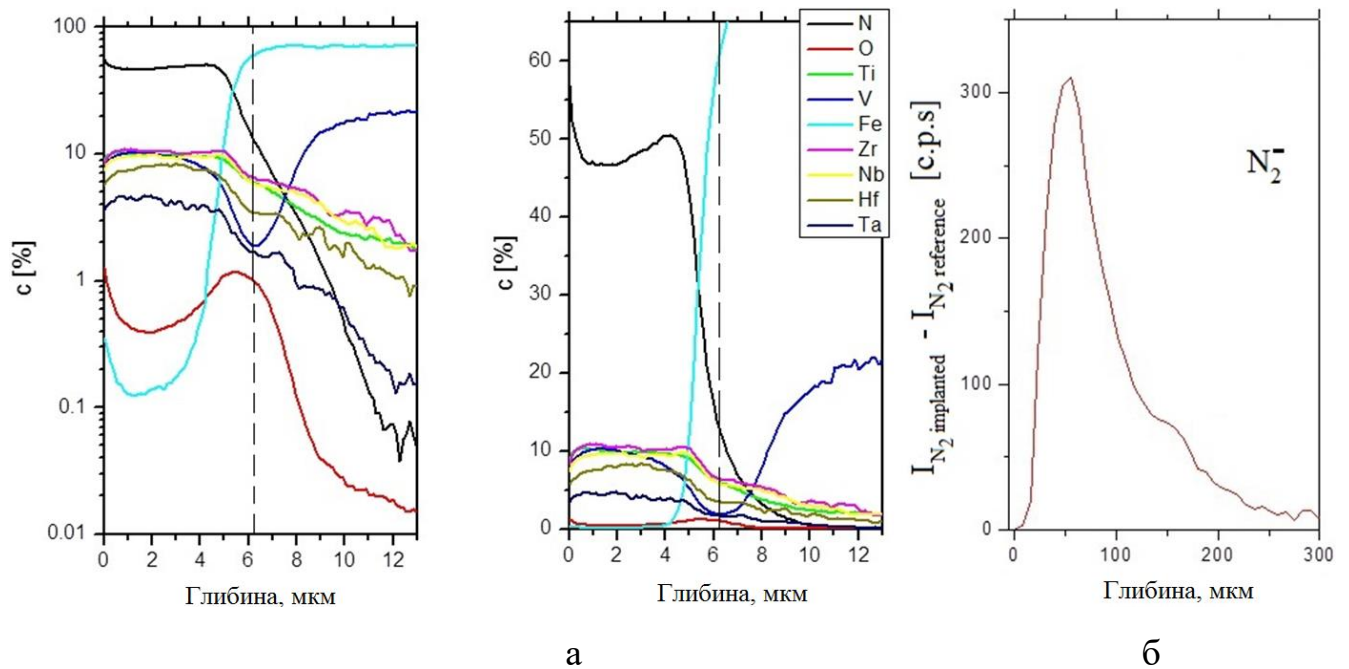


Рис. 3.64. Профілі елементів по глибині, отримані методом вторинної іонної маспектрометрії для покриття серії 219 до імплантації (а) та після імплантації іонами  $N^+$  (б). Нормалізовані дані подані у лінійній та логарифмічній шкалах.

Також результати досліджень за методом ВІМС дозволяють визначити загальну товщину покриттів, що складає 6,3 мкм. Відзначимо, що середня довжина пробігу іонів азоту з енергією 60 кеВ дорівнює 50 нм і це значення є дещо меншим за розрахункове значення 68 –72 нм. Наймовірніше, це пов'язане з тим, що обробка результатів проводилася виходячи з припущення про сталість коефіцієнту розпорошення по всій глибині покриття. Якщо ж припустити, що коефіцієнт розпорошення в імплантованій області покриття є вищим, ніж для всього покриття, то кореляція розрахункових та експериментальних результатів суттєво покращиться.

Розглянемо тепер вплив іонної імплантації на мікроструктуру багатокомпонентних покриттів. Необхідно звернути увагу на той факт, що іони  $Au^+$  мають досить великий коефіцієнт розпорошення, саме тому під час іонної імплантації відбувається часткове розпорошення атомів азоту з поверхні покриттів внаслідок їх слабших міжатомних зв'язків. У процесі імплантації також відбувається утворення високої густини та індивідуальних каскадів зміщених



атомів – твердого розчину заміщення, а також з високою долею ймовірності утворюються такі дефекти, як петлі вакансійного та міжвузлового типів. Імпантовані іони  $Au^+$  формують у покриттях нанокристали сферичної форми розмірами в декілька нанометрів, що було добре продемонстровано при імплантації іонів  $Cu^+$  та  $Au^+$  у роботах [300,305,353]. У наноструктурному покритті ефективність рекомбінації точкових дефектів посилюється поблизу каскадів або всередині них завдяки близькості інтерфейсів, таких як границі відокремлення зерен, подвійних та потрійних стиків нанозерен. Крім того, під час імплантації важкими іонами збільшується відсоткове співвідношення інтерфейсів за рахунок подрібнення нанозерен та зменшення їх розмірів від 8 до 5 нм і менше, завдяки чому відбувається формування розупорядкованої полікристалічної структури без переважної орієнтації фази ГЦК. Таким чином, можна сказати, що отримані наноструктурні покриття мають помітно більшу стійкість до опромінення іонами  $Au^+$  у порівнянні з монокристалами та полікристалами.

Більш детально вивчити процеси, що відбуваються при імплантації, можна за допомогою досліджень з використанням просвічуючої електронної мікроскопії з високою роздільною здатністю. Дослідження різних зон імпантованих покриттів, розташованих на різних глибинах, дозволило оцінити стан приповерхневих шарів покриттів після іонної імплантації, а також оцінити початковий стан покриттів при проведенні досліджень за допомогою ПЕМ на глибинах, що не були піддані впливу імплантації.

На рис. 3.65 приведені зображення поперечного перетину покриття  $(TiZrHfVNbTa)N$ , імпантованого іонами  $Au^+$  з енергією 60 кеВ до концентрації 2.1 ат.%, отримані з використанням просвічуючої електронної мікроскопії.

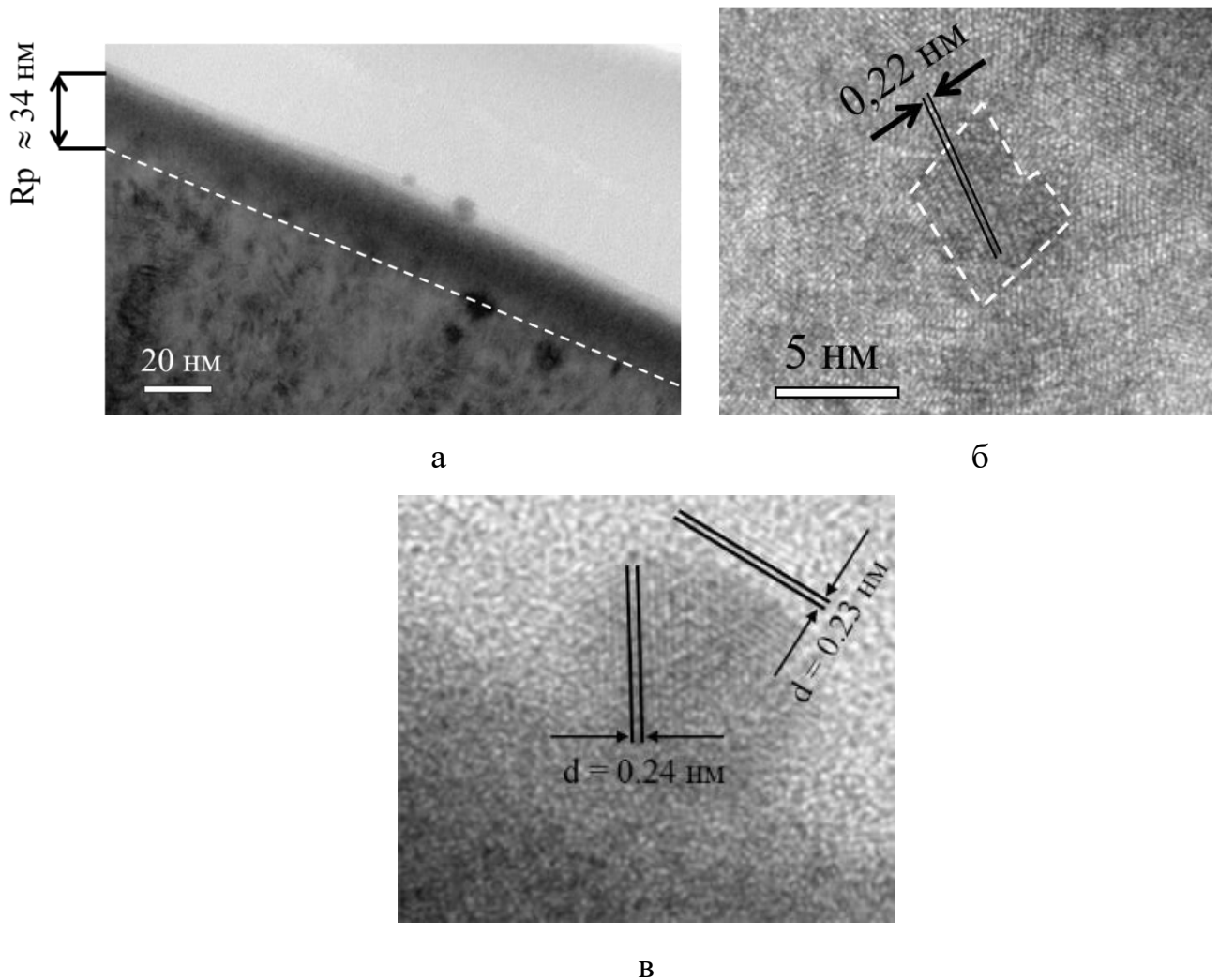


Рис. 3.65. ПЕМ-зображення поперечного перетину покриття  $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}$ : приповерхневий шар з позначеною глибиною імплантації іонів золота (а); ділянка покриття на глибині порядку 50 нм (б); наночастинки золота у приповерхневому шарі з позначеними міжплощинними відстанями (в).

Можна зробити висновок, що глибина проникнення іонів золота складає близько 34 нм, що злегка перевершило сподівання. Поверхневий шар до глибини  $R_p \approx 34$  нм є розупорядкованим та має полікристалічну структуру, наближену до аморфно-кристалічної. Нижче цього шару розташована нанокристалічна структура з розміром зерен до 7 нм. Світлою лінією на рис. 3.65 б позначене нанозерно розміром близько 7 нм, розташоване дещо нижче зони імплантації. У той же час, згідно з результатами ПЕМ можна сказати, що у імплантованому

золотом шарі розмір нанозерен суттєво зменшився до середніх значень  $\approx (0,8 \div 1)$  нм за рахунок утворення каскадів важких іонів Au<sup>+</sup> та прямих балістичних зіткнень. Мікродифракційні дослідження дозволяють визначити локальні ділянки золота як рефлекси від площини величиною 0,23 – 0,24 нм, що відповідають площині (111). Тим не менш, на відміну від робіт інших авторів, присвячених імплантації іонів золота та інших елементів [354–357], у нашому випадку наночастинки золота сильно подрібнені та мають невеликі розміри, що пояснюється досить високою щільністю досліджуваних покриттів, внаслідок чого при балістичних зіткненнях відбувається не лише подрібнення нанозерен покриття, а й безпосередньо самих наночастинок золота.

На рис. 3.66 показаний поперечний перетин досліджуваного покриття, на якому помічені місця проведення більш детальних досліджень. Дифракційний вектор є паралельним поверхні. Ділянки для детальних досліджень обиралися на різних глибинах  $\approx 120$  нм,  $\approx 150$  нм,  $\approx 180$  нм, а також безпосередньо у імплантованому шарі, що дозволило характеризувати структуру покриття як до, так і після іонної імплантації іонами золота.

На рис. 3.67 приведені ПЕМ-зображення покриття, отримані з високою роздільною здатністю, на якому добре видно площини та їх границі. Середній розмір кристалітів складає  $5 \div 7$  нм, що добре узгоджується з результатами досліджень РСА. Міжплощинні відстані для різних ділянок показують, що у приповерхневій області (зона D на рис. 3.66) проявляються рефлекси від площин з ґратками ГЦК та міжплощинними відстанями 0,250 нм (площина (111)) і 0,221 нм (площина (200)). Дані результати дещо менші за значення, отримані при проведенні рентгеноструктурних досліджень, що дорівнювали 0,257 нм (площина (111)) і 0,225 нм (площина (200)) відповідно.

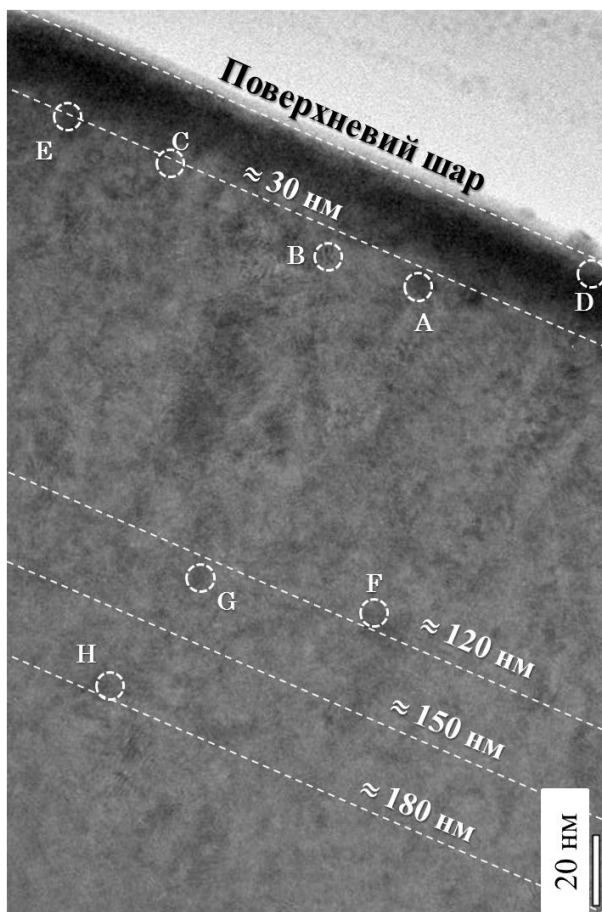


Рис. 3.66. Зображення поперечного перетину покриття, отримане за допомогою ПЕМ з високою роздільною здатністю. Літерами відмічені відповідні ділянки для проведення більш детальних досліджень.

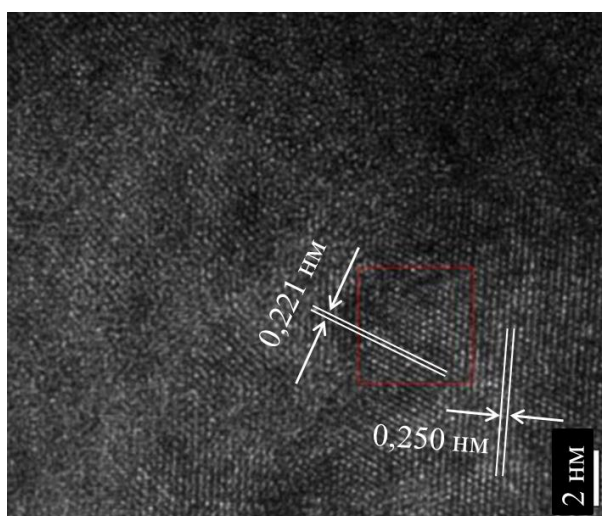


Рис. 3.67. ПЕМ-зображення поперечного перетину приповерхневої ділянки покриття (зона D).

Особливістю приповерхневої зони, розташованої на глибині  $20 \div 30$  нм від поверхні (зона Е на рис. 3.66 і рис. 3.68) є додатковий рефлекс з міжплощинною відстанню  $0,197$  нм на мікродифракції. Порівнюючи ці результати з даними малокутової рентгеноскопії, можна зробити висновок, що його поява пов'язана з наявністю локальних ділянок на основі імпантованого золота у розглядуваній області покриття, для якого міжплощинна відстань  $0,197$  нм відповідає площині (200).

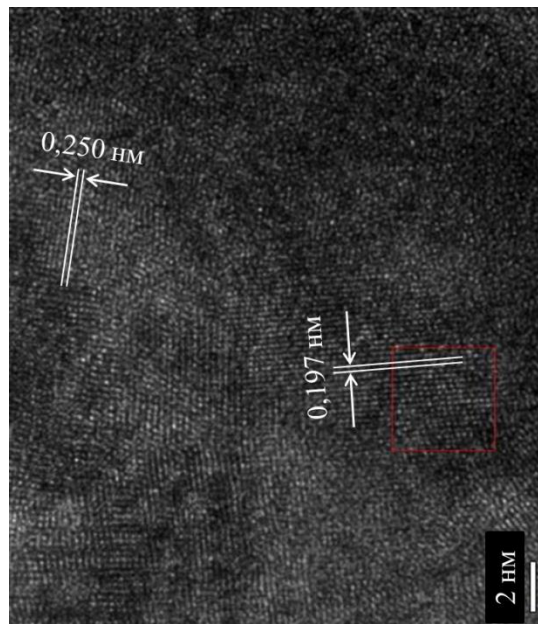


Рис. 3.68. ПЕМ-зображення поперечного перетину покриття у приповерхневій області (зона Е).

Для глибше розташованих шарів спостерігається збільшення міжплощинних відстаней до  $0,255 \div 0,259$  нм (площина (111)) і  $0,226$  нм (площина (200)), тобто до значень, близьких до визначених за результатами досліджень РСА. При цьому на глибині  $180$  нм (зона Н на рис. 3.66 і рис. 3.69) помітна поява рефлексів з міжплощинними відстанями  $0,275 \div 0,278$  нм. Відомо, що ГЦК та ГЦУ (гексагональна щільноупакована) кристалічні ґратки є близькими за своїми внутрішніми енергіями з досить малим бар'єром перетворення. Також відомо, що для нітридів перехідних металів з ГЦУ ґратками міжплощинні відстані  $0,275 \div 0,278$  нм відповідають площині (100). Отже, можна припустити, що в локальних областях покриття відбувається перетворення ґраток з ГЦК у ГЦУ за

механізмом заміщення у зв'язку з неоднорідністю складу при відносно малому вмісту азоту, тобто малому тиску азотної атмосфери при осадженні покриттів. Рушійною силою такого процесу може слугувати більша термодинамічна стабільність ГЦУ гратки при недостатній кількості атомів азоту в октаедричних міжвузлових ділянках.

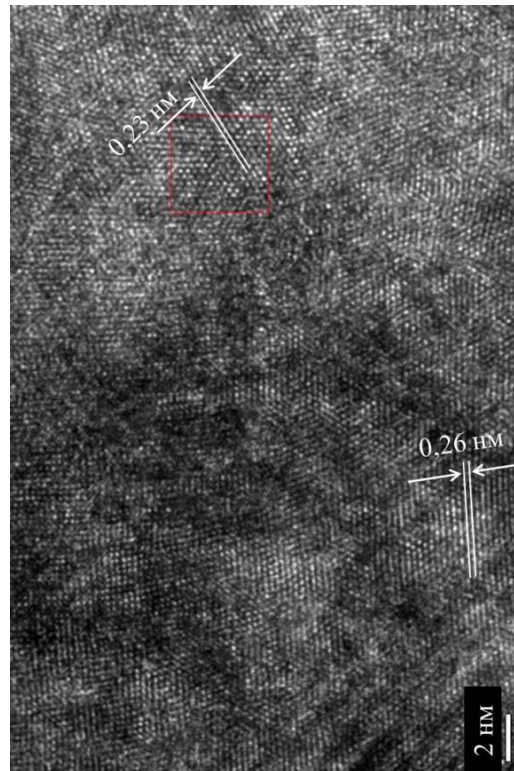


Рис. 3.69. ПЕМ-зображення поперечного перетину багатоеlementного покриття у приповерхневій області (зона Н).

Особливий інтерес має вивчення дефектної структури покриттів після іонної імплантації, оскільки поява дефектів у імплантованому золотом шарі є досить очікуваною. На рис. 3.70 представлено ПЕМ-зображення з позначеними зонами дислокацій, тобто зміщень сусідніх кристалографічних площин на певні відстані. Поява дислокацій у покриттях може відбуватися безпосередньо під час іонної імплантації, коли у результаті великої кількості балістичних зіткнень було зруйновано багато кристалічних утворень, і площини були зміщені внаслідок дії балістичних зіткнень. Дислокації також могли з'явитися і внаслідок

релаксаційних процесів, що розвинулися після іонної імплантації, завдяки яким відбувається відновлення зруйнованих зерен за епітаксціальним механізмом, тобто нові зерна зростають на старих, незруйнованих, але з певним зміщенням кристалітів, що й викликає появу додаткових дислокаційних комплексів у покритті.

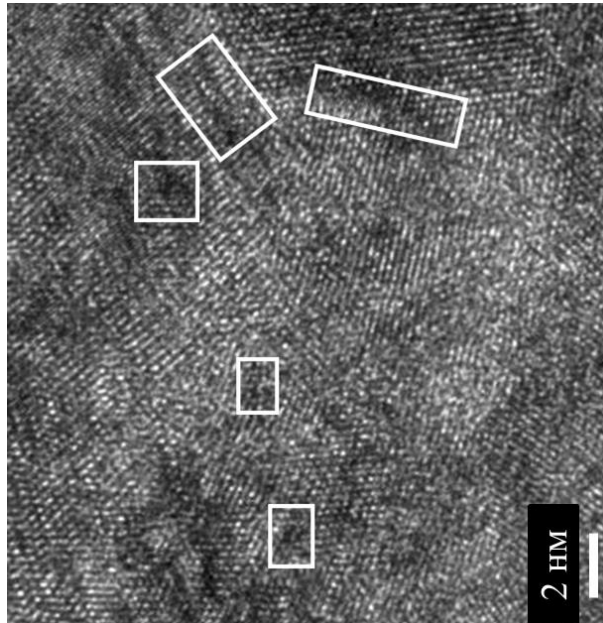


Рис. 3.70. ПЕМ-зображення поперечного перетину покриття  $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}$  на глибині близько 30 нм. Зони дислокацій позначені білими прямокутниками.

Зазначимо, що у покритті формуються порожнини у незначних кількостях. Їх поява пов'язана з формуванням великих комплексів вакансій у вигляді бі- або навіть тривакансій, а також вакансійних кластерів. Поява вакансій відбувається під час процесу формування покриттів, а також, можливо, завдяки впливу опромінення, тобто іонної імплантації. У залежності від природи появи, це призводить до формування макропор або вакансійних тріщин у покритті. На рис. 3.71 приведені приклади порожнин у покритті, зафіксовані на глибині близько 40-50 нм від поверхні.

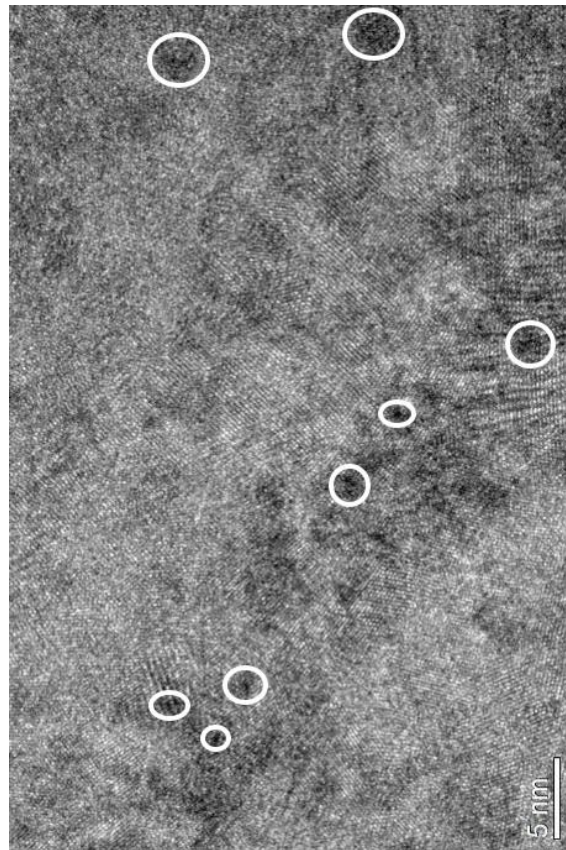


Рис. 3.71. ПЕМ-зображення поперечного перетину покриття  $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}$  на глибині близько 50 нм, з відміченими зонами утворених порожнин.

Як було зазначено вище, імплантація важких негативних іонів золота призводить до формування розупорядкованої аморфної структури у поверхневому та приповерхневому шарах покриття. Нанозерна подрібнюються, доля інтерфейсів у вигляді подвійних і потрійних стиків зерен суттєво зростає. Згідно з моделлю, описаною у роботах [255,302], можна припустити, що на початкових стадіях іонної імплантації, саме під час впровадження іонів у покриття, кристаліти, орієнтовані по площині (200), піддавалися найбільшому руйнуванню внаслідок розвитку в них критичної концентрації точкових дефектів. Іншими словами, у першу чергу руйнувалися ті площини, що були орієнтовані перпендикулярно площині пучка іонів. Згідно з даними ПЕМ з високою роздільною здатністю, велика кількість подрібнених нанозерен фіксується в області прямих балістичних зіткнень іонів золота та нанозерен. Однак вже на глибині 20 нм та більше розмір



нанозерен збільшується від 0,8 – 1 нм до 5 – 7 нм, що дозволяє висловити наступне припущення. Зерна, орієнтовані за площиною (200) та частково зруйновані, були відновлені за епітаксіальним механізмом під час релаксаційних процесів після завершення іонної імплантації при контакті з незруйнованими зернами. У якості можливого підтвердження цього висновку можна використати результати рентгенодифракційного аналізу. У початковому стані у приповерхневому шарі шестиелементного покриття серії 219, осадженого при тиску азоту 0,04 Па, переважає орієнтація (200), а також присутня орієнтація (111). Однак, імплантація важкими іонами золота призводить до зростання інтенсивності рефлексів від площини (200) одночасно зі зменшенням інтенсивності рефлексів від площини (111). Для шестиелементного покриття серії 218, осадженого при вищому тиску азотної атмосфери 0,4 Па, це явище не настільки чітко виражене, хоча збільшення інтенсивностей рефлексів від площини (200) також простежується.

Під час імплантації іонами золота також відбувається руйнування кристалітів, орієнтованих за площиною (111), а збільшення інтенсивності рефлексів від площини (200) викликано внеском імплантованого золота. Згідно з результатами ПЕМ, золото має ОЦК ґратки з орієнтацією (200). Рентгеноструктурний аналіз навіть при куті  $2^\circ$  дає досить вичерпну інформацію про структурно-фазовий стан шару, товщина якого 70 нм майже вдвічі більша як за теоретичну, так і за реальну довжину пробігу іонів у матеріалі покриття, оскільки імплантаційні процеси відбувалися на глибині до 30 нм, з подальшим поширенням дефектів на глибину 35-40 нм.

Отже, рівень внутрішніх напружень у покриттях зростає, відбувається збільшення кількості дефектів. З одного боку це призводить до погіршення структурно-фазового стану покриттів, але з іншого – може привести до покращення їх механічних властивостей, оскільки всі дефекти, границі зерен і т.д. є перепонами для поширення дислокацій під час пластичної деформації покриття.

Також можна сказати, що, оскільки досліджувані покриття у початковому стані є полікристалітами, ефект каналювання відіграє значну роль при іонній імплантації. Атоми кристалічної ґратки формують так звані канали вздовж основних

кристалографічних вісей. Ці канали можуть бути аксіальними, коли кожний канал обмежений декількома щільно упакованими атомними рядками, або площинними, коли канал обмежений двома кристалографічними площинами. При іонній імплантації відбувається формування аморфного прошарку у приповерхневій області покриття, відповідно ефект каналювання може послаблятися, оскільки довжина пробігу іонів вздовж каналів у 2 – 50 разів менша для полікристалічної речовини у порівнянні з аморфною. Максимальна довжина пробігу описується формулою:

$$R_{max} = \frac{2 \cdot E}{N \cdot S_e(E)}, \quad (3.1)$$

де  $R_{max}$  – максимальна відстань пробігу іонів,

$E$  – кінетична енергія іонів,

$N$  – їх кількість,

$S_e(E)$  – коефіцієнт розпорошення матеріалу для кінетичної енергії іонів  $E$  [358].

Розрахунки за допомогою програмного забезпечення SRIM показують можливу глибину поширення іонів золота на глибину 50-60 нм, що теоретично може свідчити про появу ефекту каналювання. Однак, як було зазначено вище, максимальний пік концентрації іонів спостерігається на глибині 20-30 нм, що добре співвідноситься як з результатами розрахунків вільного пробігу іонів, так і з результатами досліджень з використанням ПЕМ. Саме ефекти каналювання викликають появу точкових дефектів у глибині покриттів під час деканалізації, що виникає при виході іонів з каналу та їх зіткненнях з атомами речовини. При цьому іони втрачають частину своєї енергії при проходженні каналом. Умова виходу імплантованого іону з каналу описується наступним співвідношенням:

$$r_{min} \approx d \cdot \psi, \quad (3.2)$$

де  $d$  – ширина каналу, тобто відстань між атомами у ланцюгу або каналі,

$\psi$  – кут розсіяння іонів, що зазвичай не перевищує декілька градусів [358].

Профіль імплантованих іонів золота є досить складним, оскільки він може суттєво змінюватися під впливом процесів розпорошення, дифузії, сегрегації, іонного змішування та формування стабільних фаз. Головним чинником при цьому буде саме процес розпорошування матеріалу. Для теоретичного опису профілю імплантованих іонів необхідне виконання наступних умов: відсутність селективного розпорошення атомів матриці та впроваджених атомів, нехтування впливом атомів віддачі, а сама форма розподілу має бути наближеною до гаусівської. Тоді максимум концентрації імплантованих іонів можна описати формулою [358]:

$$N_{max} = \frac{N}{S} \cdot erf\left(\frac{D \cdot S}{2\sqrt{2} \cdot N \cdot \Delta R_p}\right), \quad (3.3)$$

де  $N_{max}$  – максимальна концентрація іонів,

$N$  – кількість атомів у  $1 \text{ см}^3$  речовини покриття,

$D$  – коефіцієнт дифузії,

$S$  – коефіцієнт розпорошення матеріалу покриття,

$\Delta R_p$  – девіація пробігу іонів у покритті [358].

Концентраційний профіль можна описати наступним співвідношенням:

$$N(x)_p = \frac{N}{2 \cdot S} \cdot erf\left(\frac{x - R_p}{\sqrt{2} \cdot \Delta R_p}\right), \quad (3.4)$$

де  $N(x)_p$  – концентрація іонів на глибині  $p$  [358].

Програмне забезпечення SRIM дозволяє проводити теоретичні розрахунки вільного пробігу іонів, а також будувати профілі розподілу іонів по глибині для обраного матеріалу та вказаної кількості іонів, що імплантуються. Результати розрахунків для розглядуваного випадку імплантації шестиелементних покриттів іонами золота подані на рис. 3.72.

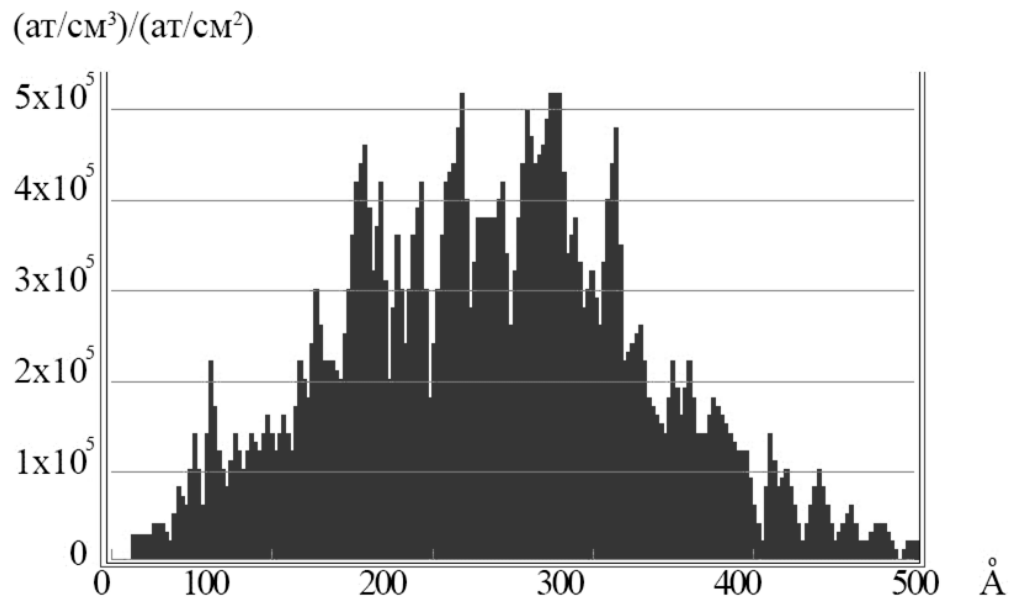


Рис. 3.72. Розрахований профіль концентрації золота, імплантованого у зразок серії 219.

Можна сказати, що максимум концентрації імплантованих іонів золота мусить розташуватися на глибині 15-35 нм. Незважаючи на те, що ці результати є суто теоретичними, вони непогано корелюють з результатами проведених експериментальних досліджень, згідно з якими найбільша концентрація золота спостерігається на глибині порядку 20 нм.

Розглянемо тепер вплив дуже високих доз імплантації позитивних іонів азоту на фазову стабільність шестикомпонентних покриттів  $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}$ . Доволі зручним способом проілюструвати елементний склад покриттів з нітридів високоентропійних сплавів є подання даних у вигляді трикутників Гіббса-Розенбаума. Різні комбінації складових елементів потрійних субсистем для зразку серії 217 представлені на рис. 3.73. Вершини рівносторонніх трикутників відповідають 100% вмісту відповідного елементу в системі. Метод подібного визначення складу був запропонований спочатку Гіббсом та ґрунтується на тому факті, що сума перпендикулярів із будь-якої внутрішньої точки трикутника до кожної сторони дорівнює висоті трикутника.

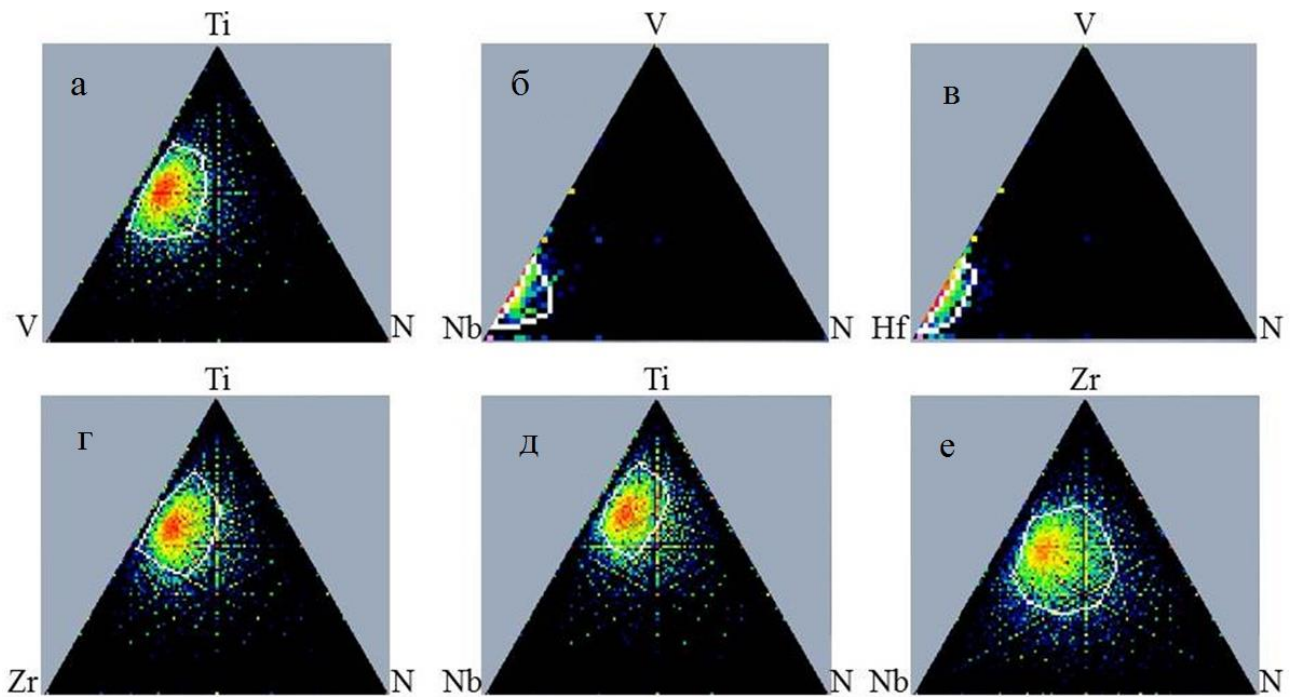


Рис. 3.73. Трикутні карти розподілу елементів, отримані методом ЕДС у твердих розчинах: V-Ti-N (а), Nb-V-N (б), Hf-V-N (в), Ti-Zr-N (г), Ti-Nb-N (д) та Zr-Nb-N (е).

Розенбаум запропонував використовувати три відрізки прямих ліній, паралельних сторонам трикутника, а також поєднати точки перетину цих ліній зі сторонами трикутника. Сума трьох відрізків для кожної точки всередині рівностороннього трикутника дорівнюватиме довжині його сторін.

Із рис. 3.73 видно, що відсотковий вміст з'єднань Nb-N, Ti-N і Hf-N суттєво вищий за V-N і Zr-N, що призводить до формування твердого розчину з високим вмістом NbN і HfN. Формування твердого розчину також підтверджує ефект впливу високої ентропії змішування елементів на формування кристалічних ґраток.

Залежність вільної енергії Гіббса змішування досліджуваних сплавів від складу, розрахована методами моделювання на основі перших принципів молекулярної динаміки при температурі 0 К (тобто – енергія формування) представлена на рис. 3.74. Із додатності енергії утворення слідує, що сплави  $Ti_{1-x}Zr_xN$  нестабільні, та будуть розпадатися на TiN і ZrN. Тим не менш, ці сплави

можуть бути стабілізовані у певному діапазоні складів, що залежить від температури, оскільки конфігураційна ентропія завжди додатня та веде до зменшення енергії Гіббса. Оскільки значення вільної енергії для сплавів  $Ti_{1-x}Nb_xN$  і  $Zr_{1-x}Nb_xN$  малі та від'ємні, ці сплави можуть бути стабілізовані як тверді розчини при високих температурах.

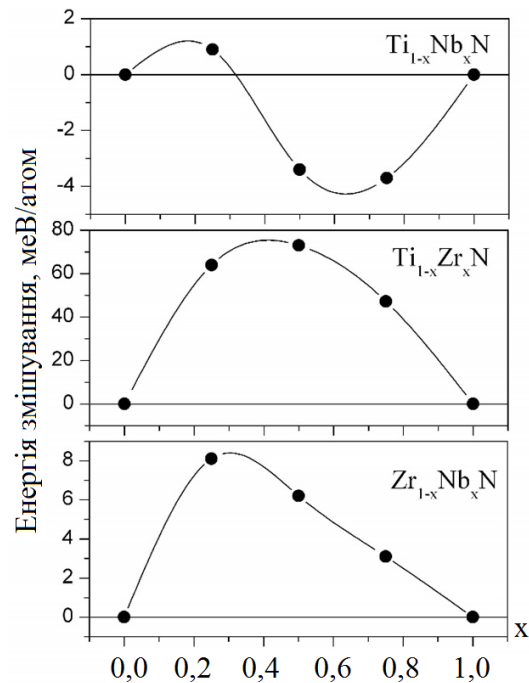


Рис. 3.74. Залежність вільної енергії Гіббса для сплавів  $Ti_{1-x}Nb_xN$ ,  $Ti_{1-x}Zr_xN$  і  $Zr_{1-x}Nb_xN$  від співвідношення  $x$ .

Результати наших досліджень підтверджують, що у покриттях сформувалися тверді розчини з ГЦК ґратками на основі нітридів титану, цирконію та ніобію. Оскільки у досліджуваних шестиелементних покриттях фіксуються лише тверді розчини на основі перелічених нітридів, можна висловити припущення, що присутність нітриду ніобію у покриттях запобігає відокремленню  $TiN$  і  $ZrN$  з сплавів  $Ti_{1-x}Zr_xN$ .

Після проведення іонної імплантації покриттів серій 216 – 219 позитивними іонами азоту відбулися суттєві зміни у поверхневих шарах покриттів, товщини яких складала близько 100 нм. На рис. 3.75 представлені результати досліджень покриттів серій 216 – 219 за допомогою ПЕМ з високою роздільною здатністю.

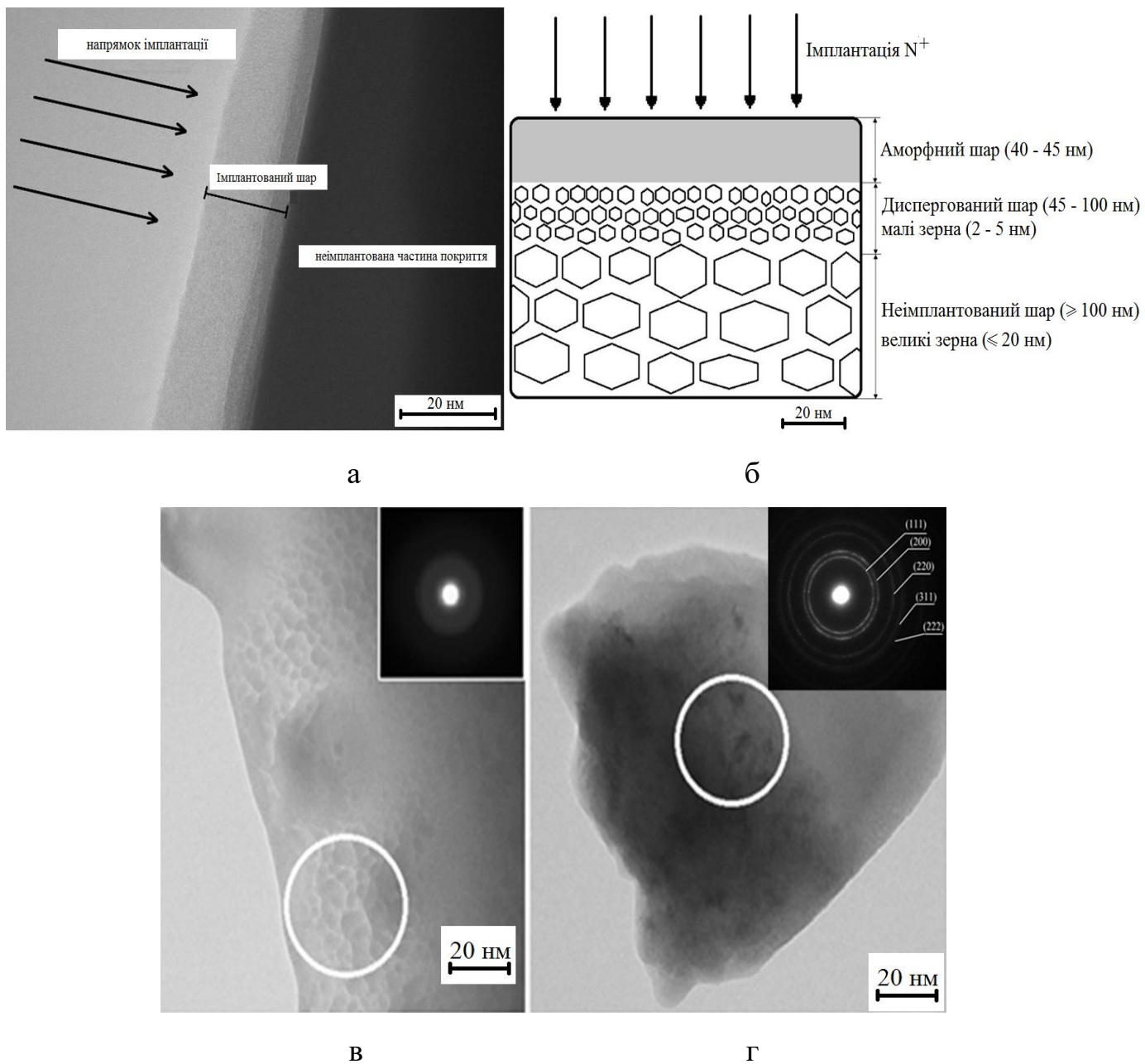
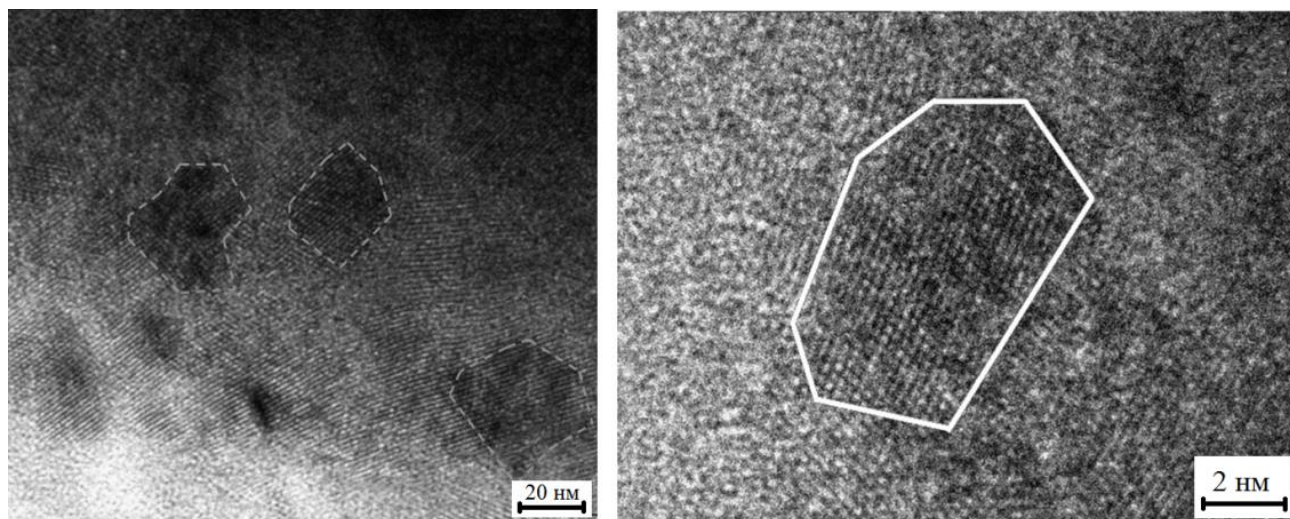


Рис. 3.75. ПЕМ-зображення поперечного перетину імпантованого азотом покриття серії 217: загальний вигляд (а), схема імпантації з позначеними напрямком імпантації, аморфним приповерхневим шаром, диспергованим шаром з нанозернами розміром 5 нм та неімпантованим шаром з нанозернами розмірами більшими за 20 нм (б), приповерхневий шар аморфної фази (в) і нанокристалічний шар, розташований нижче за аморфний (г). Відповідні дифрактограми показані на вставках.

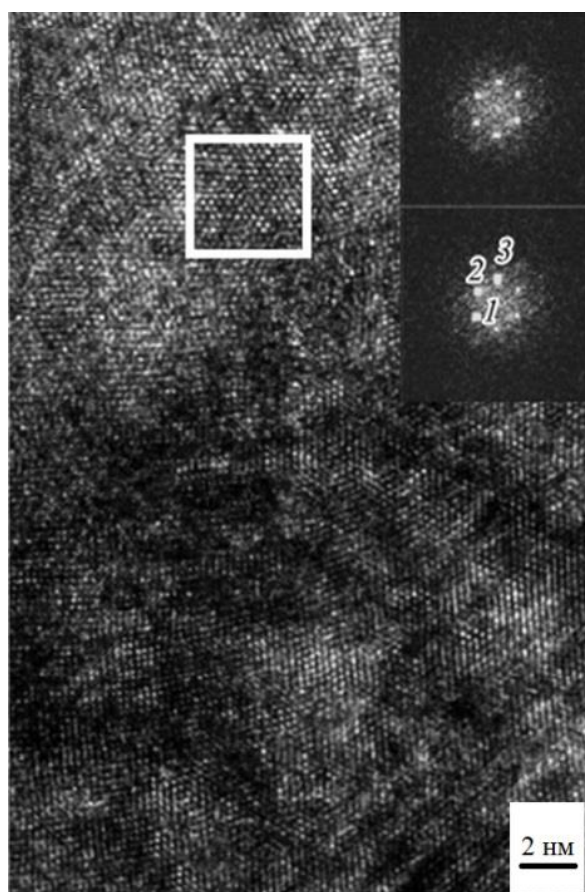
Схематична ілюстрація мікроструктури покриттів після іонної імплантації приведена на рис. 3.75 б. Згідно з результатами досліджень зразку серії 216, представлених на рис. 3.75 в, після імплантації було сформовано аморфний шар товщиною порядку 40 нм. Нанокристалічний шар, що складається з нанокристалів розмірами 5 – 6 нм, розташований нижче аморфного шару. Фазовий аналіз цього шару показує присутність фаз ГЦК на основі твердих розчинів, у яких Ti, Hf, Zr, V, Nb і Ta доволі розподілені у підґратках. Нанокристалічний шар при великому збільшенні показаний на рис. 3.76, на якому чітко помітні нанозерна розміром 5-6 нм (рис. 3.76 а). Площини ґратки також добре видимі при такому збільшенні, їх границі позначені світлими лініями. Міжплощинні відстані, обчислені на основі електронних дифрактограм з обраних ділянок (SAED), приведених на рис. 3.75 г, дорівнюють 0,235 нм і 0,158 нм і вони відповідають площинам (200) і (220) структури ГЦК. Також варто відмітити зростання міжплощинних відстаней до 0,255 – 0,259 нм для площини (111) і 0,226 нм для площині (200), розташованих досить віддалено від поверхні досліджуваних наноструктурних покриттів. Отримані значення добре узгоджуються з результатами досліджень РСА. Відбиття з міжплощинними відстанями 0,275 – 0,278 нм, що відповідають площині (100), фіксуються на глибині 180 нм (рис. 3.76 в). Відомо, що гексагональна та кубічна кристалічні ґратки подібні між собою з точки зору внутрішньої енергії та характеризуються досить малим енергетичним бар'єром для трансформацій. Міжплощинні відстані 0,275 – 0,278 нм відповідають площині (100) для нітридів перехідних металів з гексагональною ґраткою (ГЩУ). Отже, можна припустити, що у локальних областях покриттів могло виникнути перетворення ґратки з ГЦК у ГЩУ за зсувним механізмом завдяки неоднорідності складу, що викликана умовно малим вмістом азоту внаслідок низького тиску робочої атмосфери під час осадження покриттів. Висока термодинамічна стабільність ГЩУ ґратки та нестача атомів азоту в октаедричних міжвузлових проміжках є рушійними причинами даного процесу.





а

б



в

Рис. 3.76. ПЕМ зображення перетинів покриттів  $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}$  серії 218: приповерхневий шар (масштаб 20 нм) (а), фрагмент приповерхневого шару, збільшений у 10 разів, з відокремленим нанокристалом (б), зображення з високою роздільною здатністю нанокристалічної області на глибині 180 нм (в). Спектри швидкого перетворення Фур'є показані на вставці.

Узагальнюючи результати досліджень багатокомпонентних покриттів на основі нітридів тугоплавких і перехідних металів, можна зазначити наступне. Усі багатокомпонентні покриття  $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}$ ,  $(\text{TiZrHfVNB})\text{N}$  і  $(\text{TiZrHfVNBTa})\text{N}$  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 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. У покриттях  $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}$  при цьому 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  $(\text{TiZrHfVNB})\text{N}$  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  $(\text{TiZrHfVNBTa})\text{N}$  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.

Термічне відпалення п'ятикомпонентних 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 мікрореформацій.

При імплантації покриттів  $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}$  і  $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}$  важкими негативними іонами золота 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  $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}$  високими дозами ( $1 \times 10^{22}$  іон/м<sup>2</sup>) позитивних іонів азоту призводить до часткового розпорошення 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.

### 3.3 Багат шарові покриття $[\text{TiN}/\text{MoN}]_n/\text{П}$ , $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n/\text{П}$ , $[\text{MoN}/\text{CrN}]_n/\text{П}$ і $[\text{TiN}/\text{SiC}]_n/\text{П}$ [33–35,40,41,44,45,48–50,55,57,59,61]

#### 3.3.1 Елементний склад покриттів

Елементний склад багат шарових покриттів  $[\text{TiN}/\text{MoN}]_n/\text{П}$ , параметри осадження яких наведені у табл. 2.6, визначався методами РЗР та ЕДС на поперечних перетинах. РЗР-спектр покриттів  $\text{TiN}/\text{MoN}$  з товщиною бішару 50 нм представлений на рис. 3.77 і на ньому видно результати кінематичної взаємодії  $\text{Ti}$  та  $\text{Mo}$  біля поверхні, однак також помітні «модуляції», що дозволяють визначити товщину окремих шарів. Обираючи кількість каналів та знаючи втрати іонів на кожному каналі, можна обчислити середню товщину шарів у перетині пучку аналізу. Визначена товщина шару  $\text{MoN}$  дорівнює 16,2 нм. Використовуючи РЗР спектри можна обчислити товщини перших чотирьох шарів від поверхні досліджуваного зразку, при цьому товщина шарів  $\text{TiN}$  складає близько 33,8 нм,

що більше ніж вдвічі перевищує товщину шарів MoN. Результати ВІМС досліджень покриттів  $[\text{TiN}/\text{MoN}]_n/\text{П}$  з товщиною бішарів 50 нм (серія 302) представлені на вставці на рис. 3.77. З урахуванням втрат енергії іонів, розподільчої здатності індентору та швидкості щавлення іонів Ar, було отримано значення товщин бішарів  $\lambda = 48,7$  нм, що добре корелює зі значеннями, отриманими за допомогою методу РЗР.

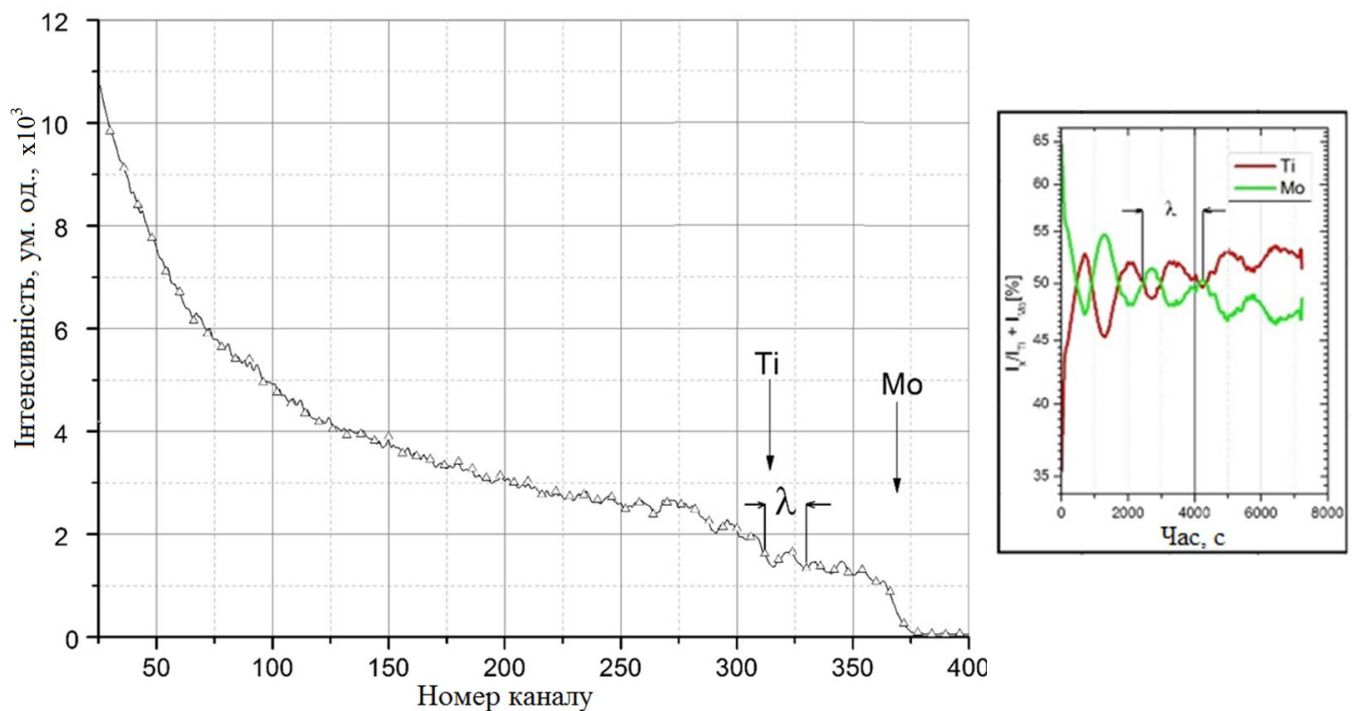


Рис. 3.77. РЗР-спектр від розсіяння  $4\text{He}^+$  іонів, отриманий для зразку  $[\text{TiN}/\text{MoN}]_n/\text{П}$  (праворуч на вставці представлений аналіз нормалізованих профілів розподілу елементів по глибині для нормалізованих струмів вторинних іонів, отриманий методом ВІМС, при чому  $m/z = 48$  ( $\text{Ti}^+$ ) та  $98$  ( $\text{Mo}^+$ )).

Розглянемо тепер елементний склад багатшарових покриттів  $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n/\text{П}$ . На рис. 3.78 показаний типовий для усіх чотирьох серій багатшарових покриттів  $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n/\text{П}$  енергодисперсійний спектр, з чого можна зробити висновки про їх стехіометрію. При цьому, визначені з даного спектру концентрації азоту склали 19,18 ваг.% і 53,73 ат.%, цирконію – 51,29 ваг.% і 22,07 ат.%, титану – 29,53 ваг.% і 24,20 ат.%.

Дослідження складу перетинів покриттів  $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n/\text{П}$  серії 314 вздовж світлої лінії на рис. 3.78 також показали, що концентрації цирконію та титану складають 50,6 ат.% і 33,94 ат.% відповідно. Різниця в концентраціях основних складових елементів для покриттів серій 311 – 313 і серії 314 пояснюється різними потенціалами зміщення, що подавалися на підкладинки під час нанесення покриттів.

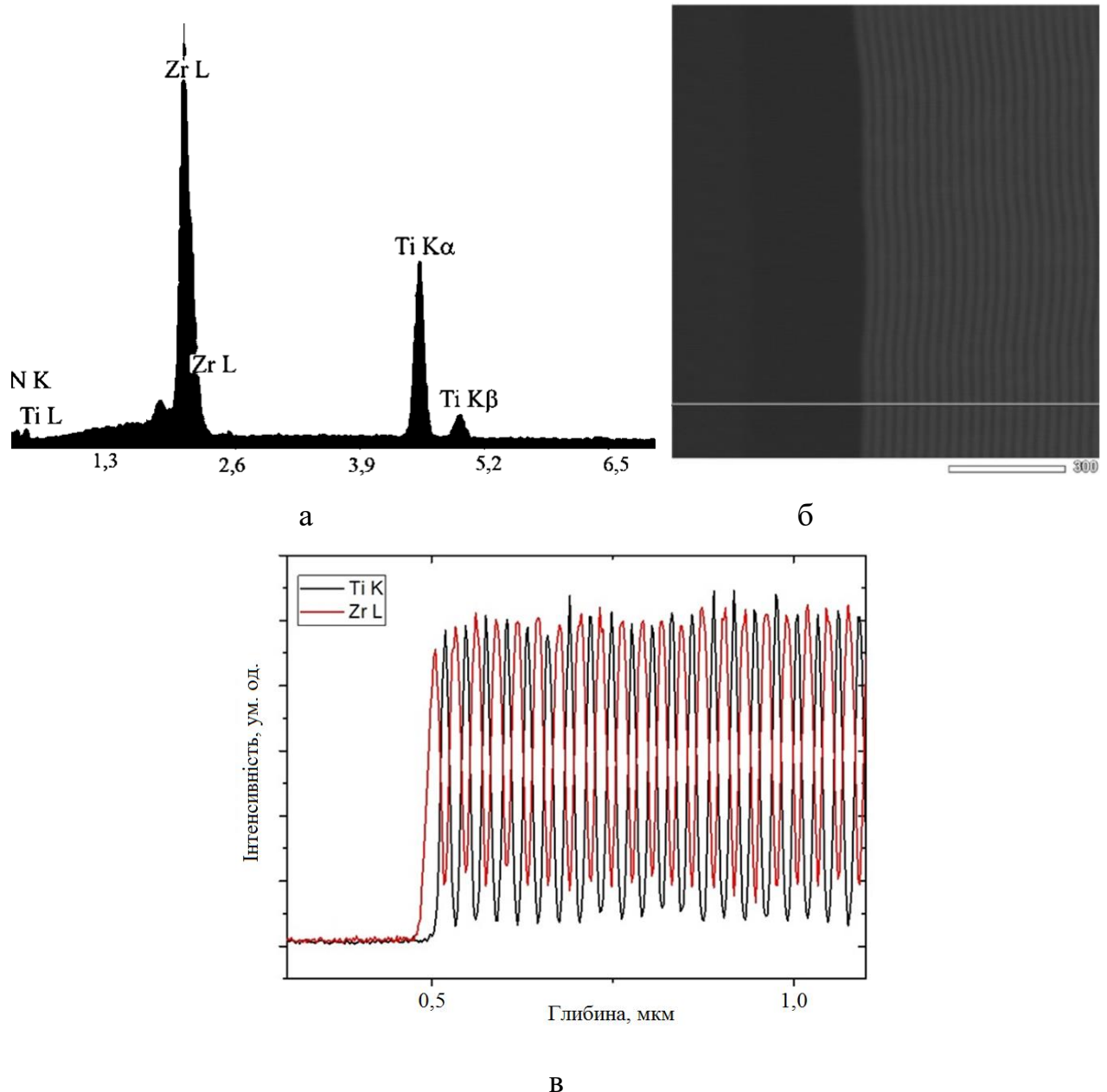


Рис. 3.78. Спектр енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії багат шарового покриття  $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n/\text{П}$  серії 312 (а) та результати досліджень перетинів покриттів  $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n/\text{П}$  серії 314 (б, в) методом рентгенівської мікродифракції.

На рис. 3.79 представлений типовий спектр ЕДС для багатошарових покриттів  $[\text{MoN}/\text{CrN}]_n/\text{П}$ , осаджених при подачі негативного потенціалу зміщення на підкладки -150 В (зразок серії 331). На приведеному спектрі спостерігається практично еквіатомне співвідношення металевих компонент:  $\text{Mo}/\text{Cr} = 0,9$ . Аналогічні результати були отримані і для інших покриттів, осаджених при потенціалах зміщення -20 та -300 В. Незначна перевага атомів хрому може бути пояснена різницею у швидкостях розпорощення катодів хрому та молібдену, а також різними швидкостями осадження нітридів цих металів. Тим не менш, потенціал зміщення, що застосовувався до підкладок у процесі осадження покриттів, зчинив певний вплив на атомну концентрацію азоту. При великих потенціалах зміщення співвідношення азоту у покриттях варіювалося від 0,3 до 0,5 у зв'язку з трансформаціями вакансій внаслідок вибіркового розпорощення під час іонного бомбардування зростаючих покриттів [359,360].

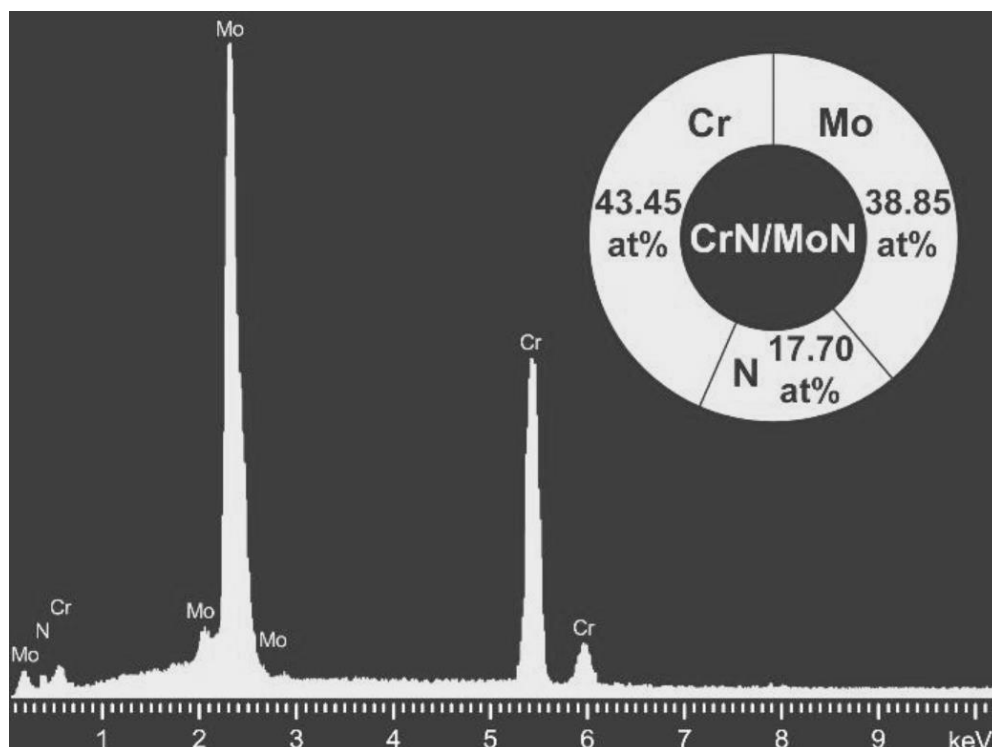
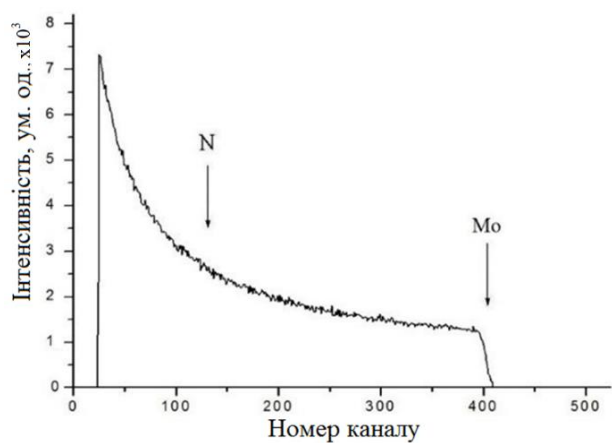


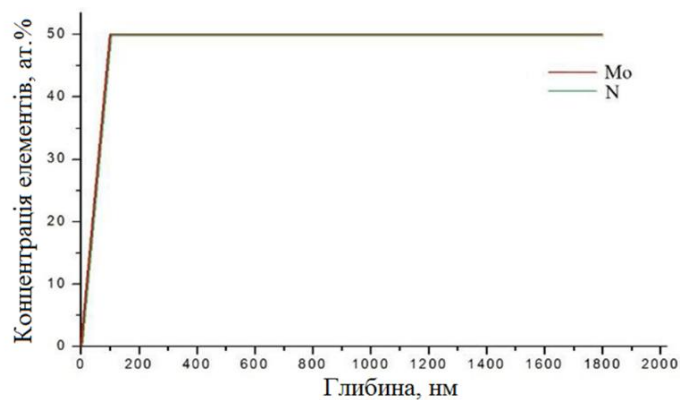
Рис. 3.79. Спектр ЕДС та елементний аналіз багатошарового покриття  $[\text{MoN}/\text{CrN}]_n/\text{П}$  (зразок серії 331).

Відзначимо, що у процесі досліджень зразок серії 321 продемонстрував наявність лише Cr та N, що вказує на те, що лише перший приповерхневий шар CrN вступив у взаємодію з електронним пучком аналізатору. Це свідчить про те, що товщина шару у зразку серії 321 набагато перевищує глибину проникнення пучку електронів, що під час експериментів приблизно дорівнювала 0,34 і 0,54 мкм для шарів MoN і CrN відповідно. Для покриттів з досить тонкими шарами було використано усереднене значення глибини проникнення, внаслідок чого було визначено, що у зразку серії 321 (товщина бішарів 2,26 мкм) був досліджений лише перший шар з CrN. Елементи розподілилися практично рівномірно в однаковому співвідношенні  $Cr/N = 1$ , при цьому отримали 50% хрому та 50% азоту, що свідчить про стехіометрію даного шару. Для зразку серії 322 було отримано співвідношення  $Mo/N = 1,33$ . Також, приймаючи до уваги співвідношення молібдену до азоту у зразку серії 321 та хрому до азоту у зразку серії 322, елементний склад зразку серії 326 виявився наступним: Cr – 24,3 ат.%, Mo – 26,8 ат.%, N – 45,5 ат.% і O – 3,4 ат.%, що дозволяє обчислити співвідношення  $Mo/Cr = 1,1$ .

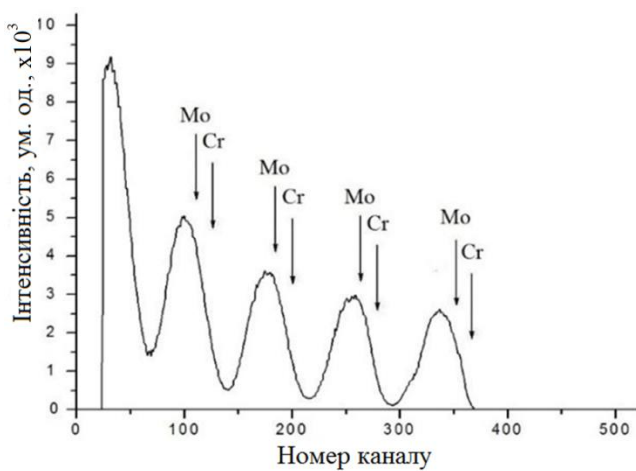
Для доповнення представлених результатів експериментальних досліджень було додатково проведено дослідження за методом РЗР. Цей метод є високоточним методом неруйнівного аналізу, що дозволяє використовувати його результати у якості еталонних. Оскільки діаметр пучка дорівнює 1 мм, виникає явище усереднення товщини шарів на великій площі аналізу. Отримані профілі елементів Cr, Mo і N по глибині демонструють достатню однорідність шарів CrN і MoN у області аналізу [345,361]. Відмітимо, що профілі РЗР по глибині є потужним інструментом для аналізу багат шарових структур та для визначення хімічного складу досліджуваних покриттів. Результати РЗР досліджень покриттів  $[MoN/CrN]_n/II$ , осаджених при потенціалі зміщення -300 В, представлені на рис. 3.80. Для зразку серії 341 (з більш товстими шарами, рис. 3.80 а) вдалося отримати спектр лише для шару MoN, що був поверхневим шаром даного покриття, при цьому глибина аналізу склала 1,73 мкм, а розподіл елементів був зафіксований на відмітках 50 ат.% для Mo та 50 ат.% для Cr.



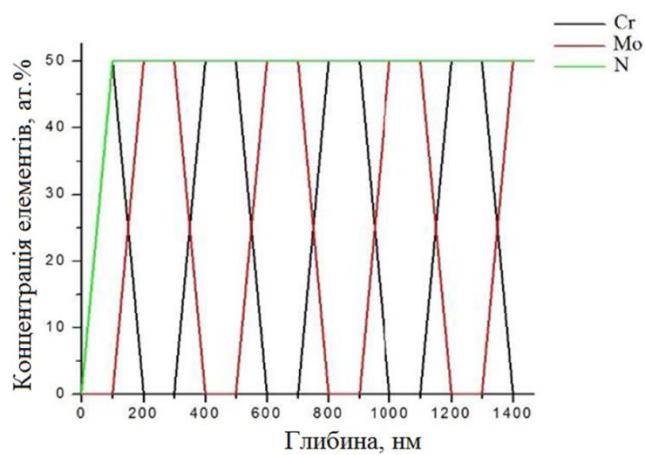
а



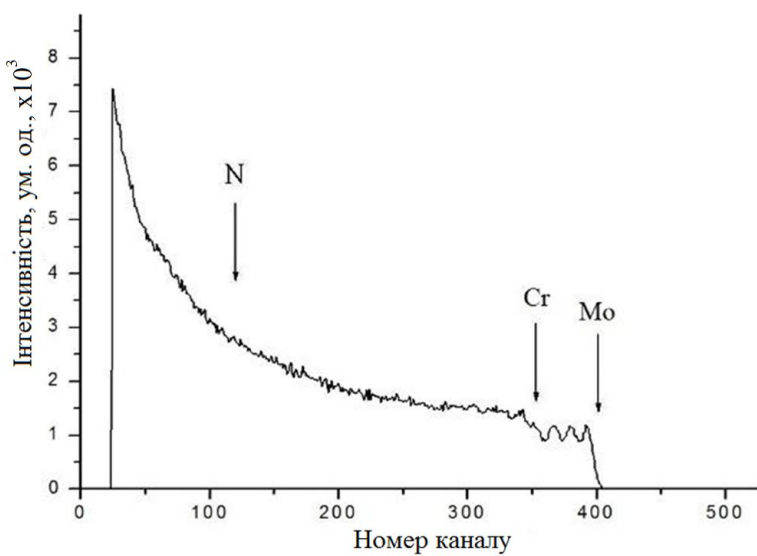
б



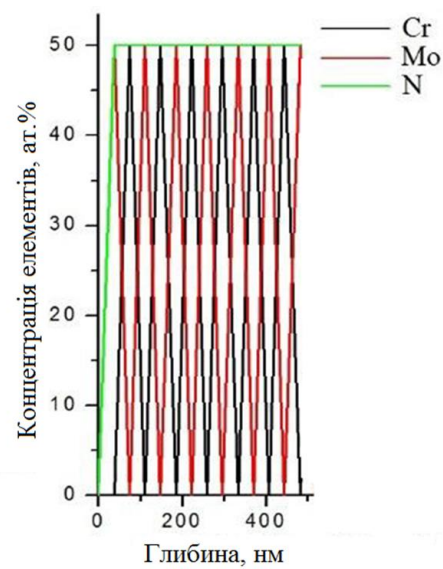
в



г



д



е

Рис. 3.80. Спектри РЗР (а, в, д) і профілі елементів по глибині (б, г, е) для покриттів  $[\text{MoN/CrN}]_n/\text{П}$  серій 341 (а, б), 344 (в, г) і 346 (д, е).



Для інших зразків, осаджених при потенціалі зміщення  $-300$  В, вдалося отримати інформацію про декілька шарів. Піки спектру РЗР, представлені на рис. 3.80 в, демонструють, що пучок іонів  $\text{He}^+$ , що використовувалися при проведенні експерименту, проник на глибину 5 бішарів. Підрахована товщина шарів CrN та MoN склала  $189$  нм і  $170$  нм відповідно, отже загальна товщина бішару дорівнювала  $359$  нм. Рис. 3.80 д та 3.80 е демонструють результати досліджень покриттів з найтоншими шарами (зразок серії 346). Із спектру можна чітко визначити елементний склад перших трьох бішарів, оскільки три перших піки відповідають молібдену, а четвертий – хрому, зміщеному у напрямку більших номерів каналів на товщину молібдену. Наступні піки хрому та молібдену накладаються один на інший у зв'язку з малою товщиною шарів, що були визначені рівними  $37$  нм і  $38$  нм відповідно, при цьому загальна товщина бішару склала  $75$  нм.

Результати досліджень елементного складу та багат шарової структури покриття  $[\text{MoN/CrN}]_n/\text{П}$  серії 346 за допомогою ВІМС приведені на рис. 3.81. Було проведено декілька вимірювань з різними енергіями потоку іонів  $5$  і  $1,72$  кеВ (рис. 3.81 а та б відповідно). Відомо, що ВІМС є досить точним, однак руйнівним методом аналізу елементного складу покриттів, у тому числі по їх глибині. При використанні пучка з енергією  $5$  кеВ, розміри кратеру досягали  $2 \times 2$  мм, а його глибина складала приблизно  $1$  мкм. Для зменшення впливу ефекту змішування іонів використовувався пучок з енергією  $1,72$  кеВ, що дозволило отримати більш точні результати, однак швидкість щавлення при цьому була набагато нижчою:  $0,65$  нм/хв проти  $6,3$  нм/хв для іонного пучка з енергією  $5$  кеВ. Із отриманих профілів одразу видно, що шари нітриду хрому характеризуються більш високим вмістом азоту у порівнянні з шарами нітриду молібдену: висока інтенсивність піків азоту співпадає з піками хрому.

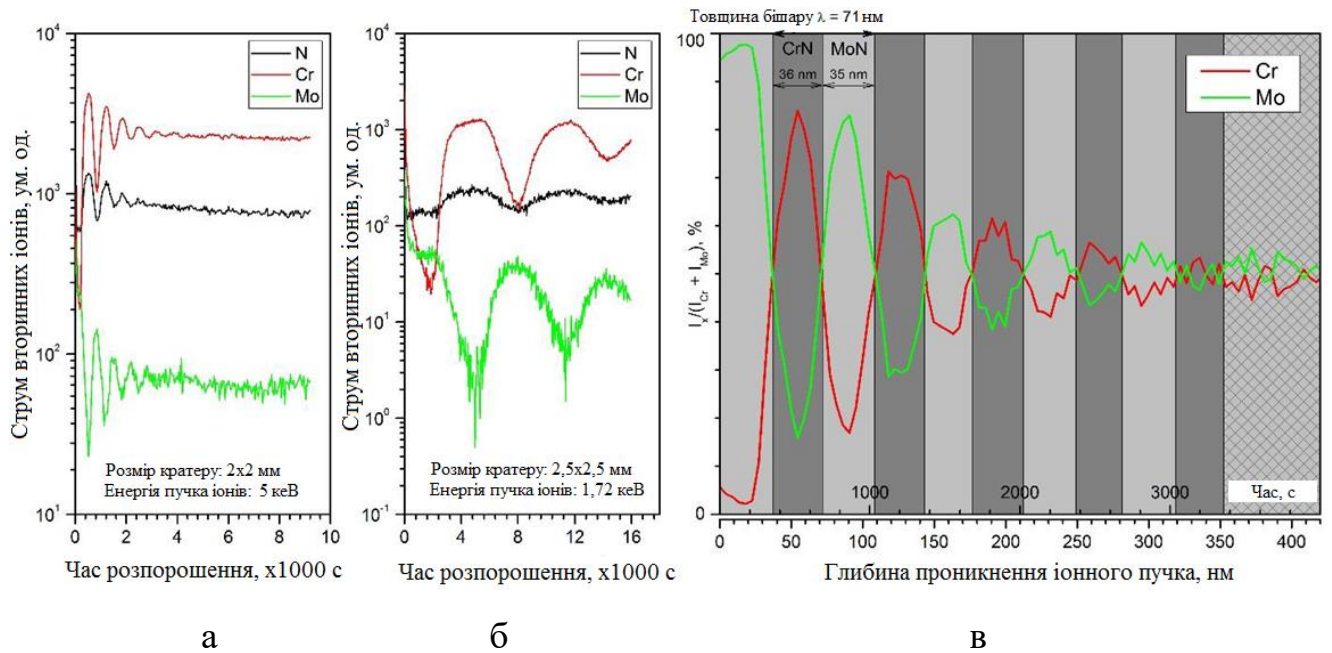


Рис. 3.81. Результати досліджень покриття  $[\text{MoN/CrN}]_n/\text{П}$  методом вторинної іонної маспектрометрії (зразок серії 346).

Також варто відзначити, що ВІМС дослідження демонструють чітку модуляцію складу багатошарових покриттів. На рис. 3.81 в приведена багатошарова структура як залежність від нормалізованих струмів хрому та молібдену, поділених на їх суму. Це співвідношення може описувати концентрацію згаданих елементів. Товщина переміжних шарів залишається постійною та дорівнює 71 нм, при цьому товщини шарів CrN і MoN дорівнюють 36 нм і 35 нм відповідно. Перші 5 бішарів від поверхні визначаються дуже добре, однак більш глибокі шари практично не піддаються відокремленню у зв'язку з ефектом іонного перемішування, наявністю поверхневих дефектів покриттів та їх шерсткості. Збільшення та зменшення вмісту азоту вказує на часткову конверсію металевого сигналу Cr у з'єднання Cr-N, викликане потоком азоту [362].

Наостанок розглянемо елементний склад багатошарових покриттів  $[\text{TiN/SiC}]_n/\text{П}$ , параметри осадження яких приведені у табл. 2.7. Результати дослідження за допомогою ЕДС є досить типовими для всіх осаджених покриттів серій 351 – 354, і для покриття серії 354 показують наступні концентрації: С = 17,91 ат.%, N = 21,13 ат.%, Si = 18,77 ат.% та Ti = 42,19 ат.%. Подібне

співвідношення концентрацій складових елементів свідчить про те, що шари SiC мають склад, наближений до стехіометричного.

Результати досліджень покриття  $[\text{TiN/SiC}]_n/\text{П}$  серії 354 методом ВІМС приведені на рис. 3.82. Видно, що під час розпорошення було досягнуто підкладинки, тобто покриття  $[\text{TiN/SiC}]_n/\text{П}$  серії 354 було розпорошене на всю його товщину. Зафіксовано 58 бішарів, що чітко відокремлюються. Розпорошення матеріалу покриття з використанням потоку  $\text{Ar}^+$  з енергією 1,72 кеВ дозволило послідовно розпорошити всі шари покриття та зафіксувати іонні струми характеристичних вторинних іонів. Чітко видно коливання графіків струмів позитивних іонів  $^{48}\text{Ti}^+$ ,  $^{28}\text{Si}^+$  та  $^{12}\text{C}^+$  внаслідок послідовного розпорошення переміжних шарів TiN та SiC. Варто зазначити, що коли розпорошення досягло матеріалу кремнієвої підкладинки, що чітко відслідковується по стрімкому зростанню сигналу від кремнію та зникненню осциляцій у ньому, а також по стрімкому спаданню сигналів від вуглецю, сигнал від титану  $^{48}\text{Ti}^+$  також зростає. Можливим поясненням цього факту буде зростання концентрації кисню при наближенні до підкладинки. Крива для іонного струму від  $^{16}\text{O}^+$  демонструє присутність залишкового кисню у досліджуваному покритті. Зазначимо, що детектування азоту методом ВІМС ускладнене, оскільки струм позитивних іонів з масою  $^{14}\text{D}$  може відповідати швидше іонам  $^{12}\text{CH}_2^+$  та  $^{28}\text{Si}^{++}$ , аніж струму іонів азоту  $^{14}\text{N}^+$ . У процесі досліджень крива для струму іонів  $^{14}\text{D}$  не демонструвала чітко помітних осциляцій, що відповідали б переміжним шарам нітриду титану, на відміну від кривих для  $^{12}\text{D}$  ( $^{12}\text{C}^+$ ),  $^{28}\text{D}$  ( $^{28}\text{Si}^+$ ) та  $^{48}\text{D}$  ( $^{48}\text{Ti}^+$ ).

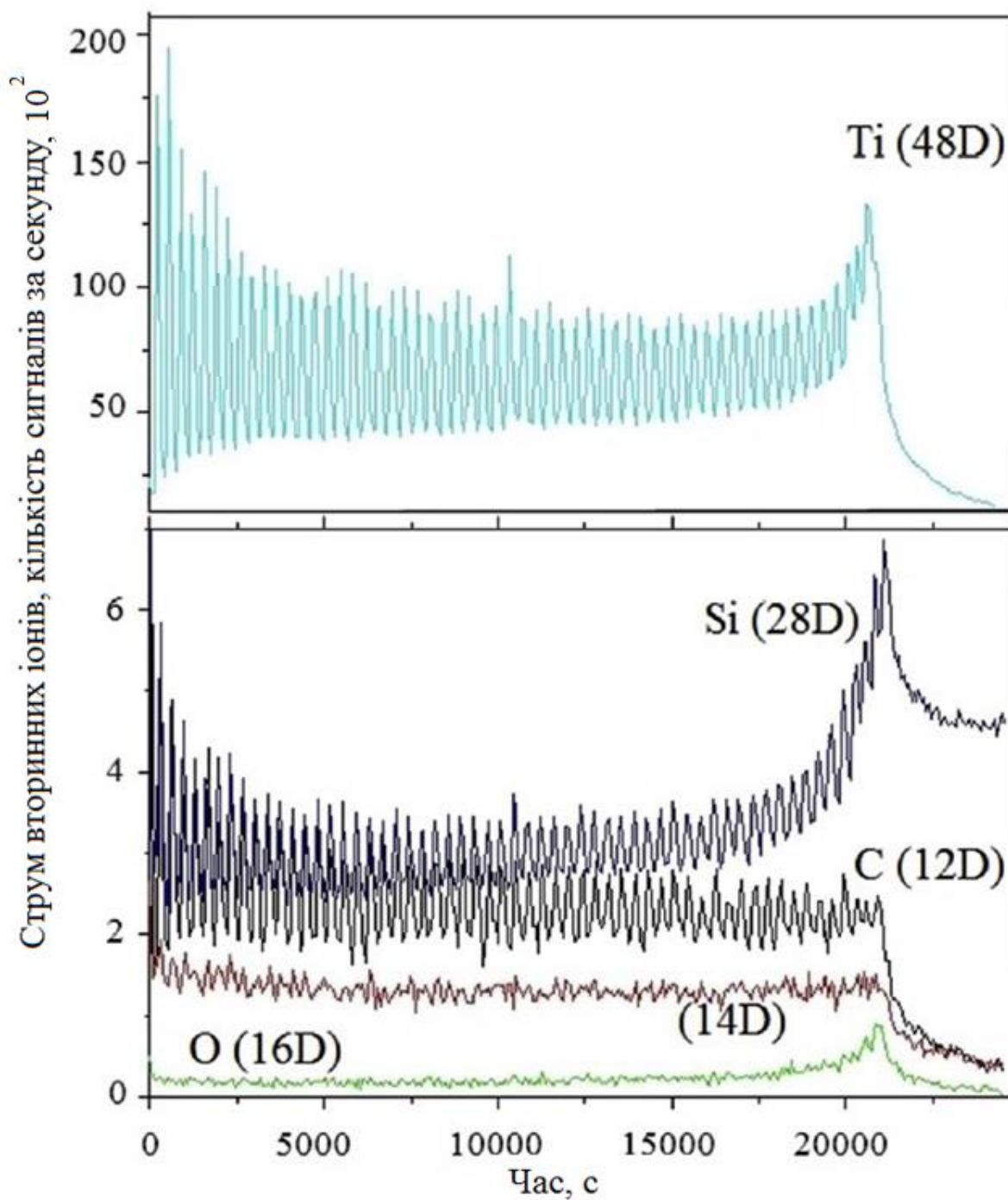


Рис. 3.82. Результати досліджень покриттів  $[\text{TiN/SiC}]_n/\text{П}$  серії 354 методом вторинної іонної маспектрометрії.

### 3.3.2 Результати дослідження поверхні та перетинів покриттів

РЕМ-зображення перетинів багатошарових покриттів  $[\text{TiN}/\text{MoN}]_n/\text{П}$  представлені на рис. 3.83 а, при цьому на рис. 3.83 б, отриманому при суттєвому збільшенні, чітко спостерігаються переміжні нанорозмірні шари. Темні шари відповідають нітриду титану, світлі – нітриду молібдену. Фіксується гарна планарність осаджених шарів.

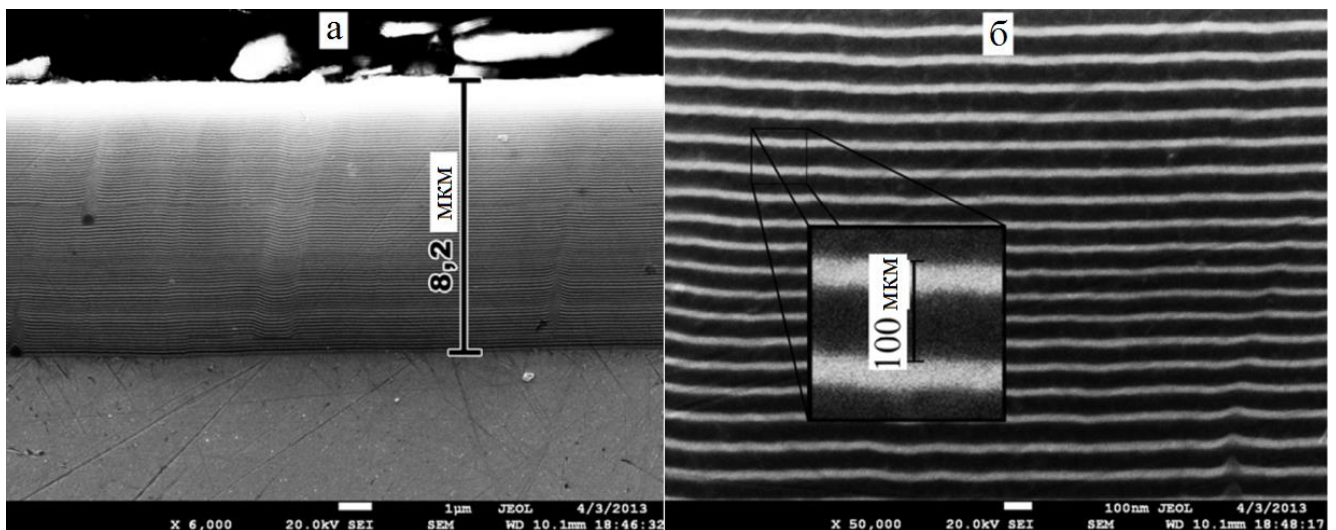


Рис. 3.83. РЕМ-зображення перетинів багатошарових покриттів  $[\text{TiN}/\text{MoN}]_n/\text{П}$  серії 303 з товщиною бішару  $\lambda = 100$  нм: загальний вигляд (а) та зображення з більшою роздільною здатністю (x 50000); товщина бішару приведена на вставці.

Типові РЕМ зображення поверхонь покриттів  $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n/\text{П}$  серій 312 і 313 приведені на рис. 3.84, відмітимо, що поверхня покриттів досить гладка, а кількість та розмір крапельних фракцій відносно невеликі, що дозволяє зробити припущення про потенційні гарні механічні та трибологічні властивості досліджуваних покриттів. Діаметр крапельних включень складає від 30 до 50 нм, їх висота не перевищує 50 нм. У невеликих кількостях утворюються крапельні фракції з діаметром основи 3 мкм та більше, однак їх сумарна площа не перевищує 1-2% площі досліджуваних ділянок.

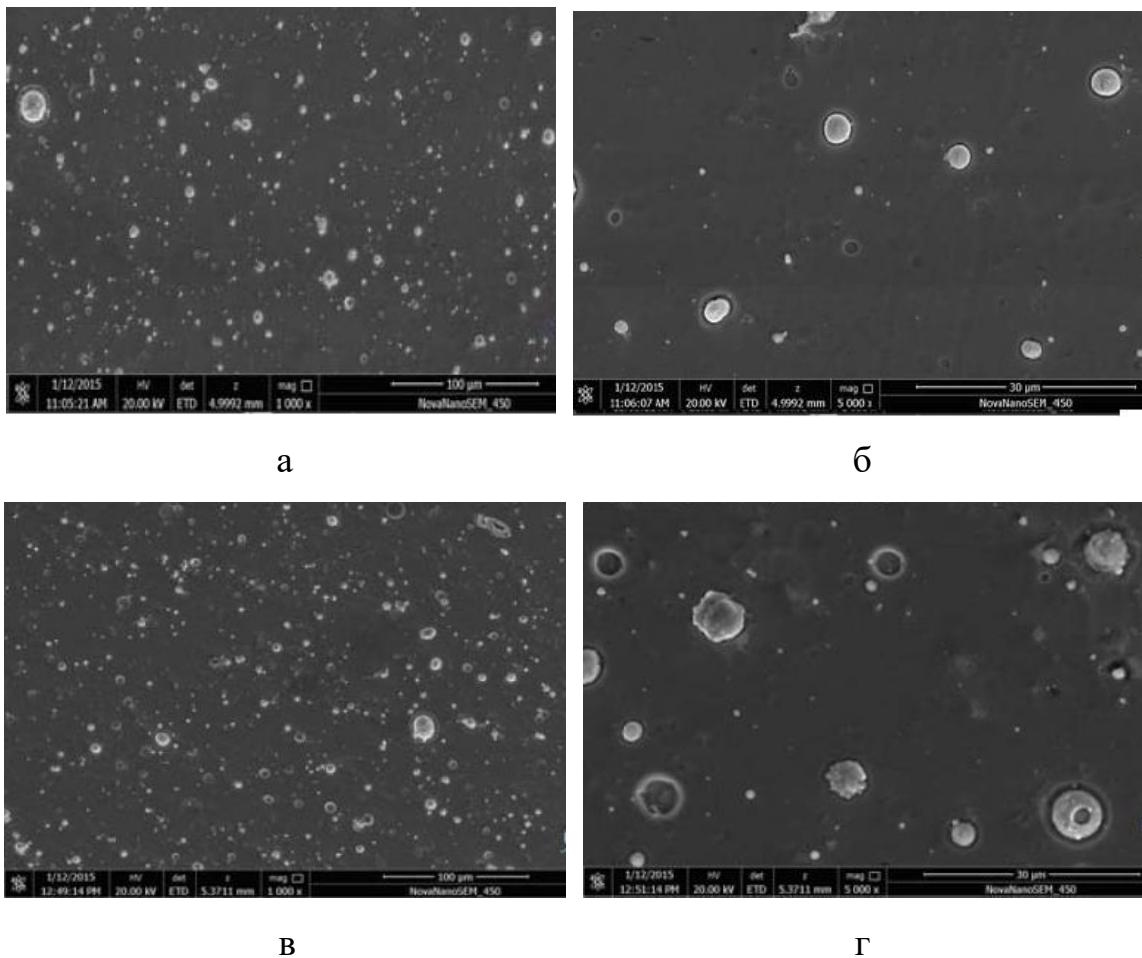
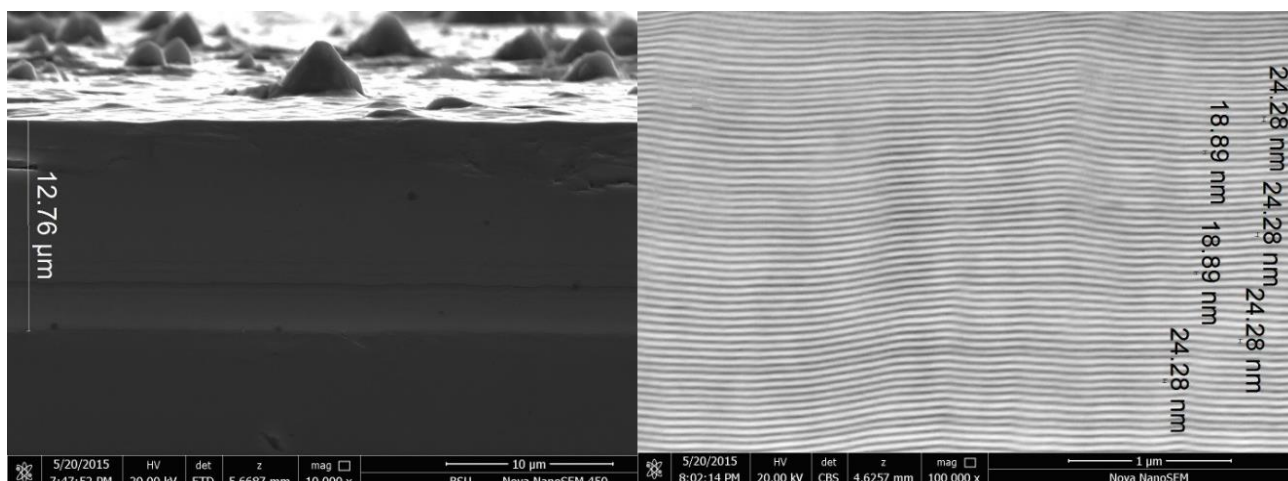


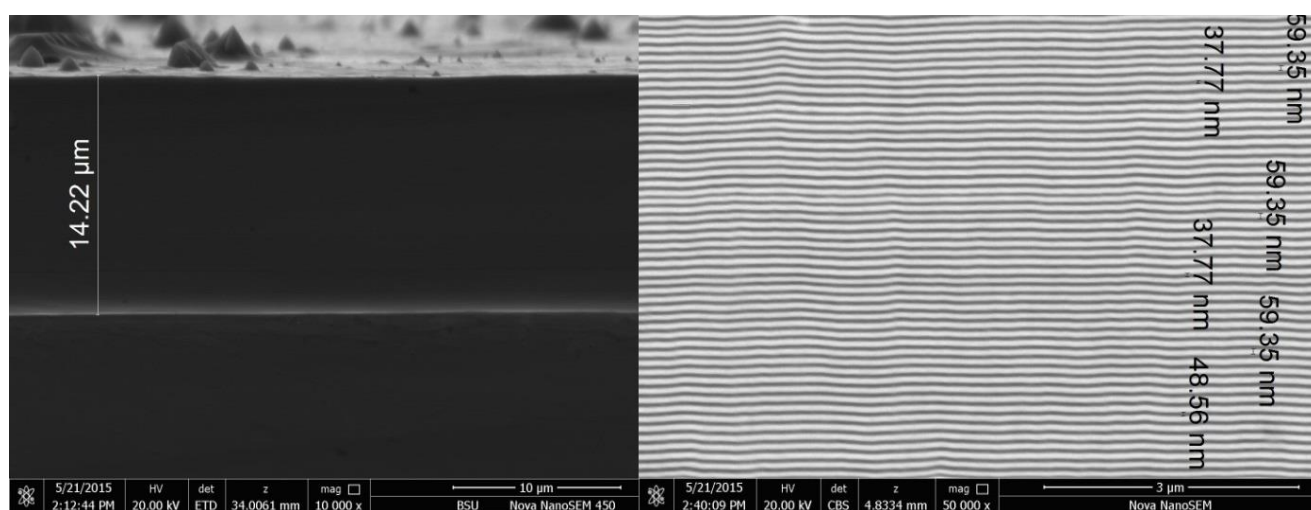
Рис. 3.84. РЕМ-зображення поверхонь покриттів  $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n/\text{П}$  серій 312 (а, б) і 313 (в, г), отримані при збільшеннях  $\times 1000$  (а, в) та  $\times 5000$  (б, г).

Варто також відзначити, що крапельні фракції у покриттях серій 313 злегка переважають за розмірами крапельні фракції у покриттях серій 312.

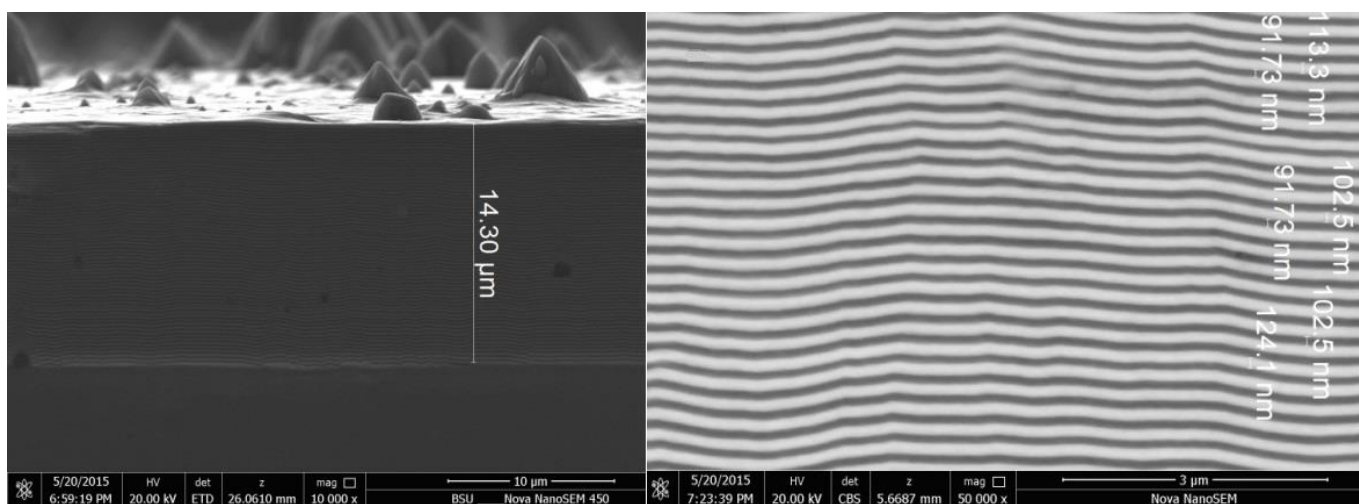
Зображення перетинів зразків покриттів  $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n/\text{П}$  різних серій, отримані за допомогою РЕМ, представлені на рис. 3.85. Для покриттів усіх серій спостерігається гарна планарність складових шарів, переміжні шари не перетинаються та характеризуються суцільністю, однорідністю та відсутністю крапельних включень як всередині шарів, так і між ними, що дозволяє зробити висновок про гарну якість отриманих багатошарових покриттів  $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n/\text{П}$ .



а

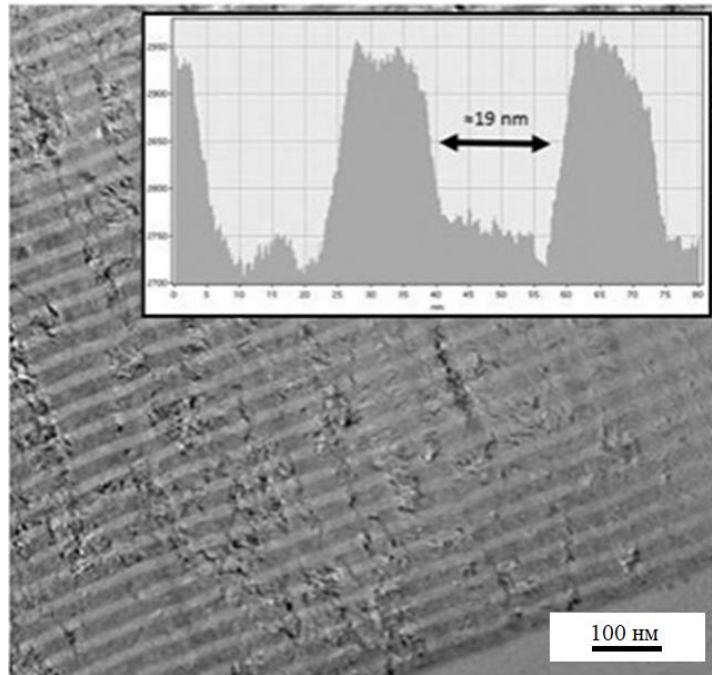


б



в

Рис. 3.85. Електронні зображення перетинів покриттів  $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n/\text{П}$  серій 311 (а), 312 (б) 313 (в) та 314 (г); на вставці показана товщина шару TiN для зразку серії 314.



Г

Рис. 3.85 (продовження). Електронні зображення перетинів покриттів  $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n/\text{П}$  серій 311 (а), 312 (б) 313 (в) та 314 (г); на вставці показана товщина шару TiN для зразку серії 314.

Тепер розглянемо морфологію поверхні багатошарових покриттів  $[\text{MoN}/\text{CrN}]_n/\text{П}$ , параметри осадження яких представлені у табл. 2.6. Типові зображення поверхні багатошарових покриттів  $[\text{MoN}/\text{CrN}]_n/\text{П}$  з різними товщинами бішарів представлені на рис. 3.86. Згідно з результатами досліджень за методом ЕДС зразку серії 321, поверхневий шар відповідає шару CrN (рис. 3.86 а). Представлена на рисунках морфологія поверхні досить характерна для нітридів хрому та характеризується помітною шерсткістю. Поверхня зразку серії 323 на рис. 3.86 б складається з шару MoN та є менш шерсткою у порівнянні з поверхнею зразку серії 321. Поверхня зразку 326, що має найтонші шари, представлена на рис. 3.86 в, вона поєднує у собі морфологію плівок CrN і MoN, осаджених вакуумно-дуговим методом.



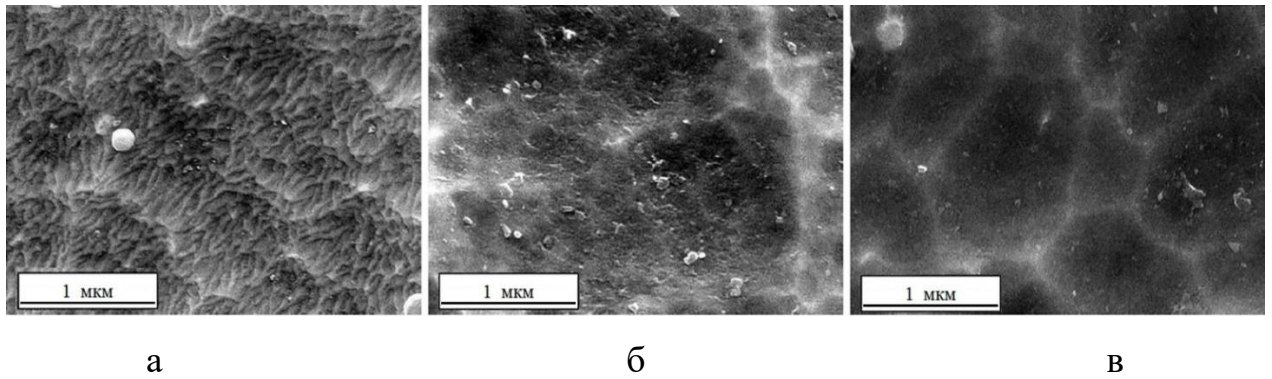


Рис. 3.86. РЕМ-зображення поверхонь багат шарових покриттів  $[\text{MoN/CrN}]_n/\text{П}$ : зразки серій 321 (а), 323 (б) і 326 (в).

Дослідження поперечних перетинів зразків за допомогою РЕМ вказують на стовпчасту структуру зростання цих покриттів. На рис. 3.87 представлені РЕМ зображення поперечних перетинів багат шарових покриттів  $[\text{MoN/CrN}]_n/\text{П}$  (зразки серій 322 та 326), на яких чітко прослідковується багат шарова структура з гарною планарністю шарів та чіткими границями між окремими шарами. Варто відзначити, що шари MoN (світліші шари на РЕМ зображеннях) є трохи тоншими, ніж шари CrN (темніші шари на РЕМ зображеннях), що може бути пояснене відмінностями у часі розпорощення катодів та швидкостях осадження нітридних шарів. Особливо чітко це помітно для зразку з товстішими шарами (рис. 3.87 б), аніж для зразку з тоншими шарами, тобто – з меншим часом осадження кожного індивідуального шару.

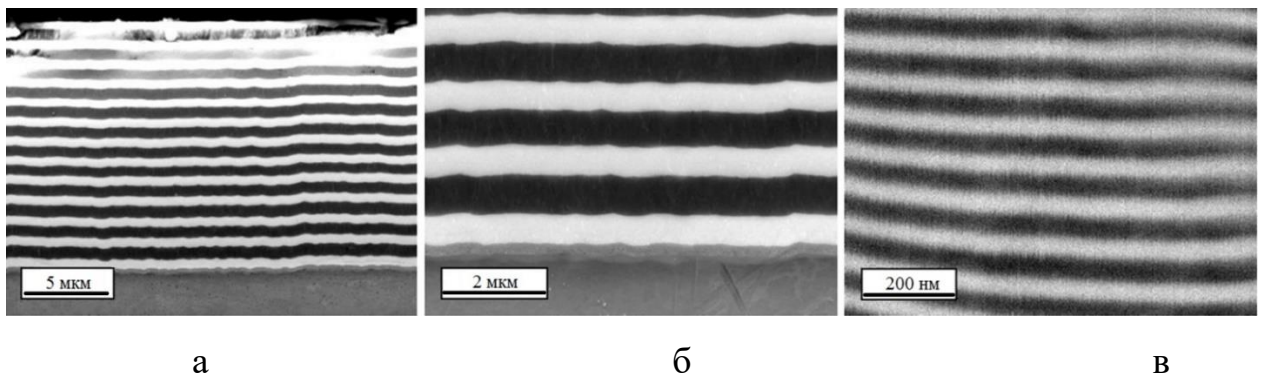


Рис. 3.87. РЕМ-зображення полірованих поперечних перетинів багат шарових покриттів  $[\text{MoN/CrN}]_n/\text{П}$ : зразки серій 322 (а, б) та 326 (в).

### 3.3.3 Структурно-фазовий стан покриттів

Результати рентгеноструктурних досліджень багат шарових покриттів  $[\text{TiN}/\text{Mo}_2\text{N}]_n/\text{П}$  з різними товщинами бішарів  $\lambda = 25, 50$  і  $100$  нм подані на рис. 3.88. Два головних рефлекси зафіксовані на кутах  $2\theta = 36,5^\circ$  і  $42,5^\circ$ .

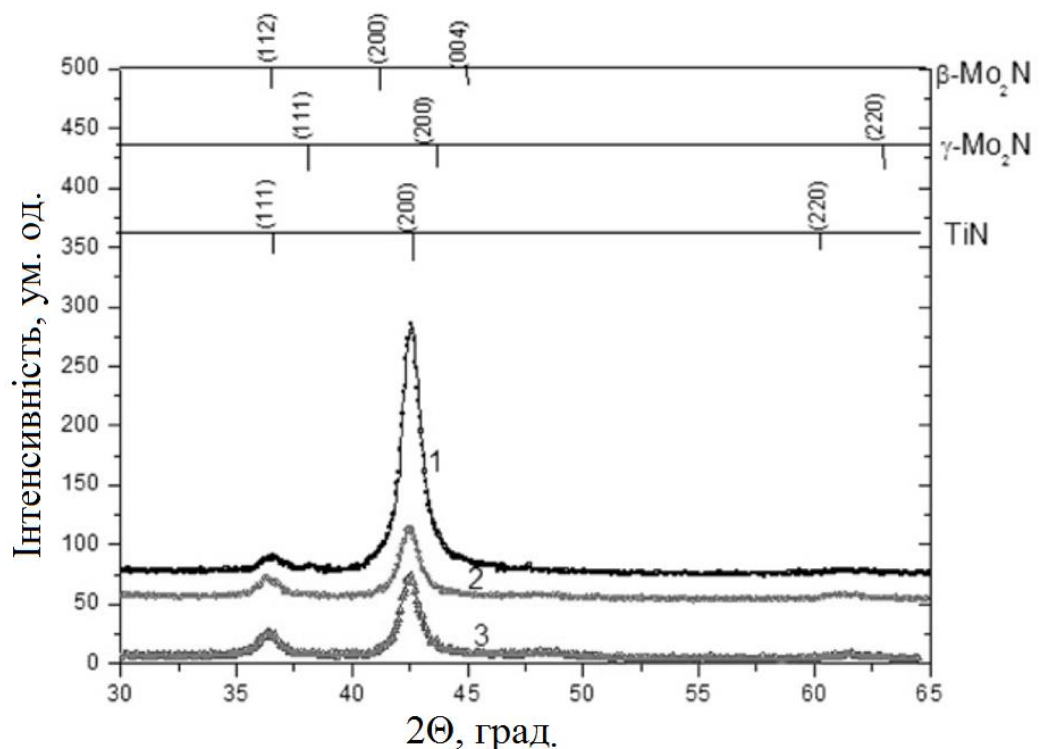
Детальні дослідження ділянок рентгенограм з найбільшими амплітудами показують, що дані профілі є асиметричними та складаються із перетину відбиттів від двох фаз, що відповідають фазі (200) ГЦК TiN та (200) кубічній фазі  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ . Пік при  $2\theta = 36,5^\circ$  пояснюється присутністю орієнтованих у напрямку (111) зерен TiN. Виходячи зі рентгенограм та порівняння інтенсивностей піків для еталонних об'ємних полікристалічних порошоків, можна висловити припущення, що багат шарові покриття  $[\text{TiN}/\text{Mo}_2\text{N}]_n/\text{П}$  складаються з сильно-текстурованих кубічних шарів (200).

Об'ємні долі фаз TiN і  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  розраховувалися шляхом аналізу рентгенограм в околицях піку (200). Для періоду бішару  $\lambda = 25$  нм (серія 301) було отримане співвідношення TiN/ $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ , рівне 90/10. Збільшення періоду бішарів до 50 нм (серія 302) призвело до формування двофазної структури з середнім вмістом фаз TiN та кубічної  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  60 об.% і 40 об.% відповідно. Ці дані корелюють з концентраціями титану та молібдену, що були отримані методом ЕДС та дорівнювали 62,3 ат.% і 36,8 ат.% відповідно. Для зразків серії 303 з більш товстими шарами ( $\lambda = 100$  нм) об'ємна доля фаз, згідно з результатами ЕДС, складала 70 ат.% для TiN та 30 ат.% для  $\text{Mo}_2\text{N}$ .

Також варто відзначити, що у шарах нітриду молібдену формується лише одна фаза  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  з кристалічною ґраткою типу NaCl, у той час, як фаза  $\beta\text{-Mo}_2\text{N}$  з тетрагональною ґраткою не спостерігається на рентгенограмах, незважаючи на той факт, що обидві вказані фази могли формуватися при осадженні багат шарових покриттів вакуумно-дуговим методом.

Даний факт можна пояснити тим, що формування фазового складу відбувалося у два етапи. На початковому етапі зростання  $\text{Mo}_2\text{N}$  визначальним фактором є атомна послідовність базисної ґратки TiN, отже при формуванні шару

нітриду молібдену відбувається стабілізація кубічної модифікації  $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$ , що супроводжується зменшенням макродеформацій та утворенням міжфазних границь внаслідок дії структурних макронапружень при досягненні відносно великої товщини. Відмінності у параметрах ґраток кубічних фаз  $\text{TiN}$  та  $\text{Mo}_2\text{N}$  не перевищують 2% ( $a_{\text{TiN}} = 0,4242$  нм,  $a_{\text{Mo}_2\text{N}} = 0,4163$  нм), що також призводить до стабілізації кубічної модифікації  $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$ .



а

Рис. 3.88. Рентгенограми від покриттів  $[\text{TiN}/\text{MoN}]_n/\text{П}$  з різними товщинами бішарів (серія 301 з  $\lambda = 25$  нм – крива 1, серія 302 з  $\lambda = 50$  нм – крива 2 і серія 303 з  $\lambda = 100$  нм – крива 3) (а);

На рис. 3.89 представлені залежності параметру ґратки кристалітів  $\text{TiN}$ , виміряні для міжплощинних відстаней (200) і (311) як функції від  $\sin^2\psi$  (покриття серії 302 з товщиною бішару  $\lambda = 50$  нм). Негативний кут нахилу прямих явно вказує на те, що шари нітриду титану знаходяться під дією стискуючих напружень. Пряма форма отриманих залежностей дозволяє висловити припущення, що градієнт напружень незначний, або ж на макроскопічному рівні

відсутня значуща пружна анізотропія, навіть незважаючи на наявність переважної орієнтації шарів нітриду титану (200), згідно з рис. 3.88 а. Отже, дослідження напружень у багатошарових покриттях відбувалося виходячи з припущення, що зразки є макроскопічно ізотропними та такими, що знаходяться у симетрично двовісному напруженому стані ( $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_{\text{двовісн.}}$ ). Для матеріалу з кубічною ґраткою напружено-деформований стан описується співвідношенням (3.5):

$$\varepsilon_{hkl} = \frac{a_{hkl} - a_0}{a_0} = (2S_1^{hkl} + 0,5S_2^{hkl} \sin^2 \psi) \sigma_{\text{двовісн.}}, \quad (3.5)$$

де  $S_1^{hkl}$  і  $S_2^{hkl}$  – рентгенівські пружні константи для площин  $\{hkl\}$ ,  
 $a_0$  – параметр ґратки у ненапруженому стані.

Рентгенівські пружні сталі відрізняються від стандартних механічних пружних сталей, що зазвичай використовуються для опису поведінки ізотропних полікристалічних тіл, і пов'язуються з ними співвідношеннями (3.6):

$$S_1^{\text{мех}} = -\nu/E; \quad S_1^{\text{мех}} = 2(1 + \nu)/E, \quad (3.6)$$

де  $E$  – модуль Юнга,

$\nu$  – коефіцієнт Пуассона.

Різниця між механічними та рентгенівськими пружними сталими для TiN несуттєва завдяки відносно малій пружній деформації. Рентгенівські пружні сталі обчислювалися для площин  $\{200\}$  та  $\{311\}$  ґратки одиничного кристалу, при цьому використовувалася модель Ройса [363], згідно з якою обралися однакові напруження для всіх кристалітів, і  $S_{11} = 1,98 \text{ ТПа}^{-1}$ ,  $S_{12} = -0,38 \text{ ТПа}^{-1}$  і  $S_{44} = 5,92 \text{ ТПа}^{-1}$  згідно з роботою [363].

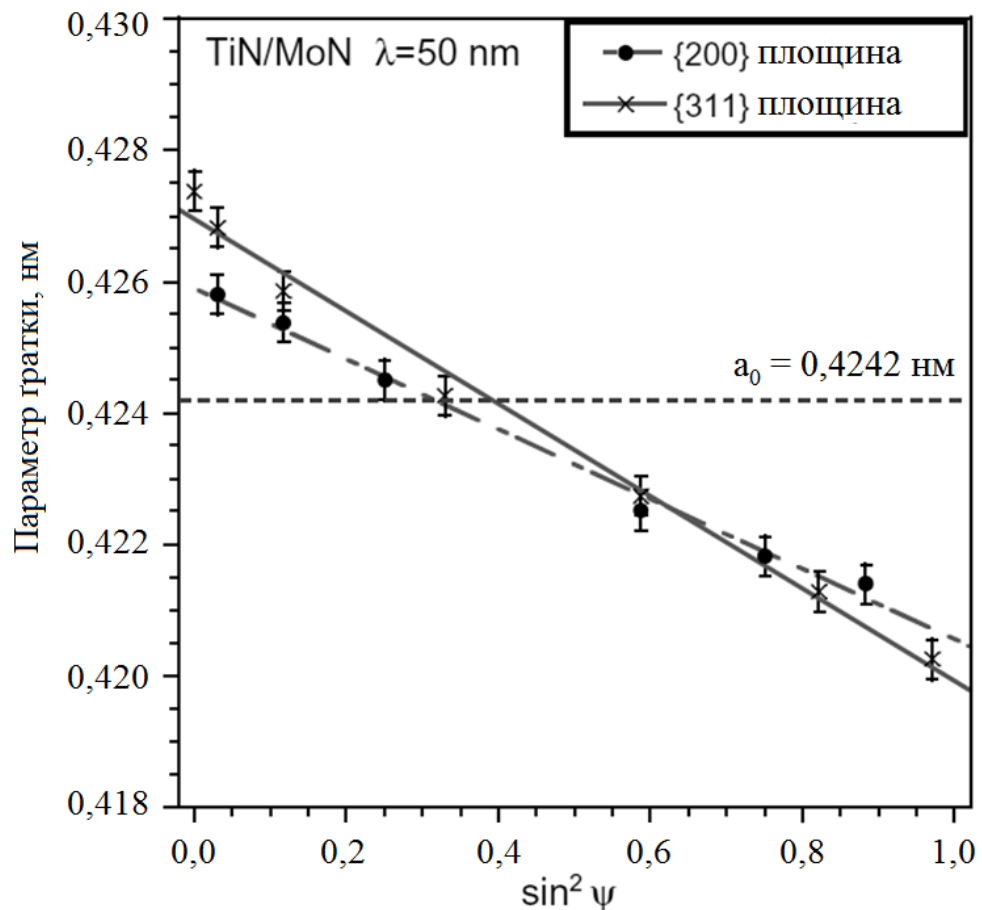


Рис. 3.89. Залежність параметру ґратки від  $\sin^2 \psi$  для шарів TiN у багатошарових покриттях  $[\text{TiN/MoN}]_n/\text{П}$  серії 302 з товщиною бішарів  $\lambda = 50$  нм для двох площин  $\{hkl\}$  ґратки.

Розраховані значення рентгенівських пружних сталих, а також результати досліджень напружень представлені у табл. 3.26. Можна помітити, що рівень напружень у шарах нітриду титану залежить від товщини шарів та досягає значень від -6 до -5 ГПа. Відомо, що під час осадження покриттів вакуумно-дуговим методом відбувається сильне іонне бомбардування поверхні зростаючих покриттів, що призводить до появи дефектів всередині кристалітів TiN та виникненню стискуючих напружень [326]. Даний ефект також відомий під назвою атомного зміцнення. Подібний рівень напружень (до -7 ГПа) є досить типовим для вакуумно-дугових полікристалічних покриттів [364]. Вільний від напружень параметр кристалічної ґратки шарів нітриду титану, згідно з проведеними розрахунками, дорівнює 0,4242 нм, що підтверджує наявність двовісного

напруженого стану досліджуваних шарів [326], а також відсутність значущих концентрацій домішків у кристалітах.

Таблиця 3.26

Результати розрахунків напружень у покриттях [TiN/MoN]<sub>n</sub>/Π на основі рентгенограм за методом  $\sin^2\psi$

Площина	$\Gamma_{hkl}$	$S_1^{hkl}$ (ГПа <sup>-1</sup> )	$S_1^{hkl}$ (ГПа <sup>-1</sup> )	$\sigma_{\text{двовісн}}$ (ГПа)		$a_0$ (нм)	
				$\lambda = 50$ нм	$\lambda = 100$ нм	$\lambda = 50$ нм	$\lambda = 100$ нм
{200}	0	-0,38	2,36	-5,4±0,2	-5,4±0,2	0,4242	0,4244
{311}	0,157	-0,47	2,64	-6,3±0,3	-5,1±0,4	0,4244	0,4241

Структурно-фазовий склад багат шарових покриттів [TiN/ZrN]<sub>n</sub>/Π у цілому відповідає результатам, отриманим для багат шарових покриттів [TiN/MoN]<sub>n</sub>/Π. Типова дифрактограма покриття серії 314 подана на рис. 3.90, при цьому товщина інформативного шару складала близько 4 мкм. На основі отриманих спектрів можна стверджувати, що у досліджуваних покриттях формується двофазний стан з фаз TiN і ZrN з кристалічними ґратками типу NaCl. У процесі осадження на початковому етапі розвивалася переважна орієнтація кристалітів вздовж вісі [111], перпендикулярної до площини зростання покриттів. Можливим поясненням цього факту можуть слугувати стискуючи напруження, що виникали у процесі формування покриттів. У поверхневих шарах не фіксувалася чітко виражена переважна орієнтація кристалітів. Зі збільшенням товщини бішарів поступово зростає питомий внесок шарів нітриду титану, що проявляється у зміні співвідношень інтенсивностей піків від відповідних фаз TiN і ZrN. Також, зі збільшенням товщини бішарів відбувається зміна періоду ґратки у шарах TiN: від 0,4241502 нм до 0,4238870 нм для зразків серій 312 та 313 відповідно. У шарах ZrN зменшення менш суттєве та складає від 0,4581055 нм до 0,4581046 нм.

Згідно з результатами досліджень, середній розмір кристалітів складає 8,5 – 13 нм для фази TiN та 7,7 – 17,3 нм для фази ZrN. Розраховані параметри ґратки

для зразку серії 314 показали, що вони трохи перевищують стандартні значення на 1% для ZrN и на 0,6% для TiN, що, можливо, було викликано появою стискуючих напружень в осаджуваних покриттях, стисканням покриттів у напрямку, паралельному поверхні, та розтягненням вздовж нормалі до поверхні.

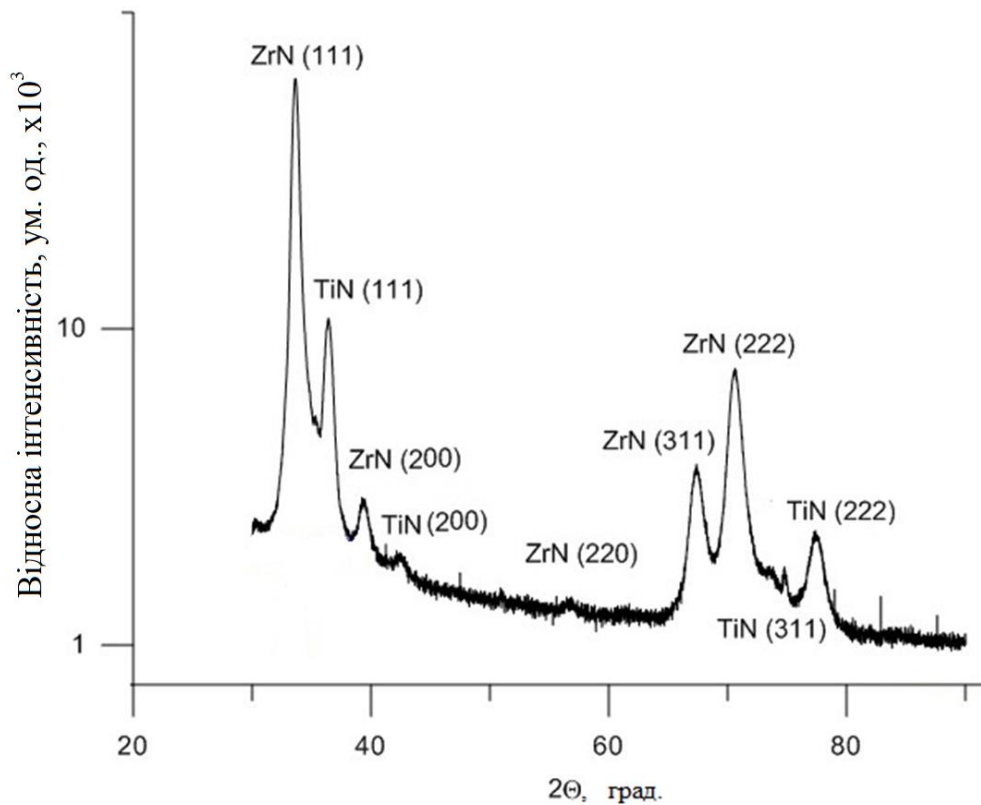


Рис. 3.90. Дифрактограма від покриття  $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n/\text{П}$  серії 314.

Розглянемо тепер структурно-фазовий склад багат шарових покриттів  $[\text{MoN}/\text{CrN}]_n/\text{П}$ . На рис. 3.91 представлені рентгенограми від багат шарових покриттів  $[\text{MoN}/\text{CrN}]_n/\text{П}$ , осаджених при потенціалах зміщення -20 В, -150 В та -300 В, з яких можна помітити суттєвий вплив потенціалу зміщення на структуру покриттів. Практично ідентична структура кубічних ґраток CrN і  $\text{Mo}_2\text{N}$  з просторовою групою  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ , а також майже однакові параметри ґраток, що дорівнюють 0,4163 для  $\text{Mo}_2\text{N}$  та 0,4140 для CrN сприяли формуванню багат шарових покриттів  $[\text{MoN}/\text{CrN}]_n/\text{П}$  з малими внутрішніми напруженнями на межах відокремлення шарів. З іншого боку це призвело до певних труднощів при відокремленні піків від фаз CrN і MoN на рентгенограмах. Варто відзначити, що

рентгенограми нітридів хрому та молібдену досить непогано вивчені, але різні умови осадження покриттів могли сприяти формуванню декількох гексагональних та кубічних фаз обох нітридів. Порівняння рис. 3.91 а та 3.91 б показує що при застосуванні потенціалу зміщення  $-20$  В у покриттях формується однаковий тип кристалічних ґраток структурного типу В1 (ГЦК типу NaCl), що є типовим для нітридів CrN і Mo<sub>2</sub>N.

Переважаюча орієнтація [311] зростання кристалітів, перпендикулярна до площин, що формуються, була виявлена за відносним посиленням відповідних дифракційних піків [365]. Застосування більшого негативного потенціалу зміщення ( $-150$  В) до підкладки призвело до формування різних типів структури з орієнтацією [111], при чому інтенсивності даних піків зростали зі збільшенням товщин бішарів. Тим не менш, це не призвело до явного відокремлення дифракційних піків від відповідних фаз двох нітридних шарів на великих кутах, що вказує на утворення твердого розчину на межі відокремлення тонких шарів. Подальше збільшення потенціалу зміщення до  $-300$  В (рис. 3.91 в) призводить до того, що текстура змінює орієнтацію площин кристалітів на [200]. Такі типи структур виникли завдяки відносному зменшенню вмісту азоту у покриттях при застосуванні самого високого потенціалу зміщення на підкладки у процесі осадження багат шарових покриттів.

Наявність структур зі співпадаючими значеннями міжплощинних відстаней у зонах інтерфейсів між нітридними шарами підтверджує їх взаємопов'язане зростання [127,365,366]. На рентгенограмах на рис. 3.91 спостерігаються зсуви дифракційних піків у бік менших кутів, що говорить про збільшення міжплощинних відстаней у напрямку, перпендикулярному до поверхні. Даний факт вказує на наявність остаточних напружень в осаджених покриттях, що зазвичай виникають завдяки появі термічних і внутрішніх напружень у процесі формування покриттів.



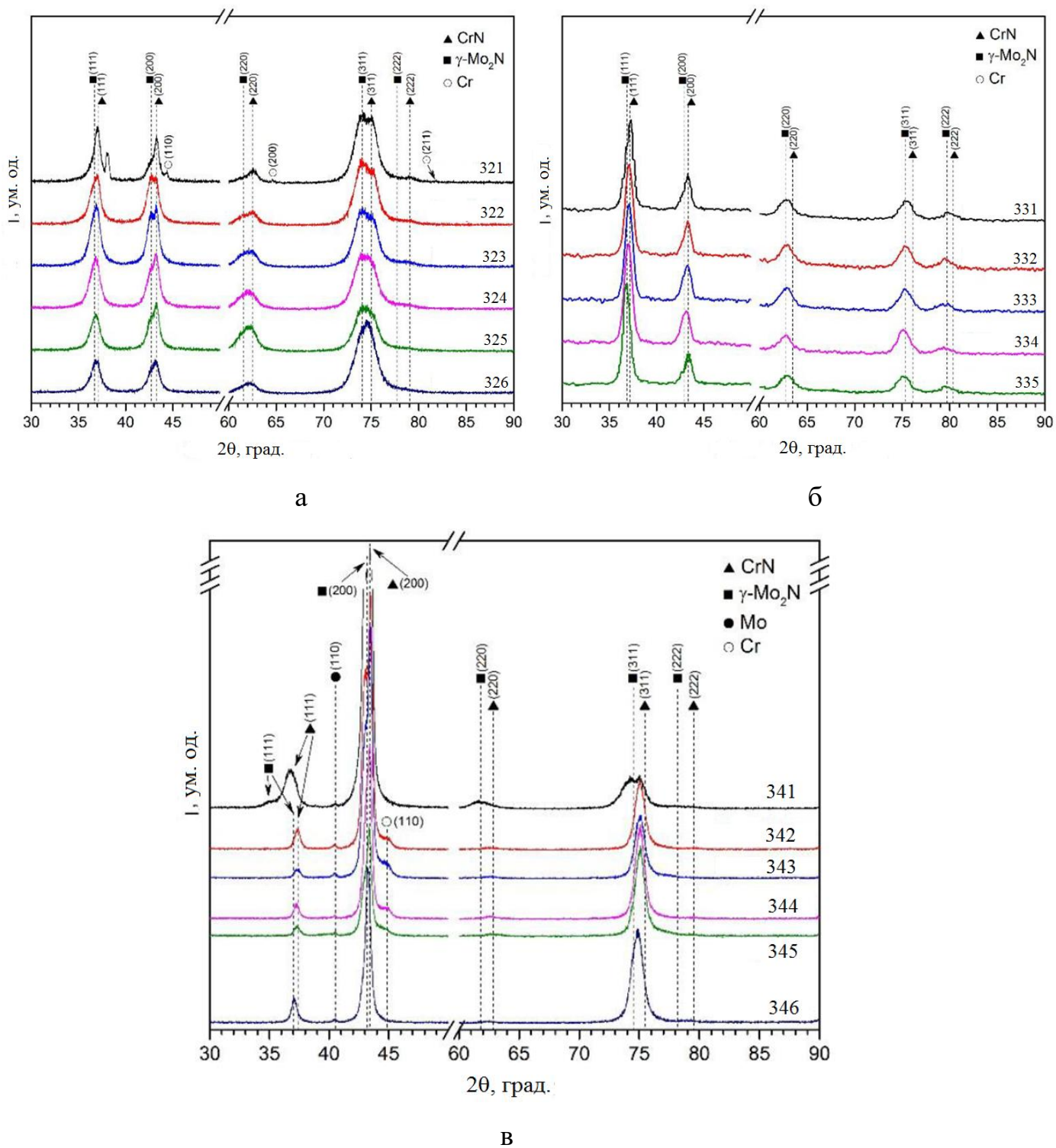


Рис. 3.91. Рентгенограми від багатшарових покриттів  $[\text{MoN/CrN}]_n/\text{Pi}$ , осаджених при -20 В (а), -150 В (б) та -300 В (в).

Термічні напруження виникають через різницю температур покриттів та підкладинок під час процесу охолодження після осадження покриттів, а також завдяки різним коефіцієнтам температурного розширення матеріалів підкладинок та покриттів, і їх вплив може суттєво зростати саме у багатошарових системах. Внутрішні напруження у вакуумно-дугових покриттях виникають під час осадження та безпосередньо залежать від умов осадження, таких як потенціал зміщення, тиск азоту, стехіометрії та товщини шарів осаджуваних покриттів [127,176,367,368]. З іншого боку, зменшення товщин індивідуальних шарів у багатошарових системах призводить до збільшення питомої густини границь відокремлення шарів, що вивільняє остаточні напруження. Подібний ефект відомий для покриттів з переважною орієнтацією кристалографічних фаз. У нашому випадку, розмір зерен, обчислений за результатами досліджень РСА, зменшується до 12 нм при досягненні товщинами бішарів нанометрових значень, при цьому макродеформація кристалітів складає 0,4% – 0,5%. Ці значення злегка відрізняються та є трохи більшими для покриттів, осаджених при потенціалі зміщення -20 В, що може бути пояснено нижчою мобільністю осаджуваних атомів і, як наслідок, зменшенням ймовірності дифузійного лікування виникаючих дефектів [368,369].

Перейдемо тепер до розгляду структурно-фазового стану багатошарових покриттів  $[\text{TiN/SiC}]_n/\text{П}$ , що були осаджені на кремнієві підкладинки при різних температурах осадження. Дифрактограми від багатошарових покриттів, отримані в ковзній геометрії, приведені на рис. 3.92, на якому для порівняння також показана дифрактограма від одношарового покриття TiN. Варто зазначити, що дифрактограми покриттів серій 351 та 352, осаджених при температурах підкладинок, рівних 298 К та 373 К відповідно, мають слабкий рефлекс на куті  $2\theta = 36,5^\circ$ , що може бути пов'язаний з наявністю малих кристалітів TiN, що з'являються зі зростанням температури. У той же час у досліджуваних покриттях не спостерігаються кристаліти фази карбіду кремнію, тому можна висловити припущення, що багатошарові покриття  $[\text{TiN/SiC}]_n/\text{П}$ , осаджені при низьких температурах підкладинок, являють собою послідовність нанокристалічних шарів

TiN, що відокремлюються один від одного аморфними шарами карбіду кремнію. Натомість, рентгенограми від покриттів серій 353 та 354, осаджених при високих температурах підкладинок 473 К та 623 К відповідно, демонструють формування нанокристалічних шарів TiN з більшими зернами у порівнянні з покриттями серій 351 та 352. На рентгенограмі для покриття серії 354 простежуються малі піки на кутах  $2\theta = 35,6^\circ, 40,5^\circ, 41,5^\circ$  та  $65,8^\circ$ , що відносяться до відбитків від малих кристалітів гексагонального та кубічного (3C-SiC) карбіду кремнію. Рефлекси на кутах  $36,4^\circ$  та  $42,3^\circ$  на рентгенограмах від багат шарового покриття TiN/SiC серії 354 та одношарового покриття TiN (зразок серії 355) указують на присутність у даних покриттях фази B1-TiN. Обидва покриття демонструють наявність слабкої текстури (001) (рис. 3.92). Дані результати дозволяють зробити припущення, що багат шарові покриття серій 353 та 354, осаджені при високих температурах підкладинок, мають вигляд багат шарових нанокристалічних композицій nc-TiN/nc-SiC, що дозволяє зробити висновок про те, що температура підкладинок 623 К у межах експериментальних умов даного дослідження є пороговою температурою, при якій аморфні шари SiC починають кристалізуватися. Тим не менш, варто відзначити, що одношарові покриття SiC серії 356, осаджені при температурі підкладинок 623 К, згідно з проведеними дослідженнями є високо-аморфними, хоча у складі багат шарового покриття серії 354 вони стають нанокристалічними завдяки присутності кристалічної структури шарів TiN. Усереднений розмір зерен був обчислений за формулою Шеррера та за результатами обчислень можна сказати, що розмір зерен складає  $3,35 \pm 0,5$  нм, з чого можна зробити висновок, що температура підкладинок не сприяє росту кристалітів, однак у той же час вона підвищує мобільність атомів та утворення нових зародків кристалітів.

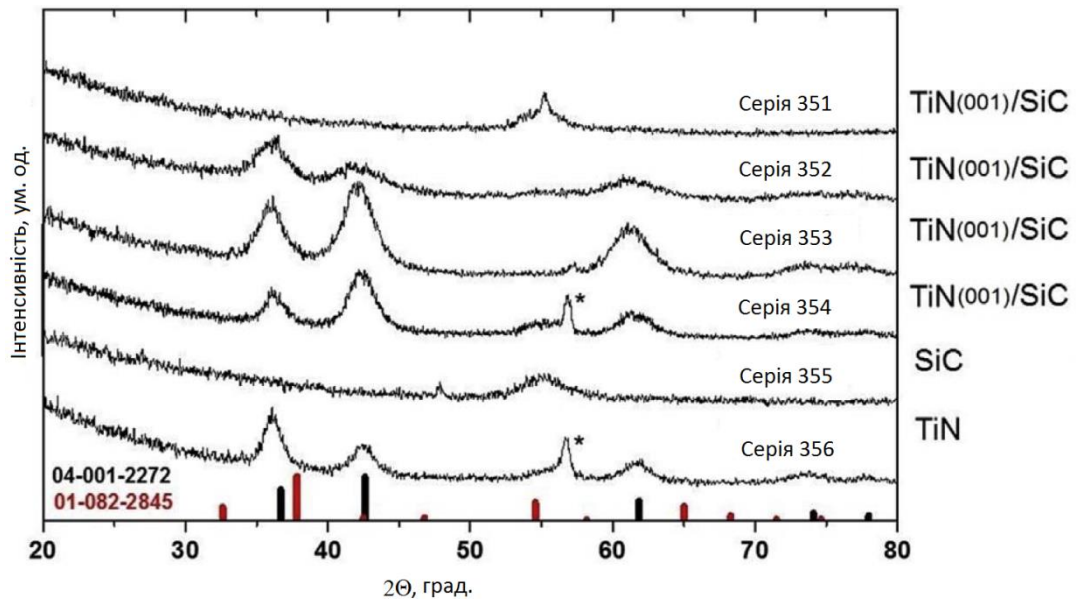


Рис. 3.92. Рентгенограми від багатшарових покриттів  $[\text{TiN}/\text{SiC}]_n/\text{П}$  серій 351 – 354 та одношарових покриттів TiN (серія 355) та SiC (серія 356). Червоні лінії відповідають TiN, а чорні – SiC, \* позначена гексагональна фаза.

Рентгенівська рефлексометрія покриттів  $[\text{TiN}/\text{SiC}]_n/\text{П}$  проводилася на приладі X'pert<sup>3</sup> MRD (XL) PANalytical у випромінненні Cu Kα з довжиною хвилі 0,154 нм при енергії 45кВ та силі струму 40 мА. Відповідні спектри приведені на рис. 3.93, і для високотемпературних покриттів серій 353 та 354 чітко простежується присутність композиційної шаруватої структури покриттів. З позицій кутів  $\theta/2\theta$  для піків від супергратки можна обчислити товщини бішарів за модифікованим законом Бреггів:  $\sin(\theta_m) = m\lambda/2A$ , де  $m$  це порядок рефлексу, а  $\lambda$  довжина хвилі характеристичного рентгенівського випроміннення [370]. Обчислені значення періоду бішарів для покриттів серій 353 та 354 складають 17,42 нм та 16,58 нм відповідно, тобто період модуляції шарів поступово зменшується зі зростанням температури підкладинок під час осадження покриттів. Причиною такого ефекту може бути зростання долі нанокристалічних фаз у шарах SiC у покриттях, осаджених при більшій температурі, внаслідок чого період модуляції зростає від 11,50 нм ( $m = 1$ ) до 14,89 нм ( $m = 2$ ) для покриття серії 353, і від 11,41 нм ( $m = 1$ ) до 14,53 нм ( $m = 2$ ) для покриття серії 354. При  $m > 3$  період модуляції

приблизно дорівнює 17,42 нм та 16,58 нм для покриттів серій 353 та 354 відповідно.

На рис. 3.94 приведені дифракційні спектри, отримані з ділянок кремнієвих підкладінок площею 200 нм<sup>2</sup>, а також від покриттів серій 354 та 353. Дифракційна картинка показує наявність полікристалічної структури з дуже малими нанокристаллами, при цьому фіксуються дифракційні піки як від SiC, так і від TiN. Спектри від кремнієвої підкладки приведені зліва на рис. 3.94 з метою дослідити можливість появи будь-якого упорядкування або формування текстури, щоправда, досліджувані зразки не демонструють подібні тенденції. Тим не менш, дифракційні спектри з вибраних ділянок покриттів свідчать про обернену залежність розміру нанокристалітів від температури.

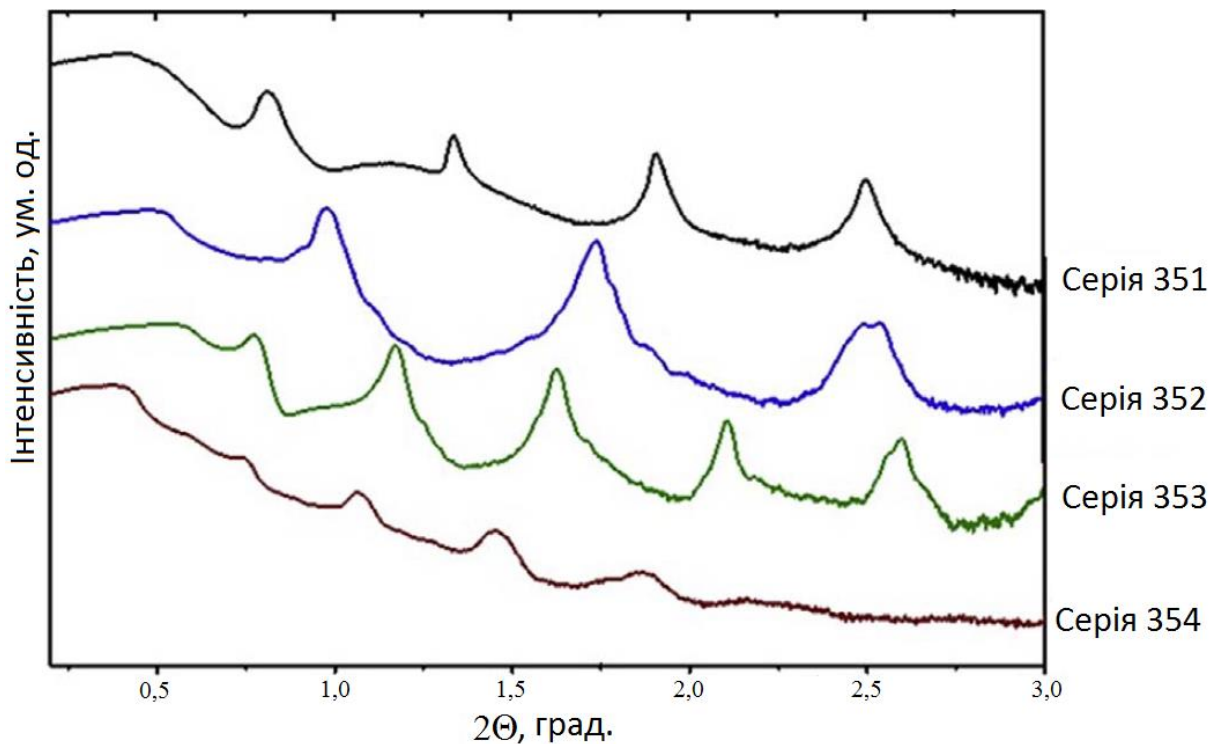


Рис. 3.93. Спектри рентгенівської рефлектометрії багат шарових покриттів  $[\text{TiN/SiC}]_n/\text{P}$  серій 351 – 354.

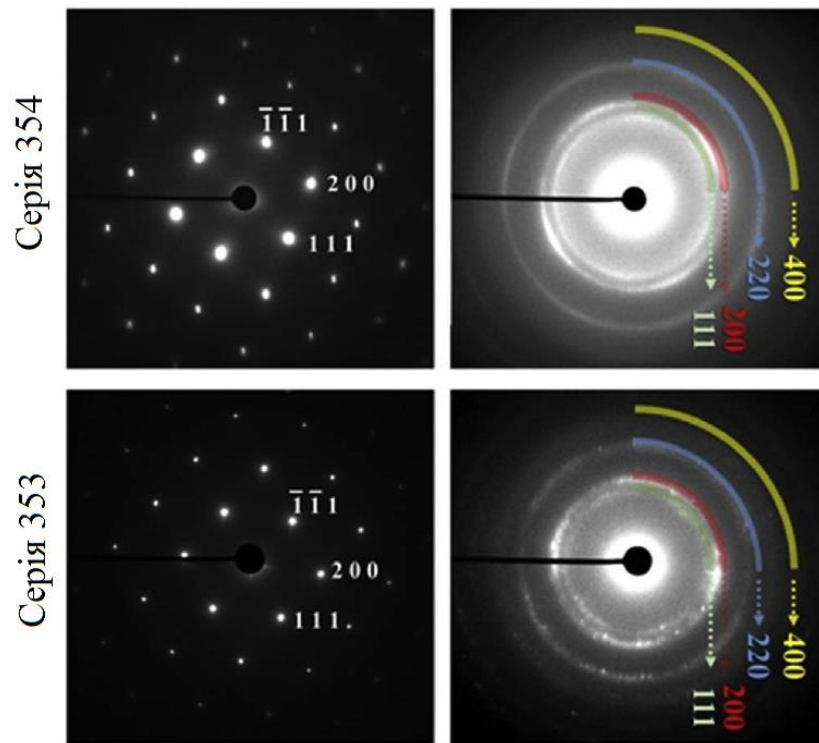


Рис. 3.94. Електронограми від ділянок розміром 200 нм<sup>2</sup> кремнієвої підкладки та покриттів [TiN/SiC]<sub>n</sub>/П серій 353 та 354.

Чітко помітні плями присутні на кожному з дифракційних кілець зразку серії 353 на відміну від зразку серії 354, що підтверджує результати досліджень РСА, згідно з якими підвищення температури підкладок під час осадження покриттів не приводило до кристалізації великих наночастинок, при цьому їх поверхнева дифузія зростала.

Результати дослідження покриття [TiN/SiC]<sub>n</sub>/П серії 354 методом рентгенофлуоресцентної спектроскопії (РФС) представлені на рис. 3.95. Обробка всіх отриманих спектрів РФС виконувалася за допомогою програмного забезпечення GAUSSIAN. Спектр для Ti 2p характеризується наявністю двох піків. Встановлено, що перший гаусівський пік при 455,1 еВ може відповідати Ti 2p<sub>3/2</sub> у нітриді титану TiN (455,1 еВ [371], 455,2), пік при 456,5 еВ відповідає TiNO (456,8 еВ [371]), пік при 458,3 еВ відповідає TiO<sub>2</sub> (458,3 еВ [371]), гаусівський пік при 461,0 еВ відповідає Ti 2p<sub>1/2</sub> у фазі TiN (460,6 еВ [371], 460,9), пік при 462,7 еВ може відповідати TiNO (462,5 еВ [371]) і пік при 464,7 еВ – TiO<sub>2</sub> (464,0 еВ [371], 464,7 еВ). Спектр N 1s представлений двома гаусівськими кривими з піками при

397,0 eV та 398,6 eV, що можуть відповідати TiN (397,0 eV) та N – sp<sup>3</sup>C (398,6 eV [372]). Спектр Si 2p від покриття серії 354 демонструє один пік на 101,7 eV, що може відповідати межим Si-C (101,8 eV [373]). Спектр C 1s має три піки: при 286,1 eV, що відповідає C пов'язаному з N (C-N зв'язки, 286,1 eV [374]), пік при 284,7 eV, що відповідає C зв'язаному з C (C-C зв'язки, 284,6 eV [373]) та пік при 282,5 eV, що відповідає C зв'язаному з Si (Si-C зв'язки, 282,5 eV [284]). Оброблений спектр O 1s від зразку серії 354 демонструє наявність двох піків при 530,4 eV та 531,4 eV, що відповідають TiO<sub>2</sub> (530,4 eV) та TiNO (531,3 eV).

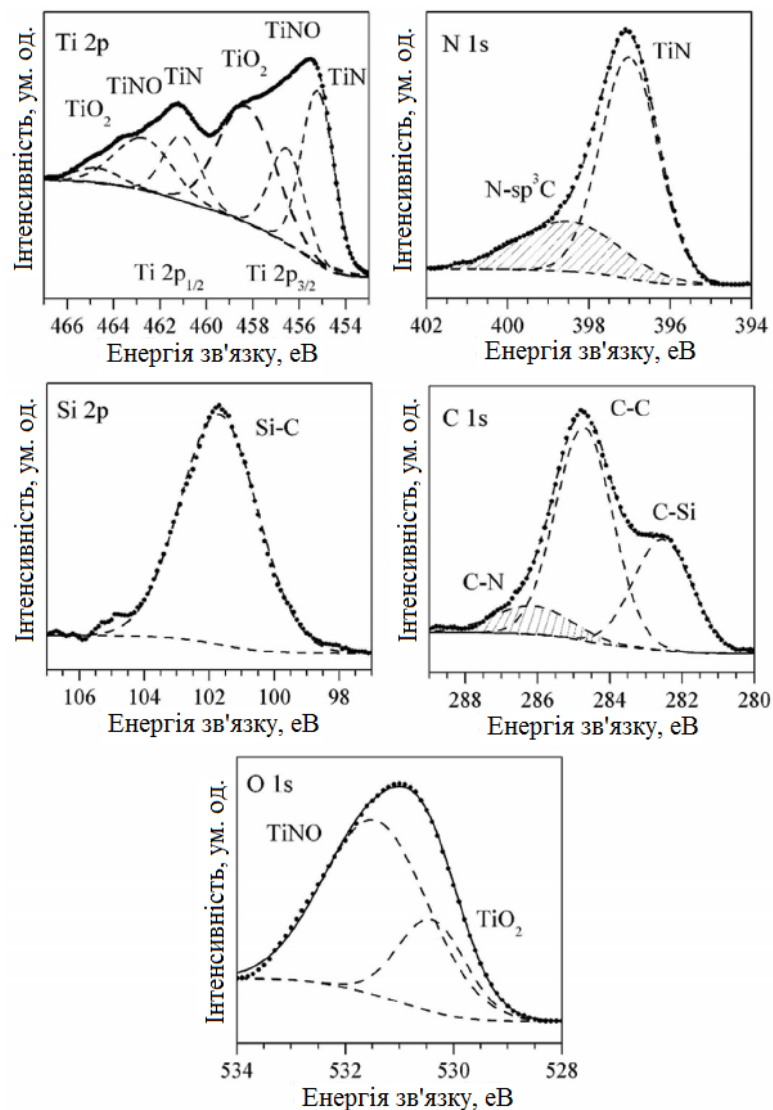


Рис. 3.95. Результати досліджень покриттів [TiN/SiC]<sub>n</sub>/П серії 354 методом рентгено-флуоресцентної спектроскопії.

Таким чином, на основі спектрів РСА та РФС можна стверджувати, що основними зв'язками у досліджуваних покриттях  $[\text{TiN}/\text{SiC}]_n/\text{П}$  є зв'язки Ti-N та Si-C, що виникають у кристалітах TiN та SiC. Інші зв'язки, такі як Ti-N-O, Ti-O, C-N і C-C, найбільш ймовірно формуються атомами, що розташовані на інтерфейсах. Результати РФС досліджень покриттів серії 354 показують, що був сформований зв'язок C-N 286,1 eV, а також зв'язок N  $sp^3$  C (398,6 eV) у шарах TiN (397,0 eV). Таким чином, температура підкладки вплинула на взаємодію деяких атомів вуглецю з кристалами фази TiN, що, у свою чергу, призвело до формування C-N зв'язків. Ці результати добре корелюють з результатами досліджень методом ВІМС, згідно з якими декілька піків від вуглецю накладаються на піки від шарів TiN, особливо у порівнянні з покриттями, осадженими при нижчих температурах підкладок (покриття серії 353). Отже, можна зробити висновок, що відбувається певна дифузія атомів C у шари TiN. Також можна висловити припущення щодо дифузії певної кількості атомів N у шари SiC. Іншими словами, обидва методи досліджень ВІМС та РФС непрямим чином підтверджують формування зв'язків N-C, причому їх об'ємна доля може сягати 12 – 15 %. Слід зазначити, що РФС є непрямим методом визначення хімічних зв'язків між аморфним SiC та нанокристалічним TiN на межі відокремлення шарів, у той час, як ВІМС є методом, що дозволяє вивчати хімічні зв'язки за змінами розподілу енергії вторинних іонів під час розпорошення. Зміщення деяких частин профілів вуглецю ближче до титанових (не показано на рис. 3.95) завдяки можливій термодифузії при нагріві підкладки до 623 K під час осадження є додатковим підтвердженням висловленого припущення.

Отже, основними зв'язками у покриттях, осаджених при високих температурах підкладок, є Ti-N та Si-C, що походять від кристалітів TiN і SiC. Інші зв'язки, такі як Ti-N-O, Ti-O, C-N, C-C найбільш ймовірно формуються атомами, розташованими на межах відокремлення шарів нанокompatитних покриттів.



### 3.3.4 Кристалічна структура покриттів

Просвічуюча електронна мікроскопія з високою роздільною здатністю використовувалася для вивчення структури багат шарових покриттів  $[\text{TiN}/\text{MoN}]_n/\text{П}$  серії 302, товщина бішару яких складала  $\lambda = 50$  нм. Темнопольне ПЕМ зображення, представлене на рис. 3.96, дозволяє чітко зафіксувати стовпчасту структуру зростання покриттів, що розпочинається від інтерфейсу між сталеву підкладкою з текстурою  $\{111\}$  та багат шаровим покриттям, або ж всередині самих шарів багат шарового покриття. Злегка вигнуті зерна величиною 20 – 100 нм та довжиною порядку 100 – 500 нм перетинають нітридні шари та їх інтерфейси.

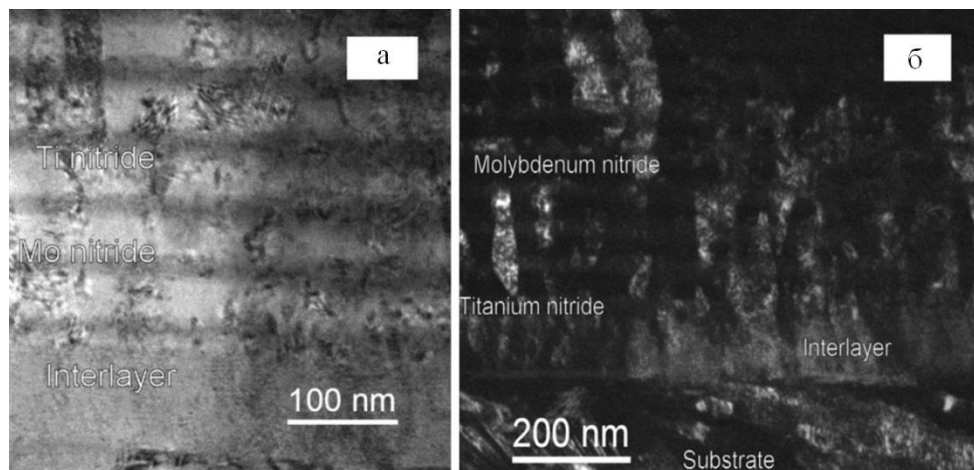


Рис. 3.96. Світлопольне (а) та темнопольне (б) ПЕМ-зображення покриттів  $[\text{TiN}/\text{MoN}]_n/\text{П}$  серії 302.

Між покриттям та підкладкою можна помітити тонкий перехідний прошарок товщиною близько 100 нм, що містить Ti, Mo, C і N, що було визначено за допомогою елементного мапінгу. Даний прошарок не демонструє наявності будь-якої яскраво вираженої структури, однак є добре кристалізованим та містить стовпчасті зерна. Світлопольне зображення цього перехідного прошарку та результати досліджень за допомогою швидкого перетворення Фур'є представлені на рис. 3.97, де також можна помітити структурну модуляцію з періодом порядку

5 нм. Аналогічний тип модуляції фіксувався і для деяких металевих карбідів, що містять титан або молібден, і він відповідає суперструктурі за рахунок включення атомів домішків у кристалічну ґратку [375].

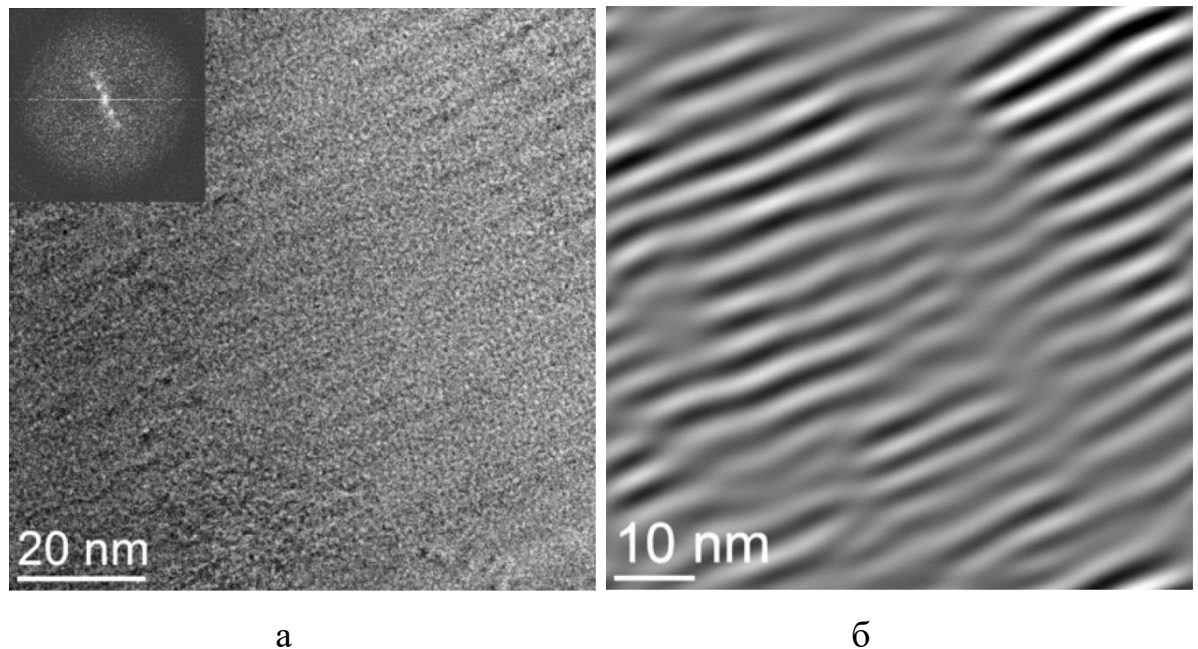


Рис. 3.97. Світлопольне ПЕМ-зображення покриття  $[\text{TiN}/\text{MoN}]_n/\text{Pi}$  серії 302 (а) та результат застосування швидкого перетворення Фур'є (б) для перехідного прошарку, що утворився між підкладкою та багатошаровим покриттям.

Першим шаром, що сформувався у перехідному прошарку, був шар нітриду титану товщиною близько 5 нм, за яким йде шар нітриду молібдену товщиною близько 20 нм, а потім знов шар нітриду титану товщиною 40 нм (рис. 3.96). Дана послідовність знов повторюється, допоки загальна товщина покриття не досягає значення близько 8 мкм. Відомо, що компонент  $(\text{Mo}, \text{Ti})\text{C}$  має ГЦК ґратку, параметр якої дорівнює 0,426 нм [376]. Відмінності від  $\text{TiN}$  практично відсутні, що дозволяє говорити про локальну епітаксію  $(111)_{\text{MoTiC}}// (111)_{\text{TiN}}$ .

Типова дифракція від багатошарових покриттів представлена на рис. 3.98 а, для якого була обрана область з 10 переміжних шарів. Випадково розподілені плями на дифракційних кільцях позначені цифрами від 1 до 5, і вони відповідають шарам з полікристалічною структурою. Всі плями на отриманому дифракційному

спектрі можуть бути віднесені до відбитків від ГЦК TiN та кубічної  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N фаз. Суміжні круги, позначені цифрами 1 і 2, перетинають пляму 111, що свідчить про локальну зміну параметру ґратки в нітридних шарах приблизно на 2–3%. Аналогічно, кільця, позначені номерами 4 і 5, перетинають пляму 220, у той час, як кільце номер 3 проходить через пляму 200. На рис. 3.98 б представлено ПЕМ зображення з високою роздільною здатністю, з якого видно, що шари нітридів титану та молібдену є добре кристалізованими, а їх товщини дорівнюють  $40 \pm 5$  нм і  $20 \pm 5$  нм відповідно. Часткова епітаксія виникає між суміжними шарами TiN і  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N. Випадковим чином орієнтовані та розподілені дифрактограми Муара розміром у декілька нанометрів багаторазово спостерігаються, особливо у шарах нітриду молібдену.

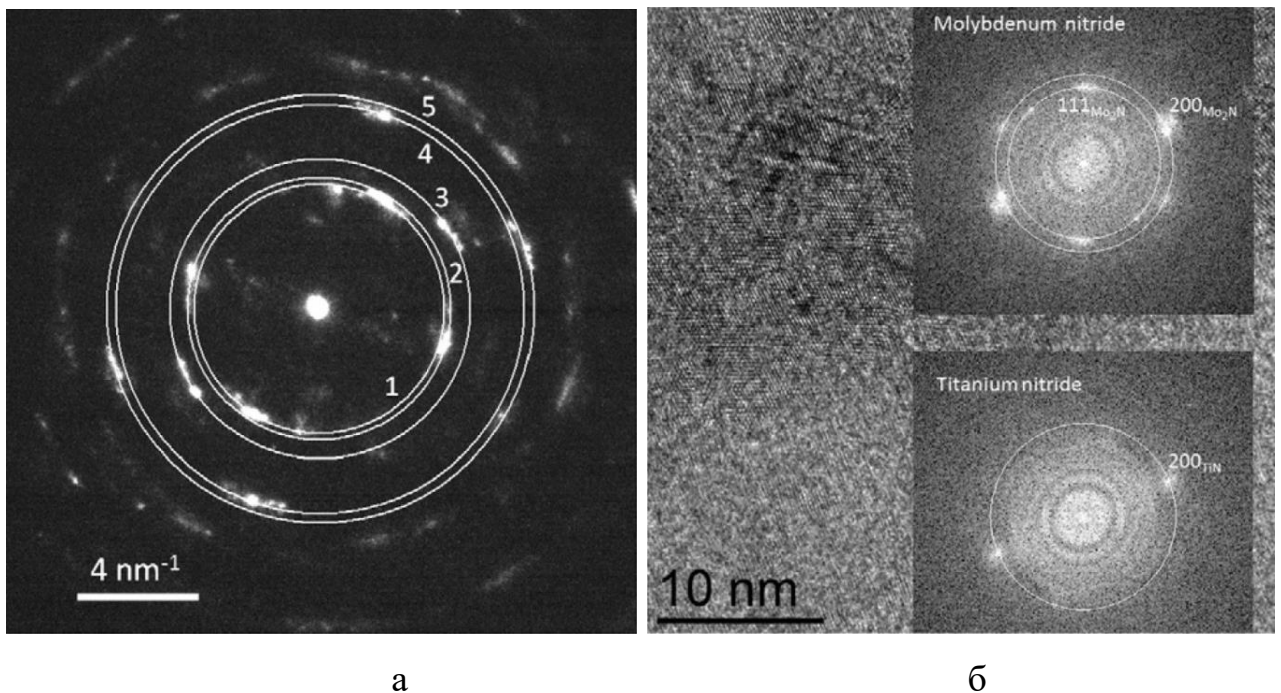


Рис. 3.98. Мікродифракція від обраної ділянки багатшарового покриття  $[\text{TiN}/\text{MoN}]_n/\text{П}$  серії 302 (а) та швидке перетворення Фур'є зображень нітридів титану та молібдену, отриманих за допомогою ПЕМ з високою роздільною здатністю (б).

Усі шари є слаботекстурованими або взагалі нетекстурованими з орієнтацією  $\{100\}$ , що зустрічається частіше, ніж  $\{111\}$ . Шари титану містять зерна розміром 5 – 30 нм та однозначно ідентифікуються як стехіометричні TiN. Усі результати, отримані для шарів нітриду молібдену, більшість з яких мають дрібнозернисту структуру з розміром зерен 5 – 10 нм, з великою долею ймовірності вказують на те, що ці шари відповідають  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N. Тим не менш, у деяких випадках швидке перетворення Фур'є показує наявність міжплощинних відстаней, що відповідають не кубічним нітридам молібдену, а, можливо, сильно викривленим Mo<sub>2</sub>N або тетрагональним Mo<sub>2</sub>N [377]. Швидке перетворення Фур'є, виконане на відстані декількох мікрон від підкладки, показує наявність декількох мікродифракційних плям, таких як пляма, зафіксована на міжплощинній відстані 0,185 нм, що відповідає відбиттю 02-22 від гексагональної фази MoN. Основною причиною появи двофазного стану є інтенсивне іонне бомбардування під час осадження покриттів, що призвело до зменшення розмірів нанозерен та формуванню великою кількістю міжфазних границь. Окремі шари  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N з кубічною ґраткою сформувалися у досліджуваних покриттях, що також викликало формування міжфазних границь.

ПЕМ-зображення поперечних перетинів покриттів, а також дифрактограми з вибраних ділянок перетинів покриттів [TiN/ZrN]<sub>n</sub>/П приведені на рис. 3.99. Слід зазначити, що досліджувані зразки є висококристалічними з великими зернами розміром 10-20 нм, що відповідає результатам рентгеноструктурного аналізу. ПЕМ з високою роздільною здатністю підтверджує впорядкованість шарів, кристалографічні площини також добре впорядковані та демонструють взаємопов'язане координоване зростання.

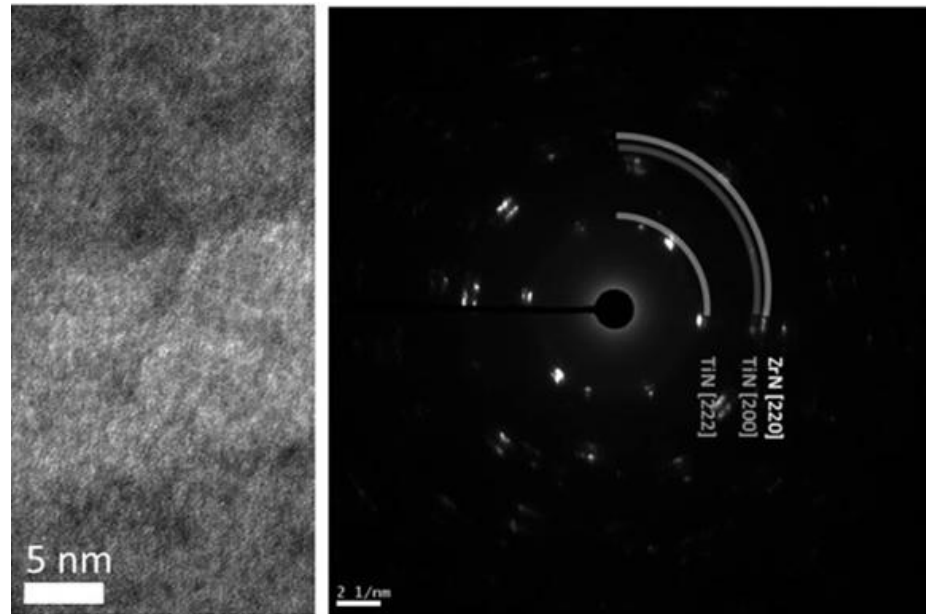


Рис. 3.99. ПЕМ-зображення та мікродифракція від обраної ділянки покриття  $[\text{TiN/ZrN}]_n/\text{П}$  серії 314.

Результати досліджень поперечних перетинів покриттів  $[\text{MoN/CrN}]_n/\text{П}$  за допомогою ПЕМ, а також електронна дифракція з обраних ділянок покриття, осадженого при  $-300$  В демонструють гарну якість осаджених покриттів та чіткий розподіл шарів (рис. 3.100). Товщина шару нітриду молібдену дорівнює  $36$  нм, що добре корелює з результатами РЗР досліджень, згідно з якими товщина даного шару дорівнювала  $37$  нм. Метод електронної дифракції з обраних ділянок (SAED) характеризується набагато коротшими довжинами хвиль у порівнянні зі звичайним рентгенівським випромінюванням, що дозволяє отримати зображення з набагато кращою розподільчою здатністю. З іншого боку, структурні фактори електронної дифракції є більш ніж у  $10\,000$  разів більшими у порівнянні з рентгенівською дифракцією, що вимагає суттєвого збільшення енергії електронного пучка. Завдяки більш коротким хвилям, дифракційні кути для електронної дифракції з обраних ділянок складають всього лише декілька градусів, що суттєво погіршує кутову роздільну здатність. Завдяки цьому, точність визначення міжплосинних відстаней при використанні даного методу нижча приблизно на  $1 - 3\%$  у порівнянні з класичним РСА. Вища просторова роздільна здатність електронної дифракції від обраних ділянок дозволяє

досліджувати площу не більшу за 2 – 5 мкм у діаметрі та не дає реальної повної картини.

Результати досліджень дифракції від обраних ділянок покриттів (рис. 3.100 б, праворуч) показують формування характеристичних фаз CrN(111), MoN(200), CrN(220), що співпадають з піками, отриманими при проведенні досліджень методом РСА. Міжплщинні відстані  $d_{hkl}$  були визначені рівними 0,18 нм, 0,16 нм і 0,14 нм для кожної фази відповідно. Великі розриви та тонкість ліній на дифракційних картинках свідчать про присутність відносно великих кристалітів та можливого перекритті їх кристалографічних орієнтацій [378].

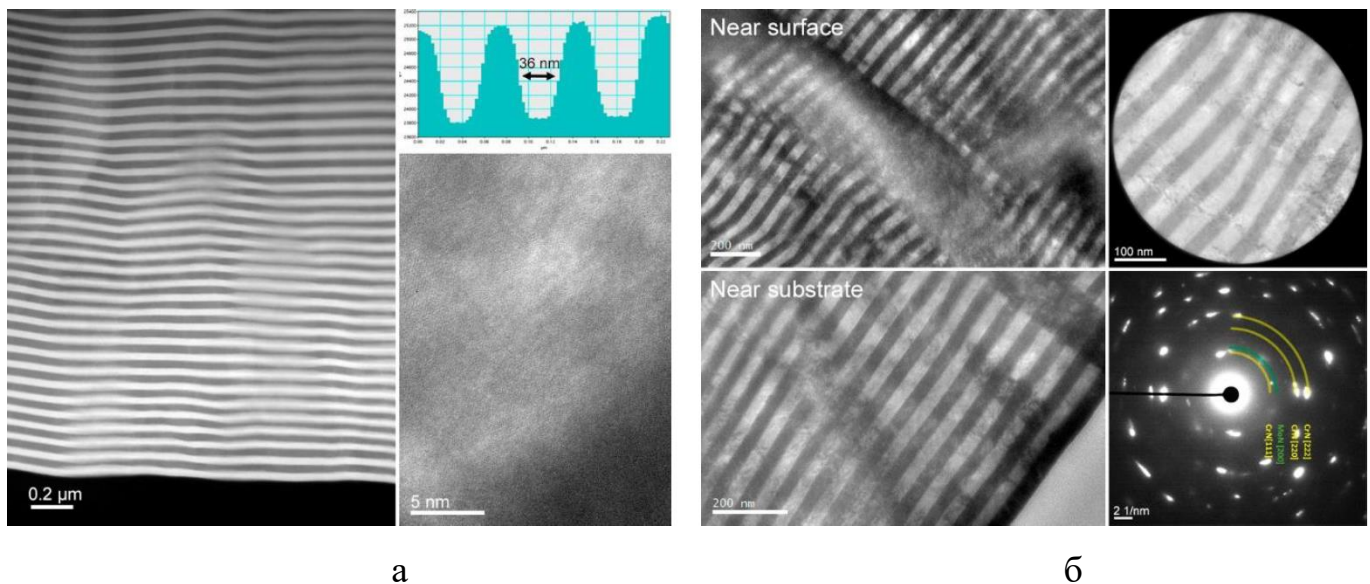


Рис. 3.100. ПЕМ-зображення (а) та ПЕМ-зображення з високою роздільною здатністю (б, ліворуч), а також результати електронної дифракції від вибраних ділянок (SAED) (б, праворуч) для покриття  $[\text{MoN/CrN}]_n/\text{П}$  серії 346.

Дослідження поперечних перетинів багатошарових покриттів  $[\text{TiN/SiC}]_n/\text{П}$  з використанням ПЕМ, а також дифракція з обраних ділянок (SAED) покриттів серій 353 та 354 показані на рис. 3.101. Покриття характеризуються чіткою шаруватою структурою, що складається зі світлих шарів TiN товщиною  $12 \pm 0,5$  нм та темних шарів SiC товщиною  $3 \pm 0,5$  нм. Однак, при проведенні досліджень зразку 351 були отримані дещо менші значення товщин шарів, що

складала  $7,3 \pm 0,5$  нм для TiN та  $4,5 \pm 0,5$  нм для SiC. Оскільки покриття серій 351 та 354 відрізнялися лише температурою підкладинок при осадженні, то можна зробити висновок, що причиною утворення різних товщин шарів є саме температура підкладинок. Загальна товщина досліджуваних покриттів складає 0,96 мкм. Автокореляційний аналіз, представлений на вставках, показує, що період бішарів  $\Lambda$  приблизно дорівнює 16,7 нм.

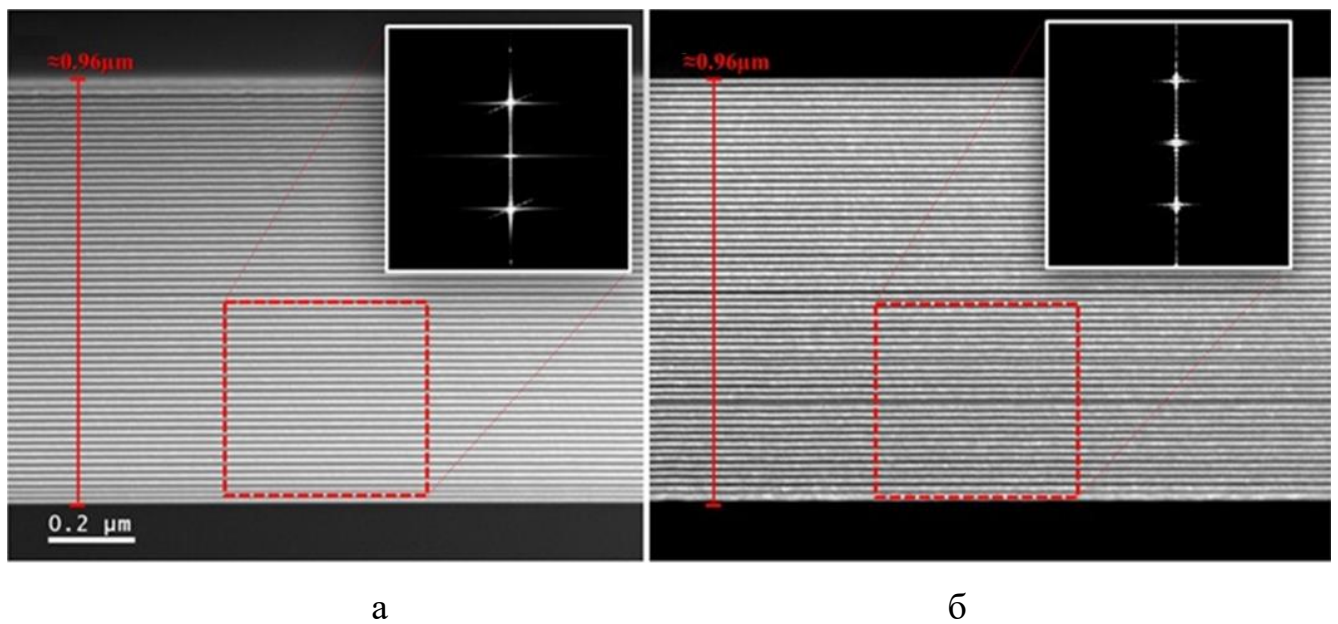


Рис. 3.101. Зображення поперечного перетину покриттів  $[\text{TiN}/\text{SiC}]_n/\text{П}$  серії 354 (а) та серії 353 (б), отримані методом просвічуючої електронної мікроскопії. На вставках представлені результати автокореляційного аналізу для оцінки періоду бішарів.

### 3.3.5 Термічна стабільність багатошарових покриттів TiN/ZrN

Важливою характеристикою експлуатаційних матеріалів є їх стійкість під впливом високих температур і, як наслідок, стійкість до окислення. Відомо, що для мононітридів тугоплавких металів інтенсивне окислення відбувається при температурах, що перевищують 873 К, однак для багатошарових систем на основі нітридів перехідних або тугоплавких металів варто очікувати підвищення

стійкості до окислення за рахунок формування великої кількості стоків у вигляді міжфазних границь.

Для досліджень термічної стійкості багатошарових покриттів були обрані покриття  $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n/\text{П}$ , відпалення яких відбувалося протягом однієї години при температурі 973 К у вакуумній камері, тиск у якій складав 0,0013 Па, за умови напуску в неї кисневої атмосфери під тиском 0,67 Па. Внаслідок присутності кисню в камері відбувається окислення приповерхневих шарів в результаті відпалення, а також формуються діоксиди металів у якості основних фаз. На рис. 3.102 представлена типова рентгенограма відпалених покриттів, отримана для покриття серії 314. Також проводилося дослідження структури покриття після подальшого шліфування його поверхні зі зняттям шару товщиною близько 5 мкм, що дозволило дослідити вплив окислення після термічного відпалення на внутрішні шари покриття.

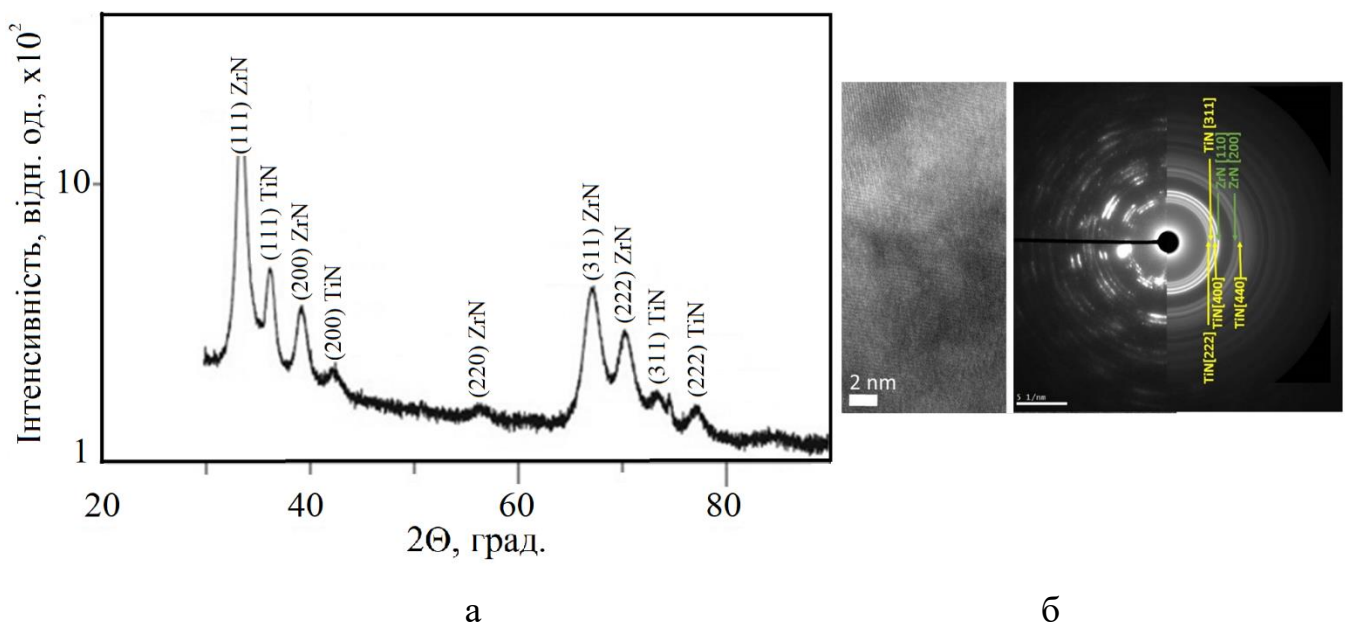


Рис. 3.102. Рентгенограма від покриття  $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n/\text{П}$  серії 314 після відпалення (а) та його ПЕМ-зображення і відповідна дифракція (б).

Зазначимо, що у шарах на основі нітриду титану сформувався діоксид  $\text{TiO}_2$  з тетрагональною кристалічною ґраткою типу рутил (приблизно 95% від загального об'єму) та анатаз (решта 5% об'єму). Анатаз можна визначити за більш

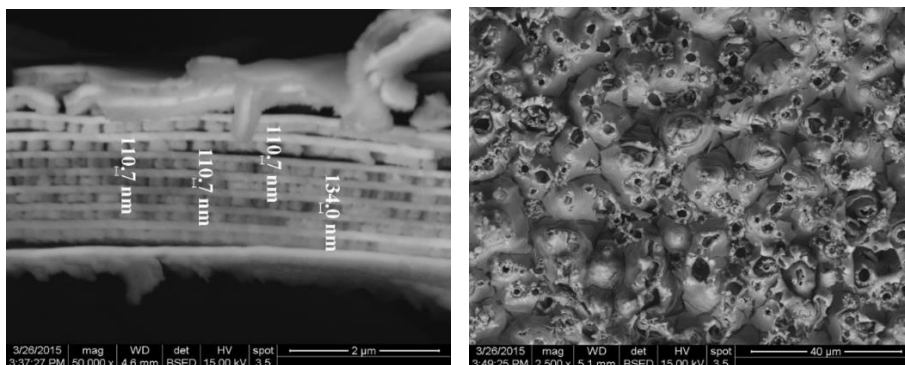


сильним першим піком на кутах 25,36 град, у той час як для рутилу проявляється весь дифракційний спектр. У шарах нітриду цирконію при окисленні відбувається формування лише діоксиду  $ZrO_2$  з кубічною кристалічною ґраткою. Після видалення окисленого шару з поверхні покриття було зафіксовано, що у внутрішніх шарах покриття не відбувається формування діоксидів, а самі нітридні шари мають переважну орієнтацію зростання кристалітів з віссю [111], перпендикулярній площині зростання, що повністю відповідає отриманим раніше результатам. Можна стверджувати, що під час осадження покриттів на початковому етапі формується переважна орієнтація зростання кристалітів TiN і ZrN з віссю [111], перпендикулярній до площини зростання, однак зі збільшенням товщини покриттів та розвитком стискуючих напружень при зростанні покриттів така пріоритетність втрачається та кристалічний стан стає неорієнтованим. Внаслідок дезорієнтації кристалітів у поверхневих шарах, а також низьких напружень стискання, атмосферний кисень при відпаленні проникає у приповерхневі шари покриття міжкристалічними шляхами легкої дифузії. Це, у свою чергу, стимулює окислення до утворення стабільних діоксидних фаз. У більш глибоких шарах, що відповідають початковим стадіям зростання покриттів, під дією стискуючих напружень розвивається текстура [111], що ускладнює дифузію кисню всередину даних шарів завдяки високій щільності пакування площини (111), внаслідок чого у більш глибоко розташовані шари не проникає достатня кількість кисню для утворення стабільних діоксидних фаз титану та цирконію. Після відпалення також фіксується зміна елементного складу покриттів, оскільки зростає вміст кисню, що досягає 35,27 ат.%, а концентрації титану, цирконію та азоту складають 16,91 ат.%, 34,78 ат.% і 13,04 ат.% відповідно.

Порівняння електронних зображень перетинів покриттів  $[TiN/ZrN]_n/P$  (рис. 3.103) показує, що збільшення питомого об'єму внаслідок окислення призводить до викривлення шарів, їх розшарування та, у деяких випадках, втрати суцільності. На зображенні поверхні відпалених покриттів це проявляється у вигляді куполів у місцях часткового відокремлення шарів. При цьому варто

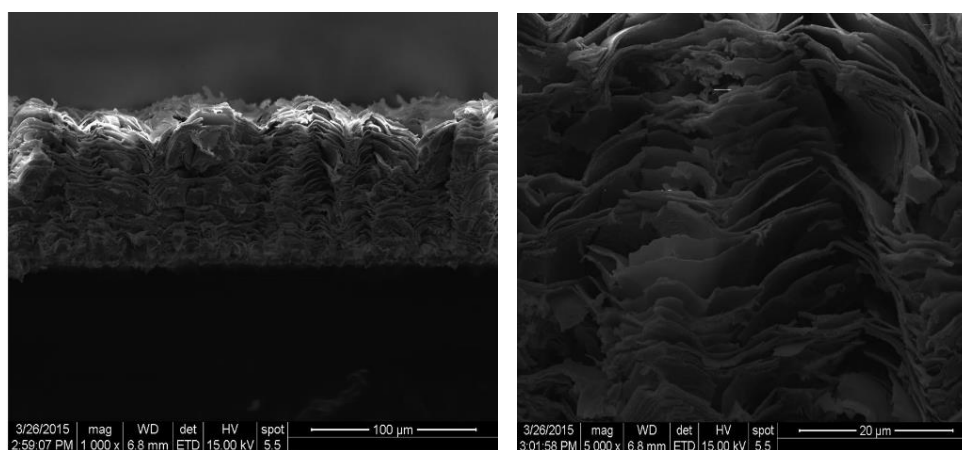
зазначити, що основні об'ємні зміни відбуваються у шарах на основі титану, товщина яких зростає в середньому від 80 до 110 нм після відпалення. У шарах на основі цирконію чітко простежується стовпчастий характер структури зерен, що є основною причиною крихкості даних шарів. У титанових шарах зберігається висока щільність і це дозволяє висловити припущення про те, що внаслідок окислення при відпаленні дані шари піддаються стисканню та ущільненню, незважаючи на суттєве зростання товщини. Це має привести до виникнення компенсуючої деформації розтягнення в площині зростання шарів, що й визначає їх схильність до крихкого руйнування. Основним місцем відриву є міжфазна границя внаслідок зменшення адгезійного зв'язку при формуванні в шарах TiN і ZrN під час відпалення фаз з різним типом кристалічних ґраток – кубічних у шарах на основі цирконію та тетрагональних у шарах на основі титану. Дані результати добре корелюють з результатами першопринципного моделювання багат шарових покриттів  $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n/\text{П}$ , що будуть описані в розділі 5.1.3.

Результати досліджень покриттів  $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n/\text{П}$  серії 314 до та після відпалення за допомогою методу ВІМС представлені на рис. 3.104. Загальна структура покриттів у початковому та відпаленому стані подана на рис. 3.104 а і рис. 3.104 б відповідно. Декілька перших бішарів чітко відокремлюються методом ВІМС, при використанні якого було обрано пучок  $\text{Ar}^+$  з енергією 1,72 кеВ, що дозволило розпорошити перші декілька послідовно розташованих шарів та зареєструвати іонні струми характеристичних вторинних іонів. Чіткі осциляції іонних струмів  $\text{Ti}^+$  і  $\text{Zr}^+$  є результатом розпорошення послідовних шарів нітридів титану та цирконію, при цьому детектування азоту не проводилося під час даного дослідження. Профілі по глибині для відпаленого зразку отримували при декількох різних швидкостях розпорошення: 10 нм/хв. (зображення ліворуч) і 30 нм/хв. (зображення праворуч). Можна помітити, що у діапазоні 1 мкм сигнал струму іонів титану зменшився вдвічі, у той час, як сигнал від іонів цирконію зріс майже вчетверо, що дозволяє зробити висновок про появу відшарування у відпалених покриттях.



а

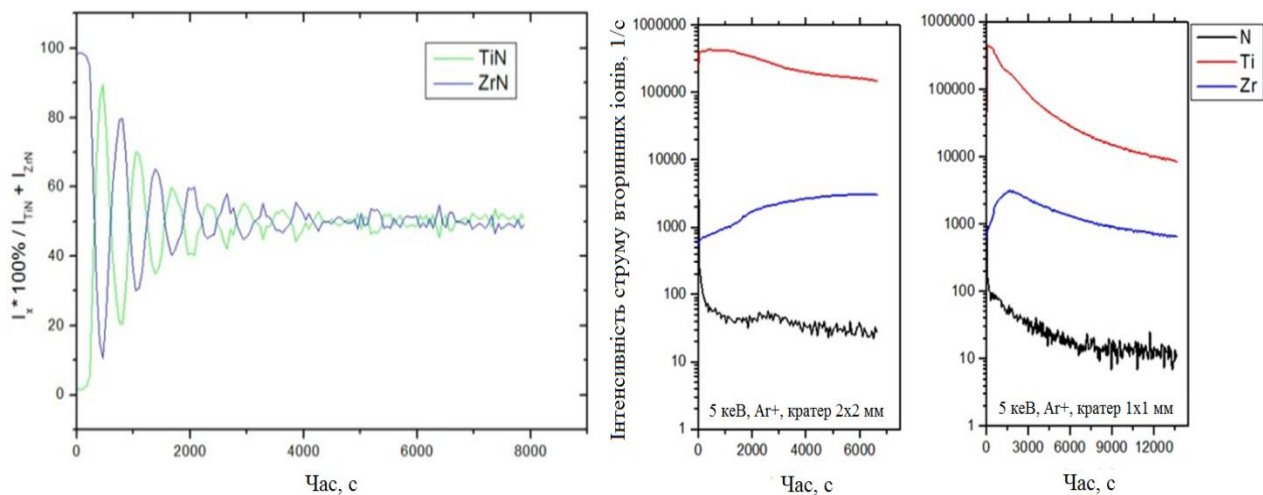
б



в

г

Рис. 3.103. Зображення покриттів  $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n/\text{П}$  серії 313 (а, б) та серії 314 (в, г) після відпалення: поперечний перетин (а, в) та поверхня покриття (б, г).



а

б

Рис. 3.104. Профілі по глибині, отримані методом ВІМС для покриття  $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n/\text{П}$  серії 314 до (а) та після відпалення (б).

На відміну від одношарових покриттів, що складаються з нітридів перехідних або тугоплавких металів, а також від багатошарових покриттів з малою кількістю шарів, у багатошарових покриттях з великою кількістю шарів, що перевищує 100, вплив активного кисневого середовища при високій температурі призводить до фазових змін лише у приповерхневих шарах зберігаючи структурний стан внутрішніх шарів незмінним. Це дозволяє говорити про гарну стійкість досліджуваних багатошарових покриттів  $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n/\text{П}$  до окислення, що, у свою чергу, робить дані покриття перспективними з точки зору практичного застосування у якості захисних покриттів, працюючих у жорстких експлуатаційних умовах у кисневому середовищі під впливом високих температур.

Узагальнюючи результати дослідження багатошарових покриттів  $[\text{TiN}/\text{MoN}]_n/\text{П}$ ,  $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n/\text{П}$ ,  $[\text{MoN}/\text{CrN}]_n/\text{П}$  і  $[\text{TiN}/\text{SiC}]_n/\text{П}$ , можна встановити наступні закономірності. Усі багатошарові покриття у початковому стані демонструють гарну планарність нітридних шарів, що мають чіткі межі та не змішуються між собою. 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. Температура підкладинок 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 може вплинути на 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 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.

### Висновки до розділу 3

Проведені комплексні дослідження елементного складу, морфології поверхні, поперечних перетинів, структурно-фазового складу багатошарових та багатокомпонентних покриттів на основі нітридів тугоплавких та перехідних металів. Узагальнюючи результати досліджень, можна встановити наступні закономірності.

1. У покриттях на основі NbN формується двофазна нанокompatитна 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 нанокompatитних покриттів NbSiN, структура яких складається з кластерів нанокристалітів NbN<sub>x</sub>. Додавання алюмінію під час осадження призводить до формування нанокompatитних покриттів NbAlN, що складаються переважно з нанокompatитної 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. 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.

2. Багатокомпонентні покриття  $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}$ ,  $(\text{TiZrHfVNB})\text{N}$  і  $(\text{TiZrHfVNBTa})\text{N}$  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 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. У покриттях  $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}$  при цьому 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  $(\text{TiZrHfVNB})\text{N}$  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  $(\text{TiZrHfVNBTa})\text{N}$  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.

4. 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 мікрореформацій. При імплантації

покриттів  $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}$  і  $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}$  важкими іонами золота  $\text{Au}^+$  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  $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}$  позитивними іонами азоту призводить до часткового розпорошення 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.

5. Усі багатошарові покриття  $[\text{TiN}/\text{MoN}]_n/\text{П}$ ,  $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n/\text{П}$ ,  $[\text{MoN}/\text{CrN}]_n/\text{П}$  і  $[\text{TiN}/\text{SiC}]_n/\text{П}$  демонструють гарну планарність нітридних шарів, що мають чіткі межі та не змішуються між собою. 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. Температура підкладинок 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 може вплинути на властивості покриттів.

6. 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 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.



## 4. МЕХАНІЧНІ ТА ТРИБОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ БАГАТОЕЛЕМЕНТНИХ ТА БАГАТОШАРОВИХ НАНОСТРУКТУРНИХ ПОКРИТТІВ

### 4.1 Механічні властивості покриттів

Твердість  $H$  та модуль пружності  $E$  є основними механічними характеристиками захисних покриттів. На ці параметри впливає чималий комплекс факторів, що включає в себе параметри осадження та безпосередній елементний склад покриттів. Також дуже важливою характеристикою покриттів є так званий індекс пластичності, що описується співвідношенням  $H/E$ , у якому інколи замість звичайного модуля пружності використовується приведений модуль пружності  $E^*$ . Величина  $H/E$  вважається якісною характеристикою спротиву матеріалу деформуванню при механічному навантаженні. По суті, дана величина є характеристикою структурного стану матеріалу та відображає здатність матеріалів протистояти зносу при терті, тобто демонструє деформаційні властивості шерсткої поверхні при контакті з гладкою поверхнею [344]. Для підвищення стійкості до пружної деформації руйнування та для зменшення пластичної деформації матеріал мусить мати високу твердість та малий модуль пружності. Згідно з літературними джерелами [267], матеріали можуть бути умовно поділені на три групи в залежності від індексу пластичності: 1) крупнокристалічні ( $H/E < 0,04$ ), дрібнокристалічні та наноматеріали ( $H/E \sim 0,05 - 0,09$ ) та матеріали у аморфному або аморфно-кристалічному стані ( $H/E > 0,1$ ).

#### 4.1.1 Одношарові покриття NbN, NbSiN, NbAlN [37,38,58]

На рис. 4.1 представлені результати вимірювання нанотвердості ( $H$ ) та модуля пружності ( $E$ ) від глибини проникнення наноіндентора ( $L$ ) для покриттів NbN (рис. 4.1 а) та NbSiN (рис. 4.1 б), осаджених при різних потенціалах зміщення.

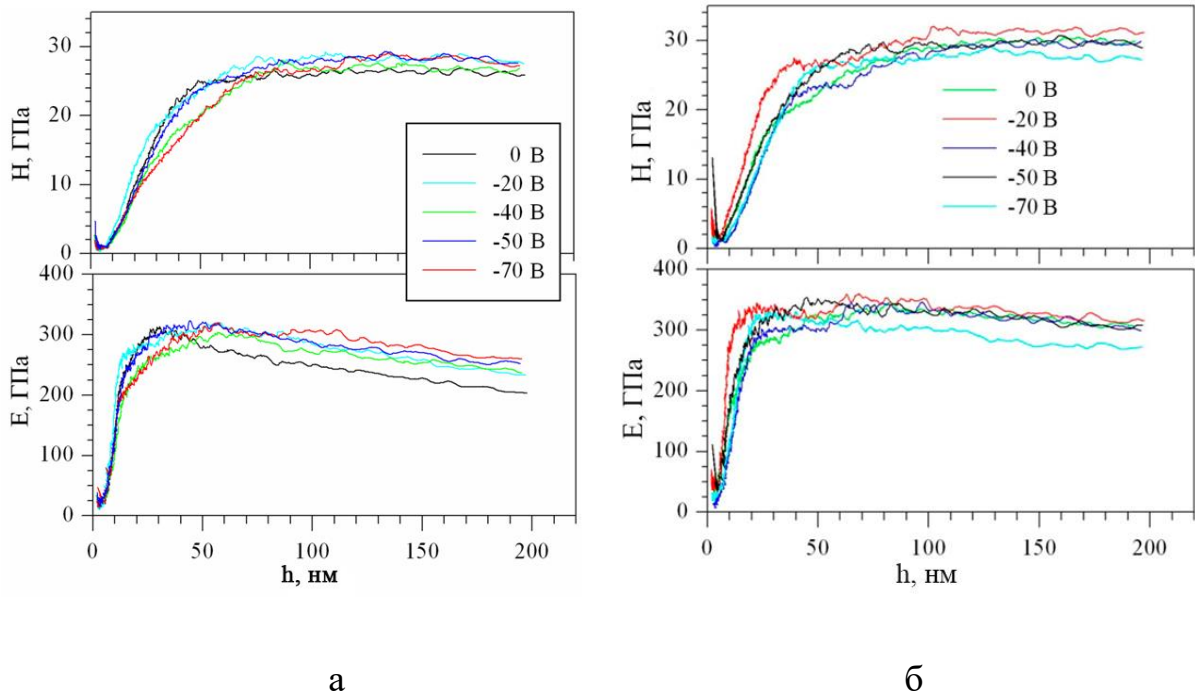


Рис. 4.1. Залежність нанотвердості ( $H$ ) та модуля пружності ( $E$ ) від глибини проникнення наноіндетора ( $L$ ) для покриттів NbN (а) і NbSiN (б), осаджених при потенціалах зміщення  $U_n = 0, -20, -40, -50, -70$  В

Згідно з приведеними результатами можна сказати, що нанотвердість покриттів, починаючи з глибини 75 нм для покриттів NbN та 100 нм для покриттів NbSiN практично не залежить від глибини проникнення індетора, що зумовлено відсутністю впливу відносно м'якої кремнієвої підкладинки на результати вимірів твердості. Модуль пружності має більш високу чутливість до впливу підкладинки, особливо при високих значеннях глибини проникнення  $L$ . Нанотвердість та модуль пружності практично не залежать від потенціалу зміщення, щоправда можна помітити слабке зростання їх значень зі збільшенням потенціалу зміщення. Максимальне значення твердості дорівнювало 29,5 ГПа при потенціалі зміщення -50 В для покриттів NbN, що можна пояснити меншою пористістю та більшою щільністю цих покриттів. Порівняння рис. 4.1а та даних, що приведені у табл. 3.1, свідчить про зростання твердості та модуля пружності зі зменшенням розмірів зерен. Присутність фази  $\delta'$ , що, згідно з роботами [271,379], позитивно впливає на твердість, не має суттєвого впливу на твердість досліджуваних покриттів завдяки

малому відсотковому вмісту по відношенню до загального складу покриттів. У той же час варто відзначити, що модуль пружності покриттів NbSiN є більш чутливим до впливу підкладинок при великих глибинах втискання індентору, однак його залежність від потенціалу зміщення практично не відслідковується.

Результати вимірювань твердості та модуля пружності для покриттів NbAlN приведені на рис. 4.2. Можна помітити, що дані характеристики збільшуються разом зі зростанням концентрації алюмінію у складі покриттів. Твердість покриттів із аморфного нітриду алюмінію є мінімальною та змінюється від 12 до 15 ГПа, у той же час твердість нанокристалічних покриттів з нітриду ніобію суттєво більша та складає вже близько 25 ГПа. Легування покриттів NbN алюмінієм призводить до подальшого зростання їх твердості (рис. 4.2), оскільки вже при малих концентраціях алюмінію твердість зразків NbAlN дорівнює близько 27 ГПа. Згідно з результатами структурно-фазових досліджень, покриття NbAlN є нанокристалічними та складаються з нанокристалітів твердих розчинів (Nb,Al)N, отже, підвищення твердості зразків пов'язане з утворенням твердого розчину. Зростання концентрації алюмінію суттєво впливає на механічні властивості покриттів NbAlN, їх твердість зростає до 31 ГПа, у той же час модуль пружності зменшується у порівнянні з покриттями NbN та NbAlN з малим вмістом алюмінію.

Найбільш імовірною причиною зростання твердості є утворення тонкого прошарку аморфного нітриду алюмінію між зернами нанокристалічного розчину (Nb,Al)N, саме тому для нанокомпозитних покриттів NbAlN співвідношення  $H/E = 0,109$  суттєво менше у порівнянні з нанокристалічними, для яких воно складає 0,90. Відомо, що зносостійкість матеріалів пропорційна співвідношенню  $H/E$ , причому, чим вищим є дане співвідношення, тим кращою буде зносостійкість матеріалів [176]. Як правило, формування покриттів з гарною нанокомпозитною структурою призводить до збільшення твердості та зменшення модуля пружності у порівнянні з нанокристалічними покриттями [380]. Отже, завдяки досить великим значенням  $H/E$ , нанокомпозитні покриття NbAlN є доволі перспективним матеріалом для отримання покриттів з довершеною зносостійкістю.

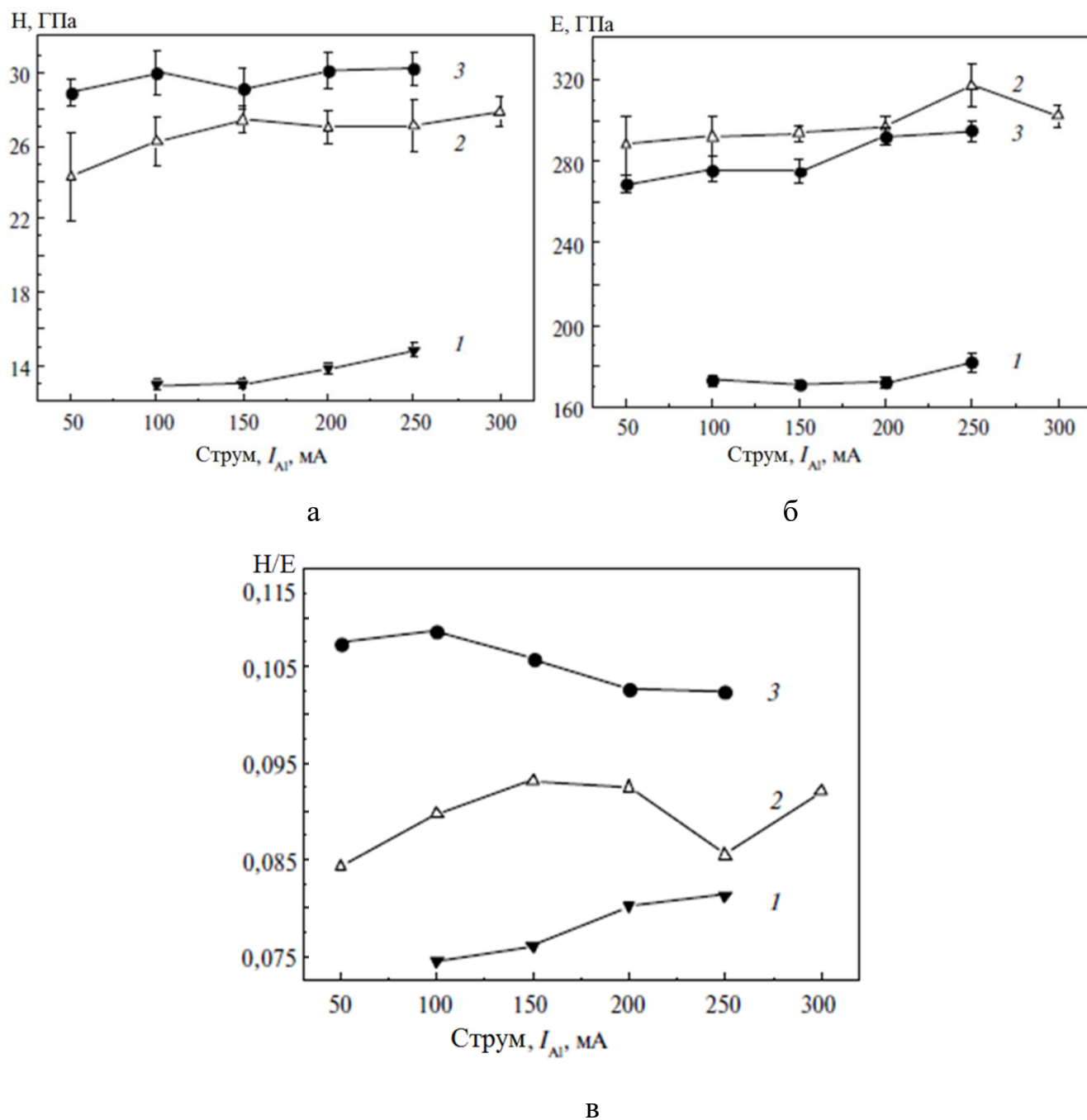


Рис. 4.2. Нанотвердість  $H$  (а), модуль пружності  $E$  (б) та співвідношення  $H/E$  (в) для покриттів NbAlN у залежності від вмісту алюмінію: а-AlN (1), нанокристалічне покриття NbAlN (2), нанокомпозитне покриття NbAlN (3)

Розглянемо тепер вплив термічного відпалення на механічні властивості покриттів на основі NbN. Залежність твердості по Кнуппу від температури відпалення для покриттів NbN представлена на рис. 4.3.

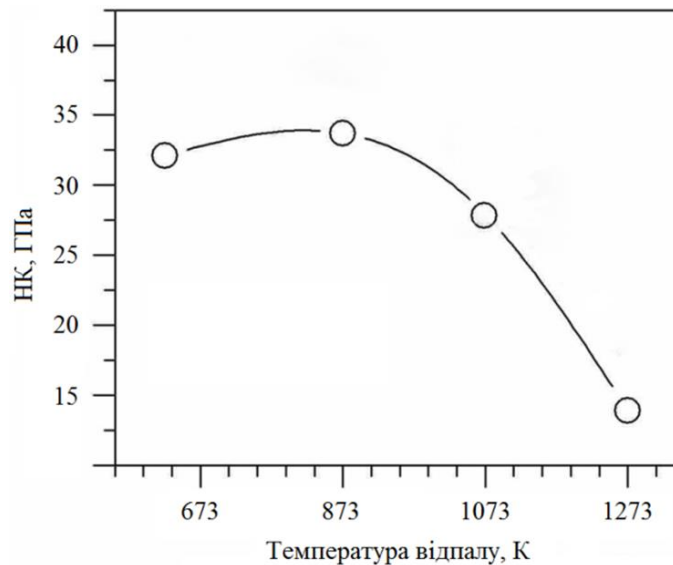
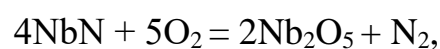
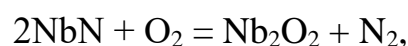


Рис. 4.3. Залежність твердості покриттів NbN від температури відпалення.

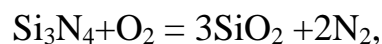
Установлено, що нанотвердість покриттів нижча у порівнянні з твердістю по Кнуппу приблизно на  $10 \div 20$  %. Згідно з рис. 4.3 спостерігається зменшення твердості по Кнуппу в залежності від температури відпалення ( $T_a$ ). Незначне збільшення твердості спостерігається при зростанні температури до 873 К, однак при подальшому зростанні температури відпалення до 1273 К твердість знов зменшується. Збільшення твердості може бути викликано ущільненням покриттів внаслідок фазових переходів кристалічних ґраток [328]. Суттєве зменшення твердості по Кнуппу при температурах відпалення, більших за 873 К, у першу чергу, пов'язане з окисненням, оскільки вакуум всередині камери для відпалення підтримувався на рівні 0,001 Па та був недостатньо низьким для запобігання окисненню при високих температурах. Окислення нітридів ніобію може відбуватися за наступними реакціями:



внаслідок чого концентрація кисню зростає та доходить до 15%, згідно з результатами енергодисперсійного аналізу.

Результати дослідження впливу термічного відпалення на твердість по Кнуппу покриттів NbSiN представлені на рис. 4.4. Зазначимо, що нанотвердість була нижчою за твердість по Кнуппу приблизно на 30 %. При цьому, твердість по Кнуппу зростає зі збільшенням концентрації кремнію та досягає свого максимуму 45 ГПа у покриттях, що були відпалені при температурі 873 К. Зростання твердості, ймовірно, пов'язане з рекристалізацією покриттів внаслідок відпалення, однак подальше зростання температури відпалення призводить до зменшення твердості, що, ймовірно, пов'язане з окисними процесами завдяки досить низькому вакууму 0,001 Па у камері.

Ґрунтуючись на рис. 4.4 можна стверджувати, що формування кластерів Nb<sub>2</sub>O<sub>x</sub> і SiO<sub>2</sub> відбувається більш інтенсивно при відпаленні покриттів до 1273 К. Окислення кремнію відбувається за рівнянням хімічної реакції [328]:



внаслідок чого зростає концентрація кисню, що сягає 26,6 % згідно з результатами досліджень ЕДС (табл. 3.2).

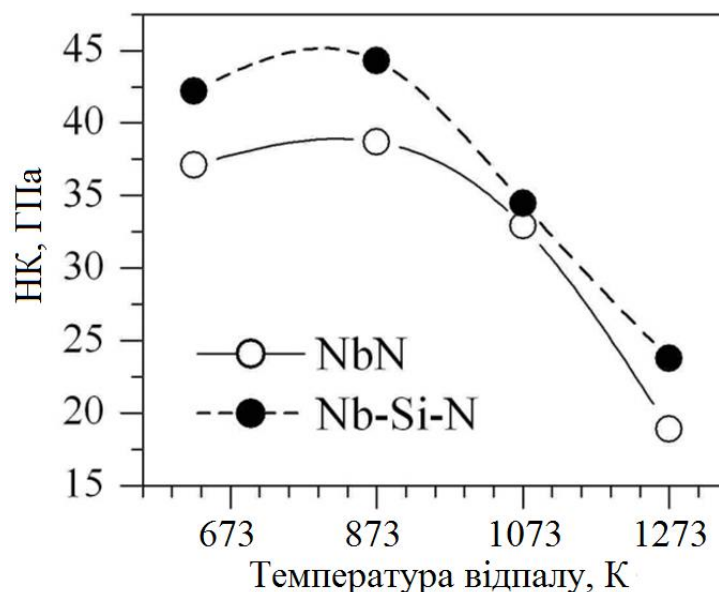


Рис. 4.4. Твердість по Кнуппу (НК) покриттів NbN та NbSiN у залежності від температури відпалення.

#### 4.1.2 Багатокомпонентні покриття (TiZrAlYNb)N, (TiZrHfVNb)N і (TiZrHfVNbTa)N [36,39,43,46,47,51–54,56,60]

Як було зазначено у Розділі 2, дослідження механічних характеристик покриттів (TiZrHfVNb)N, отриманих при різних параметрах осадження, проводилося з використанням мікротвердоміру “CSM Systems AG” (Швейцарія). Результати вимірювань приведені у табл. 4.1 та на рис. 4.5.

Таблиця 4.1

Результати дослідження механічних характеристик покриттів (TiZrHfVNb)N

№ серії	Навантаження, мН	Глибина проникнення, нм	Твердість (H), ГПа	Модуль Юнга (E), ГПа	Індекс в'язкопластичності, H/E
206	500	1119	21	337	0,0673
	750	1430	20,4	336	0,0656
	1000	1654	21	310	0,0731
208	500	993	28,7	361	0,0859
	750	1289	26,3	327	0,0867
	1000	1552	24,9	313	0,0858
212	500	987	29,5	373	0,0855
	750	1271	27,2	338	0,0869
	1000	1519	26,6	316	0,091

З літературних джерел [98,127,163] відомо, що одним із засобів покращення фізико-механічних властивостей покриттів, у тому числі і твердості, є застосування високоенергетичних іонів під час осадження покриттів. Саме покращення полягає у взаємному впливі декількох ефектів, а саме – у зменшенні

розмірів зерен, ущільненні границь зерен, виникненні радіаційних дефектів та появі біаксіальних стискуючих напружень [98].

Згідно з результатами індентування покриттів, що представлені у табл. 4.1, зразок серії № 208 ( $N = 49,05 \%$ ,  $Ti = 22,92 \%$ ,  $V = 5,04 \%$ ,  $Zr = 6,84 \%$ ,  $Nb = 7,47 \%$ ,  $Hf = 8,68 \%$ ), отриманий при  $U_n = 100$  В та  $P_N = 0,2$  Па, має твердість 28,7 ГПа та модуль пружності 361 ГПа при навантаженні на індентор 500 мН. Збільшення енергії іонів осаджуваного потоку внаслідок застосування потенціалу -200 В призводить до незначного покращення твердості до 29,5 ГПа та модуля пружності до 373 ГПа (зразок серії 212 –  $N = 47,69 \%$ ,  $Ti = 16,41 \%$ ,  $V = 1,93 \%$ ,  $Zr = 13,34 \%$ ,  $Nb = 13,90 \%$ ,  $Hf = 6,72 \%$ ), що, вочевидь, пов'язане зі збільшенням розмірів кристалітів від 65 до 78 нм. Також варто відзначити, що свій внесок у зростання міцності покриттів привносить і збільшення концентрації атомів Nb.

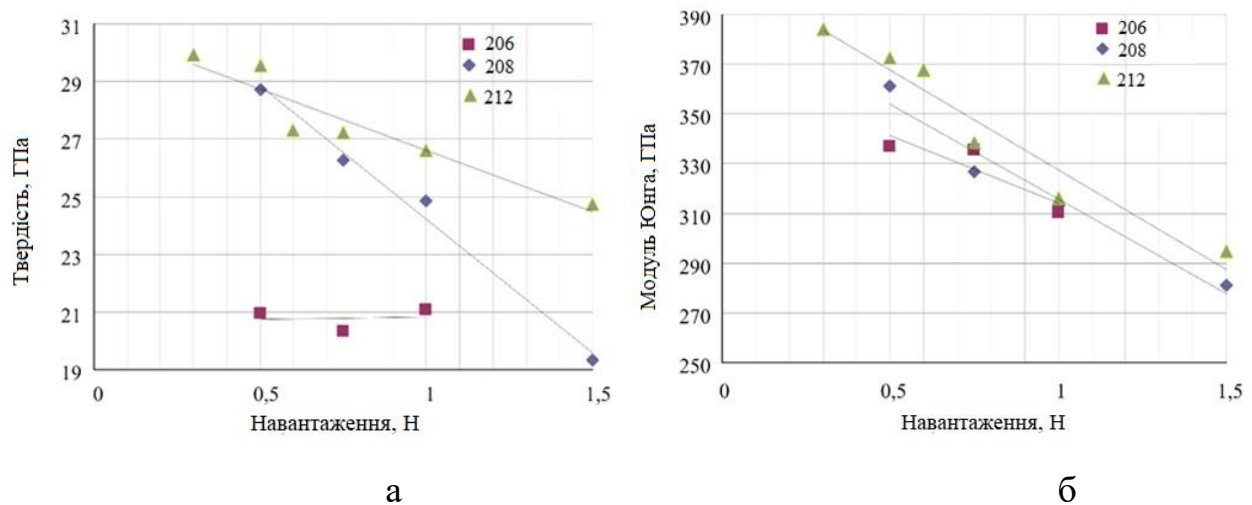


Рис. 4.5. Залежності твердості (а) та модуля пружності (б) від навантаження на індентор для зразків серій № 206, 208 и 212

Покриття серії 206 ( $N = 51,13 \%$ ,  $Ti = 25,31 \%$ ,  $V = 4,72 \%$ ,  $Zr = 5,70 \%$ ,  $Nb = 6,31 \%$ ,  $Hf = 6,84 \%$ ), осаджене при малому потенціалі зміщення -50 В, демонструє суттєво гірші механічні властивості  $H = 21$  ГПа та  $E = 337$  ГПа, що може бути пояснене малою енергією осаджуваних іонів, тобто незначною концентрацією радіаційних дефектів та стискуючих напружень завдяки малому прискоренню



електричного поля при малому потенціалі зміщення  $U_n = -50$  В та енергетичними втратами при зіткненні іонів катоду з атомами робочої атмосфери в камері при тиску азоту  $P_N = 0,5$  Па. Також необхідно відмітити, що низька твердість додатково зумовлена найменшою концентрацією атомів ніобію. Взагалі, можна говорити про тенденцію зростання міцності у залежності від енергії осаджуваних іонів, тобто від потенціалу зміщення. Зі збільшенням навантаження на індентор, що веде до зростання глибини проникнення індентора в покриття, твердість дещо знижується від 29 до 25 ГПа для зразку серії 208 та від 30 до 26 ГПа для зразку серії 212. Також, згідно з табл. 4.1, індекс пластичності для всіх досліджених зразків змінюється від 0,0656 до 0,091, що відповідає наноструктурному стану.

Результати вимірювань мікротвердості покриттів (TiZrHfVNb)N по Вікерсу представлені у табл. 4.2. Видно, що твердість суттєво залежить від фізичних параметрів осадження та змінюється від 36 до 43 ГПа. Слід звернути увагу на те, що помітна відмінність між результатами вимірювань, приведеними у табл. 4.1 та табл. 4.2 пояснюється більшою глибиною проникнення до 1,5 мкм, що, тим не менш, не повинна перевищувати 15% загальної товщини покриття задля запобігання впливу підкладинки, а також з потраплянням індентору у центр краплі, розташованої на поверхні зразку. Також варто відзначити, що покриття з твердістю вищою за 40 ГПа прийнято вважати надтвердими [98,345].

Таблиця 4.2

Результати дослідження мікротвердості покриттів (TiZrHfVNb)N по Вікерсу

Покриття	Середнє значення твердості
Покриття серії 207 ( $U_n = -100$ В, $P_N = 0,03$ Па)	4158 HV <sub>0,1</sub>
Покриття серії 210 ( $U_n = -110$ В, $P_N = 0,5$ Па)	4316 HV <sub>0,1</sub>
Покриття серії 213 ( $U_n = -200$ В, $P_N=0,08$ Па)	4118 HV <sub>0,1</sub>
Покриття серії 215 ( $U_n = -230$ В, $P_N=0,2$ Па)	3598 HV <sub>0,1</sub>

Отримані результати вимірювань твердості свідчать про те, що застосування потенціалу зміщення  $-230$  В призводить до суттєвого зменшення твердості покриттів до  $36$  ГПа, що зумовлене релаксацією іонно-індукованих дефектів внаслідок нагріву поверхні зростаючих покриттів під час осадження. Варто відзначити, що максимальне значення твердості  $43$  ГПа зафіксоване для покриття з найбільш сильною текстурою зростання  $(111)$ , оскільки площина з текстурою  $(111)$  є найбільш щільноупакованою для гранецентрованої кристалічної ґратки.

З літературних джерел відомо, що використання складових елементів з низькою теплою утворення нітридів при осадженні покриттів призводить до малої твердості отриманих покриттів:  $(\text{FeCoNiCrCuAlMn})\text{N}$  ( $12$  ГПа),  $(\text{FeCoNiCrCuAl}_{0,5})\text{N}$  ( $10$  ГПа),  $(\text{SiNiCrTiAl})\text{N}$  ( $15$  ГПа),  $(\text{TiVCrZrY})\text{N}$  ( $18$  ГПа), у той час, як використання таких елементів, як Ti, Hf, Nb, Zr, Al, Ta, призводить до значного покращення механічних властивостей покриттів:  $(\text{AlCrNbSiTiV})\text{N}$  ( $41$  ГПа),  $(\text{AlMoNbSiTaTiVZr})\text{N}$  ( $37$  ГПа),  $(\text{TiAlCrZrNb})\text{N}$  ( $36$  ГПа). Зазначимо, що покриття  $(\text{TiHfZrVNb})\text{N}$ , осаджені вакуумно-дуговим методом, характеризуються більш високою твердістю у порівнянні з покриттями, отриманими магнетронним розпорошенням, що пов'язане як з температурою підкладинок, так і з безпосереднім хімічним складом покриттів.

Для вимірювання твердості та модуля пружності шестиелементних покриттів  $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}$  був використаний метод наноіндентування на приладі Hysitron Triboindenter 950. Максимальне навантаження при вимірюваннях обиралося таким чином, щоб уникнути впливу підкладинки на вимірювані параметри. До індентора застосовувалося навантаження у формі трапецієподібного синусу з покроково зростаючим тиском від  $0,05$  мкН до  $10$  мкН, при цьому сегмент навантаження тривав  $3$  с, затримка –  $0,5$  с, і розвантаження –  $3$  с. Узагальнені результати вимірювань приведені у табл. 4.3, у якій також показане співвідношення  $H/Er$ . Максимальна твердість покриттів, зафіксована у процесі вимірювань, складала  $45,32$  ГПа, однак усереднення результатів усіх спроб індентування дає суттєво менше значення, отже настільки

велике значення твердості можна пояснити потраплянням індентору на розташовану на поверхні зразку крапельну фракцію. Досить високі значення індексу в'язкопластичності дозволяють говорити про непоганий потенціал використання досліджуваних шестикомпонентних покриттів у якості захисних при експлуатації в умовах тертя.

Таблиця 4.3

## Результати наноіндентування покриттів (TiZrHfVNbTa)N

Серія зразку	$H$ , ГПа	$Er$ , ГПа	$H/Er$	$H_{max}$ , ГПа	$Er_{max}$ , ГПа
216	28,68	267,07	0,107	45,32	313,67
218	27,80	265,23	0,105	36,66	285,86
219	34,22	278,14	0,123	39,05	296,85
220	25,20	215,92	0,117	32,83	226,34

Розглянемо вплив на механічні властивості покриттів серій 216 і 219 імплантації важкими негативними іонами золота. Характерна залежність нанотвердості та приведенного модуля пружності для імплантованих зразків представлені на рис. 4.6, на якому також позначені зони значень індексу в'язкопластичності  $H/Er$ . Варто відзначити, що приведені дані для співвідношення  $H/Er$  є усередненими, оскільки спочатку розраховувалося дане співвідношення для кожного вимірювання, а вже потім із отриманого масиву даних обчислювалося усереднене значення. Видно, що нанотвердість поступово зростає до 38,3 ГПа на глибині 19,3 нм, після чого стабілізується на відмітці 36,3 – 37,7 ГПа з максимумом 39 ГПа на максимальній глибині аналізу 67,34 нм. Можна стверджувати, що найбільші значення твердості спостерігаються в області іонної імплантації та трішки глибше за неї, що дозволяє говорити про покращення механічних властивостей покриттів за рахунок імплантації, що приводить до збільшення кількості точкових дефектів у покриттях, зменшення розмірів зерен з одночасним зростанням кількості інтерфейсів, таких як подвійні та потрійні стики

зерен. Сукупність даних факторів веде до утворення областей, що запобігають руху дислокацій при пластичній деформації, що й призводить до збільшення твердості покриттів.

Важливо відзначити, що основну роль у покращенні механічних характеристик відіграють процеси, що відбуваються у покриттях, а не безпосередньо імплантований матеріал, що дав первинний поштовх цим процесам. Золото саме по собі є досить пластичним матеріалом, і його імплантація могла навпаки зменшити твердість покриттів. Однак, за рахунок маси важких іонів золота, а також завдяки фізичним процесам, що відбуваються при іонній імплантації, під час імплантації відбувалися балістичні зіткнення, наслідком яких і стало подрібнення зерен, що й привело, врешті решт, до покращення механічних властивостей покриттів.

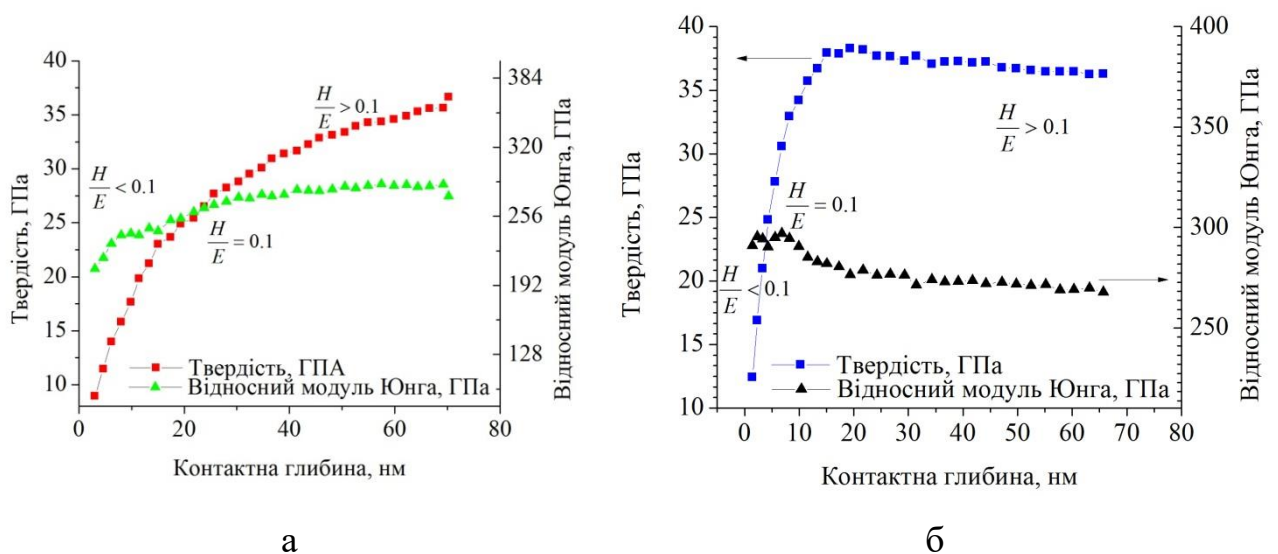


Рис. 4.6. Залежність нанотвердості та приведенного модуля пружності від глибини проникнення індентора для зразків серій 216 (а) і 219 (б), імплантованих іонами Au<sup>+</sup>

Значення співвідношення  $H/E_r$  перевищує 0,1 і в середньому дорівнює 0,127. Отже, можна говорити про те, що приповерхневий шар покриття перебуває у аморфному та аморфно-кристалічному стані, що додатково підтверджується дослідженнями за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії. Можна

припустити, що завдяки формуванню аморфної фази, що може виступати у якості прошарку між нанозернами, відбувається ущільнення границь відокремлення зерен. Щоправда, якщо це явище і мало місце, воно, швидше за все, мало випадковий характер, оскільки формування локальних областей саме такого типу, коли нанокристалічна фаза оточена аморфною, є вкрай важким завданням з практичної точки зору.

На рис. 4.7 представлені АСМ-зображення відбитку індентору у покриттях серій 219 і 216. Помітно, що на границях відбитку відсутні тріщини, що дозволяє говорити про непогану пластичність імпантованих покриттів, що додатково підтверджується середніми значеннями співвідношення  $H/E_r$ .

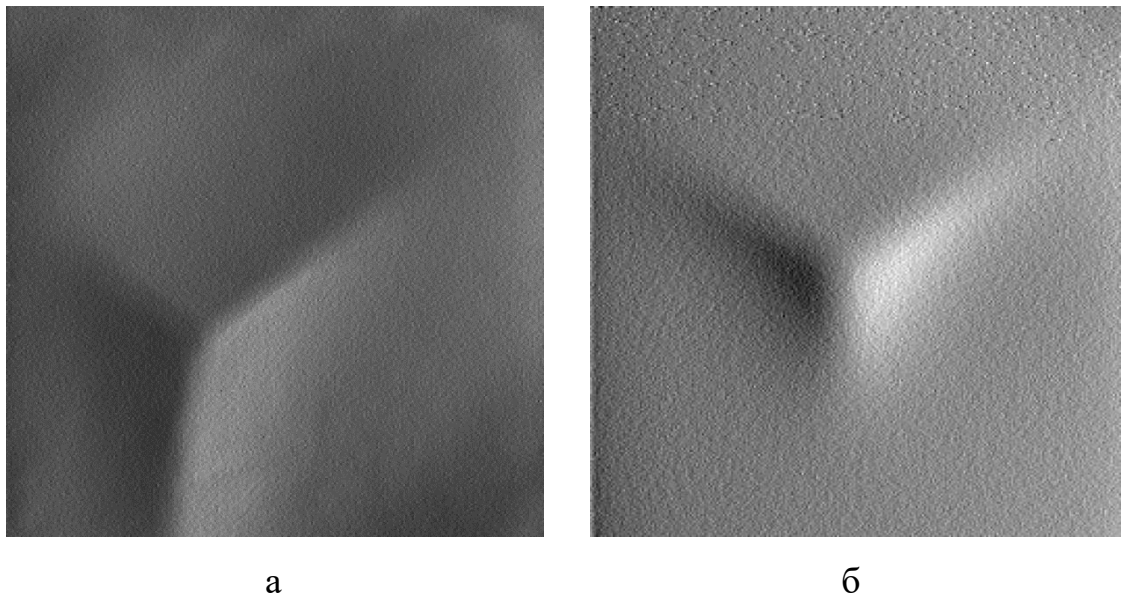


Рис. 4.7. АСМ-зображення відбитків наноіндентора у імпантованих покриттях серій 216 (а) і 219 (б)

Відносна зміна твердості від глибини проникнення індентору  $dh/H$  представлена на рис. 4.8 і вона дозволяє оцінити, на якій саме глибині було отримано найбільше значення твердості. Видно, що найбільший приріст твердості спостерігається саме в імпантованому шарі – до 25 нм завглибшки. Збільшення нанотвердості не є суттєвим для неімпантованих покриттів, хоча воно теж фіксується на глибині порядку 20 нм.

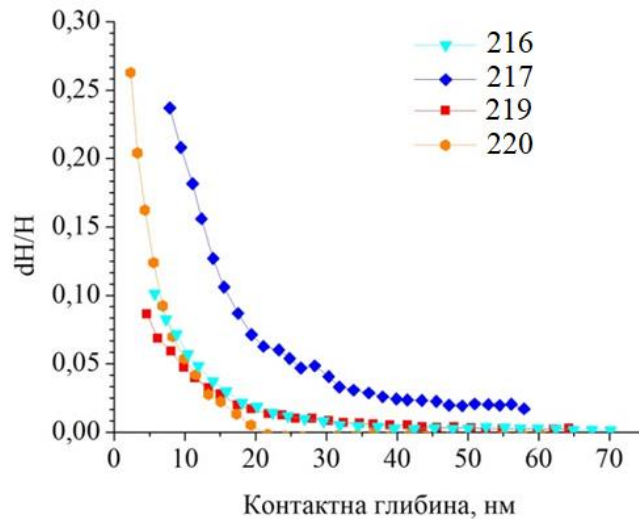


Рис. 4.8. Залежність відносної зміни твердості від глибини занурення індентору  $dh/H$  для покриттів  $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}$  серій 216, 217, 219 і 220

Тепер перейдемо до розгляду впливу імплантації великих доз позитивно заряджених іонів азоту на механічні властивості шестиелементних покриттів серій 216 – 219. Результати вимірювань нанотвердості та приведенного модуля пружності для зразку серії 216 приведені на рис. 4.9, у якому на вставках подані АСМ-зображення відбитку індентора. Зазначимо, що твердість та приведений модуль пружності неімплантованого зразку стрімко зростають біля поверхні зразку до глибини близько 18 нм, однак співвідношення  $H/E$  залишається меншим або рівним за 0,1, що вказує на певну крихкість покриттів. Зі збільшенням глибини індентування значення твердості та приведенного модуля пружності поступово спадають та стабілізуються на відмітках 26,5 ГПа і 247 ГПа відповідно. Для цієї області співвідношення  $H/E$  вже стає більше або рівним за 0,1. На відміну від неімплантованих покриттів, індентація імплантованого зразку показує, що твердість та приведений модуль пружності поступово зростають зі збільшенням глибини індентації та досягають своїх максимальних значень 24 ГПа і 260 ГПа на максимальній глибині проникнення, що дорівнює 100 нм. Співвідношення  $H/E$  залишається практично рівним 0,1 під час індентації, що дозволяє говорити про кращу пластичність імплантованих зразків у порівнянні з неімплантованими. Як і у випадку імплантації шестиелементних нітридних покриттів іонами золота,

подібну особливість поведінки твердості та модуля пружності можна пояснити формуванням аморфної області у приповерхневій частині покриття після імплантації високими дозами позитивних іонів азоту. У той же час, твердість аморфного шару суттєво нижча за твердість кристалічного. При цьому зазначимо, що результати тестів на зношування демонструють певне зменшення коефіцієнту тертя у імплантованому шарі покриттів.

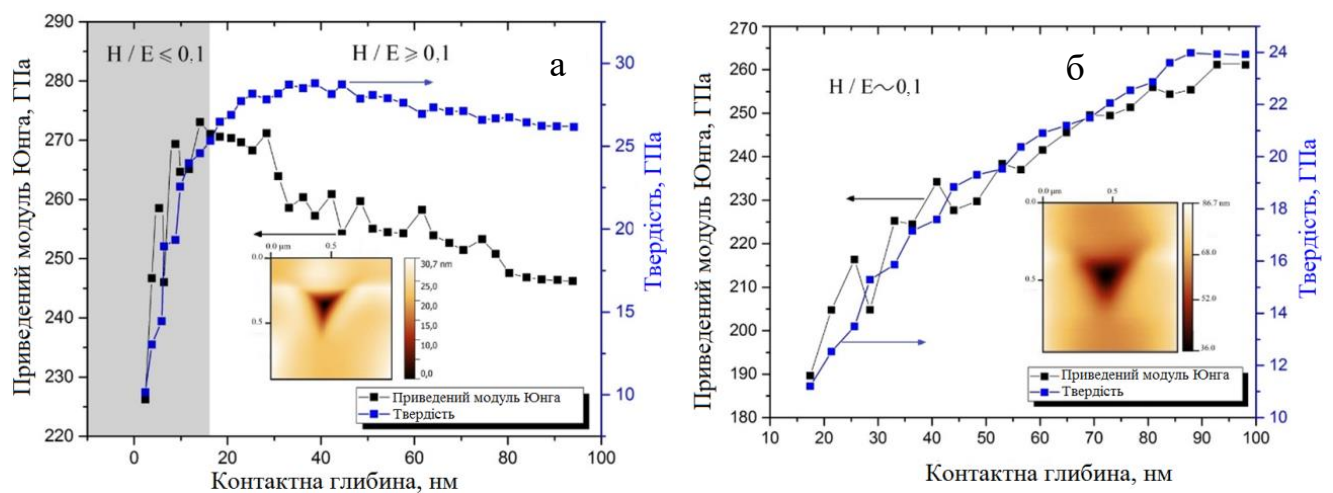


Рис. 4.9. Залежність твердості та приведенного модуля пружності від глибини занурення індентору у зразок серії 216 до (а) та після імплантації іонами  $N^+$  (б)

#### 4.1.3 Багатошарові покриття $[TiN/MoN]_n/P$ , $[TiN/ZrN]_n/P$ , $[MoN/CrN]_n/P$ і $[TiN/SiC]_n/P$ [33,41,44,45,48–50,55,57,59,61]

Механічні властивості багатошарових покриттів  $[TiN/MoN]_n/P$  також досліджувалися методом наноіндентації на обладнанні CSM Instruments. Найбільша твердість була зафіксована для покриттів серії 302 з товщиною бішару  $\lambda = 50$  нм, при цьому максимальне значення твердості дорівнювало 30 ГПа. Збільшення товщини бішарів до 100 нм або її зменшення до 25 нм призводило до зменшення твердості покриттів до приблизно 26 ГПа, що є досить близьким значенням до показника твердості одношарових покриттів TiN (близько 23 ГПа). Модуль пружності досліджуваних багатошарових покриттів варіювався від 325

ГПа ( $\lambda = 25$  нм) до 420 ГПа ( $\lambda = 50$  нм). Узагальнені результати дослідження механічних характеристик багатошарових покриттів  $[\text{TiN}/\text{MoN}]_n/\text{П}$  приведені у табл. 4.4.

Типові залежності мікротвердості та модуля пружності для багатошарових покриттів  $[\text{TiN}/\text{MoN}]_n/\text{П}$  серій 301 та 302 з товщинами бішарів  $\lambda = 25$  нм і  $\lambda = 50$  нм відповідно, від глибини втискання індентору приведені на рис. 4.10, на якому також показані розкиди експериментальних значень для кожної глибини проникнення індентору. На початковому етапі проникнення індентору спостерігалось певне зростання значень твердості, однак зі збільшенням навантаження на індентор твердість та модуль пружності знижуються та досягають своїх мінімальних значень на великій глибині близько 3000 нм при максимальному навантаженні на індентор.

Таблиця 4.4

Результати наноіндентування покриттів  $[\text{TiN}/\text{MoN}]_n/\text{П}$ 

Серія	Товщина бішару ( $\lambda$ ), нм	Співвідношення фаз $\text{TiN}/\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$	Концентрація, ат.%		$H$ , ГПа	$E$ , ГПа
			Ti	Mo		
301	25	90/10 (РСА)	86,47	13,53	26	325
302	50	60/40 (РСА, ПЕМ)	62,3	36,8	30	420
303	100	70/30 (РСА)	68,4	31,6	27	390

Таким чином можна стверджувати, що багатошарові покриття  $[\text{TiN}/\text{MoN}]_n/\text{П}$  характеризуються досить високою твердістю, що в середньому на 25% перевищує твердість відповідних одношарових покриттів. Індекс пластичності також досить високий, що дозволяє говорити про перспективу використання даних покриттів у якості захисних при роботі в умовах змінних навантажень та абразивного зношування [189,205,277,382,383].



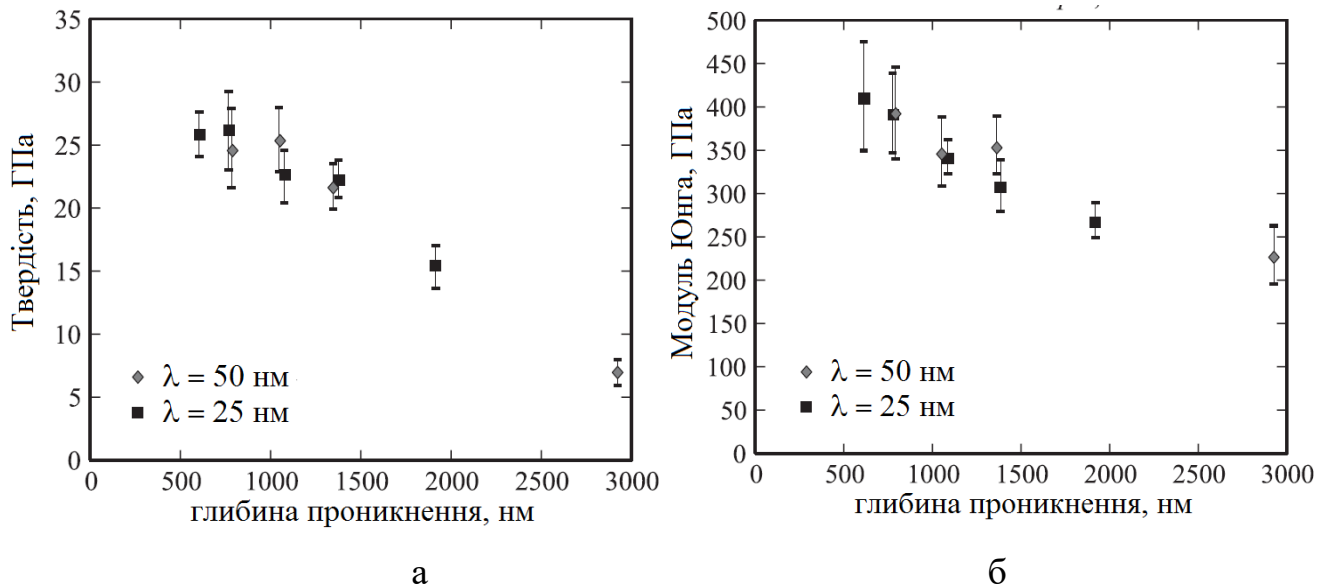


Рис. 4.10. Характеристики мікротвердості покриттів  $[\text{TiN/MoN}]_n/\text{Pi}$  серій 301 ( $\lambda = 25$ ) і 302 ( $\lambda = 50$ ): залежність мікротвердості  $H$  (а) та модуля пружності  $E$  (б) від глибини втискання індентору.

Усереднені значення вимірювань мікротвердості та нанотвердості багат шарових покриттів  $[\text{TiN/ZrN}]_n/\text{Pi}$  приведені в табл. 4.5. Для проведення вимірювань використовувалися прилади ДМ-8 та HYZITRON TI 950 Tribometer, з алмазною пірамідкою Берковича з радіусом округлення вершини порядку 430 нм. Навантаження при вимірюваннях мікротвердості обиралися не більшим за 2 Н, при цьому глибина проникнення індентору у досліджувані зразки була не меншою за 0,2 мм. При вимірюваннях нанотвердості навантаження не перебільшувало 10 мН, а глибина проникнення індентору була, на відміну від вимірювань мікротвердості, не більшою за 0,2 мм.

Згідно з отриманими результатами вимірювань, високі значення твердості є характерними для всіх серій покриттів, що свідчить про гарну перспективу застосування цих покриттів у якості захисних. Варто також відзначити, що твердість відповідних одношарових покриттів TiN та ZrN змінюється від 22 до 24 ГПа, отже осадження багат шарових покриттів відповідної архітектури дозволяє суттєво збільшити твердість та отримати такі значення, що є недосяжними для одношарових покриттів у звичайних умовах. Найбільші середні

значення мікротвердості були зафіксовані для покриттів з найменшою товщиною осаджених бішарів 40 нм, у той час як збільшення товщини бішарів до 70 та 250 нм призвело до помітного зменшення значень мікротвердості. Для значень нанотвердості спостерігається аналогічна залежність, хоча на даний параметр також суттєво впливає кількість осаджених шарів та загальна товщина покриттів, тобто покриття серії 311 з товщиною бішарів 40 нм та загальною товщиною 13 мкм демонструють помітно меншу нанотвердість у порівнянні з покриттями серії 314, що мали таку ж саму товщину бішарів, але значно більшу загальну товщину 19 мкм.

Таблиця 4.5.

Узагальнені результати досліджень мікро- та нанотвердості багатошарових покриттів  $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n/\text{П}$

Серія	$H_{\text{мікро}}$ , ГПа	$H_{\text{нано}}$ , ГПа
311	42	30,14
312	38	34,43
313	36	38,21
314	42	39,13

Результати дослідження механічних властивостей багатошарових покриттів  $[\text{MoN}/\text{CrN}]_n/\text{П}$  за стандартними методиками представлені на рис. 4.11. Найбільші значення твердості були зафіксовані для зразків з покриттями, осадженими при потенціалі зміщення -20 В, при якому, також, зростала концентрація азоту в покриттях. Для даної серії покриттів твердість збільшувалася зі зменшенням товщини бішарів, що пояснюється ефектом Холла-Петча [15], згідно з яким дислокації, що виникають на межах відокремлення шарів, заважають поширенню тріщин, тим самим збільшуючи міцність матеріалу.

Із приведених на рис. 4.11 а результатів, значення твердості для зразків 321 – 326, осаджених при подачі на підкладинки потенціалу зміщення -20 В,

варіюються в діапазоні від 25 до 39 ГПа, причому значне зростання твердості фіксується при товщині бішарів 60 нм, що цілком відповідає результатами досліджень механічних характеристик багатошарових покриттів  $[\text{TiN}/\text{MoN}]_n/\text{П}$  та  $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n/\text{П}$ . Варто відзначити, що деякі покриття демонстрували значення твердості до 42,3 ГПа, що дозволяє зарахувати їх до класу надтвердих матеріалів. Зі збільшенням потенціалу зміщення до -150 В тенденція зростання твердості зі зменшенням товщин бішарів простежується лише для товщин індивідуальних шарів, що дорівнювали 40-50 нм, у той час, як подальше зменшення товщин бішарів призводить до зменшення твердості. Беручи до уваги результати досліджень структурно-фазового складу покриттів серій 331 – 335, можна висловити припущення, що причиною такого падіння твердості є втрата бар'єрних властивостей у зв'язку з інтенсифікацією процесів змішування високоенергетичних частинок у ділянках покриттів навколо інтерфейсів. У відносно тонких шарах покриттів, товщиною до декількох десятків нанометрів, це призвело до формування великої кількості змішаних ділянок, що склалися з твердого розчину  $(\text{Cr},\text{Mo})\text{N}$  [378,384], що у підсумку й призвело до падіння твердості.

Для покриттів, осаджених при найбільшому потенціалі зміщення -300 В, тенденція зменшення твердості фіксувалася і для більш товстих шарів (рис. 4.11 а, голуба лінія). Варто відзначити, що найбільша твердість фіксувалася за умови присутності у шарах покриттів фази нітриду хрому з кубічною ґраткою.

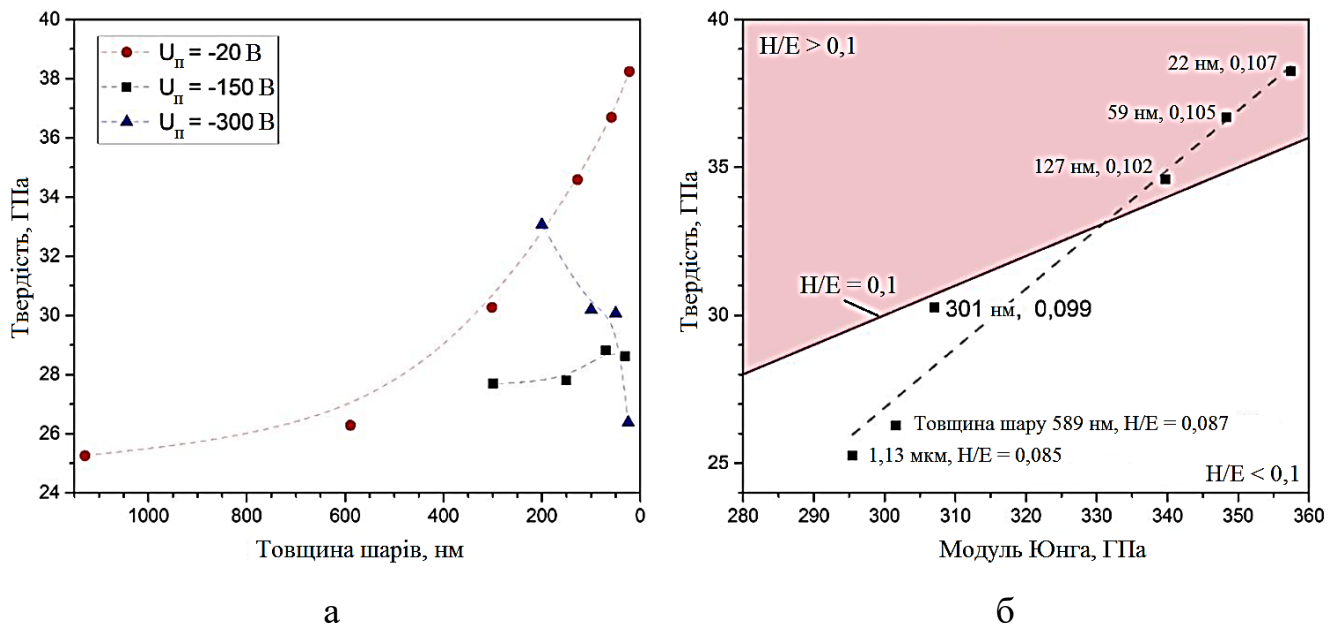


Рис. 4.11. Результати досліджень механічних характеристик багат шарових покриттів  $[\text{MoN/CrN}]_n/\text{П}$ : твердість покриттів, осаджених при різних потенціалах зміщення (а) та пластичні властивості покриттів 321 – 326 (б)

З метою подальшої оцінки механічних властивостей покриттів серій 321 – 326, що продемонстрували найбільші значення твердості, було розглянуто співвідношення твердості до модуля пружності, тобто параметр  $H/E$  [15,385–389]. Рис. 4.11 б розділений на дві частини лінією  $H/E = 0,1$ . Три зразки потрапили у так звану зону пластичності ( $H/E > 0,1$ ), що дозволяє охарактеризувати їх як покриття з покращеним спротивом зношуванню. Із рис. 4.11 б також добре простежується збільшення таких параметрів, як твердість, модуль пружності та співвідношення  $H/E$  зі зменшенням товщини бішарів, що також може бути пояснено зменшенням розмірів зерен у покриттях, і, як наслідок, збільшенням кількості міжфазних границь та посиленню ефекту Холла-Петча, тобто запобіганням руху дислокацій.

Наостанок розглянемо механічні властивості багат шарових покриттів  $[\text{TiN/SiC}]_n/\text{П}$ . На рис. 4.12 показані залежності нанотвердості ( $H$ ), Твердості по Кнуппу ( $HK$ ) та модуля пружності ( $E$ ) осаджених покриттів від температури підкладинок під час осадження. Помітно стрімке зростання значень  $H$ ,  $HK$  та  $E$  при температурах, вищих за 373 К, що може бути викликано формуванням кристалітів як у шарах  $\text{TiN}$ , так і у шарах  $\text{SiC}$ , у покриттях серій 353 та 354,

осаджених при більших температурах (більш детально утворення кристалічних структур у покриттях  $[\text{TiN/SiC}]_n/\text{П}$  висвітлено у Розділі 3). Твердість по Кнуппу сягає значень 53 ГПа, у той час як нанотвердість змінюється від 32 до 34 ГПа при динамічному режимі втискання індентору, що суттєво перевищує значення, отримані іншими дослідниками у роботах [390,391], у яких нанотвердість у динамічному режимі індентування приблизно дорівнювала 18 ГПа для покриттів з оптимальною товщиною шарів SiC (0,6 нм). Згідно з сучасними підходами до формування надтвердих нанокompatитних покриттів ( $H \geq 40$  ГПа) [7], якщо зерна однієї фази розміром приблизно 10 нм оточені аморфним матеріалом іншої фази, твердість таких покриттів може сягати вражаючих значень 70 – 100 ГПа. Отримані нами результати добре узгоджуються з даною теорією, незважаючи на те, що нанокристалічна фаза досліджуваних покриттів  $[\text{TiN/SiC}]_n/\text{П}$  має дещо менші розміри.

Варто зазначити, що багатошарова структура з нанокompatитних шарів покращує механічні характеристики досліджуваних зразків, тим не менш, зафіксоване зростання не є зовсім типовим для багатошарових покриттів, у яких кристалічні інтерфейси розсіюють напруження зсуву та деформації. Тому буде доцільним припустити, що інтерстиціальні ефекти (ефекти на границях відокремлення шарів) та перестановки між фазами  $[\text{TiN/SiC}]_n/\text{П}$  також відіграють певну роль у покращенні механічних характеристик покриттів. Проведені експериментальні дослідження вказують, що період бішарів змінювався у залежності від температури підкладинок під час осадження, отже виникали певні явища на границях відокремлення шарів, дифузія іонів або кристалізація нових фаз. Додатково, дослідження ВІМС також чітко вказують на інтерстиціальні ефекти між шарами TiN і SiC. Тому можна припустити, що кристаліти на границях шарів TiN та SiC можуть бути відповідальними за приріст твердості та фізико-хімічні зміни в зразках.

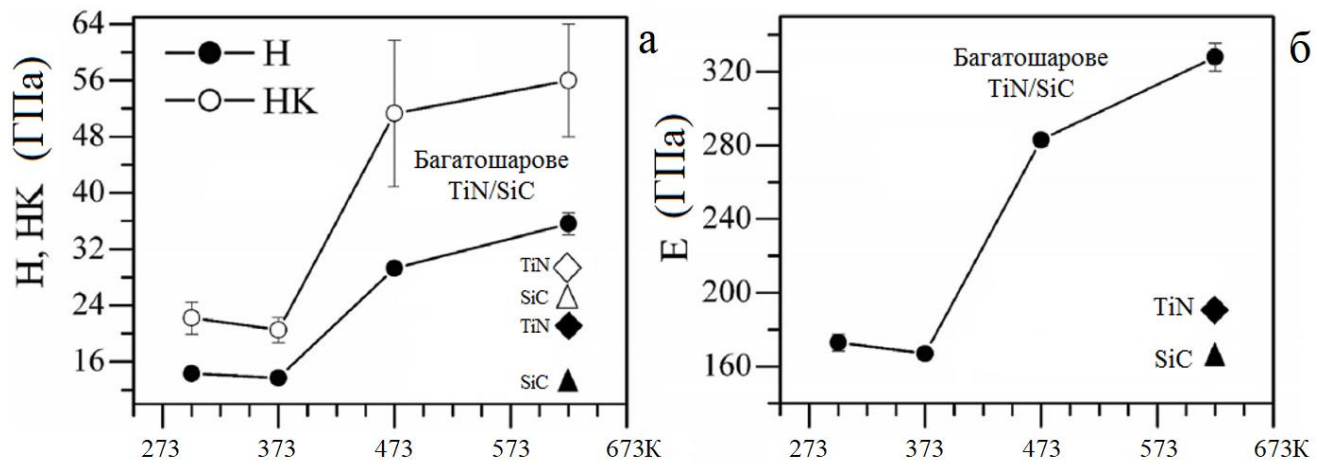


Рис. 4.12. Показники нанотвердості та твердості по Кнуппу (а) та модуля пружності (б) багатошарових покриттів  $[\text{TiN/SiC}]_n/\text{П}$  серій 351 – 354 та одношарових покриттів TiN серії 355 та SiC серії 356 у залежності від температури підкладинок.

## 4.2 Трибологічні властивості покриттів

Однім з важливих завдань сучасного матеріалознавства є вирішення проблеми зменшення зношування деталей машин та механізмів, різального інструменту тощо. Концепція створення покриттів із гарними трибологічними властивостями прямує у напрямку оптимізації двох основних характеристик наноструктурних покриттів, тобто збільшення твердості  $H$  з одночасним зменшенням модуля пружності  $E$ , що дозволяє досягти підвищення індексу пластичності  $H/E$ . Даний індекс відіграє неабияку роль для характеристикації покриттів, оскільки їх поведінка під навантаженням має узгоджуватися з характеристиками підкладинок. Із цього випливає, що модулі пружності підкладинок та покриттів мають бути максимально наближені один до одного, що дозволить зменшити пікові значення напружень у точках контакту, а також знизити значення напружень, що виникають на поверхні відокремлення між твердим покриттям та підкладкою [163,344].

Розвиток загальних уявлень та ідей щодо створення зносостійких покриттів пов'язаний, у першу чергу, з роботами Холмберга [93,267], у яких приведена класифікація взаємодій у процесі тертя поверхонь, а саме: а) макромеханічна; б) мікромеханічна; в) процеси переносу речовини; г) трибомеханічна та д) наномеханічна взаємодія. До першого класу відносяться макроскопічні процеси, що виникають під впливом макроскопічних навантажень, що викликають появу напружень та деформацій у приповерхневих шарах [295,326]. Механізми процесів на макрорівні, перш за все, пов'язані з зародженням та розвитком тріщин, утворенням сколів тощо. Переніс речовини та трибомеханічні реакції поверхні зумовлені, в основному, характеристиками матеріалів та їх фазовим складом.

Висновок про механізми зношування можна зробити на основі вивчення доріжок тертя. Відомо, що основними механізмами зношування покриттів є адгезійне зношування, при якому відбувається активне перенесення матеріалу покриття на контр-тіло; абразивне зношування, при якому відбувається формування більш твердим матеріалом контр-тіла канавок на поверхні матеріалу покриття; втомне зношування, при якому відбувається видалення частинок покриття; пластична деформація матеріалу покриття.

#### **4.2.1 Багатокомпонентні покриття $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}$ , $(\text{TiZrHfVNb})\text{N}$ і $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}$ [36,39,43,46,47,51–54,56,60]**

Особливості вакуумно-дугового осадження дозволяють отримати покриття, що можуть переважати звичайні керамічні за багатьма показниками, такими як адгезія, твердість, в'язкість руйнування тощо [385]. Подібні покриття зазвичай являють собою з'єднання типу фаз впровадження, однак застосування легуючих елементів з низькою розчинністю може привести до формування фаз заміщення, що є ключовим параметром для створення нанокристалічних фаз та склоподібних плівок. Перед усім, підбір складових елементів для створення зносостійких покриттів базується на здатності елементів утворювати нітриди. У нашому

випадку Ti, Hf, Zr, V, Nb, Y та Ta володіють високою теплою утворення нітридів (табл. 2.2), при цьому температура їх топлення перевищує 1970 К. Варто також відзначити, що атоми обраних елементів характеризуються близькими геометричними розмірами та електронною сумісністю, що суттєво розширює межі їх взаємної розчинності. У результаті, рушійні термодинамічні сили кристалізації з розплаву є більш сильними, ніж сили аморфізації. Основою для створення зносостійких покриттів є використання матеріалів, що мають власну високу термостійкість, однак варто відзначити, що основним недоліком вакуумно-дугових покриттів є наявність крапельної фракції мікронних та субмікронних розмірів, що суттєво впливає на спротив зношуванню захисних покриттів.

У якості зразку для трибологічних випробувань п'ятиелементних покриттів було обране покриття (TiZrHfVNb)N (зразок серії № 215), осаджене при потенціалі зміщення  $U_n = -230$  В та тиску робочої атмосфери  $P_N = 0,2$  Па. Згідно з роботою [145] та нашими дослідженнями, такі значення параметрів осадження сприяють зменшенню крапельної фракції на поверхні покриттів. Морфологія поверхні досліджуваного зразку представлена на рис. 4.13, з якого видно, що поверхня покриття має досить однорідний вигляд з мінімальним включенням частинок макроскопічних розмірів. Присутність невеликих кратерів пояснюється процесами розпорошення завдяки високій енергії осаджуваних іонів.

Трибологічні випробування проводилися на автоматизованій машині тертя «Tribometer» CSM Instruments у повітрі за схемою «кулька-диск» при температурі 293 К. Нагадаємо, що підкладинка для даного покриття була виготовлена зі сталі 45 (HRC = 55) та мала вигляд металевого диску діаметром 50 мм і товщиною 5 мм. Профілограми поверхні підкладинки, а також покриття одразу після осадження та результати трибологічних іспитів показані рис. 4.14.



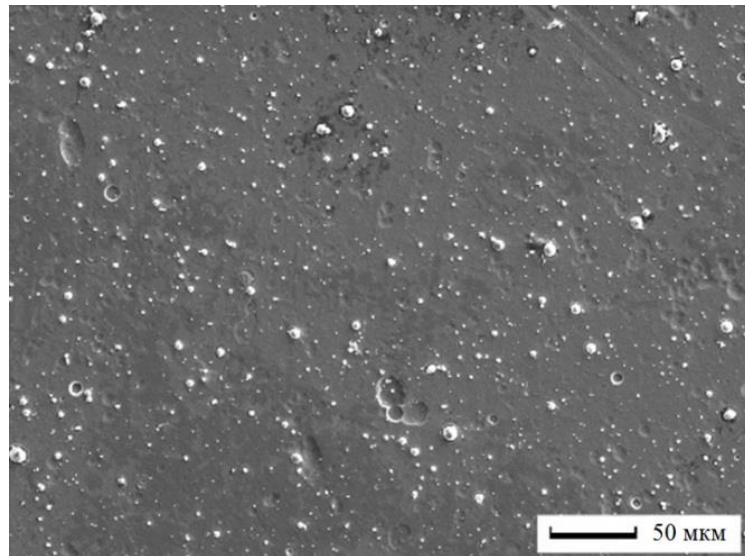
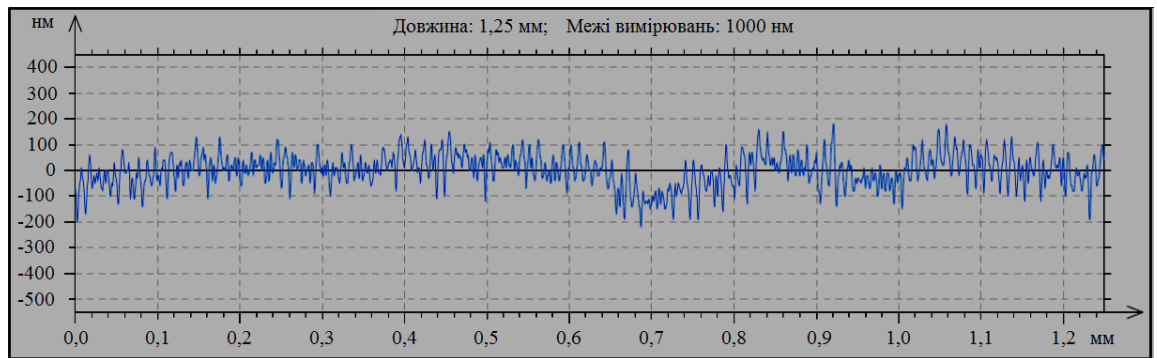
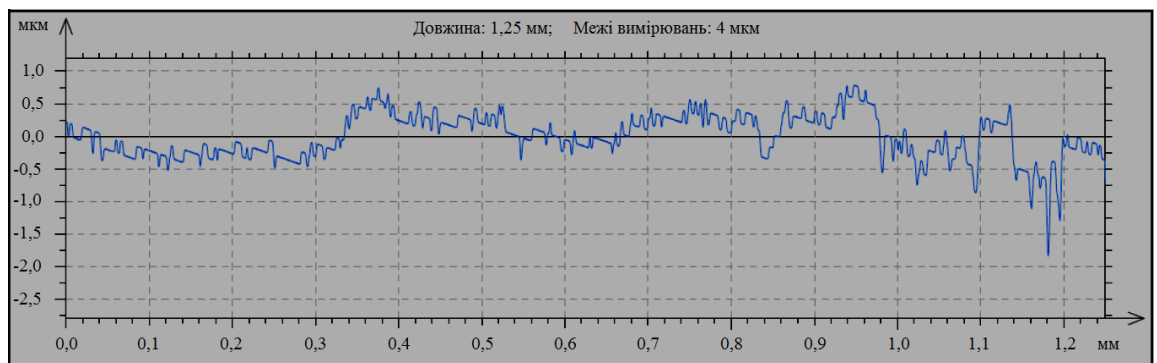


Рис. 4.13. Зображення поверхні нітридного покриття  $(\text{TiHfZrVNb})\text{N}$  (зразок серії 215), отримане методом РЕМ

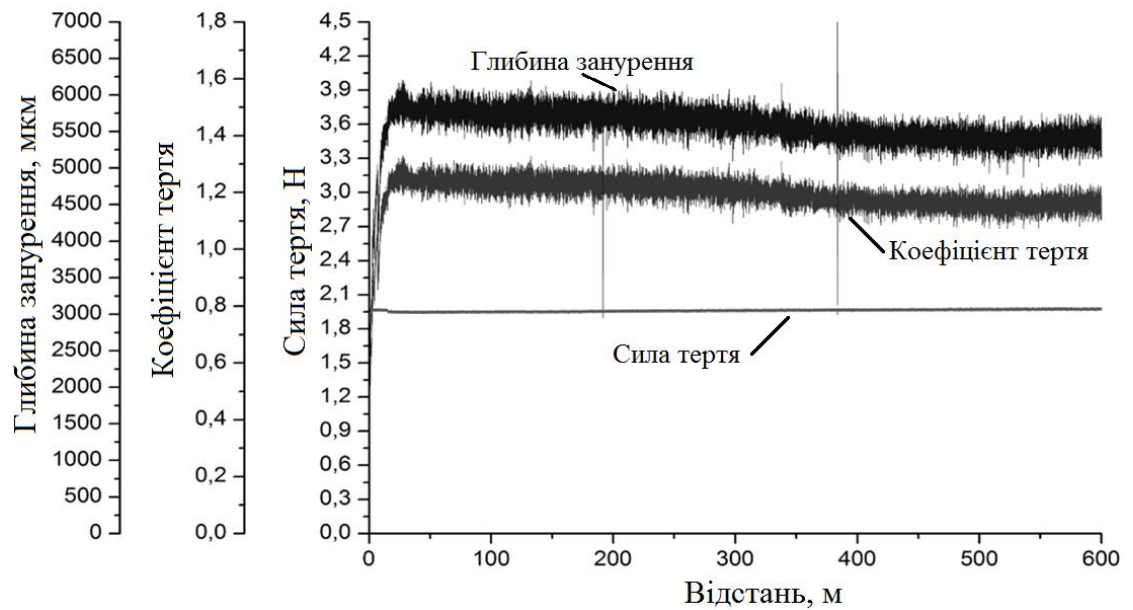
За умови відсутності покриття, шерсткість сталевому диску складає  $R_a = 0,088$  мкм. Нанесення нітридного покриття  $(\text{TiZrHfVNb})\text{N}$  товщиною 4,0 мкм вакуумно-дуговим методом на поліровану поверхню сталевому диску призводить до зростання шерсткості (рис. 4.14 б) до 0,36 мкм, що може бути пов'язане як з наявністю потоку макрочастинок, так і з формуванням кратерів під час осадження покриття завдяки особливостям вакуумно-дугового методу. Узагальнені результати трибологічних тестів подані у вигляді табл. 4.6. Згідно з рис. 4.14 б та табл. 4.6 можна зробити висновок, що осадження нітридного покриття  $(\text{TiZrHfVNb})\text{N}$  на сталеву підкладку призводить до збільшення коефіцієнту тертя від 0,674 до 1,193, що узгоджується з результатами досліджень поверхні сталеві підкладки. Варто відзначити, що покриття  $(\text{TiZrHfVNb})\text{N}$  має відносно менший коефіцієнт тертя у порівнянні з іншими нітридними покриттями на основі високоентропійних сплавів, наприклад, 0,76 для покриття  $(\text{AlCrTaTiZr})\text{N}$  [173], 0,96 – для  $(\text{TiZrNbHfTa})\text{N}$  [138], 0,8 – для  $(\text{AlCrMoTaTiZr})\text{N}$  [148] тощо. Найбільш ймовірно, наявність меншого коефіцієнту тертя досліджуваного покриття зумовлена включенням до його складу більш стійких до зношування хімічних елементів, таких як Cr, Ta та Mo.



а



б



в

Рис. 4.14. Профіль шерсткості поверхні сталевій підкладинки після полірування (а), після нанесення покриття  $(\text{TiZrHfVNb})\text{N}$  (б) та результати трибологічних випробувань осадженого покриття (в)

Таблиця 4.6

## Трибологічні характеристики досліджуваного покриття (TiZrHfVNb)N

Матеріал	Коефіцієнт тертя, $\mu$		Фактор зношування, $\text{мм}^3 \times \text{Н}^{-1} \times \text{мм}^{-1}$	
	Початковий	Експерим.	контртіла ( $\times 10^{-5}$ )	зразка ( $\times 10^{-6}$ )
Покриття (TiHfZrVNb)N	0,469	1,19	2,401	0,39
Сталь 45	0,204	0,67	0,269	35,36

Дослідження зносостійкості покриття (TiZrHfVNb)N показало помітне збільшення стійкості зразку до зношування ( $0,39 \times 10^{-6} \text{ мм}^3 \times \text{Н}^{-1} \times \text{мм}^{-1}$  та  $35,36 \times 10^{-6} \text{ мм}^3 \times \text{Н}^{-1} \times \text{мм}^{-1}$  (табл. 4.6)). Порівнюючи ці значення з відповідними характеристиками для інших багатокомпонентних нітридних покриттів ( $3,66 \times 10^{-6} \text{ мм}^3 \times \text{Н}^{-1} \times \text{мм}^{-1}$  для покриття (AlCrTaTiZr)N [146],  $2,9 \times 10^{-6} \text{ мм}^3 \times \text{Н}^{-1} \times \text{мм}^{-1}$  – (TiZrNbHfTa)N [138],  $2,9 \times 10^{-6} \text{ мм}^3 \times \text{Н}^{-1} \times \text{мм}^{-1}$  для (AlCrMoTaTiZr)N [148]), бачимо невелике зростання фактору зношування, що може бути пов'язане з досить високою твердістю покриття 36 ГПа.

Зважаючи на результати досліджень, можна сказати, що нітридні покриття (TiZrHfVNb)N можуть використовуватися у якості матеріалів для забезпечення підвищення ресурсу та надійності механізмів і агрегатів, що працюють в умовах тертя. На рис. 4.15 а і б приведені мікрофотографії доріжок тертя, що утворилися на поверхні досліджуваного покриття після проведення експериментів на зношування. Можна зробити висновок, що наявність слідів подряпин, а також частинко-подібних продуктів зношування свідчать про абразивний характер зношування покриття. Канавка зношування має гладку поверхню (рис. 4.15 а і б), а сам факт її наявності може бути пояснений присутністю досить великої кількості дефектів у покритті. Ширина канавки дорівнює 418,71 мкм.

На рис. 4.15 в і г показані результати досліджень продуктів зношування вздовж утвореної канавки, що чітко демонструють наявність матеріалу контр-тіла

на поверхні канавки. Це свідчить про те, що у процесі трибологічних випробувань відбувалося зношення не лише матеріалу покриття, а й матеріалу суттєво більш міцного контр-тіла.

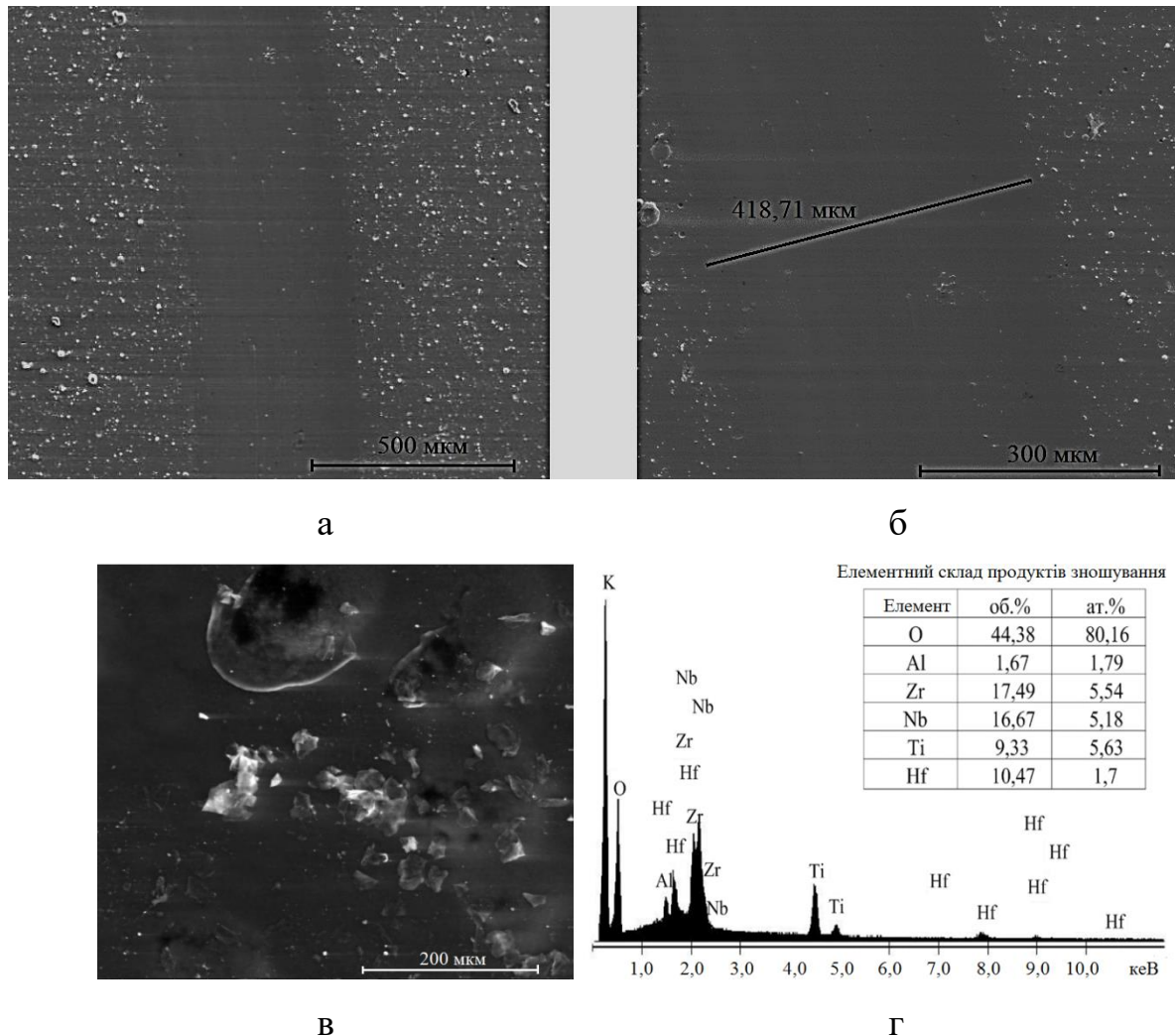


Рис. 4.15 Зображення поверхні тертя: загальний вигляд (а) та збільшене зображення доріжки тертя (б), зображення продуктів зношення нітридного покриття (TiHfZrVNb)N (в) та енергодисперсійний спектр розглядуваної ділянки доріжки тертя (г)

Енергодисперсійний спектр (рис. 4.15 г) засвідчує наявність оксиду алюмінію на поверхні покриття після тестів на зношення, що пояснюється переносом матеріалу контр-тіла на покриття у процесі тертя. Цей факт також

підтверджується даними табл. 4.6, а також порівнянням факторів зношування контр-тіла та зразка. Дослідження елементного складу продуктів зношування також вказує на присутність атомів складових елементів покриття, таких як Ti, Hf, Nb і Zr. Відсутність атомів V, вочевидь, пояснюється його малою концентрацією в покритті завдяки застосуванню великого потенціалу зміщення до підкладки під час осадження покриття, що призвело до процесів вторинного перерозподілення.

Вивчення трибологічних характеристик шестикомпонентних покриттів (TiZrHfVNbTa)N проводилося на приладі ДМ-8. З метою зменшення впливу крапельної фракції, тобто шерсткості покриття, та задля збільшення точності вимірювань, частина покриттів була відшліфована після осадження. Твердість покриттів (TiZrHfVNbTa)N складала  $HV_{0,2} = 51$  ГПа (покриття серії 218, осаджене при  $P_N = 0,4$  Па і  $U_n = -150$  В) і  $HV_{0,2} = 38$  ГПа (покриття серії 220, осаджене при  $P_N = 0,093$  Па і  $U_n = -150$  В). Середнє значення  $HV_{0,2} = 40$  ГПа було зафіксоване для покриттів, осаджених при  $U_n = -70$  В (покриття серій 216 і 217).

Аналізуючи РЕМ зображення доріжок тертя (рис. 4.16) та результати елементного аналізу (табл. 4.7), можна зробити висновок, що покриття під час усього процесу тертя не втрачають свою цілісність та не зношуються до підкладки. Під час тертя відбувається окисдно-механічне зношування, що з'являється внаслідок впливу навколишнього середовища та динамічної взаємодії матеріалу покриття з контр-тілом [392–395].

Також можна висловити припущення, що у процесі зношування на поверхні доріжок тертя формуються окисні плівки. Про це додатково свідчать результати досліджень продуктів зношування, отримані методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії, що представлені у табл. 4.8, та відповідні зображення їх поверхні (рис. 4.17), отримані за допомогою растрової електронної мікроскопії.

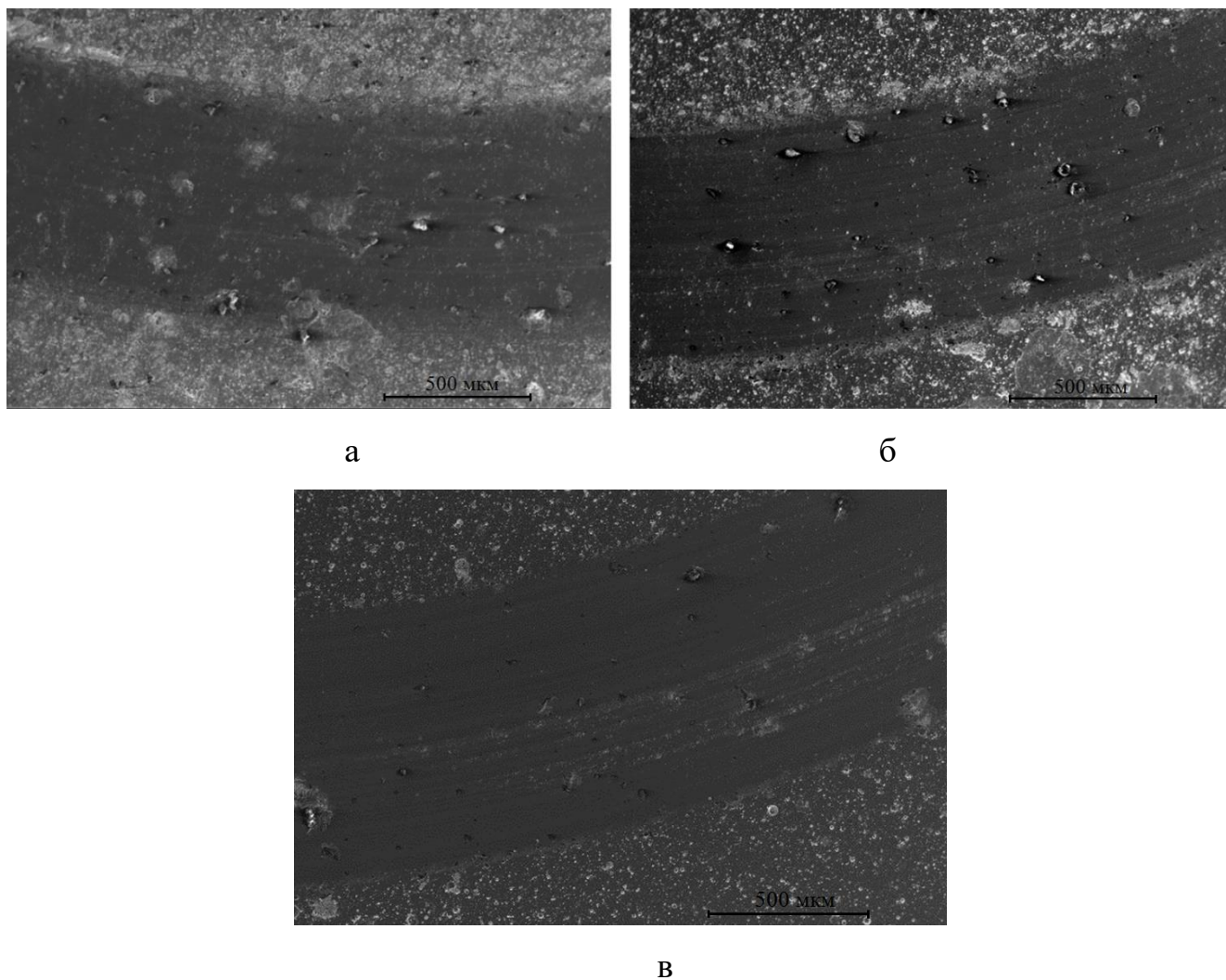


Рис. 4.16. РЕМ зображення доріжок зношування у покриттях серій 216 (а), 218 (б) та 220 (в)

Таблиця 4.7

Елементний аналіз поверхні доріжок тертя покриттів (TiZrHfVNbTa)N  
(ат.%)

№ серії	N	O	Zr	Nb	Ti	V	Hf	Ta
216	34,81	15,73	10,26	10,42	15,36	4,8	4,1	4,52
218	51,48	2,49	8,48	8,17	8,11	6,64	9,39	5,2
220	50,63	1,97	8,73	8,18	10,23	7,03	8,67	4,54

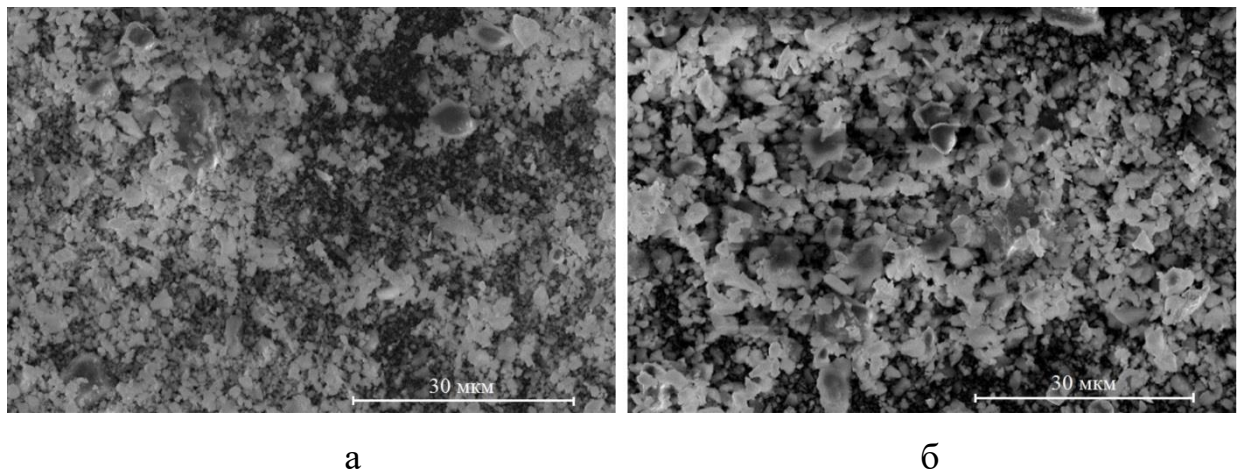


Рис. 4.17. РЕМ зображення продуктів зношування покриттів (TiZrHfVNbTa)N, серій 201 (а) та 202 (б)

Таблиця 4.8

Елементний склад продуктів зношування покриттів (TiZrHfVNbTa)N (ат.%)

№ серії	N	O	Al	Hf	Zr	Nb	Ti	V	Ta	Fe
216	–	75,76	6,72	–	4,72	4,51	8,28	–	–	–
217	17,92	37,28	9,93	4,69	5,58	5,81	9,37	–	–	9,42
219	27,26	49,07	2,98	3,4	3,76	3,65	3,57	2,93	2,91	0,47
220	23,01	51,67	8,85	2,59	2,97	2,86	3,2	2,24	2,18	0,43

Із отриманих результатів видно, що у покриттях, осаджених при меншому потенціалі зміщення  $-70$  В, відбувається більш сильне забруднення поверхні киснем. Такі продукти зношування, з одного боку, захищають поверхню покриттів від безпосереднього зношування, однак, з іншого боку, вони утворюють оксиди з такими металами, як Ti, Nb, Hf. Продукти оксидного зношування можуть мати більшу твердість, що у свою чергу може викликати появу абразивного зношування. У зв'язку з цим, важливими будуть значення коефіцієнту тертя та зносостійкості покриттів у порівнянні зі зношенням контр-тіла. На рис. 4.18 приведені типові графіки залежності коефіцієнтів та сили тертя від часу при випробуваннях зразку серії 216.

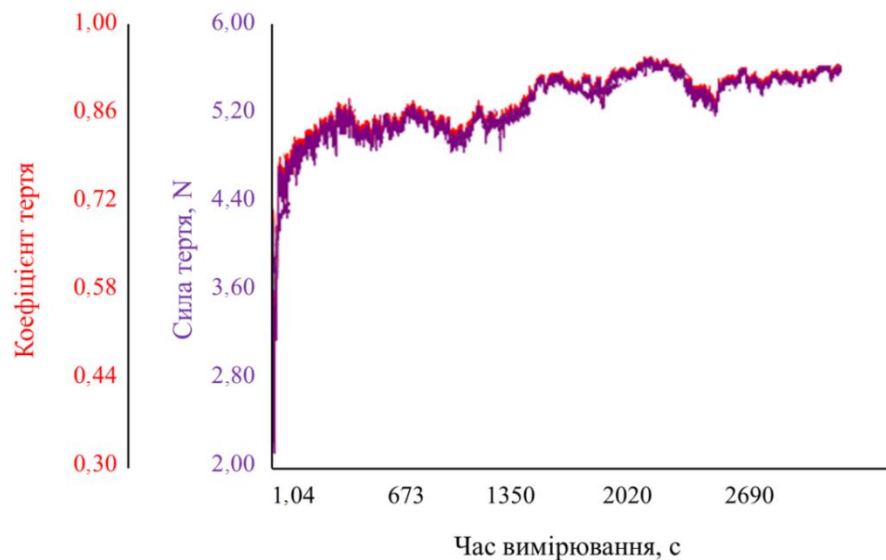


Рис. 4.18. Результати трибологічних досліджень покриття (TiZrHfVNbTa)N серії 216

З початком випробувань коефіцієнт тертя збільшується та змінюється в межах 0,8 – 0,92. Стабільні ділянки відсутні, що, можливо, пов'язане з особливостями рельєфу поверхні зразків.

Значення коефіцієнту тертя  $\mu$  та зносостійкості, отримані при проведенні випробувань типу «покриття (TiZrHfVNbTa)N – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>», приведені в табл. 4.9. Для всіх зразків коефіцієнт тертя наближено дорівнює 0,9 і настільки високі значення можна пояснити наявністю крапельних фракцій, що є типовими для вакуумно-дугових покриттів. Варто відзначити, що в умовах тертя, реалізованих під час експерименту, багатокомпонентні нітридні покриття (TiZrHfVNbTa)N демонструють досить високу зносостійкість, причому найбільша зносостійкість досягається покриттями серії 220, осадженими при  $P_N = 0,093$  Па та  $U_n = -150$  В. Дані покриття характеризуються відсутністю переважної орієнтації кристалітів та найбільшою величиною мікродеформацій. Для покриттів, осаджених при  $U_n = -70$  В, подібна тенденція зберігається, однак ці покриття мають більш високий ступінь зношування, що також можна пояснити меншими за абсолютними значеннями мікродеформаціями.



Таблиця 4.9

Трибологічні характеристики систем «підкладинка сталь 45 – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>» та «покриття (TiZrHfVNbTa)N – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>»

Зразок/покриття	Коефіцієнт тертя, $\mu$		Фактор зношування мм <sup>3</sup> ·Н <sup>-1</sup> ·мм <sup>-1</sup>	
	Початк.	Експ.	Контр-тіла (·10 <sup>-6</sup> )	Зразка (·10 <sup>-5</sup> )
Сталь 45	0,211	0,474	4,69	5,12
Серія 216	0,687	0,98	7,11	3,27
Серія 217	0,701	1,01	6,98	3,83
Серія 219	0,611	0,901	8,74	2,74
Серія 220	0,507	0,864	9,92	2,12

Порівнюючи результати досліджень зносостійкості п'ятиелементних (TiZrHfVNb)N та шестиелементних нітридних покриттів, можна помітити, що шестикомпонентні покриття (TiZrHfVNbTa)N характеризуються більшим фактором зношування, найвище значення якого під час експериментів дорівнювало  $2,12 \cdot 10^{-5}$  мм<sup>3</sup>·Н<sup>-1</sup>·мм<sup>-1</sup>, у той час, як покриття (TiZrHfVNb)N мають даний параметр на рівні  $0,039 \cdot 10^{-5}$  мм<sup>3</sup>·Н<sup>-1</sup>·мм<sup>-1</sup>.

#### 4.2.2 Багатошарові покриття [TiN/MoN]<sub>n</sub>/П, [TiN/ZrN]<sub>n</sub>/П і [MoN/CrN]<sub>n</sub>/П [33,41,45,48,49,55,57,59,381]

Трибологічні дослідження багатошарових покриттів [TiN/MoN]<sub>n</sub>/П з різними товщинами бішарів проводили за допомогою приладу REVETEST (CSM Instruments), при цьому вимірювали коефіцієнт тертя  $\mu$ , стійкість до зношування та акустичну емісію при втисканні пірамідки Rokwell-C. Дослідження трибологічних властивостей даних покриттів показує, що шерсткість поверхні покриттів  $R_a$  досягає 0,3 мкм, коефіцієнт тертя змінюється від 0,09 до 0,12.

Критичні навантаження  $L_{C3}$ , при який починається руйнування покриттів, дорівнювали 64,8 – 66,2 (серія 301,  $\lambda = 25$  нм), 61,0 – 63,2 (серія 302,  $\lambda = 50$  нм) та 42,5 – 45,8 (серія 303,  $\lambda = 100$  нм). Отже, найменше значення критичного навантаження  $L_{C3}$  дорівнює 42,5 Н і воно було зафіксоване для покриттів серії 303 з найбільшою товщиною бішару 100 нм. Зменшення товщини бішару до 50 нм призводило до зростання критичного навантаження до 61 Н, а для найменшої товщини бішару  $\lambda = 25$  нм значення критичного навантаження взагалі досягали свого максимального показнику 64,8 Н. Таким чином, осадження покриттів з найменшою товщиною бішарів призводить до збільшення питомої щільності міжфазних границь у одиниці об'єму та, в свою чергу, до зростання критичних навантажень, при яких відбувається руйнування матеріалу покриття. Іншими словами, чим менша товщина шарів досліджуваних багатошарових покриттів  $[\text{TiN}/\text{MoN}]_n/\text{П}$ , тим вищі значення критичних навантажень. Можна висловити припущення, що при малій товщині шарів нанозерна огортаються одним нітридним моношаром, тому міцність нанокомпозиту збільшується завдяки запобіганню зсуву границь зерен, тобто прослизанню. Можливим механізмом підвищення твердості у таких гетероструктурах, згідно з моделлю Кохлера [205], є переніс валентного заряду, зменшення розмірів нанозерен та зменшення ентропії змішування [6]. Найменше зношування покриттів дорівнювало  $2,327 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{мм}^{-1}$  і спостерігалось для покриттів з товщиною бішару 25 нм, при цьому зношення контр-тіла складало  $0,148 \text{ мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{мм}^{-1}$ .

Результати трибологічних випробувань покриттів  $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n/\text{П}$ , що проводилися в умовах сухого тертя при кімнатній температурі, приведені у табл. 4.10. Отримані багатошарові покриття характеризуються досить високим коефіцієнтом тертя у парі з контр-тілом з  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . У табл. 4.11 приведені порівняльні результати трибологічних досліджень одношарових покриттів  $\text{TiN}$ ,  $\text{TiSiN}$ ,  $\text{TiZrSiN}$ , отримані з роботи [396], та досліджуваних багатошарових покриттів  $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n/\text{П}$ .

Таблиця 4.10

Трибологічні властивості багат шарових покриттів  $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n/\text{П}$ 

Серія	Коефіцієнт тертя		Інтенсивність зношування, $\text{мм}^3 \times \text{Н}^{-1} \times \text{мм}^{-1}$	
	Початковий етап	Під час досліджень	Контр-тіла ( $\times 10^{-6}$ )	Зразків з покриттями ( $\times 10^{-5}$ )
311	0,59	1,0	1,9	1,3
312	0,62	1,2	2,0	1,5
313	0,62	1,1	2,2	1,4

Таблиця 4.11

Трибологічні властивості одно шарових покриттів TiN, TiSiN, TiZrSiN та багат шарових покриттів  $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n/\text{П}$ 

Покриття	Температура під час тестів, К	Інтенсивність зношування контр-тіла ( $\text{мм}^3/\text{нм}$ )	Інтенсивність зношування покриття ( $\text{мм}^3/\text{нм}$ )	Коефіцієнт тертя
TiN	293	$6,75 \cdot 10^{-5}$	$3,30 \cdot 10^{-5}$	0,81
	573	$3,62 \cdot 10^{-5}$	$3,51 \cdot 10^{-5}$	0,87
	773	$5,16 \cdot 10^{-5}$	$3,83 \cdot 10^{-5}$	0,91
TiSiN	293	$7,69 \cdot 10^{-5}$	$3,28 \cdot 10^{-5}$	0,88
	573	$2,63 \cdot 10^{-5}$	$3,49 \cdot 10^{-5}$	0,82
	773	$1,95 \cdot 10^{-5}$	$2,75 \cdot 10^{-5}$	0,69
TiZrSiN	293	$7,59 \cdot 10^{-5}$	$1,93 \cdot 10^{-5}$	0,80
	573	$2,22 \cdot 10^{-5}$	$3,14 \cdot 10^{-5}$	0,71
	773	$1,49 \cdot 10^{-5}$	$2,81 \cdot 10^{-5}$	0,58
$[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n/\text{П}$	293	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	1,0
	973 (у повітрі)	$1,21 \cdot 10^{-6}$	$1,56 \cdot 10^{-5}$	0,435

Варто відзначити, що коефіцієнт тертя багатошарових покриттів суттєво вищий у порівнянні з одношаровими покриттями TiN, TiSiN, TiZrSiN, у той же час коефіцієнт зношування нижчий. На рис. 4.19 показані зображення доріжок тертя, отримані при дослідженнях зразків серій 311, 312 і 313. Зразки серії 314 при цьому не використовувалися для проведення трибологічних випробувань. Візуально видно, що доріжки тертя характеризуються відсутністю задирок, тріщини та відшарування не фіксуються, що вказує на досить непогану якість осаджених покриттів та їх адгезійну міцність. Усі покриття демонструють гарну стійкість до зношування, значення приведенного зношування дорівнюють  $(1,3 - 1,5) \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3 \times \text{Н}^{-1} \times \text{мм}^{-1}$ . Зношення контр-тіла відносно невелике та змінюється в інтервалі  $(1,9 - 2,2) \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3 \times \text{Н}^{-1} \times \text{мм}^{-1}$ . Зазначимо, що при проведенні трибологічних досліджень не фіксувалося розтріскування матеріалу покриттів та його відшарування від підкладинок. Під час абразивного зношування матеріал покриттів пластично не деформувався.

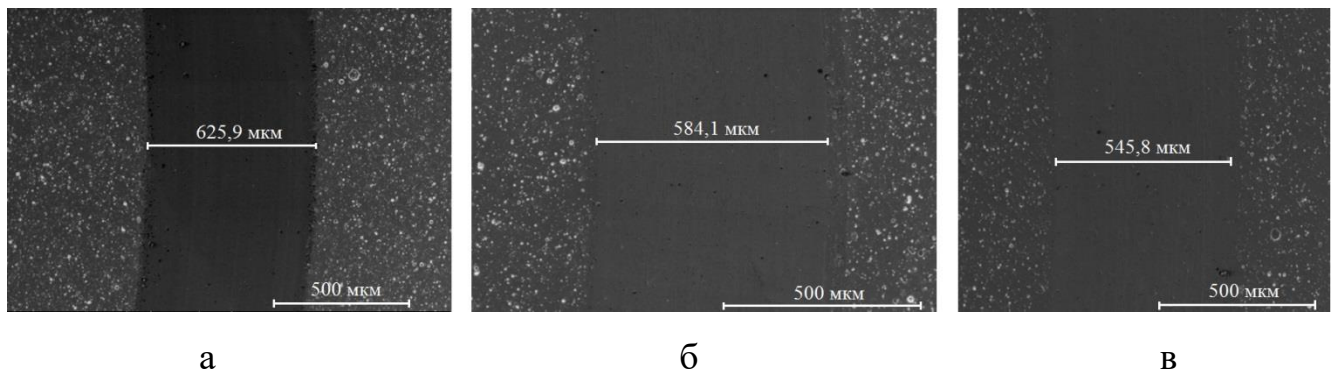


Рис. 4.19. Зображення доріжок тертя, утворених при проведенні трибологічних досліджень багатошарових покриттів  $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n/\text{П}$  серії 311 (а), 312 (б) і 313 (в)

Найбільші значення коефіцієнту тертя були зафіксовані для зразків серії 312. Після початку іспитів вони стрімко зростають до значень 1,2, а потім монотонно зростають до максимального значення 1,3. У той же час, значення коефіцієнтів тертя для зразків серій 311 і 313 на першому етапі від 0 до 300 м

суттєво відрізняються. Для покриттів серії 313 коефіцієнт тертя стрімко зростає до значення 1,2 та залишається практично незмінним до завершення іспитів. У той же час, значення коефіцієнту тертя для зразків серії 311 практично монотонно зростає протягом перших 300 м досліджень до значення 1,2, після чого стабілізується та залишається незмінним до завершення іспитів. Варто відзначити, що значення коефіцієнтів тертя залежать від товщини бішарів та загальної товщини покриттів. Найнижчі значення коефіцієнту тертя властиві покриттям серії 311 з найменшою товщиною бішарів 40 нм.

Трибологічні дослідження багатошарових покриттів  $[\text{MoN/CrN}]_n/\text{П}$  проводилися на зразку серії 334 за традиційною методикою. Початкове значення коефіцієнту тертя було зафіксоване на відмітці 0,535, однак протягом експерименту воно зросло до показника 0,579. Зношення сферичного контр-тіла з  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та покриття склав  $0,86 \cdot 10^{-7}$  та  $6,36 \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$  відповідно. При цьому варто відзначити появу вкраплень кубічних ґраток у шари  $(111)\text{CrN}/(111)\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ . На рис. 4.20 представлені зображення поверхні покриття після взаємодії з контр-тілом, з яких можна зробити припущення про абразивний механізм зношування покриття, що характеризується переносом матеріалу з поверхні, однорідністю зношування, симетричною формою профілю доріжки тертя, що повторює форму контр-тіла (рис. 4.20 в). Згідно з роботами [397–399], кількість перенесеного матеріалу залежить від сили адгезійних зв'язків, що безпосередньо пов'язана з електронною структурою контр-тіла з  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та багатошарового покриття  $[\text{MoN/CrN}]_n/\text{П}$ , а також з їх здатністю утворювати тверді розчини або інтерметалеві сполуки один з іншим [382]. Процес зношування не супроводжувався формуванням великих помітних тріщин на всіх етапах експерименту. Поблизу поверхні з'являлися мікротріщини, однак міжшарові межі суттєво змінили їх початковий напрямок розвитку, коли вони почали проникати всередину покриття. Отже, багатошарова структура сприяла покращенню трибологічних властивостей покриття, оскільки блокувала поширення дислокацій та локалізувала деформації у приповерхньому шарі.

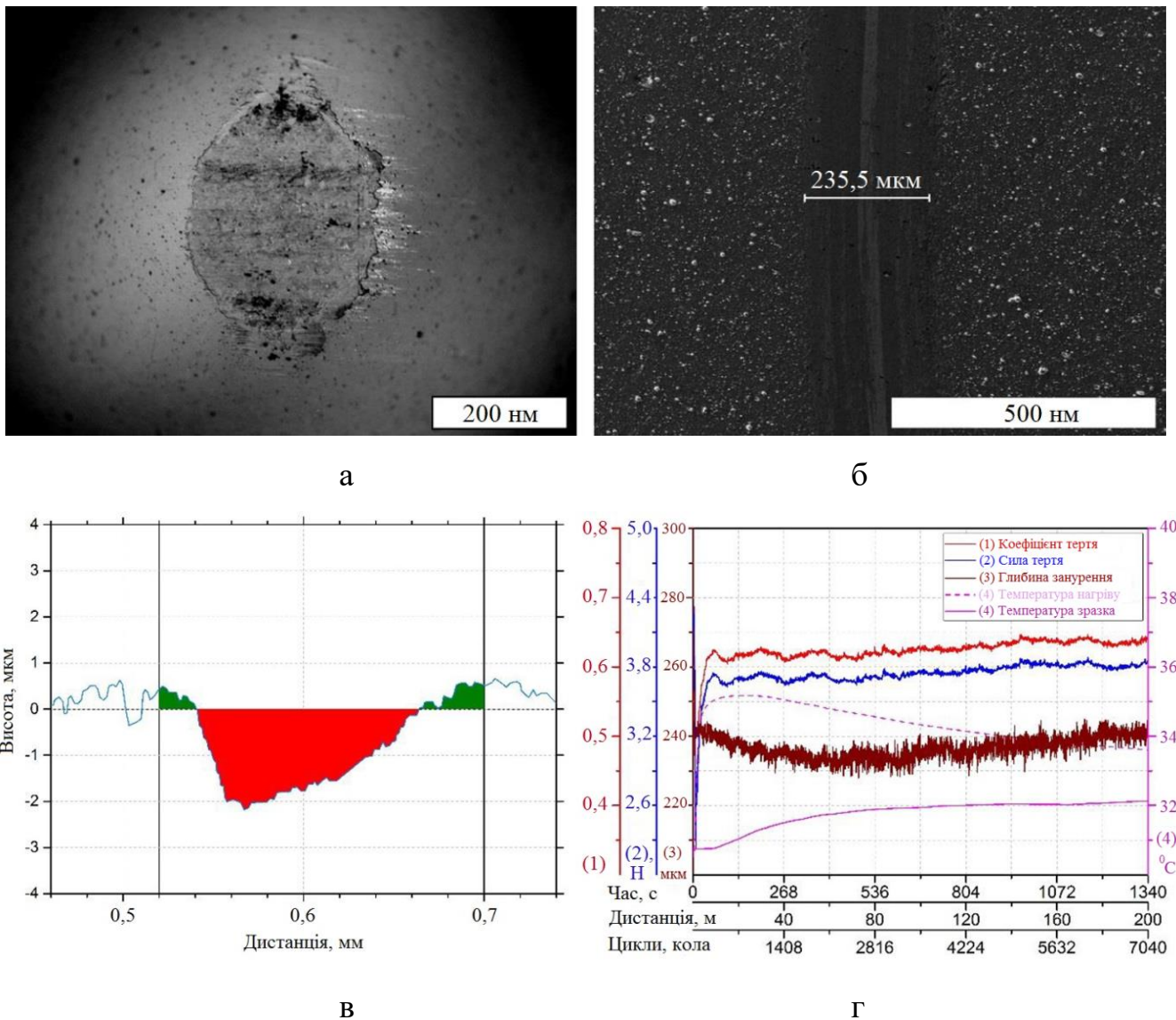


Рис. 4.20. Зображення сферичного кратеру у поверхні багат шарового покриття  $[\text{MoN/CrN}]_n/\text{П}$  після втискання сферичного контр-тіла (а), доріжка тертя (б), профілограма доріжки тертя (в) записані параметри трибологічних досліджень зразку 334 (г)

Досить великий рівень зносу свідчить про те, що покриття успішно протистояло руйнуванню під час випробувань. Відмітимо, що рівень зношування для інших покриттів збільшується зі зменшенням товщини бішарів [16,400]. У процесі експерименту було зафіксоване поступове збільшення коефіцієнту тертя у діапазоні 0,62 – 0,65 відповідно до прикладеного навантаження (3,65 – 3,82 Н). Максимальне збільшення коефіцієнту тертя спостерігалось на останньому етапі

досліджень при дистанції тертя 200 м та максимальному заглибленні контр-тіла в матеріал покриття. Зі зростанням глибини проникнення контр-тіла у покриття зменшувалася кількість перенесеного матеріалу покриття на контр-тіло, що теж додатково свідчить про адгезивний механізм зношування.

#### Висновки до розділу 4

1. 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 нанокompозитної 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 нанокompозитного стану при збільшенні концентрації алюмінію, при цьому їх зносостійкість збільшується від 0,9 до 1,09.

2. 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 и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, у той час, як відпалення покриттів NbAlN до аналогічних температур не призводить до помітних змін розмірів зерен та механічних характеристик.

3. Мікротвердість багатокомпонентних нітридних покриттів (TiZrAlYNb)N, (TiZrHfVNb)N і (TiZrHfVNbTa)N суттєво залежить від параметрів осадження, таких як тиск азоту та потенціал зміщення, та змінюється в інтервалі від 36 до 43 ГПа. 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  $0,039 \times 10^{-5} \text{ мм}^3 \times \text{Н}^{-1} \times \text{мм}^{-1}$ , що є безсумнівною перевагою даного типу багатокомпонентних нітридних покриттів.

4. 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. Твердість та приведений модуль пружності імплантованих азотом 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. Співвідношення  $H/E$  залишається рівним приблизно 0,1, що вказує на хорошу пластичність зразків.

5. При дослідженні механічних властивостей багат шарових покриттів  $[\text{TiN}/\text{MoN}]_n/\text{П}$  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 23 ГПа). Модуль пружності досліджуваних покриттів змінювався від 325 ГПа при товщині бішару 25 нм до 420 ГПа при 50 нм. Мікротвердість багат шарових 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 багат шарових 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 багат шарових покриттів у порівнянні з одношаровими досягається завдяки механізму зміцнення Холла-Петча. Причиною падіння твердості багат шарових 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 демонстрували гарні трибологічні властивості та спротив зношуванню, їх коефіцієнт тертя варіювався в діапазоні 1,0 – 1,2.

6. Твердість та модуль пружності багатошарових покриттів  $[\text{TiN/SiC}]_n/\text{П}$  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.

## 5. ВПЛИВ СТРУКТУРНИХ ХАРАКТЕРИСТИК, ЕЛЕМЕНТНОГО І ФАЗОВОГО СКЛАДУ НА МЕХАНІЧНІ ТА ТРИБОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ

### 5.1.1 Одношарові покриття [38,58]

Узагальнюючи результати комплексних експериментальних досліджень структурно-фазового стану та фізико-механічних властивостей одношарових покриттів NbN, NbSiN та NbAlN, можна зазначити наступне.

У покриттях на основі NbN формується двофазна нанокompatитна структура, а розмір кристалітів та шерсткість покриттів залежать від потенціалу зміщення, що подавався на підкладинки під час осадження. Додавання кремнію під час осадження призводить до формування нанокompatитних покриттів NbSiN, структура яких складається з кластерів нанокристалітів NbN<sub>x</sub>. Впровадження алюмінію до складу покриттів під час осадження призводить до формування нанокompatитних покриттів NbAlN, що складаються переважно з нанокompatитної структури ГЦК-NbN/*a*-AlN або NbN/(Nb,Al)N/*a*-AlN у залежності від умов осадження. Термічне відпалення покриттів NbN до температур, що перевищували 873 К, призводить до окислення відпалених шарів та до зменшення їх твердості. Відпалення покриттів NbN до температури 1273 К викликає їх рекристалізацію, внаслідок чого розміри кристалітів зростають майже втричі, а також до релаксації макропружень. 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. Твердість відпалених до температури 1273 К покриттів NbSiN зменшується завдяки частковому окисленню фаз NbN і Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, у той час, як відпалення покриттів NbAlN до аналогічних температур не призводить до помітних змін розмірів зерен та механічних характеристик. Покриття NbSiN демонструють більш високу твердість до 32 ГПа переважно за рахунок формування нанокompatитної 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 підкладинки під час осадження покриттів. Покриття NbAlN також демонструють зростання твердості від 27 до 31 ГПа внаслідок переходу від нанокристалічного до нанокompatитного стану при збільшенні концентрації алюмінію, при цьому їх зносостійкість збільшується від 0,9 до 1,09.

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. Моделювання покриттів NbSiN проводилося для гетероструктур NbN/Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, що склалися з шарів ε-NbN(001), δ-NbN(001) та δ-NbN(111) з інтерфейсним прошарком Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>. Розрахунки виконувалися для температур 0 К та 1400 К. Були обрані конфігурації наноструктур, найбільш стабільних для систем TiN/Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>. Для покриттів NbAlN проводилися розрахунки для B1-NbN фази, твердих розчинів B1-Nb<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N, B1-NbN(001)/B1-AlN гетероструктур і впорядкованої фази Nb<sub>2</sub>AlN.

Після молекулярно-динамічного врівноваження геометрія гетероструктур була оптимізована шляхом одночасної релаксації базових векторів суперґратки та позицій атомів всередині суперґратки з використанням алгоритму BFGS [308]. Під час розрахунків використовувалася сітка Монкхорста–Пака (2×2×2) для гетероструктур NbN/Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub> і (2×2×3) для плівок NbAlN [401]. Склади твердих розчинів і гетероструктур були обрані рівними. Структура Nb<sub>2</sub>AlN (просторова група R63/mmc, № 194) складалася з 8 атомів та містила у собі усі можливі конфігурації Nb<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N. Релаксація атомних координат і суперґратки вважалася завершеною, якщо атомні сили були меншими за 25,7 МеВ/Å, напруження меншими за 0,05 ГПа, а повна енергія під час структурної оптимізації ітераційного процесу змінювалася менше ніж на 1,36 МеВ. Для гетероструктур використовувалися аббревіатури “ZT” та “HT”, що відповідали гетероструктурам, отриманим при 0 К і 1400 К відповідно.

Криві напруження-деформації розтягнення розраховувалися за наступною схемою: спочатку суперґратку розтягували вздовж осі  $c$  з малим приростом ( $\sim 0,04$ ), потім фіксували базисний вектор та одночасно релаксували базисні вектори  $a$  і  $b$  ґратки та позиції атомів у суперґратці.

Кубічна структура  $B1-(Fm-3m)$  NbN вивчалася для перевірки наведеної вище методики розрахунків. Розрахована стала ґратки  $a_{\text{NbN}} = 0,441$  нм наближена до експериментальних значень  $0,4394$  нм та входить у діапазон інших розрахунків  $0,4378 - 0,442$  нм [402]. Склади твердих розчинів і гетероструктур обирались рівними. Структура  $\text{Nb}_2\text{AlN}$  (просторова група  $R63/mmc$ , № 194) складалася з 8 атомів, при цьому вважається, що такі структури містять у собі всі можливі конфігурації  $\text{Nb}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . Рентгенограми досліджувалися з використанням програмного забезпечення PowderCell-2.4 [403].

Результати моделювання покриттів NbN на основі першопринципної молекулярної динаміки шляхом розтягнення параметру кристалічної ґратки покриття вздовж обраного напрямку представлені на рис. 5.1. Розрахункові результати для гетероструктури  $\delta\text{-NbN}(001)$  вказують на пластичну деформацію при розтягненні вздовж вісі  $[001]$  до 16 %. При розтягненні на величину, більшу за 16 %, відбувається руйнування покриття.

Після порівняння результатів математичного моделювання двох фаз ГЦК  $\delta\text{-NbN}$  и ГЦП  $\delta'\text{-NbN}$  було виявлено, що фаза  $\delta'\text{-NbN}$  витримує більш високі критичні навантаження до 110 ГПа, тоді як для фази  $\delta\text{-NbN}$  характерна пластичність до 56 %. Отримані теоретичні результати добре узгоджуються з експериментальними результатами вимірювань твердості покриттів у залежності від зміни концентрації фази  $\delta'\text{-NbN}$ . Таким чином можна говорити про певне покращення механічних властивостей покриттів за рахунок підвищення концентрації фази ГЦУ  $\delta'\text{-NbN}$  завдяки більш високим потенціалам зміщення.

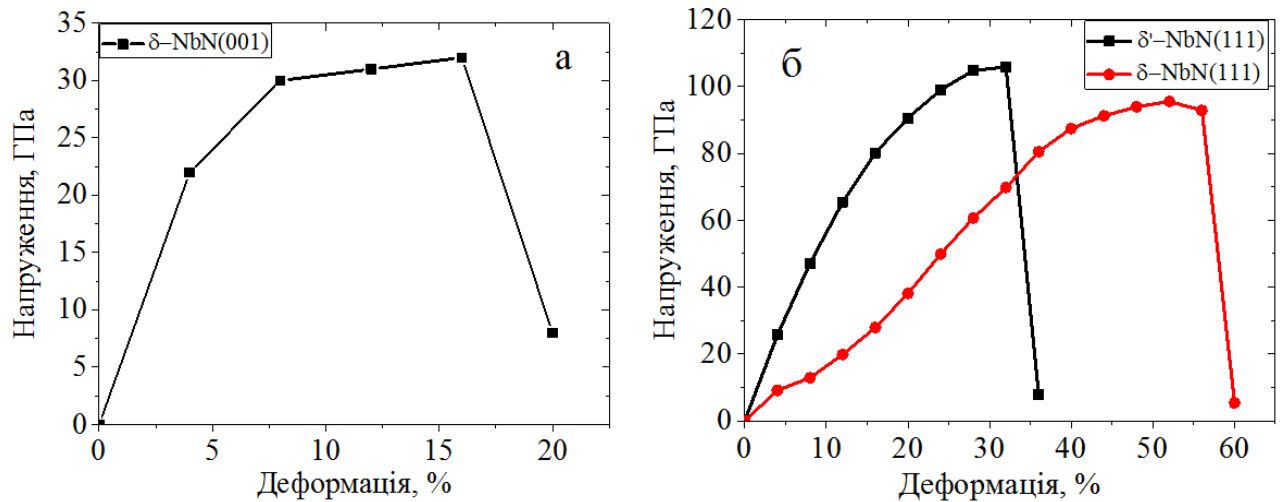


Рис. 5.1. Розрахункова крива напруження-деформація вздовж вісі [001] для гетероструктури НТ  $\delta\text{-NbN}(001)$  (а) та розрахункові криві напруження-деформація розтягнення вздовж вісі [001] для гетероструктури НТ  $\text{NbN}(111)$  (б)

На рис. 5.2 приведені атомні конфігурації гетероструктур  $\delta\text{-Si}_3\text{N}_4(001)$ . Видно, що оптимізація геометрії початкової гетероструктури при 0 К зберігає гетероепітаксiальну структуру, як це було отримано для  $\text{Ti}(001)/\text{Si}_3\text{N}_4$  гетероструктури у роботі [404]. При 1400 К структура інтерфейсу  $\delta\text{-Si}_3\text{N}_4(001)$  змінюється, спостерігаються практично симетричні зсуви атомів азоту «вниз» та «вгору» у шарах, розташованих «вище» та «нижче» від прикордонного шару, а також зміщення атомів кремнію та розрив майже половини зв'язків Si-N. Це, у свою чергу, призводить до створення викривлених  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -подібних блоків, що подані одиничними кластерами  $\text{SiN}_4$  та  $\text{SiN}_5$ . Поруч з новими  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -подібними блоками, у високотемпературній гетероструктурі присутні початкові кластери  $\text{B1-SiN}_6$  [405].

Оскільки довжина зв'язків Si-N складає  $0,175 \div 0,177$  нм у з'єднанні  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , що набагато менше за довжину зв'язків Nb-N у чистому нітриді ніобію, в інтерфейсах  $\text{NbN}/\text{Si}_x\text{N}_y$  виникають напруження. Ці напруження, а також здатність кремнію формувати чотирикратну координацію з атомами азоту (як у  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) є основними факторами, що викликають зміни у інтерфейсних шарах. Порівняння структури та структурних функцій інтерфейсу НТ  $\delta\text{-Si}_3\text{N}_4(001)$  з аморфним  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,

результати розрахунків якого представлені у [404], вказує на те, що структура міжзеренної області дуже наближена до структури надкоординованого аморфного  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Таким чином, структура інтерфейсу НТ  $\delta\text{-Si}_3\text{N}_4(001)$  є не гетероепітаксіальною, а аморфною, що узгоджується з проведеними нами реальними експериментальними дослідженнями.

На рис. 5.3 представлені високотемпературні гексагональні гетероструктури  $\varepsilon\text{-NbN}(001)/\text{Si}_x\text{N}_y$  та  $\delta\text{-NbN}(111)/\text{Si}_x\text{N}_y$ . Аналіз атомних конфігурацій та повних енергій гетероструктур ЗТ та НТ, представлений у табл. 5.1, вказує на те, що гетероструктури  $\varepsilon\text{-SiN}(001)$ ,  $\varepsilon\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-Si}_2\text{N}_3(001)$  і  $\delta\text{-SiN}(111)$  несуттєво змінюються з температурою. Початковий гетероепітаксійний шар у гетероструктурі  $\varepsilon\text{-SiN}(001)$  змінюється вже при статичній релаксації при 0 К. Інтерфейси в гетероструктурах  $\varepsilon\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-SiN}(001)$  та  $\delta\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-Si}_2\text{N}_3(111)$  аморфізуються при високій температурі, внаслідок чого повна енергія цих систем зростає зі збільшенням температури (табл. 5.1).

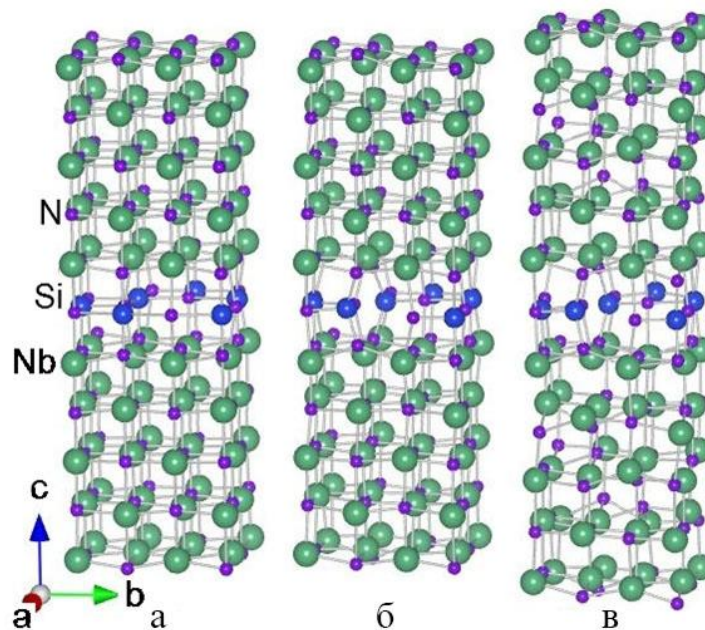


Рис. 5.2. Атомні конфігурації гетероструктур  $\text{NbN}(001)/\text{Si}_{0,75}\text{N}$  ЗТ у стані рівноваги (а), НТ у стані рівноваги (б), НТ під дією деформації розтягнення  $\varepsilon = 0,12$ , після зняття навантаження (в). Довжина зв'язків включень складала 0,23 нм (Si-N) та 0,26 нм (Nb-N)

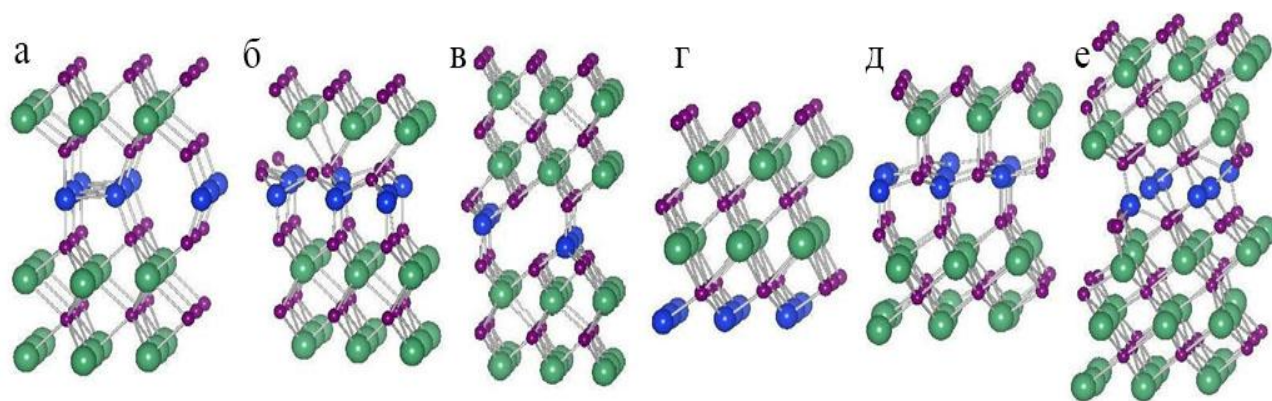


Рис. 5.3. Атомні конфігурації НТ гетероструктур:  $\varepsilon$ -SiN(001) (а),  $\varepsilon$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiN(001) (б),  $\varepsilon$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Si<sub>2</sub>N<sub>3</sub>(001) (в),  $\delta$ -SiN(111) (г),  $\delta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiN(111) (д),  $\delta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Si<sub>2</sub>N<sub>3</sub>(111) (е). Обрізка зв'язків: 0,23 нм (Si-N) та 0,26 нм (Nb-N)

Таблиця 5.1.

Склад, позначення, кількість шарів у блоці NbN ( $N_L$ ) та зміна повної енергії

$$\Delta E_T = E_{T(1400\text{ К})} - E_{T(0\text{ К})} \text{ досліджуваних гетероструктур.}$$

Початкова гетероструктура	Позначення	Склад	$N_L$	$\Delta E_T$ (еВ/атом)
$\delta$ -NbN(001)/ $\delta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	$\delta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (001)	Nb <sub>40</sub> N <sub>40</sub> /Si <sub>8</sub> N <sub>8</sub>	5	
$\varepsilon$ -NbN(001)/ $\varepsilon$ -SiN	$\varepsilon$ -SiN(001)	Nb <sub>27</sub> N <sub>27</sub> /Si <sub>9</sub> N <sub>9</sub>	6	0,000
$\varepsilon$ -NbN(001)/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -подібний SiN	$\varepsilon$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -SiN(001)	Nb <sub>27</sub> N <sub>27</sub> /Si <sub>9</sub> N <sub>9</sub>	6	0,017
$\varepsilon$ -NbN(001)/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -подібний Si <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	$\varepsilon$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -Si <sub>2</sub> N <sub>3</sub> (001)	Nb <sub>36</sub> N <sub>36</sub> /Si <sub>6</sub> N <sub>9</sub>	8	0,000
$\delta$ -NbN(111)/ $\delta$ -SiN	$\delta$ -SiN(111)	Nb <sub>18</sub> N <sub>18</sub> /Si <sub>9</sub> N <sub>9</sub>	4	0,000
$\delta$ -NbN(111)/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -подібний SiN	$\delta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -SiN(111)	Nb <sub>27</sub> N <sub>27</sub> /Si <sub>9</sub> N <sub>9</sub>	6	-0,004
$\delta$ -NbN(111)/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -подібний Si <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	$\delta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -Si <sub>2</sub> N <sub>3</sub> (111)	Nb <sub>45</sub> N <sub>45</sub> /Si <sub>6</sub> N <sub>9</sub>	10	0,004

Збільшення температури гетероструктури  $\delta\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-SiN}$  позитивно впливає на оптимізацію та зменшення повної енергії, отже, чотирикратна координація атомів кремнію в інтерфейсах  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiN}$  і  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Si}_2\text{N}_3$  зберігається навіть при високій температурі. Інтерфейс у гетероструктурі  $\delta\text{-SiN}(111)$  є гетероепітаксійним та не залежить від температури. Результати моделювання вказують на те, що лише інтерфейси НТ  $\varepsilon\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-Si}_2\text{N}_3(001)$ ,  $\delta\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-Si}_2\text{N}_3(111)$  та  $\delta\text{-SiN}(111)$  є впорядкованими серед усіх можливих конфігурацій інтерфейсів, що були проаналізовані в межах даного дослідження.

Розраховані криві напруження-деформація розтягнення для гетероструктур НТ  $\delta\text{-Si}_3\text{N}_4(001)$ ,  $\varepsilon\text{-NbN}(001)/\text{Si}_x\text{N}_y$  і  $\delta\text{-NbN}(111)/\text{Si}_x\text{N}_y$  приведені на рис. 5.4. Видно, що найменш міцними є гетероструктури  $\delta\text{-Si}_3\text{N}_4(001)$  і  $\varepsilon\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-Si}_2\text{N}_3(001)$ . Ґрунтуючись на наших розрахунках, можна стверджувати, що утворення інтерфейсного шару  $\text{Si}_x\text{N}_y$  у  $\delta\text{-NbN}(001)$ ,  $\delta\text{-NbN}(111)$  та  $\varepsilon\text{-NbN}(001)$  структурах суттєво дестабілізує нітрид ніобію. Розраховані  $\delta\text{-Si}_3\text{N}_4$ -подібні інтерфейси мають структуру, наближену до аморфної, що відповідає експериментальним даним [277,406].

Формування інтерфейсів не призводить до посилення хімічних зв'язків гетероструктур. Отже, можна стверджувати, що збільшення міцності нанокompatитних покриттів на основі NbN и  $\text{Si}_x\text{N}_y$  відбувається переважно за рахунок інтерфейсів, що виконують роль бар'єрів, перешкоджаючи руху дислокацій. У випадку відсутності дефектів кристалічних ґраток, таких як дислокації та точкові дефекти тощо, теоретичні розрахунки прогнозують зменшення міцності гетероструктур NbN/ $\text{Si}_x\text{N}_y$  з утворенням інтерфейсів  $\text{Si}_x\text{N}_y$  у нітриді ніобію.



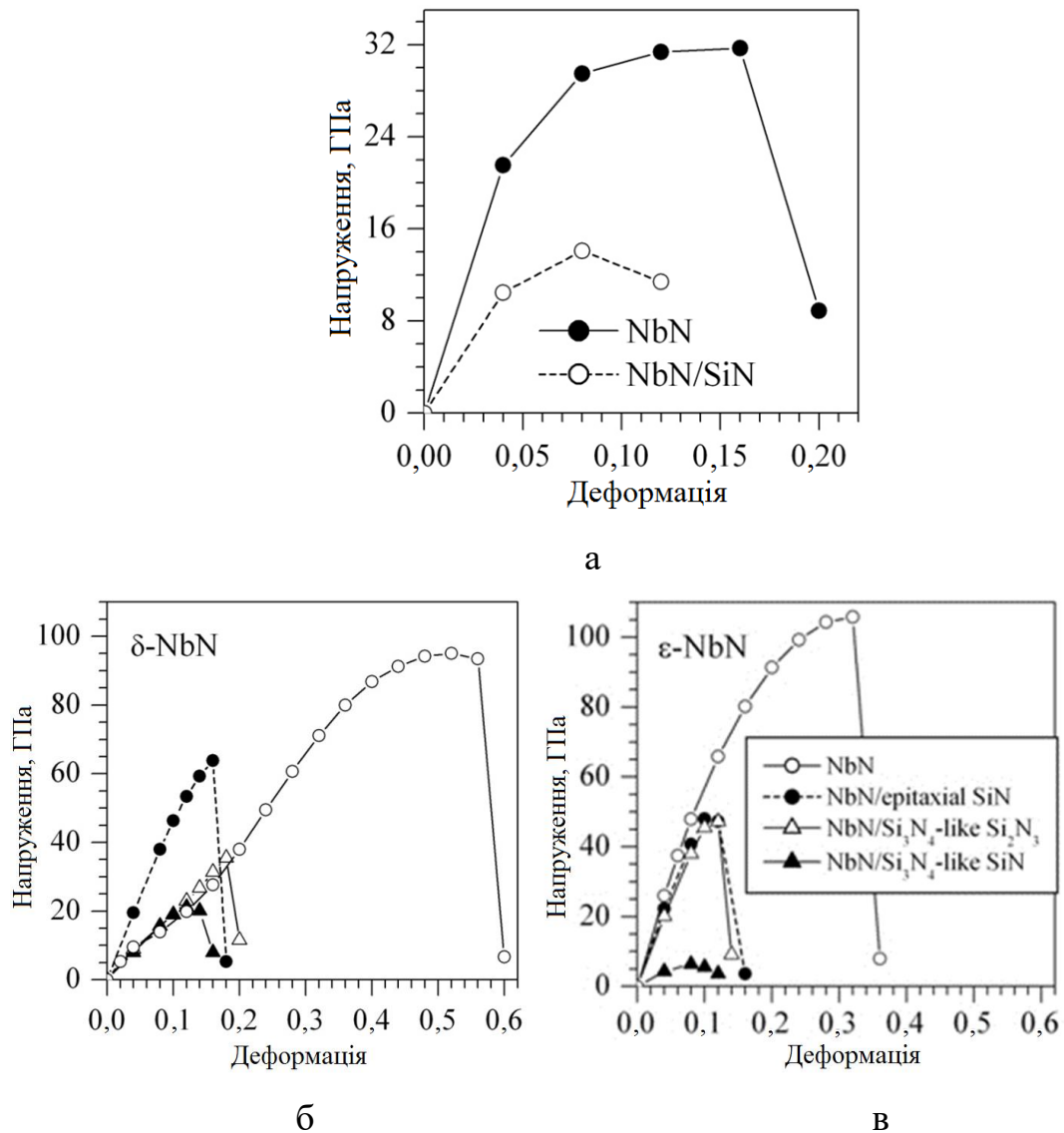


Рис. 5.4. Розраховані криві напруження-деформація розтягнення вздовж вісі [001] для гетероструктури НТ  $\delta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (001) (а), вздовж вісі [111] (б) та [001] (в) для гетероструктури НТ NbN/Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>

На рис. 5.5 показані атомні конфігурації гетероструктур В1-NbN(001)/1 ML В1-AlN і В1-NbN(001)/2 ML В1-AlN, а також твердих розчинів В1-Nb<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N. При цьому склади гетероструктур (а) та твердого розчину (б) були однакові, також співпадали склади гетероструктур (в) та твердого розчину (г). Різниця повних енергій гетероструктури та відповідного твердого розчину з хаотичним розташуванням атомів у металевій кристалічній ґратці описується співвідношенням  $E(a) - E(b) = 0,016$  еВ/атом,  $E(v) - E(z) = -0,039$  еВ/атом. Дослідження повних енергій гетероструктур та твердих розчинів вказує на те, що

тверді розчини  $\text{V1-Nb}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  для  $x < 0,67$  мають розпадатися, а також на те, що для таких концентрацій можливе формування нанокompatитної структури, що складається з  $\text{V1-NbN}$  і  $\text{V1-AlN}$  кристалітів.

Використовуючи атомні конфігурації, отримані в результаті проведення першопринципних розрахунків, були обчислені дифрактограми для гетероструктури  $\text{V1-NbN}(001)/2 \text{ ML V1-AlN}$ , а також для фаз  $\text{V1-NbN}$ ,  $\text{V1-Nb}_{0,67}\text{Al}_{0,33}\text{N}$  і  $\text{Nb}_2\text{AlN}$ . Результати обчислень приведені на рис. 5.6, з якого можна помітити, що формування гетероструктури або твердого розчину має призводити до появи напливів на основних піках від кубічної фази нітриду ніобію на великих кутах. Це підтверджується і результатами експериментальних досліджень. Відсутність піків на кутах  $2\Theta = 32^\circ$  на експериментальних дифрактограмах та їх присутність на розрахованих дає можливість висловити припущення, що у покриттях на границях зерен не будуть утворюватися епітаксціальні шари нітриду алюмінію, з чого випливає, що границі зерен будуть складатися в основному з аморфного нітриду алюмінію, що добре корелює з експериментальними результатами.

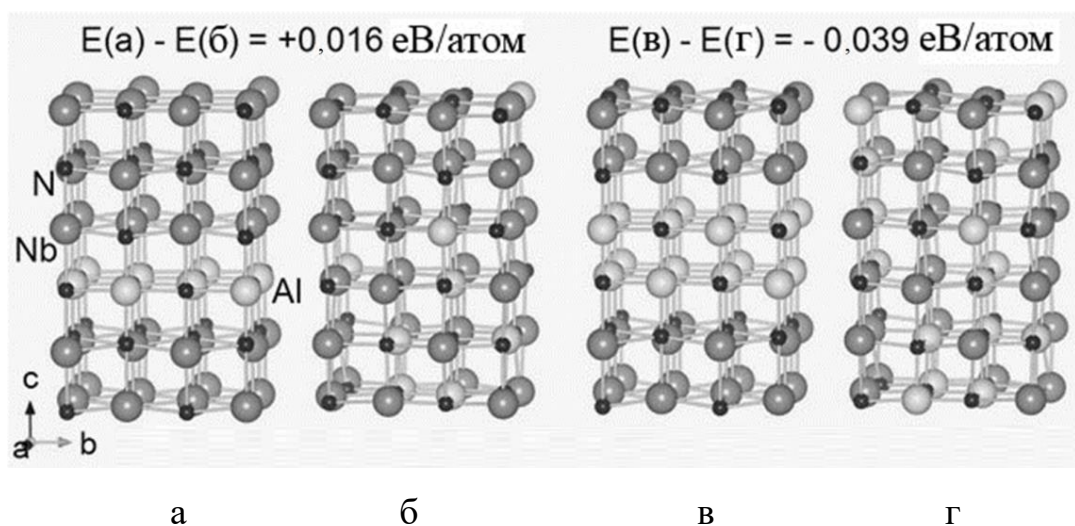


Рис. 5.5. Атомні конфігурації гетероструктури  $\text{V1-NbN}(001)/1 \text{ ML V1-AlN}$  (а), твердого розчину  $\text{Nb}_{0,83}\text{Al}_{0,17}\text{N}$  (б), гетероструктури  $\text{V1-NbN}(001)/2 \text{ ML V1-AlN}$  (в), твердого розчину  $\text{Nb}_{0,67}\text{Al}_{0,33}\text{N}$  (Г)

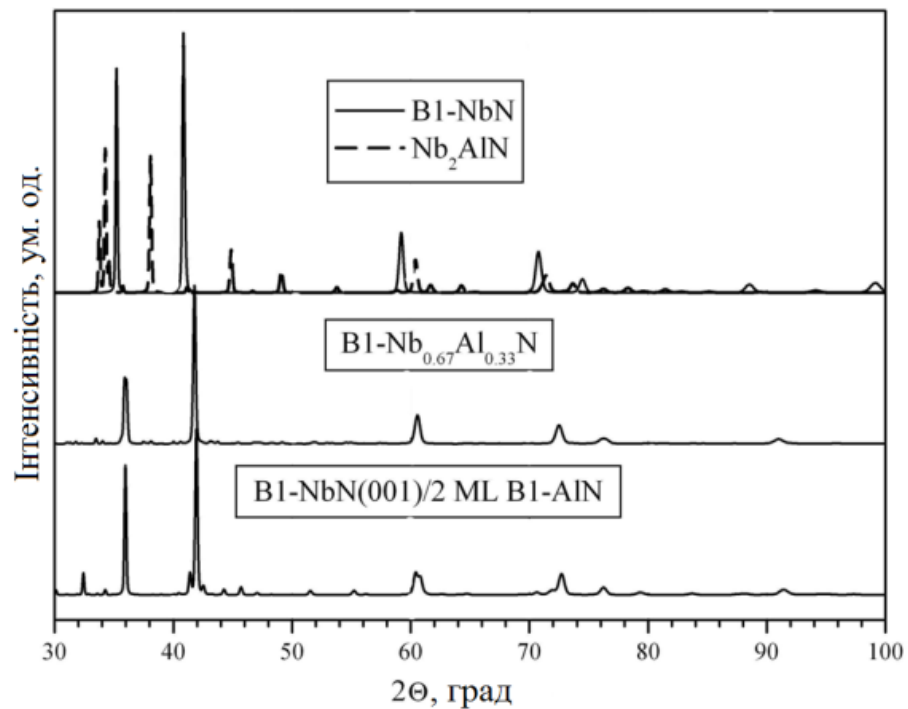


Рис. 5.6. Розраховані рентгеноструктурні дифрактограми для системи NbAlN: 1 – B1-NbN(001)/2 ML B1-AlN; 2 – B1-Nb<sub>0,67</sub>Al<sub>0,33</sub>N; 3 – B1-NbN.

Варто відзначити, що рефлекс фази Nb<sub>2</sub>AlN з гексагональною кристалічною ґраткою на кутах  $2\theta = 38^\circ$ , присутній на розрахункових дифрактограмах, також відсутній на експериментальних (рис. 3.40 – 3.42). Це дозволяє стверджувати, що отримані покриття не утворюють кристаліти типу гексагонального Nb<sub>2</sub>AlN та типу B1-AlN, а нітрид алюмінію у покриттях присутній у вигляді аморфної фази. На користь такого висновку свідчить той факт, що для кожного дифракційного піку (200) і (400), різниця в положеннях піків  $\Delta 2\theta = 2\theta_{(B1-NbN)} - 2\theta_{(B1-Nb_{0,67}Al_{0,33}N)}$  на експериментальних та теоретичних дифрактограмах практично однакова. Варто враховувати, що покриття на основі нітриду ніобію схильні до акумулювання певної кількості кисню [336], що також підтверджується результатами енергодисперсійного та РФС аналізів. Кисень може заміщувати частину атомів азоту як у твердому розчині, так і в аморфній матриці [307], тому для подібних твердих розчинів більш реалістичною буде структура Nb<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>1-y</sub>,  $x \approx 0,67$ ,  $1-y \ll 1$ , а для аморфної матриці – *a*-AlNO.

### 5.1.2 Багатоелементні покриття

Комплексні експериментальні дослідження структури та фізико-механічних властивостей багатоелементних покриттів на основі нітридів перехідних та тугоплавких металів дозволили встановити наступне.

Багатокомпонентні покриття  $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}$ ,  $(\text{TiZrHfVNb})\text{N}$  і  $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}$  характеризуються однорідністю розподілу елементів по глибині покриттів з дещо збільшеною концентрацією атомів титану та азоту у приповерхневих шарах. Розподіл елементів та структурно-фазовий склад покриттів суттєво залежать від параметрів осадження, таких як потенціал зміщення, тиск реактивного газу тощо. Збільшення потенціалу зміщення під час формування 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 азоту під час осадження призводить до більш інтенсивного розпорошення катоду та вирішально впливає на зростання концентрації азоту в осаджених покриттях. У покриттях  $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}$  при цьому 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. Структурно-фазовий стан покриттів  $(\text{TiZrHfVNb})\text{N}$  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  $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}$  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.

Дослідження механічних властивостей багатокомпонентних нітридних покриттів  $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}$ ,  $(\text{TiZrHfVNb})\text{N}$  і  $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}$  показало, що їх

мікротвердість суттєво залежить від структурно-фазового стану, що визначається параметрами осадження, такими як тиск азоту та потенціал зміщення, та змінюється в інтервалі від 36 до 43 ГПа, причому найвищі значення твердості були зафіксовані для покриттів з найбільш сильною текстурою зростання (111), оскільки площина з такою текстурою є найбільш щільноупакованою для гранецентрованої кристалічної ґратки.

У всіх багатокомпонентних покриттях зафіксовано наявність досить великої кількості крапельних фракцій на поверхні покриттів, що складаються переважно із важких металів Nb, Zr, Ta і Hf, що суттєво впливає на шерсткість покриттів, частково погіршуючи їх адгезійні властивості. Дана особливість є типовою для покриттів, осаджених вакуумно-дуговим методом. 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  $0,039 \times 10^{-5} \text{ мм}^3 \times \text{Н}^{-1} \times \text{мм}^{-1}$ , що є безсумнівною перевагою даного типу багатокомпонентних нітридних покриттів.

Термічне відпалення п'ятикомпонентних покриттів (TiZrHfVNb)N до 873 К приводить до незначних змін фазового складу покриттів, що проявляються у формуванні оксидів TiO<sub>2</sub>, ZrTiO<sub>4</sub> і HfTiO<sub>4</sub>. Також спостерігається збільшення розмірів кристалітів до 50-60 нм та зменшення рівня мікрореформацій.

При імплантації покриттів (TiZrAlYNb)N і (TiZrHfVNbTa)N важкими іонами золота Au<sup>+</sup> 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). 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. 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.

Імплантація покриттів  $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}$  позитивними іонами азоту призводить до часткового розпорошення 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. Твердість та приведений модуль пружності імплантованих азотом 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. Співвідношення  $H/E$  залишається рівним приблизно 0,1, що вказує на хорошу пластичність зразків.

Узагальнені результати досліджень багатоеlementних покриттів  $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}$ ,  $(\text{TiZrHfVNb})\text{N}$  і  $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}$  представлені у табл. 5.2.

Таблиця 5.2

Узагальнення результатів досліджень багатоелементних покриттів.

Серія / склад покриття	Тип ґраток	Переважаюча орієнтація	Розмір кристалітів	Механічні властивості	Трибологічні властивості
201 – 203 (TiZrAlYNb)N	ОЦК, $P_N \leq 0,09$ Па  ГЦК типу NaCl, $P_N > 0,09$ Па	(111) $P_N \leq 0,09$ Па  (200) $P_N > 0,09$ Па	5 – 12 нм	$H_{\text{нано}}$ до 36 ГПа	$\mu = 1,19$  Фактор зношування: $0,39 \times 10^{-6}$ $\text{мм}^3 \times \text{Н}^{-1} \times \text{мм}^{-1}$
204 – 215 (TiZrHfVNb)N	ГЦК типу NaCl	(111)	30 – 90 нм	$H_{\text{мікро}} = 21 – 29$ ГПа  $E = 310 – 373$ ГПа	
216 – 220 (TiZrHfVNbTa)N	ГЦК типу NaCl	(200) $P_N \leq 0,09$ Па  (111) $P_N > 0,09$ Па	8 – 20 нм	$H_{\text{нано}} = 25 – 34$ ГПа $E = 216 – 278$ ГПа  <b>Після імпл. Au<sup>+</sup>:</b> $H_{\text{нано}} = 36 – 37$ ГПа $E = 260 – 270$ ГПа  <b>Після імпл. N<sup>+</sup>:</b> $H_{\text{нано}} = 25 – 26$ ГПа $E = 240 – 247$ ГПа	$\mu = 0,814 – 1,01$  Фактор зношування: $21,2 – 51,2 \times 10^{-6}$ $\text{мм}^3 \times \text{Н}^{-1} \times \text{мм}^{-1}$

### 5.1.3 Багатошарові покриття [33,55]

Взаємодоповнюючі експериментальні дослідження багатошарових покриттів  $[\text{TiN}/\text{MoN}]_n/\text{П}$ ,  $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n/\text{П}$ ,  $[\text{MoN}/\text{CrN}]_n/\text{П}$  і  $[\text{TiN}/\text{SiC}]_n/\text{П}$  дозволяють зробити наступні узагальнення.

Усі багатошарові покриття демонструють гарну планарність нітридних шарів, що мають чіткі межі та не змішуються між собою. 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. Температура підкладинок 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 властивості покриттів.

При дослідженні залежності фізико-механічних властивостей багатошарових покриттів від структурно-фазового стану було виявлено наступне. Для покриттів  $[\text{TiN}/\text{MoN}]_n/\text{П}$  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 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 багат шарових покриттів у порівнянні з одношаровими досягається завдяки механізму зміщення Холла-Петча. Причиною падіння твердості багат шарових 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 багат шарових покриттів демонстрували гарні трибологічні властивості та спротив зношуванню, їх коефіцієнт тертя варіювався в діапазоні 1,0 – 1,2.

Твердість та модуль пружності багат шарових покриттів  $[\text{TiN/SiC}]_n/\text{П}$  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 нанокристалічні шари TiN і SiC.

Термічне відпалення багат шарових 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 багат шарових 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.

Для більш глибокого розуміння ролі інтерфейсів та їх впливу на підвищення міцності багат шарових наноструктурних покриттів  $[\text{TiN/ZrN}]_n/\text{П}$  були проведені

першопринципні розрахунки структур TiN(111), ZrN(111) і TiN(111)/ZrN(111). 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 гратці B1. У випадку багат шарової структури TiN(111)/ZrN(111), супергратка відображає шість шарів TiN(111) та шість шарів ZrN(111). Поясненням такого вибору суперграток є той факт, що, згідно з експериментальними дослідженнями, осаджені нанорозмірні багат шарові покриття [TiN/ZrN]<sub>n</sub>/П мають переважну орієнтацію кристалітів у напрямку (111), зокрема, розраховані параметри гратки для TiN і ZrN дорівнювали 0,4238 нм і 0,4579 нм відповідно, і ці значення дуже близькі до експериментальних 0,4240 нм [PDF 065-0715] і 0,4575 нм [PDF 065-0972] відповідно. Криві напруження-деформація розраховувались за наступною схемою: спочатку розтягували гратку вздовж осі *c* у напрямку (001) у гексагональних гратках або ж у напрямку (111) у B1-гратках зі зростаючим кроком, потім фіксували базисний вектор *c* і одночасно релаксували базисні вектори *a* та *b*, а також позиції атомів у супергратці [407]. Для проведення розрахунків використовувалося програмне забезпечення Quantum ESPRESSO-5.0.2 і PowderCell-2.4 [403].

Першопринципні розрахунки проводилися за допомогою програмного забезпечення Quantum-ESPRESSO [306,408] з використанням періодичних граничних умов. Ультрам'які псевдо-потенціали Вандербілта були використані для опису взаємодії між електронами та іонами [409]. Напів'ядерні стани розглядалися як валентні. Для опису енергії обмінної кореляції використовувалася узагальнена градієнтна апроксимація, запропонована Пердюю та співавторами [307]. Критерієм збіжності повної енергії було значення  $10^{-6}$  Ry/формула. Для прискорення збіжності кожне власне значення було згорнуте за допомогою Гаусіану з шириною 0,02 Ry (0,272 eV). Енергія відтинання для пласкої хвилі була обрана рівною 30 Ry (408 eV). Інтеграція в зоні Бріллюєна (ЗБ) проводилася за спеціальними *k*-точками, визначеними згідно зі схемою Монкхорста-Пака з

використанням мережі (2 2 1). Усі початкові структури були оптимізовані одночасною релаксацією базисних векторів супергратки та атомних положень всередині супергратки за допомогою алгоритму Бройдена-Флетчера-Гольдфарба-Шанно (БФГШ) [308]. Релаксація атомних координат та супергратки вважалася завершеною, якщо атомні сили не перевищували  $25,7 \text{ меВ}/\text{Å}$ , напруження були меншими за  $0,05 \text{ ГПа}$ , а повна енергія системи під час ітеративного процесу структурної оптимізації змінювалася менш ніж на  $1,36 \text{ меВ}$ . При проведенні великих обчислень для супергратки був обраний рівень обрізки енергії, що зменшувалася, та мережа з  $k$ -точок для економії обчислювальних потужностей без втрати точності обчислень [408]. Обрані умови проведення обчислень є правомірними, що доведено у роботі [407]. Варто відзначити, що обчислені параметри ґратки для TiN і ZrN склали  $0,4238 \text{ нм}$  і  $0,4579 \text{ нм}$ , і ці значення дуже близькі до відповідних експериментальних даних  $0,4240 \text{ нм}$  і  $0,4575 \text{ нм}$ .

Як вже було зазначено в підрозділі 2.7, співвідношення розтягнень і деформацій були розраховані за наступним алгоритмом: супергратки розтягувалися вздовж вісі  $c$  (напрямок (001) у гексагональній суперґратці або (111) у ґратці типу B1) з певним зростаючим кроком, потім фіксувався базисний вектор  $c$  і одночасно з цим виконували релаксацію базисних векторів  $a$  і  $b$  комірки, а також позиції атомів всередині самої комірки [404].

На рис. 5.7 показані співвідношення напруження-деформація для всіх трьох досліджуваних структур. Можна помітити, що ідеальна межа міцності, тобто максимальне напруження до руйнування, для багат шарової структури  $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n/\text{П}$  не перевищує аналогічне значення для TiN, що свідчить про те, що отримане експериментально підвищення міцності багат шарових покриттів  $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n/\text{П}$  не пов'язане зі зміцненням зв'язків у процесі формування багат шарової структури.

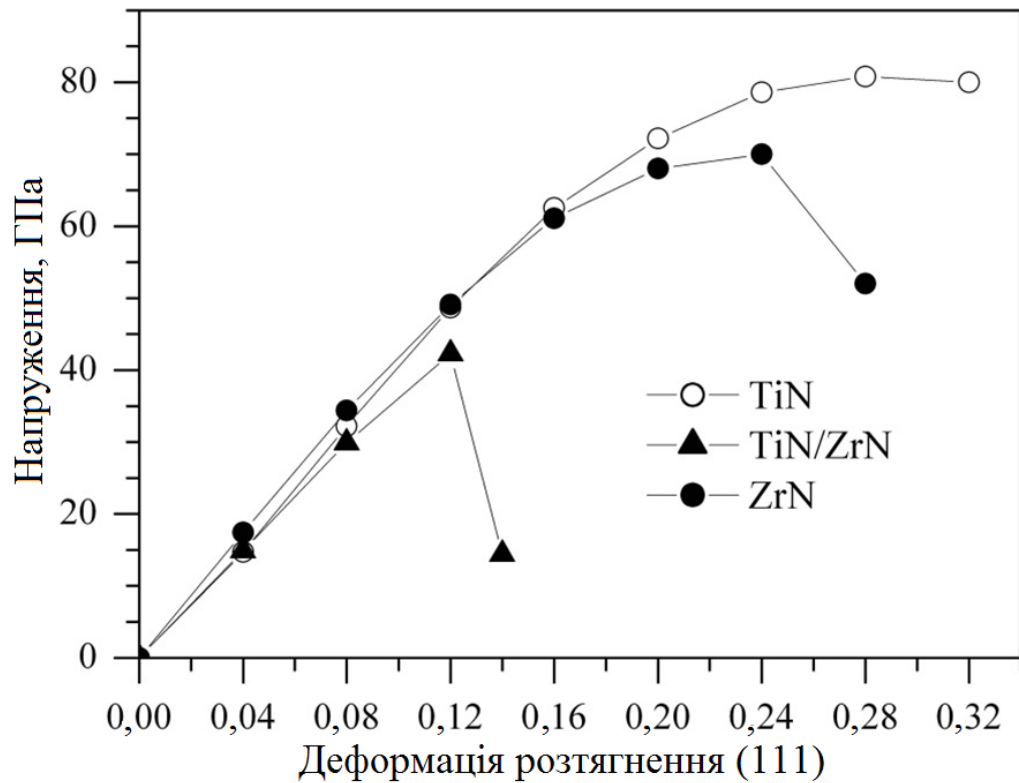


Рис. 5.7. Криві розтягнення та деформації для структур TiN(111), ZrN(111) і TiN(111)/ZrN(111)

На рис. 5.8 приведені атомні конфігурації для багатошарової структури TiN(111)/ZrN(111) на різних етапах одновісного розтягнення. Руйнування багатошарової структури виникає внаслідок структурних перетворень у блоці TiN, що розташований поруч з інтерфейсом (рис. 5.8). Це можна пояснити, якщо взяти до уваги той факт, що у багатошаровій 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 багатошаровій 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 багатошарова система розтягується, об'єм супергратки збільшується, внаслідок чого зв'язки Ti-N біля інтерфейсу послаблюються, а міжінтерфейсні зв'язки Zr-N зміцнюються.

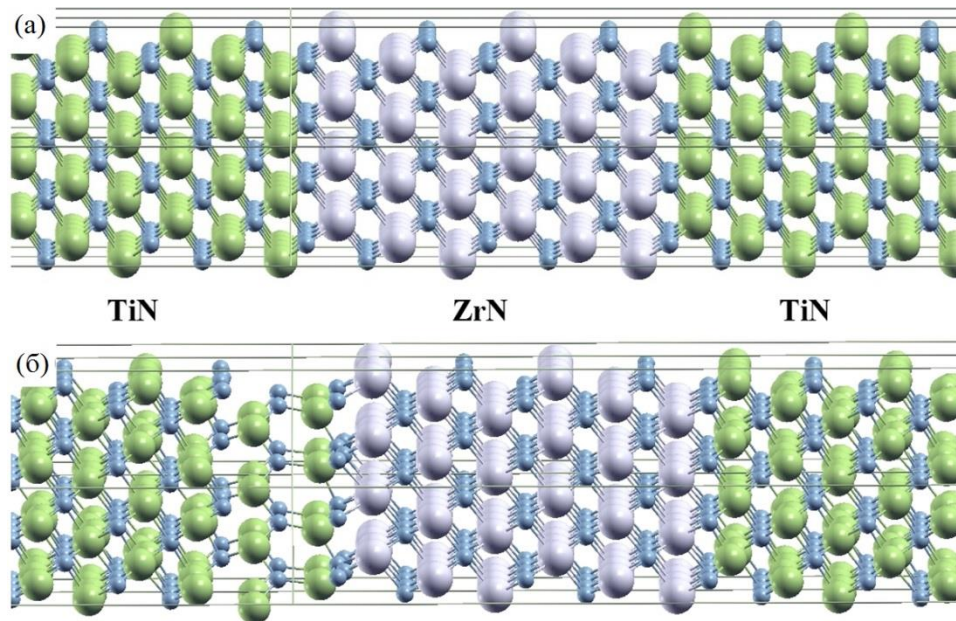


Рис. 5.8. Атомні конфігурації багатошарової системи TiN(111)/ZrN(111), що знаходиться під дією розтягуючої деформації  $\varepsilon = 0$  (а) і  $\varepsilon = 0,16$  (б).

Також варто прийняти до уваги ще один важливий фактор. Розраховані межі ідеального спротиву розриву для структур TiN(001) і ZrN(001) складають 30 ГПа і 24 ГПа відповідно [410,411]. Ці значення менші за значення ідеальної межі спротиву розриву багатошарової структури TiN(111)/ZrN(111), що дорівнює 42 ГПа. Даний факт свідчить про те, що зростання міцності багатошарових покриттів  $[\text{TiN/ZrN}]_n/\text{П}$  у порівнянні з одношаровими покриттями TiN і ZrN може також бути пояснене формуванням переважної орієнтації кристалітів (111) у багатошарових покриттях, у той час, як у одношарових покриттях TiN і ZrN формується переважна орієнтація (001).

Звернемось тепер до багатошарових покриттів  $[\text{TiN/SiC}]_n/\text{П}$ . Експериментально було показано, що 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 підкладинок під час осадження покриттів. Тому, з метою визначення структури інтерфейсів TiN(001)/SiC багатошарових покриттів  $[\text{TiN/SiC}]_n/\text{П}$  було розглянуто суперґратку 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.

Як і в попередніх випадках, обчислення проводилися на основі першопринципної молекулярної динаміки з використанням псевдопотенціалів DFT за допомогою програмного забезпечення QUANTUM ESPRESSO [306] з періодичними граничними умовами [404,408]. Узагальнена градієнтна апроксимація Пердю, Берка та Ернзерхофа [307] була використана для оцінки обмінної енергії кореляції електронів, а ультрам'які псевдопотенціали Вандербілта – для опису взаємодії електронів та іонів [409]. Основні нелінійні поправки були враховані згідно з роботою [306]. Критерієм збіжності для повної енергії було обрано значення  $1,36 \times 10^{-5}$  еВ. З метою прискорення збіжності кожне власне значення контролювалося Гаусіаном з шириною  $\delta = 0,272$  еВ. Енергія обрізки дорівнювала 408 еВ, сітка Монкхорста-Пака складалася з  $2 \times 2 \times 2$  к-точок. Усі розглядувані структури були оптимізовані шляхом одночасної релаксації базисних векторів та атомних позицій всередині складових комірок за алгоритмом Бройдена-Флетчера-Гольдфарба-Шанно [308]. Релаксація атомних координат складових комірок вважалася завершеною, якщо атомні сили були меншими за 2,57 меВ/нм, напруження меншими за 0,05 ГПа, а загальна енергія під час проведення ітераційного процесу структурної оптимізації змінювалася менше ніж на 1,36 меВ.

При проведенні моделювання 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 карбїду кремнію, для чого модель зразку нагрівали до 4500

К, потім врівноважували, охолоджували до 300 К та релаксували (для такої структури використовували позначення  $\alpha$ -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)/ $\alpha$ -SiC. Початковими релаксованими гетероструктурами TiN(001)/ $\alpha$ -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). Врівноваження усіх структур при кожній вказаній вище температурі відбувалося протягом 2 пс на ансамблі NPT, причому кількість частинок, тиск та температура підтримувалися сталими. Виключення було зроблене для структури  $\alpha$ -SiC, що була згенерована на ансамблі NVT при сталих кількості частинок, об'єму та температурі. Температура всієї системи підтримувалася постійною за допомогою зміни швидкості. При проведенні першопринципних обчислень крок по часу складав 20 атомних одиниць, що приблизно дорівнювало 10-15 с. Зміна загальної енергії контролювалася для кожного кроку обчислень. На початку перших 1,2 – 1,5 пс всі структури досягали стану, наближеного до стану рівноваги, а для більшого часу загальна енергія та об'єм суперґратки коливалися навколо значень рівноваги. Першопринципний код QUANTUM ESPRESSO був також використаний для дослідження кривих дисперсії фононів для двоатомної комірки B1-SiC при різних параметрах ґратки в рамках теорії функціоналу електронної густини (DFPT – density-functional perturbation theory), що детально описана у роботах [306,412].

Зазначимо, що завдяки нанокompatивній природі досліджуваних покриттів та їх полікристалічності була обрана проста, однак інформативна кристалічна конфігурація TiN(001), оскільки рефлекси саме від даної фази домінували на рентгенограмах, представлених на рис. 3.61. Таким чином, досліджувана гетероструктура має вигляд TiN(001)/SiC. На рис. 5.9 представлені атомні конфігурації розглядуваних гетероструктур на різних етапах видовження. У низькотемпературних гетероструктурах B1 спостерігається епітаксiальний

міжфазний прошарок B1-SiC, однак з ним відбувається структурна трансформація зі зростанням температури підкладинок. Дослідження атомної конфігурації даного прошарку при високих температурах підкладинок показує, що він складається з 3C-SiC-подібних шарів (гетероструктура B3). На аморфний інтерфейс SiC (гетероструктура A0) нагрівання до 300 К впливає слабо, однак нагрівання до 1200 К та подальше поступове охолодження до 300 К перетворює цей інтерфейс на сильно спотворені шари 3C-SiC (рис. 5.9, структура A1,  $\varepsilon = 0,0$ ). З цього випливає, що обидва інтерфейси B1 та  $\alpha$ -SiC- перетворюються на 3C-SiC-подібні при високих температурах.

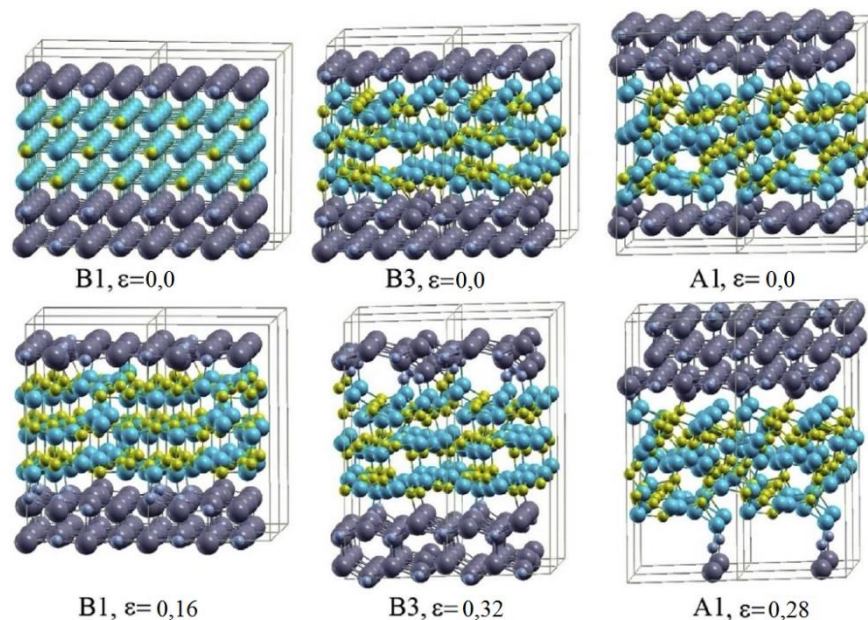


Рис. 5.9. Атомні конфігурації гетероструктур TiN(001)/SiC на різних етапах розтягнення.

Також була досліджена поведінка гетероструктур під впливом деформації розтягнення. Криві напруження-деформація приведені на рис. 5.10, а атомні конфігурації гетероструктур одразу після руйнування показані на рис. 5.9. Ідеальна міцність при розтягуванні ( $\sigma_T$ , максимально допустиме напруження при розтягуванні) гетероструктур B1, B3, A0 та A1 складала 16 ГПа, 17 ГПа, 8 ГПа та 11 ГПа, відповідно, з урахуванням чого можна висловити припущення, що тришаровий інтерфейс 3C-SiC є найбільш стабільним серед усіх розглядуваних



інтерфейсів, а найслабшим буде інтерфейс A0 (інтерфейс  $\alpha$ -SiC). Таким чином, трансформація аморфних інтерфейсів у гетероструктури TiN(001)/SiC приведе до покращення їх механічних властивостей. Слід звернути увагу на те, що всі інтерфейси у гетероструктурах TiN(001)/SiC після руйнування зазнають однакових перетворень, їх структури стають подібними до сильно спотворених 3C-SiC (рис. 5.9). Однак, існують відмінності у механізмах їх руйнування, оскільки всі гетероструктури, окрім B3, руйнуються завдяки відокремленню шарів TiN і SiC. У випадку гетероструктури B3 інтерфейс є настільки міцним, що руйнування виникає переважно у шарах TiN (рис. 5.9).

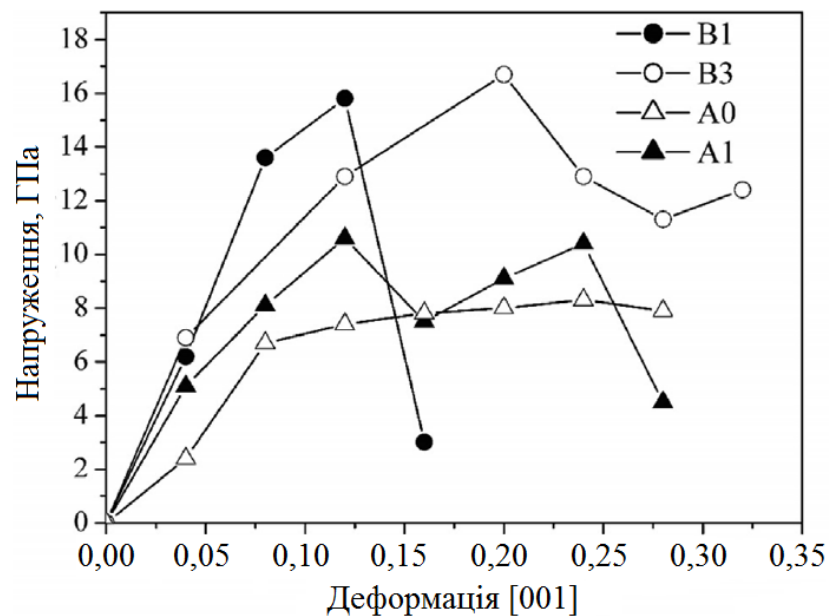


Рис. 5.10. Залежності напруження-деформації для гетероструктур TiN(001)/SiC, отриманих при різних умовах.

Для порівняння, значення ідеальної міцності при розтягуванні гетероструктури TiN(001)/(один шар 3C-SiC) складало близько 12 ГПа [407], що нижче від показника розглядуваної нами гетероструктури TiN(001)/(три шари 3C-SiC). З іншого боку, значення ідеальної міцності для гетероструктури TiN(001)/(один шар B1-SiC) дорівнює 24 ГПа [407] і воно суттєво більше за аналогічне значення для гетероструктури TiN(001)/(три шари B1-SiC). Можна

висловити припущення, що чим тоншим є інтерфейсний прошарок В1-SiC у гетероструктурі TiN(001)/SiC, тим більшою буде міцність такої структури. У той же час, для досягнення максимальної міцності, інтерфейс В3-SiC має складатися з більш ніж одного шару 3С-SiC.

З експериментальних даних залишається невиявленою залежність температурної нестабільності В1-SiC інтерфейсу у гетероструктурі TiN(001)/SiC. Тому нами було досліджено поведінку режиму м'яких фононів  $\Delta_5'$  для В1-SiC та представимо її у вигляді функції від довжини зв'язків Si-C ( $R_{\text{Si-C}}$ ), типовий вид якої для розглядуваного матеріалу представлено на рис. 5.11.

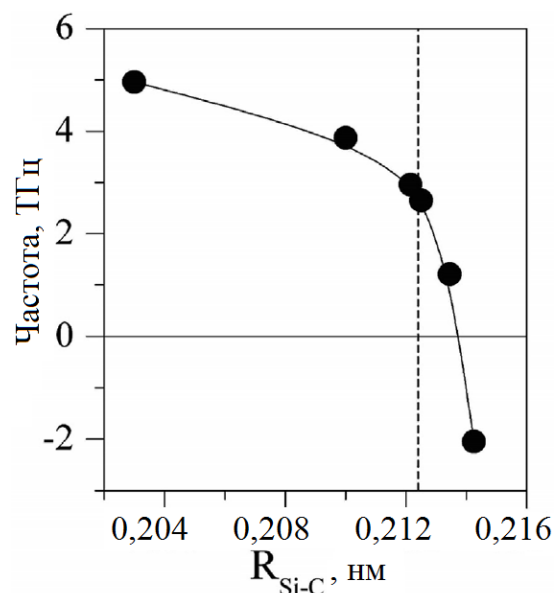


Рис. 5.11. Частота режиму фононів у залежності від довжини зв'язків Si-C ( $R_{\text{Si-C}}$ ) для структури В1-SiC. Суцільна лінія представляє поліноміальну апроксимацію за обчисленими значеннями. Вертикальна пунктирна лінія вказує на  $R_{\text{Si-C}}$  у TiN.

Від'ємні (уявні) частоти присутні в фононовому спектрі В1-SiC при  $R_{\text{Si-C}} > 0,2136$  нм. Зауважимо, що довжина зв'язків Ti-N у досліджуваних гетероструктурах дорівнює 0,2124 нм. Отже, можна стверджувати, що інтерфейс В1-SiC є досить стабільним та може формуватися між шарами TiN при низьких

температурах. Тим не менш, він стає нестабільним зі зростанням температури завдяки розтягненню ґратки, коли  $R_{\text{Si-C}}$  стає більшим за 0,2136 нм (рис. 5.11).

Як було зазначено вище, покриття  $[\text{TiN/SiC}]_n/\text{П}$ , осаджені при менших температурах підкладинок, характеризуються наявністю аморфних шарів SiC та демонструють низьку твердість. Також було висловлено припущення, що формування кристалітів SiC у шарах карбіду кремнію багат шарових покриттів, осаджених при високих температурах підкладинок, приводить до покращення механічних характеристик покриттів. Результати проведених теоретичних розрахунків підтверджують дане припущення, оскільки зростання температури приводить до формування 3С-SiC-подібних інтерфейсів у гетероструктурах TiN(001)/SiC, що безпосередньо впливає на їх міцність. З іншого боку, багат шарові покриття  $[\text{TiN/SiC}]_n/\text{П}$  з нанокристалічними шарами TiN та дуже тонкими шарами SiC товщиною близько  $\sim 0,6$  нм, осаджені при кімнатній температурі, демонструють дуже високу твердість до 60 ГПа, що показано в роботах [390,391]. Згідно з нашими розрахунками, у подібних структурах формуються В1-SiC-подібні шари. Ідеальна міцність при розтягуванні для гетероструктури TiN(001)/(один шар В1-SiC) подібна до міцності гетероструктури TiN(001)/(три шари 3С-SiC).

Таким чином, можна зробити висновок, що задля підвищення міцності багат шарових наномасштабних покриттів  $[\text{TiN/SiC}]_n/\text{П}$  можна рухатися двома шляхами: 1) осаджувати покриття при низьких температурах для забезпечення формування тонких шарів В1-SiC; 2) осаджувати покриття при помірних температурах підкладинок для утворення гетероепітаксціальних кубічних або гексагональних інтерфейсів SiC, що містять у собі більше одного моношару SiC.

## Висновки до розділу 5

1. Порівнюючи між собою механічні властивості багатошарових та багатокомпонентних покриттів, можна відмітити наступне. Твердість багатокомпонентних покриттів суттєво залежить від параметрів осадження, та досягає максимальних значень 43 ГПа, при цьому покриття даного типу демонструють гарний спротив зношуванню. Твердість багатошарових покриттів залежить як від елементного складу, так і від товщини бішарів, і досягає своїх максимальних значень 42 ГПа при товщині бішарів 40 – 50 нм. Зміна параметрів осадження покриттів даного типу також помітно впливає на їх механічні властивості. Завдяки цьому можна стверджувати, що перспективним напрямком подальших досліджень у галузі створення нітридних наноструктурних багатокомпонентних і багатошарових покриттів з покращеними фізико-механічними та трибологічними властивостями є формування комплексних структур, що поєднуюватимуть в собі найкращі властивості як багатоеlementних, так і багатошарових покриттів – наприклад, осадження багатошарових композицій, бішари яких складатимуться з багатоеlementних нітридів або з комбінації багатоеlementного та бінарного нітридів.

2. Першопринципне моделювання є дієвим інструментом дослідження структури та властивостей покриттів на основі нітридів тугоплавких та перехідних металів, результати моделювання добре узгоджуються з експериментальними дослідженнями, отже даний метод може бути використаний у подальших прикладних дослідженнях з метою підбору складу покриттів та умов їх осадження з метою отримання бажаних оптимальних фізико-механічних властивостей.

3. Результати першопринципних розрахунків гетероструктур  $NbN/Si_xN_y$  свідчать про те, що формування інтерфейсу  $Si_xN_y$  не буде приводити до зміцнення зв'язків у нанокмозитах  $NbSiN$ , 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.

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

5. Розрахунки гетероструктур TiN(001)/SiC показують, що інтерфейс 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 SiC відіграють визначальну роль у досягненні максимальної міцності покриттів [TiN/SiC]<sub>n</sub>/П.

## ВИСНОВКИ

У рамках дисертаційної роботи було розвинено новий напрям у галузі плівкового матеріалознавства «Фізичні властивості нових багатокомпонентних і багатошарових 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 NbN дозволили встановити наступне:

– у покриттях на основі NbN формується двофазна нанокмпозитна 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 NbSiN, що складаються із кластерів нанокристалів NbN<sub>x</sub>, або нанокмпозитних структур типу ГЦК-NbN+a-AlN або NbN+(Nb,Al)N+a-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 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 багатоелементних 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 багатоелементних 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 проявляються 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 мікрореформацій;

- при імплантації багатоелементних покриттів (TiZrAlYNb)N і (TiZrHfVNbTa)N важкими іонами золота Au<sup>+</sup> 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.%, 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 багатоелементних покриттів (TiZrHfVNbTa)N позитивними іонами азоту 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 [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 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 підкладинок під час осадження багатошарових покриттів [TiN/SiC]<sub>n</sub>/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 нанокompatитної 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 підкладинки під час осадження покриттів;

– покриття NbAlN також демонструють зростання твердості від 27 до 31 ГПа внаслідок переходу від нанокристалічного до нанокompatитного 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 и 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 багатокomпонентних 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 підкладки 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 шестикomпонентних покриттів зростає 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  $H/E$  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 багатшарових 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  $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n/\text{П}$  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  $[\text{MoN}/\text{CrN}]_n/\text{П}$  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  $[\text{MoN}/\text{CrN}]_n/\text{П}$  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-Nb<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>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 [TiN/ZrN]<sub>n</sub>/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 [TiN/SiC]<sub>n</sub>/П.

## ПРИМІТКИ

Висловлюю щирю подяку моєму науковому консультанту, д.ф.-м.н., проф. Олександру Дмитровичу Погребняку за всеосяжну допомогу та підтримку моєї роботи протягом всього терміну виконання наукових досліджень. Також дуже вдячний д.ф.-м.н. проф. Іващенко В.І., д.ф.-м.н. проф. Бересневу В.М., д.ф.-м.н. проф. Соболю О.В., проф. Г. Абадіасу, проф. Р. Краузе-Рехбергу, проф. Й. Такеді, др. Х. Амекурі та К. Ойоші, др. Е. Кою та др. П. Конарському за допомогу в організації та проведенні досліджень та активне обговорення результатів експериментальних і теоретичних досліджень, що сприяло більш глибокому розумінню фізичних основ досліджуваних процесів і явищ.

Висловлюю велику подяку співробітникам кафедри наноелектроніки Сумського державного університету за співпрацю та підтримку при виконанні роботи. Особливо хочу подякувати співавторам моїх наукових робіт, що увійшли в дисертацію – к.ф.-м.н. Рогозу В.М., к.ф.-м.н. Якущенку І.В., к.ф.-м.н. Багдасаряну А.А.. Також висловлюю велику подяку аспірантам кафедри наноелектроніки Кравченко Я.О., Максаковій О.В., Постольному Б.О., Лісовенко М.О. за посильну допомогу при проведенні досліджень та оформленні їх результатів у вигляді публікацій.

Окремо хочу шанобливо подякувати моїй родині, яка завжди розуміла мене та давала можливість займатися науковими дослідженнями, що не завжди дозволяли мені приділяти моїм близьким стільки уваги, скільки вони заслуговували. Без самовідданої підтримки моєї дружини дане дисертаційне дослідження не мало б шансів з'явитися на світ.

## ДОДАТОК А

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 57 наукових праць. Основні результати роботи представлені у 30 статтях, серед яких 1 стаття в фаховому виданні України та 21 стаття у спеціалізованих закордонних періодичних рецензованих виданнях, при цьому всі статті індексуються наукометричними базами Scopus та Web of Science, 2 патенти України на корисну модель та 2 розділи у монографіях, виданих англійською мовою, а також 4 статті у матеріалах конференцій, що індексуються наукометричними базами Scopus та Web of Science. Наукові праці апробаційного характеру представлені 25 працями, серед яких 6 статей у матеріалах конференцій, з яких 2 індексуються наукометричною базою Scopus, а також 19 тез доповіді на наукових конференціях, з яких 4 індексуються наукометричною базою Scopus. До праць, що додатково представляють результати дисертаційної роботи, відносяться 2 публікації.

**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 багатокomпонентним наноструктурним покриттям : пат. 114384 Україна : МПК (2017.01), В32В 5/00, С23С 28/00, С23С 30/00, В82У 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 nitrides. *Nanomaterials: Applications and Properties* : Proceedings of IEEE International Conference, 2017. Vol. 2. P. 02NTF24-1-02NTF24-5.
12. **Bondar O. V.**, Lisovenko 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. Lisovenko 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 physicomechanical 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 (TiZrHfVNbTa)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 С23С 28/00, С23С 30/00, В82У 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.**, Lisovenko 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<sup>-</sup> 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., Borisyyuk 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-Rehbrerg 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 багатoshарових CrN/MoN покриттів в залежності від умов осадження. *Фізика, Електроніка, Електротехніка* : наук.-техн. конф., м. Суми, 2018. С. 48. (Усна доповідь).

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. (Стеновая доповідь).

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. (Стеновая доповідь).

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. (Стендова доповідь).

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

37. Pogrebnjak 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<sup>+</sup>. *Ion Implantation and Other Applications of Ions and Electrons* : 11-th int. conf., Kazimierz-Dolny, 2016. P. 82. (Стендова доповідь).

38. Pogrebnjak 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. (Стендова доповідь).

39. **Bondar O. V.**, Postolnyi B. O., Grankin S. S., Beresnev V. M., Stolbovoy V. A., Zhollybekov B., Koltunowich 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. (Усна доповідь).

40. Pogrebnjak A. D., **Bondar O. V.**, Yakushchenko I. V., Kozak C., Czarnacka 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. (Стендова доповідь).

41. Pogrebnjak A. D., Yakushchenko I. V., **Bondar O. V.**, Bagdasaryan A. A., Beresnev V. M., Kolesnikov D. A., Abadias G., Chatter 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. (Заочна участь).

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. (Усна доповідь).

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. (Заочна участь).

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. (Усна доповідь).

45. Yakushchenko I. V., Sobol O. V., Beresnev V. M., Kupchishin 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. (Стендова доповідь).

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. (Усна доповідь).

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. (Усна доповідь).

48. Pogrebnyak 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. (Усна доповідь).

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. (Заочна участь).

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. (Заочна участь).

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. (Заочна участь).

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 C-PVD и их исследование. *Взаимодействие излучений с твердым телом* : матер. 10-й межд. конф., Минск, 2013: С. 263–265. (Стеновая доповідь).

53. Pogrebnyak 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 600oC. *New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation* : 8th int. conf. Zakorpane, 2013. P. 54. (Стеновая доповідь).

54. Pogrebnyak 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. (Стендова доповідь).

55. Pogrebnjak A. D., Beresnev V. M., Kolesnikov D. A., **Bondar O. V.**, Takeda Y., Oyoshi K., Shypylenko A. P., Kaverin M. V., Abrasonis G., Krause-Rehberg R., Andriev A. A., Karvat C. Multycomponent (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. (Стендова доповідь).

56. Pogrebnjak A. D., Beresnev V. M., Kolesnikov D. A., **Bondar O. V.**, Takeda Y., Oyoshi K., Shypylenko A. P., Kaverin M. V., Abrasonis G., Krause-Rehberg R., Andriev A.A. Multycomponent (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. (Стендова доповідь).

### **3. Праці, що 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 багат шарових структур MoN/CrN, MoN/TiSiN при зміні умов осадження. *Анотований Збірник Проектів Спільного Конкурсу ДФФД-БРФФД*. Київ : Академперіодика, 2017. P. 144–147.

У опублікованих працях автор дисертації брав безпосередню участь у формулюванні задач та розробці методів їх розв'язання, проведенні більшості експериментальних досліджень, обробці та аналізі одержаних результатів, формулюванні висновків та підготовці матеріалів до публікування.

Дисертаційні роботи, захищені співавторами опублікованих праць:

1. Багдасарян А. А. Структурно-фазовое состояние и физико-механические свойства нитридных покрытий на основе Ti, Hf, Zr, V и Nb : дис. ... канд. фіз.-мат. наук : 01.04.07. Суми, 2015. 140 с.

2. Рогоз В. М. Фізико-механічні властивості та мікроструктура покриттів на основі нітриду ніобію легovanого Si та Al : дис. ... канд. фіз.-мат. наук : 01.04.07. Суми, 2018. 155 с.

3. Якущенко І. В. Структурні характеристики та фізико-механічні властивості багатокomпонентних нітридних покриттів до і після іонної імплантації : дис. ... канд. фіз.-мат. наук : 01.04.07. Суми, 2018. 138 с.



## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] Шулаев В. М., Андреев А. А., Горбань В. Ф., Столбовой В. А. Сопоставление характеристик вакуумно-дуговых наноструктурных TiN покрытий, осаждаемых при подаче на подложку высоковольтных импульсов. *Физическая Инженерия Поверхности*. 2007. № 5. С. 94–97.
- [2] Boxman R. L., Zhitomirsky V. N., Grimberg I., Rapoport L., Goldsmith S., Weiss B. Z. Structure and hardness of vacuum arc deposited multi-component nitride coatings of Ti, Zr and Nb. *Surface and Coatings Technology*. 2000. Vol. 125. P. 257–262.
- [3] Sproul W. High-rate reactive DC magnetron sputtering of oxide and nitride superlattice coatings. *Vacuum*. 1998. Vol. 51. P. 641–646.
- [4] Kelly P., Arnell R. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum*. 2000. Vol. 56. P. 159–172.
- [5] Никитин М. М. Технология и оборудование вакуумного напыления. Москва : Металлургия, 1992. 112 с.
- [6] Musil J. Hard and superhard nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2000. Vol. 125. P. 322–330.
- [7] Vepřek S., Reiprich S. A concept for the design of novel superhard coatings. *Thin Solid Films*. 1995. Vol. 268. P. 64–71.
- [8] Veprek S., Veprek-Heijman M. G. J., Karvankova P., Prochazka J. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites. *Thin Solid Films*. 2005. Vol. 476. P. 1–29.
- [9] Braic M., Balaceanu M., Parau A. C., Dinu M., Vladescu A. Investigation of multilayered TiSiC/NiC protective coatings. *Vacuum*. 2015. Vol. 120. P. 60–66.
- [10] Xu Y. X., Chen L., Pei F., Du Y. Structure and thermal properties of TiAlN/CrN multilayered coatings with various modulation ratios. *Surface and Coatings Technology*. 2016. Vol. 304. P. 512–518.
- [11] Su C. Y., Pan C. T., Liou T. P., Chen P. T., Lin C. K. Investigation of the microstructure and characterizations of TiN/CrN nanomultilayer deposited by

unbalanced magnetron sputter process. *Surface and Coatings Technology*. 2008. Vol. 203. P. 657–660.

[12] Wu M. K., Lee J. W., Chan Y. C., Chen H. W., Duh J. G. Influence of bilayer period and thickness ratio on the mechanical and tribological properties of CrSiN/TiAlN multilayer coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2011. Vol. 206. P. 1886–1892.

[13] An T., Wen M., Wang L. L. L., Hu C. Q. Q., Tian H. W. W., Zheng W. T. T. Structures, mechanical properties and thermal stability of TiN/SiN<sub>x</sub> multilayer coatings deposited by magnetron sputtering. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. Vol. 486. P. 515–520.

[14] Zhou S. Y., Pelenovich V. O., Han B., Yousaf M. I., Yan S. J., Tian C. X., Fu D. J. Effects of modulation period on microstructure, mechanical properties of TiBN/TiN nanomultilayered films deposited by multi arc ion plating. *Vacuum*. 2016. Vol. 126. P. 34–40.

[15] Yousaf M. I. I., Pelenovich V. O. O., Yang B., Liu C. S. S., Fu D. J. J. Effect of bilayer period on structural and mechanical properties of nanocomposite TiAlN/MoN multilayer films synthesized by cathodic arc ion-plating. *Surface and Coatings Technology*. 2015. Vol. 282. P. 94–102.

[16] Han B., Pelenovich V. O., Yousaf M. I., Yan S. J., Wang W., Zhou S. Y., Yang B., Ai Z. W., Liu C. S., Fu D. J. Properties of CrN/Mo<sub>2</sub>N nano-multilayer films synthesized by multi-cathodic arc ion plating system. *Thin Solid Films*. 2016. Vol. 619. P. 160–165.

[17] Zhang J. J. J., Wang M. X. X., Yang J., Liu Q. X. X., Li D. J. J. Enhancing mechanical and tribological performance of multilayered CrN/ZrN coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2007. Vol. 201. P. 5186–5189.

[18] Kim S. M., Kim G. S., Lee S. Y., Lee B. Y. The characteristics and thermal stability of CrN/AlSiN multilayer coatings. *Advanced Materials Research*. 2008. Vol. 47-50. P. 1498–1501.

[19] Hauert R., Patscheider J. From Alloying to Nanocomposites – Improved Performance of Hard Coatings. *Advanced Engineering Materials*. 2000. Vol. 2. P. 247–

259.

[20] Paldey S., Deevi S. Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti,Al)N: a review. *Materials Science and Engineering A*. 2003. Vol. 342. P. 58–79.

[21] Zhang S., Sun D., Fu Y., Du H. Recent advances of superhard nanocomposite coatings: a review. *Surface and Coatings Technology*. 2003. Vol. 167 P. 113–119.

[22] Helmersson U., Todorova S., Barnett S. A., Sundgren J.-E., Markert L. C., Greene J. E. Growth of single-crystal TiN/VN strained-layer superlattices with extremely high mechanical hardness. *Journal of Applied Physics*. 1987. Vol. 62. P. 481–490.

[23] Sandu C. S., Benkahoul M., Sanjinés R., Lévy F. Model for the evolution of Nb-Si-N thin films as a function of Si content relating the nanostructure to electrical and mechanical properties. *Surface and Coatings Technology*. 2006. Vol. 201. P. 2897–2903.

[24] Guo N. N., Wang L., Luo L. S., Li X. Z., Chen R. R., Su Y. Q., Guo J. J., Fu H. Z. Effect of composing element on microstructure and mechanical properties in Mo-Nb-Hf-Zr-Ti multi-principle component alloys. *Intermetallics*. 2016. Vol. 69. P. 13–20.

[25] Zhao Y. J., Qiao J. W., Ma S. G., Gao M. C., Yang H. J., Chen M. W., Zhang Y. A hexagonal close-packed high-entropy alloy: The effect of entropy. *Materials and Design*. 2016. Vol. 96. P. 10–15.

[26] Murty B. S., Yeh J. W., Ranganathan S. High-Entropy Alloys 1<sup>st</sup> Edition. Butterworth-Heinemann, 2014. 218 P.

[27] Poulia A., Georgatis E., Lekatou A., Karantzalis A. E. Microstructure and wear behavior of a refractory high entropy alloy. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2016. Vol. 57. P. 50–63.

[28] Zhang Y., Liu Y., Li Y., Chen X., Zhang H. Microstructure and mechanical properties of a refractory HfNbTiVSi<sub>0.5</sub> high-entropy alloy composite. *Materials Letters*. 2016. Vol. 174. P. 82–85.

[29] Hellborg R., Whitlow H. J., Zhang Y. Ion Beams in Nanoscience and

Technology. Berlin : Springer Berlin Heidelberg, 2010. 458 P.

[30] Hirvonen J. K. Ion implantation. New York : Academic Press. 1980.

[31] Pogrebnyak 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.

[32] Pogrebnyak 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.

[33] Pogrebnyak 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.

[34] Bondar O. V., Lisovenko 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.

[35] Lisovenko 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.

[36] 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<sup>+</sup> ions (10<sup>18</sup>cm<sup>-2</sup>): Their structure and mechanical properties. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interaction with Materials and Atoms*.

2016. Vol. 385. P. 74–83.

[37] Pogrebnjak A. D., Rogoz V. M., Bondar O. V., Erdybaeva N. K., Plotnikov S. V. Structure and physicomechanical properties of NbN-based protective nanocomposite coatings: A review. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2016. Vol. 52. P. 802–813.

[38] Pogrebnjak 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. P. 11743–11756.

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

[40] 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.

[41] 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 С23С 28/00, С23С 30/00, В82У 30/00; заявл. 22.04.2016; опубл. 25.10.2016, Бюл. № 20. 6 с.

[42] Pogrebnjak 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.

[43] Pogrebnjak 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 Materials and Processes*. 2015. Vol. 19. P. 257–264.

[44] 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.

[45] 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. P. 235–238. doi:10.15199/48.2015.12.60.

[46] Pogrebnjak A. D., Yakushchenko I. V., Sobol' O. V., Beresnev V. M., Kupchishin A. I., Bondar O. V., Lisovenko 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. P. 1176–1183.

[47] 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 (TiZrHf VNbTa)N coating. *Physics of the Solid State*. 2015. Vol. 57. P. 1559–1564.

[48] 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.

[49] Beresnev V. M., Bondar O. V., Postolnyi B. O., Lisovenko M. O., 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. P. 374–382.

[50] 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. P. 1280–1283.

[51] 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. P. 1079–1091.

[52] 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. № 35. С. 36–51.

[53] 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. P. 532–541.

[54] 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. P. 816–818.

[55] Pogrebnjak A., Ivashchenko V., 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.

[56] 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  $N^+$  ( $10^{18} \text{ cm}^{-2}$ ). *Acta Physica Polonica A*. 2017. Vol. 132. P. 217–221.

[57] 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.

[58] Pogrebnyak 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.

[59] Pogrebnyak 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. P. 1798–1802.

[60] 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), В32В 5/00, С23С 28/00, С23С 30/00, В82У 40/00; заявл. 08.08.2016; опубл. 10.03.2017, Бюл. № 5. 7 с.

[61] Postolnyi B. O., Bondar O. V., Rebouta L., Postolnyi B. O., Araujo J. P. Phase composition and crystallite size study of multilayered transition metal films based on molybdenum and chromium nitrides. *IEEE International Conference Nanomaterials: Applications and Properties*. 2017. Vol. 2. P. 02NTF24-1-02NTF24-5.

[62] Лісовенко М. О., Бондар О. В. Дослідження наноструктурних багатошарових CrN/MoN покриттів в залежності від умов осадження. *Фізика, Електроніка, Електротехніка* : наук.-техн. конф., м. Суми, 2018. С. 48.

[63] 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.

[64] 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.



[65] 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.

[66] 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.

[67] Yakushchenko I. V., Sobol O. V., Beresnev V. M., Kupchishin 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.

[68] 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.

[69] 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.

[70] Pogrebnyak 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.

[71] 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.

[72] 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.

[73] 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.

[74] Pogrebnyak 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.

[75] 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 C-PVD и их исследование. *Взаимодействие излучений с твердым телом* : матер. 10-й межд. конф., Минск, 2013.: С. 263–265.

[76] Pogrebnyak 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 600oC. *New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation* : 8th int. conf. Zakopane, 2013. P. 54.

[77] Pogrebnyak 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.

[78] Pogrebnyak A. D., Beresnev V. M., Kolesnikov D. A., Bondar O. V., Takeda Y., Oyoshi K., Shypylenko 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.

[79] Pogrebnyak A. D., Beresnev V. M., Kolesnikov D. A., Bondar O. V., Takeda Y., Oyoshi K., Shypylenko 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.

[80] 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.

[81] 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.

[82] 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<sup>+</sup>. *Ion Implantation and Other Applications of Ions and Electrons* : 11-th int. conf., Kazimierz-Dolny, 2016. P. 82.

[83] 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.

[84] Bondar O. V., Postolnyi B. O., Grankin S. S., Beresnev V. M., Stolbovoy V. A., Zhollybekov B., Koltunowich 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.

[85] Pogrebnyak A. D., Bondar O. V., Yakushchenko I. V., Kozak C., Czarnacka 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.

[86] Pogrebnyak A. D., Yakushchenko I. V., Bondar O. V., Bagdasaryan A. A., Beresnev V. M., Kolesnikov D. A., Abadias G., Chattier 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.

[87] Bondar O. V., Pogrebnyak 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.

[88] Погребняк О. Д., Комаров Ф. Ф., Рогоз В. М., Бондар О. В., Константінов С. В. Особливості поведінки багатошарових структур MoN/CrN, MoN/TiSiN при зміні умов осадження. *Анотований Збірник Проектів Спільного Конкурсу ДФФД-БРФФД*. Київ : Академперіодика, 2017. P. 144–147.

[89] Якущенко І. В. Структурні характеристики та фізико-механічні властивості багатокомпонентних нітридних покриттів до і після іонної імплантації : дис. ... канд. фіз.-мат. наук : 01.04.07. Суми, 2018. 138 с.

[90] Рогоз В. М. Фізико-механічні властивості та мікроструктура покриттів на основі нітриду ніобію легованого Si та Al : дис. ... канд. фіз.-мат. наук : 01.04.07. Суми, 2018. 155 с.

[91] Багдасарян А. А. Структурно-фазовое состояние и физико-механические свойства нитридных покрытий на основе Ti, Hf, Zr, V и Nb : дис. ...

канд. фіз.-мат. наук : 01.04.07. Суми, 2015. 140 с.

[92] Subramanian C., Strafford K. N. Review of multicomponent and multilayer coatings for tribological applications. *Wear*. 1993. Vol. 165. P. 85–95.

[93] Holmberg K., Matthews A., Ronkainen H. Coatings tribology-contact mechanisms and surface design. *Tribology International*. 1998. Vol. 31. P. 107–120.

[94] Sproul W. D. Multilayer, multicomponent, and multiphase physical vapor deposition coatings for enhanced performance. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, Films*. 1994. Vol. 12. P. 1595–1601.

[95] Makhlof A. Handbook of Smart Coatings for Materials Protection. Cambridge : Elsevier, Woodhead Publishing Limited, 2014. 656 P.

[96] Barshilia H. C., Jain A., Rajam K. S. Structure, hardness and thermal stability of nanolayered TiN/CrN multilayer coatings. *Vacuum*. 2003, Vol. 72. P. 241–248.

[97] Jehn H. A. Multicomponent and multiphase hard coatings for tribological applications. *Surface and Coatings Technology*. 2000. Vol. 131. P. 433–440.

[98] Pogrebnyak A. D., Shpak A. P., Azarenkov N. A., Beresnev V. M., Structures and properties of hard and superhard nanocomposite coatings. *Physics-Uspokhi*. 2009. Vol. 52. P. 29–54.

[99] Adamson A. W. Advanced Inorganic Chemistry / Cotton F. A., Wilkinson G., *Inorganic Chemistry 2*. 1963. P. 665–665.

[100] Mayrhofer P. H., Mitterer C., Clemens H. Self-Organized Nanostructures in Hard Ceramic Coatings, *Advanced Engineering Materials*. 2005. Vol. 7. P. 1071–1082.

[101] Holleck H., Schier V. Multilayer PVD coatings for wear protection, *Surface and Coatings Technology*. 1995. Vol. 76–77. P. 328–336.

[102] Pierson H. O. Handbook of Refractory Carbides and Nitrides, 1st ed. Elsevier, 1996. 362 p.

[103] Kalinichenko A., Perepelkin S., Strel'nitskij V. Intrinsic stresses in Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N coatings deposited by vacuum arc method. *Applied Surface Science*. 2019. Vol. 477. P. 2–6.

- [104] Encyclopedia of Chemical Technology, 5th ed. / Kirk-Othmer. John Wiley and Sons Inc. 2005. Vol. 26. 1076 p.
- [105] Hampshire S. Nitride Ceramics. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2006. 170 p.
- [106] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2000. 234 p.
- [107] Wittmer M. Properties and microelectronic applications of thin films of refractory metal nitrides. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, Films*. 1985. Vol. 3. P. 1797–1803.
- [108] Vasyliiev V. V., Kalinichenko A. I., Reshetnyak E. N., Taghavi Pourian Azar G., Ürgen M., Strel'nitskij V. E. Experimental and modeling study on the role of Ar addition to the working gas on the development of intrinsic stress in TiN coatings produced by filtered vacuum-arc plasma. *Thin Solid Films*. 2017. Vol. 642. P. 207–213.
- [109] Hashmi S. Comprehensive Materials Processing. Elsevier, 2014. 5634 p.
- [110] Goldschmidt H. J. Interstitial Alloys. Springer US, Boston, 1967. 632 p.
- [111] Toth L. Transition Metal Carbides and Nitrides. Academic Press, Elsevier, 1971. 296 p.
- [112] Storms E.K. The refractory carbides. Academic Press, Elsevier, 1969. 285 p.
- [113] Самсонов Г. В., Виноцкий И. М. Тугоплавкие соединения. Москва, Металлургия, 1976. 560 с.
- [114] Goltsman G., Korneev A., Izbenko V., Smirnov K., Kouminov P., Voronov B., Kaurova N., Verevkin A., Zhang J., Pearlman A., Slysz W., Sobolewski R. Nano-structured superconducting single-photon detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A*. 2004. Vol. 520. P. 527–529.
- [115] Kerman A. J., Dauler E. A., Keicher W. E., Yang J. K. W., Berggren K. K., Gol'tsman G., Voronov B. Kinetic-inductance-limited reset time of

superconducting nanowire photon counters. *Applied Physics Letters*. 2006. Vol. 88 P. 111116.

[116] Bitauld D., Marsili F., Fiore A., Gaggero A., Mattioli F., Leoni R., Benkahoul M., Lévy F. NbN nanowire superconducting single photon detectors fabricated on MgO substrates. *Journal of Modern Optics*. 2009. Vol. 56. P. 395–400.

[117] Villégier J.-C., Delaet B., Feautrier P., Frey L., Delacour C., Bouchiat V. Fabrication of High-Speed Single Photon Detectors in NbN for Quantum Information Processing. *Journal of Physics, Conference Series*. 2006. Vol. 43. P. 1373–1376.

[118] Kawamura J., Blundell R., Tong C. E., Gol'tsman G., Gershenzon E., Voronov B., Cherednichenko S. Low noise NbN lattice-cooled superconducting hot-electron bolometric mixers at submillimeter wavelengths. *Applied Physics Letters*. 1997. Vol. 70. P. 1619–1621.

[119] Sundgren J.-E. Structure and properties of TiN coatings. *Thin Solid Films*. 1985. Vol. 128. P. 21–44.

[120] Wahlström U., Hultman L., Sundgren J.-E., Adibi F., Petrov I., Greene J. E. Crystal growth and microstructure of polycrystalline  $Ti_{1-x}Al_xN$  alloy films deposited by ultra-high-vacuum dual-target magnetron sputtering. *Thin Solid Films*. 1993. Vol. 235. P. 62–70.

[121] Верещака А.С., Третьяков И.П. Режущие инструменты с износостойкими покрытиями. Москва, Машиностроение, 1986. 192 с.

[122] Liang H., Xu J., Zhou D., Sun X., Chu S., Bai Y. Thickness dependent microstructural and electrical properties of TiN thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering. *Ceramics International*. 2016. Vol. 42. P. 2642–2647.

[123] Myoren H., Shimizu T., Iizuka T., Takada S. Properties of NbTiN thin films prepared by reactive DC magnetron sputtering. *IEEE Transactions in Applied Superconductors*. 2001. Vol. 11. P. 3828–3831.

[124] Bouzakis K.-D., Skordaris G., Gerardis S., Katirtzoglou G., Makrimallakis S., Pappa M., Lill E., M'Saoubi R. Ambient and elevated temperature properties of TiN, TiAlN and TiSiN PVD films and their impact on the cutting

performance of coated carbide tools. *Surface and Coatings Technology*. 2009. Vol. 204. P. 1061–1065.

[125] Chim Y. C., Ding X. Z., Zeng X. T., Zhang S. Oxidation resistance of TiN, CrN, TiAlN and CrAlN coatings deposited by lateral rotating cathode arc. *Thin Solid Films*. 2009. Vol. 517. Vol. 4845–4849.

[126] Ding X.-Z., Zeng X. T. Structural, mechanical and tribological properties of CrAlN coatings deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*. 2005. Vol. 200. P. 1372–1376.

[127] Veprek S. Recent search for new superhard materials: Go nano! *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, Films*. 2013. Vol. 31. 050822.

[128] Kiryukhantsev-Korneev P. V., Shtansky D. V., Petrzhik M. I., Levashov E. A., Mavrin B. N. Thermal stability and oxidation resistance of Ti-B-N, Ti-Cr-B-N, Ti-Si-B-N and Ti-Al-Si-B-N films. *Surface and Coatings Technology*. 2007, Vol. 201. P. 6143–6147.

[129] Radchenko T. M., Tatarenko V. A., Zapolsky H. Statistical Thermodynamics and Ordering Kinetics of D019-Type Phase: Application of the Models for H.C.P.-Ti–Al Alloy. *Solid State Phenomena*. 2008. Vol. 138. P. 283–302.

[130] Radchenko T. M., Tatarenko V. A., Zapolsky H., Blavette D. Statistical-thermodynamic description of the order–disorder transformation of D019-type phase in Ti-Al alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008. Vol. 452. P. 122–126.

[131] Nikulina A. V. Zirconium alloys in nuclear power engineering, *Metal Science and Heat Treatment*. 2004. Vol. 46. P. 458–462.

[132] Ras M., Pistorius P. Possible mechanisms for the improvement by vanadium of the pitting corrosion resistance of 18% chromium ferritic stainless steel. *Corrosion Science*. 2002. Vol. 44. P. 2479–2490.

[133] Mikhailova L. A., Kasatkin E. V., Kasatkin V. E., Prutchenko S. G. Manufacturing corrosion-resistant electrode materials on the Basis of Ti, Ta, Nb, and W covered with thin electrodeposited platinum layers. *Russian Journal of*



*Electrochemistry*. 2000. Vol. 36. P. 866–873.

[134] Pogrebnjak A. D., Ponomarev A. G., Shpak A. P., Kunitskii Y. A. Application of micro- and nanoprobes to the analysis of small-sized 3D materials, nanosystems, and nanoobjects. *Physics-Uspekhi*. 2012. Vol. 55. P. 270–300.

[135] Maissel L. I., Glang R. Handbook of Thin Film Technology, New-York : McGraw-Hill, 1970. 673 p.

[136] Huang P.-K., Yeh J.-W. Effects of substrate temperature and post-annealing on microstructure and properties of (AlCrNbSiTiV)N coatings. *Thin Solid Films*. 2009. Vol. 518. P. 180–184.

[137] Chang H.-W., Huang P.-K., Yeh J.-W., Davison A., Tsau C.-H., Yang C.-C. Influence of substrate bias, deposition temperature and post-deposition annealing on the structure and properties of multi-principal-component (AlCrMoSiTi)N coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2008. Vol. 202. P. 3360–3366.

[138] Braic V., Vladescu A., Balaceanu M., Luculescu C. R., Braic M. Nanostructured multi-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C hard coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2012. Vol. 211. P. 117–121.

[139] Braic V., Balaceanu M., Braic M., Vladescu A., Panseri S., Russo A. Characterization of multi-principal-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C coatings for biomedical applications. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2012. Vol. 10. P. 197–205.

[140] Huang P.-K., Yeh J.-W. Effects of nitrogen content on structure and mechanical properties of multi-element (AlCrNbSiTiV)N coating. *Surface and Coatings Technology*. 2009. Vol. 203. P. 1891–1896.

[141] Chen T. K., Shun T. T., Yeh J. W., Wong M. S. Nanostructured nitride films of multi-element high-entropy alloys by reactive DC sputtering, *Surface and Coatings Technology*. 2004. Vol. 188–189. P. 193–200.

[142] Chang H.-W., Huang P.-K., Davison A., Yeh J.-W., Tsau C.-H., Yang C.-C. Nitride films deposited from an equimolar Al–Cr–Mo–Si–Ti alloy target by reactive direct current magnetron sputtering. *Thin Solid Films*. 2008. Vol. 516. P. 6402–6408.

- [143] Liang S.-C., Chang Z.-C., Tsai D.-C., Lin Y.-C., Sung H.-S., Deng M.-J., Shieu F.-S. Effects of substrate temperature on the structure and mechanical properties of (TiVCrZrHf)N coatings. *Applied Surface Science*. 2011. Vol. 257. P. 7709–7713.
- [144] Chang S.-Y., Chen D.-S. (AlCrTaTiZr)N/(AlCrTaTiZr)N<sub>0.7</sub> bilayer structure of high resistance to the interdiffusion of Cu and Si at 900°C. *Materials Chemistry and Physics*. 2011. Vol. 125. P. 5–8.
- [145] Boxman R. L., Zhitomirsky V. N. Vacuum arc deposition devices, *Review of Scientific Instruments*. 2006. Vol. 77. 021101.
- [146] Lai C.-H., Lin S.-J., Yeh J.-W., Chang S.-Y. Preparation and characterization of AlCrTaTiZr multi-element nitride coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2006. Vol. 201. P. 3275–3280.
- [147] Lin C. H., Duh J. G., Yeh J. W. Multi-component nitride coatings derived from Ti-Al-Cr-Si-V target in RF magnetron sputter. *Surface and Coatings Technology*. 2007. Vol. 201. P. 6304–6308.
- [148] Cheng K.-H., Lai C.-H., Lin S.-J., Yeh J.-W. Structural and mechanical properties of multi-element (AlCrMoTaTiZr)N<sub>x</sub> coatings by reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films*. 2011. Vol. 519. P. 3185–3190.
- [149] Tsai D.-C., Chang Z.-C., Kuo B.-H., Shiao M.-H., Chang S.-Y., Shieu F.-S. Structural morphology and characterization of (AlCrMoTaTi)N coating deposited via magnetron sputtering. *Applied Surface Science*. 2013. Vol. 282. P. 789–797.
- [150] Aksenov I. I., Strel'nitskij V. E. Properties of diamond-like coatings prepared by vacuum arc deposition. *Surface and Coatings Technology*. 1991. Vol. 47. P. 98–105.
- [151] Aksenov I. I., Vasilyev V. V., Druz B., Luchaninov A. A., Omarov A. O., Strel'nitskij V. E. Transport of plasma through the tubular anode and discharge stability in a vacuum arc plasma source. *Surface and Coatings Technology*. 2007. Vol. 201. P. 6084–6089.
- [152] Kovaleva M., Prozorova M., Arseenko M., Tyurin Y.,

Kolisnichenko O., Yapryntsev M., Novikov V. Zircon-based ceramic coatings formed by a new multi-chamber gas-dynamic accelerator. *Coatings*. 2017. Vol. 7. P. 142.

[153] Tyurin Y. N., Kolisnichenko O. V., Baskaran B. V., Angayasamy S. E. Plasma for modification of a surface, Thuvakudi, India : Square Energy Equipments Pvt Ltd, 2018. 362 p.

[154] Markashova L., Tyurin Y., Berdnikova O., Kolisnichenko O. Effect of nano-structured factors on the properties of the coatings produced by detonation spraying method / Pogrebnyak A., Novosad V. *Advances in Thin Films, Nanostructured Materials, and Coatings. Lecture Notes in Mechanical Engineering*. Springer, Singapore, 2019. P. 109–117.

[155] Kovaleva M. G., Sirota V. V., Beresnev V. M., Tyurin Y. N., Vagina O. N. Layered structure of CoCrAlY/ZrSiO<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings before and after thermal treatment. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2019. Vol. 11. P. 06025.

[156] Aksenov I. I., Strel'nitskij V. E., Vasilyev V. V., Zaleskij D. Y. Efficiency of magnetic plasma filters. *Surface and Coatings Technology*. 2003. Vol. 163–164. P. 118–127.

[157] Kovaleva M. G., Goncharov I. Yu, Novikov V. Yu., Pavlenko I. A., Yapryntsev M. N., Vagina O. N., Sirota V. V, Tyurin Yu. N., Kolisnichenko O. V. Dense ZrB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> composite coating fabricated by a new multi-chamber detonation accelerator on carboncarbon composites. *Materials Science Forum*. 2020. Vol. 987. P. 53–58.

[158] Kovaleva M., Goncharov I., Novikov V., Yapryntsev M., Vagina O., Pavlenko I., Sirota V., Tyurin Yu., Kolisnichenko O. Effect of heat treatment on the microstructure and phase composition of ZrB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub>M. *Coatings*. 2019. Vol. 9. P. 779.

[159] Kovaleva M. G., Tyurin Yu. N., Vasilik N. J., Kolisnichenko O. V., Prozorova M. S., Arsenko M. Yu., Sirota V. V., Pavlenko I. A. Deposition and characterization of CoCrAlY coatings by multi-chamber detonation sprayer. *Applied Mechanics and Materials*. 2015. Vol. 752-753. P. 11–16.

[160] Kovaleva M., Tyurin Yu., Vasilik N., Kolisnichenko O.,

Prozorova M., Arsenko M., Sirota V., Pavlenko I. Structure and microhardness of titanium-based coatings formed by multichamber detonation sprayer. *Physics Research International*. 2015. Vol. 1-2. P. 1–8

[161] Kovaleva M., Prozorova M., Arsenko M., Tyurin Yu., Kolisnichenko O., Vasilik N., Sirota V., Pavlenko I. Deposition and characterization of alumina–titania coating by multi-chamber gas-dynamic sprayer. *Results in Physics*. 2015. Vol. 5. P. 1–2.

[162] Kovaleva M., Tyurin Y., Vasilik N., Kolisnichenko O., Prozorova M., Arsenko M., Sirota V., Pavlenko I. Effect of heat treatment on the microstructure and microhardness of nanostructural Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2014. Vol. 23. P. 1199–1209.

[163] Abadias G. Stress and preferred orientation in nitride-based PVD coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2008. Vol. 202. P. 2223–2235.

[164] Kalinichenko A. I., Perepelkin S. S., Reshetnyak E. N., Strel'nitskij V. E. Effect of time parameters of pulsed bias potential on intrinsic stress in TiN coating deposited from inclined ion beam. *Problems of Atomic Science and Technology*. 2018. Vol. 113. P. 114–117.

[165] Repetsky S. P., Melnyk I. M., Tatarenko V. A., Len E. G., Vyshivanaya I. G. The cause of anomaly of temperature dependence of electroresistance of the ordering nonstoichiometric FeCo compounds based on a b.c.c. lattice. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. Vol. 480. P. 13–15.

[166] Bokoch S. M., Leonov D. S., Kulish M. P., Tatarenko V. A., Kunitsky Y. A. Influence of relaxation of the atomic order in f.c.c.-Ni-Al alloys on X-ray diffuse scattering. *Physica Status Solidi*. 2009. Vol. 206. P. 1766–1770.

[167] Bokoch S. M., Tatarenko V. A., Vernyhora I. V. Diffuse scattering intensity near the Bragg reflection in a (para)magnetic bulk face-centred cubic Ni<sub>3</sub> Fe-type permalloy. *Acta Crystallographica Section A*. 2013. Vol. 69. P. 475–482.

[168] Sahalianov I. Yu., Radchenko T. M., Tatarenko V. A., Prylutsky Yu. I. Magnetic field-, strain-, and disorder-induced responses in an energy spectrum of graphene. *Annals of Physics*. 2018. Vol. 398. P. 80–93.

- [169] Oliinyk O. V., Tatarenko V. A. The dissipative modulated structures in a distribution of interacting vacancies in the elastically anisotropic body-centred cubic crystals under an isothermal irradiation. *Radiation Effects and Defects in Solids*. 2019. Vol. 174. P. 519–541.
- [170] Blinkov I. V., Volkhonskii A. O., Anikin V. N., Petrzhik M. I., Derevtsova D. E. Phase composition and properties of wear resistant Ti-Al-Cr-Zr-Nb-N coatings manufactured by the arc-physical deposition method. *Inorganics Materials Applied Research*. 2011. Vol. 2. P. 261–267.
- [171] Kalinichenko A. I., Reshetnyak E., Strel'nitskij V., Abadias G. Role of nonlocal thermoelastic peaks in the stress and texture evolution of nitride coatings formed by plasma based ion implantation and deposition. *Surface and Coatings Technology*. 2020. Vol. 391. P. 125695.
- [172] Chen T.-K., Wong M.-S., Shun T.-T., Yeh J.-W. Nanostructured nitride films of multi-element high-entropy alloys by reactive DC sputtering. *Surface and Coatings Technology*. 2005. Vol. 200. P. 1361–1365.
- [173] Cheng K.-H., Weng C.-H., Lai C.-H., Lin S.-J. Study on adhesion and wear resistance of multi-element (AlCrTaTiZr)N coatings. *Thin Solid Films*. 2009. Vol. 517. P. 4989–4993.
- [174] Liang S.-C., Tsai D.-C., Chang Z.-C., Sung H.-S., Lin Y.-C., Yeh Y.-J., Deng M.-J., Shieu F.-S. Structural and mechanical properties of multi-element (TiVCrZrHf)N coatings by reactive magnetron sputtering. *Applied Surface Science*. 2011. Vol. 258. P. 399–403.
- [175] Yamamoto K., Sato T., Takahara K., Hanaguri K. Properties of (Ti,Cr,Al)N coatings with high Al content deposited by new plasma enhanced arc-cathode. *Surface and Coatings Technology*. 2003. Vol. 174–175. P. 620–626.
- [176] Leyland A., Matthews A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour. *Wear*. 2000. Vol. 246. P. 1–11.
- [177] Hsieh M.-H., Tsai M.-H., Shen W.-J., Yeh J.-W. Structure and properties of two Al-Cr-Nb-Si-Ti high-entropy nitride coatings. *Surface and Coatings Technology*.

*Technology*. 2013. Vol. 221. P. 118–123.

[178] Lai C.-H., Cheng K.-H., Lin S.-J., Yeh J.-W. Mechanical and tribological properties of multi-element (AlCrTaTiZr)N coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2008. Vol. 202. P. 3732–3738.

[179] Lai C.-H., Lin S.-J., Yeh J.-W., Davison A. Effect of substrate bias on the structure and properties of multi-element (AlCrTaTiZr)N coatings. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2006. Vol. 39. P. 4628–4633.

[180] Lai C.-H., Tsai M.-H., Lin S.-J., Yeh J.-W. Influence of substrate temperature on structure and mechanical, properties of multi-element (AlCrTaTiZr)N coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2007. Vol. 201. P. 6993–6998.

[181] Firstov S. A., Gorban' V. F., Danilenko N. I., Karpets M. V., Andreev A. A., Makarenko E. S. Thermal Stability of Superhard Nitride Coatings from High-Entropy Multicomponent Ti-V-Zr-Nb-Hf Alloy. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2014. Vol. 52. P. 560–566.

[182] Belous V., Vasyliiev V., Luchaninov A., Marinin V., Reshetnyak E., Strel'nitskij V., Goltvyanytsya S., Goltvyanytsya V. Cavitation and abrasion resistance of Ti-Al-Y-N coatings prepared by the PIII&D technique from filtered vacuum-arc plasma. *Surface and Coatings Technology*. 2013. Vol. 223. P. 68–74.

[183] Belous V. A., Vasyliiev V. V., Goltvyanytsya V. S., Goltvyanytsya S. K., Luchaninov A. A., Reshetnyak E. N., Strel'nitskij V. E., Tolmacheva G. N., Danylina O, Structure and properties of Ti-Al-Y-N coatings deposited from filtered vacuum-arc plasma. *Surface and Coatings Technology*. 2011. Vol. 206. P. 1720–1726.

[184] Tsai D.-C., Chang Z.-C., Kuo L.-Y., Lin T.-J., Lin T.-N., Shiao M.-H., Shieu F.-S. Oxidation resistance and structural evolution of (TiVCrZrHf)N coatings. *Thin Solid Films*. 2013. Vol. 544. P. 580–587.

[185] Huang P.-K., Yeh J.-W. Inhibition of grain coarsening up to 1000°C in (AlCrNbSiTiV)N superhard coatings. *Scripta Materialia*. 2010. Vol. 62. P. 105–108.

[186] Shen W. J., Tsai M. H., Tsai K. Y., Juan C. C., Tsai C. W., Yeh J. W., Chang Y. S. Superior Oxidation Resistance of  $(Al_{0.34}Cr_{0.22}Nb_{0.11}Si_{0.11}Ti_{0.22})_{50}N_{50}$  High-Entropy Nitride. *Journal of Electrochemical Society*. 2013. Vol. 160. P. C531–

C535.

- [187] Hsueh H.-T., Shen W.-J., Tsai M.-H., Yeh J.-W. Effect of nitrogen content and substrate bias on mechanical and corrosion properties of high-entropy films  $(\text{AlCrSiTiZr})_{100-x}\text{N}_x$ . *Surface and Coatings Technology*. 2012. Vol. 206. P. 4106–4112.
- [188] Sheng W., Yang X., Wang C., Zhang Y. Nano-Crystallization of High-Entropy Amorphous  $\text{NbTiAlSiW}_x\text{N}_y$  Films Prepared by Magnetron Sputtering. *Entropy*. 2016. Vol. 18. 226.
- [189] Pogrebnjak A. D. Structure and Properties of Nanostructured (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N Coatings. *Journal of Nanomaterials*. 2013. Vol. 2013. P. 1–12.
- [190] Chang Z.-C., Liang S.-C., Han S., Chen Y.-K., Shieu F.-S. Characteristics of TiVCrAlZr multi-element nitride films prepared by reactive sputtering. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2010. Vol. 268. P. 2504–2509.
- [191] Ren B., Shen Z., Liu Z. Structure and mechanical properties of multi-element  $(\text{AlCrMnMoNiZr})\text{N}_x$  coatings by reactive magnetron sputtering. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013. Vol. 560. P. 171–176.
- [192] Liu L., Zhu J. B., Hou C., Li J. C., Jiang Q. Dense and smooth amorphous films of multicomponent FeCoNiCuVZrAl high-entropy alloy deposited by direct current magnetron sputtering. *Materials and Design*. 2013. Vol. 46. P. 675–679.
- [193] Tsai C.-W., Lai S.-W., Cheng K.-H., Tsai M.-H., Davison A., Tsau C.-H., Yeh J.-W. Strong amorphization of high-entropy AlBCrSiTi nitride film. *Thin Solid Films*. 2012. Vol. 520. P. 2613–2618.
- [194] Feng X., Tang G., Ma X., Sun M., Wang L. Characteristics of multi-element  $(\text{ZrTaNbTiW})\text{N}$  films prepared by magnetron sputtering and plasma based ion implantation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2013. Vol. 301. P. 29–35.
- [195] Lin S.-Y., Chang S.-Y., Chang C.-J., Huang Y.-C. Nanomechanical Properties and Deformation Behaviors of Multi-Component  $(\text{AlCrTaTiZr})\text{N}_x\text{Si}_y$  High-Entropy Coatings. *Entropy*. 2013. Vol. 16. P. 405–417.
- [196] Tsai D.-C., Deng M.-J., Chang Z.-C., Kuo B.-H., Chen E.-C., Chang

S.-Y., Shieu F.-S. Oxidation resistance and characterization of (AlCrMoTaTi)-Si<sub>x</sub>-N coating deposited via magnetron sputtering. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015. Vol. 647. P. 179–188.

[197] Sakakima H., Osano K., Ihara K., Satomi M. Multilayered films of nitride alloys as magnetic head materials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1991. Vol. 93. P. 349–355.

[198] Stueber M., Holleck H., Leiste H., Seemann K., Ulrich S., Ziebert C. Concepts for the design of advanced nanoscale PVD multilayer protective thin films. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. Vol. 483. P. 321–333.

[199] Bull S. J., Jones A. M. Multilayer coatings for improved performance. *Surface and Coatings Technology*. 1996. Vol. 78. P. 173–184.

[200] Wadsworth I., Smith I. J., Donohue L. A., Münz W.-D. Thermal stability and oxidation resistance of TiAlN/CrN multilayer coatings. *Surface and Coatings Technology*. 1997. Vol. 94–95. P. 315–321.

[201] Sadki E. S., Barber Z. H., Lloyd S. J., Blamire M. G., Campbell A. M. Effects of Interlayer Coupling on the Irreversibility Lines of NbN/AlN Superconducting Multilayers. *Physical Review Letters*. 2000. Vol. 85. P. 4168–4171.

[202] Falco C. M., Slaughter J. M. Characterization of metallic multilayers for X-ray optics. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1993. Vol. 126. P. 3–7.

[203] Hogmark S., Jacobson S., Larsson M. Design and evaluation of tribological coatings. *Wear*. 2000. Vol. 246. P. 20–33.

[204] Holleck H., Schulz H. Preparation and behaviour of wear-resistant TiC/TiB<sub>2</sub>, TiN/TiB<sub>2</sub> and TiC/TiN coatings with high amounts of phase boundaries. *Surface and Coatings Technology*. 1988. Vol. 36. P. 707–714.

[205] Koehler J. S. Attempt to Design a Strong Solid. *Physics Review B*. 1970. Vol. 2. P. 547–551.

[206] Tjong S. C., Chen H. Nanocrystalline materials and coatings. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2004. Vol. 45. P. 1–88.

[207] Inspektor A., Salvador P. A. Architecture of PVD coatings for metalcutting applications: A review. *Surface and Coatings Technology*. 2014. Vol. 257.



P. 138–153.

[208] Holleck H. Material selection for hard coatings. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, Films*. 1986. Vol. 4. P. 2661–2669.

[209] Chauhan A., Vaish R. Hard coating material selection using multi-criteria decision making. *Materials and Design*. 2013. Vol. 44. P. 240–245.

[210] Davies A. G., Thompson J. M. T. *Advances in Nanoengineering: Electronics, Materials and Assembly*. London : Imperial College Press, 2007. 315 p.

[211] Zhang S., Sun D., Fu Y., Du H. Toughening of hard nanostructural thin films: a critical review. *Surface and Coatings Technology*. 2005. Vol. 198. P. 2–8.

[212] Berger M., Wiklund U., Eriksson M., Engqvist H., Jacobson S. The multilayer effect in abrasion – optimising the combination of hard and tough phases. *Surface and Coatings Technology*. 1999. Vol. 116–119. P. 1138–1144.

[213] Zhou Y., Asaki R., Soe W.-H., Yamamoto R., Chen R., Iwabuchi A. Hardness anomaly, plastic deformation work and fretting wear properties of polycrystalline TiN/CrN multilayers. *Wear*. 1999. Vol. 236. P. 159–164.

[214] Yashar P. C., Sproul W. D. Nanometer scale multilayered hard coatings. *Vacuum*. 1999. Vol. 55. P. 179–190.

[215] Vieira M., Ramos A. The influence of ductile interlayers on the mechanical performance of tungsten nitride coatings. *Journal of Materials Processing Technology*. 1999. Vol. 92–93. P. 156–161.

[216] Henini M. *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques*. *Microelectronics Journal*. 2000. Vol. 31. 219.

[217] Mattox D. M. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, 2nd Edition. Elsevier, 2010. 792 p.

[218] Singh J., Wolfe D. E. Nanostructured Component Fabrication by Electron Beam-Physical Vapor Deposition. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2005. Vol. 14. P. 448–459.

[219] Schintlmeister W., Wallgram W., Kanz J., Gigl K. Cutting tool materials coated by chemical vapour deposition. *Wear*. 1984. Vol. 100. P. 153–169.

[220] Mendibide C., Fontaine J., Steyer P., Esnouf C. Dry Sliding Wear

Model of Nanometer Scale Multilayered TiN/CrN PVD Hard Coatings. *Tribology Letters*. 2004. Vol. 17. P. 779–789.

[221] Chen J., Ji R., Khan R. H. U., Li X., Beake B. D., Dong H. Effects of mechanical properties and layer structure on the cyclic dynamic loading of TiN-based coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2011. Vol. 206. P. 522–529.

[222] Yang S., Li X., Cooke K. E., Teer D. G. A study of TiMoN nanomultilayer coatings deposited by CFUBMSIP using DC and HIPIMS power. *Applied Surface Science*. 2012. Vol. 258. P. 2062–2067.

[223] Chu X., Wong M. S., Sproul W. D., Rohde S. L., Barnett S. A. Deposition and properties of polycrystalline TiN/NbN superlattice coatings. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, Films*. 1992. Vol. 10. P. 1604–1609.

[224] Chu X., Barnett S. A., Wong M. S., Sproul W. D. Reactive unbalanced magnetron sputter deposition of polycrystalline TiN/NbN superlattice coatings. *Surface and Coatings Technology*. 1993. Vol. 57. P. 13–18.

[225] Wang M. X., Zhang J. J., Yang J., Wang L. Q., Li D. J. Influence of Ar/N<sub>2</sub> flow ratio on structure and properties of nanoscale ZrN/WN multilayered coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2007. Vol. 201. P. 5472–5476.

[226] Paulitsch J., Schenkel M., Schintlmeister A., Hutter H., Mayrhofer P. H. Low friction CrN/TiN multilayer coatings prepared by a hybrid high power impulse magnetron sputtering/DC magnetron sputtering deposition technique. *Thin Solid Films*. 2010. Vol. 518. P. 5553–5557.

[227] Barshilia H. C., Rajam K. S. Structure and properties of reactive DC magnetron sputtered TiN/NbN hard superlattices. *Surface and Coatings Technology*. 2004. Vol. 183. P. 174–183.

[228] Nordin M., Larsson M., Hogmark S. Mechanical and tribological properties of multilayered PVD TiN/CrN, TiN/MoN, TiN/NbN and TiN/TaN coatings on cemented carbide. *Surface and Coatings Technology*. 1998. Vol. 106. P. 234–241.

[229] Hovsepian P. E., Lewis D. B., Münz W.-D. Recent progress in large scale manufacturing of multilayer/superlattice hard coatings. *Surface and Coatings*

*Technology*. 2000. Vol. 133–134. P. 166–175.

[230] Zhou Z., Rainforth W. M., Lewis D. B., Creasy S., Forsyth J. J., Clegg F., Ehiasarian A. P., Hovsepian P. E., Münz W.-D. Oxidation behaviour of nanoscale TiAlN/VN multilayer coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2004. Vol. 177–178. P. 198–203.

[231] Luo Q., Zhou Z., Rainforth W.M., Hovsepian P.E. TEM-EELS study of low-friction superlattice TiAlN/VN coating: the wear mechanisms. *Tribology Letters*. 2006. Vol. 24. P. 171–178.

[232] Zhou Z., Calvert C. C., Rainforth W. M., Luo Q., Chen L., Hovsepian P. E. Investigating worn surfaces of nanoscale TiAlN/VN multilayer coating using FIB and TEM. *Journal of Physics: Conference Series*. 2006. Vol. 26. P. 95–98.

[233] Hovsepian P. E., Luo Q., Robinson G., Pittman M., Howarth M., Doerwald D., Tietema R., Sim W. M., Deeming A., Zeus T. TiAlN/VN superlattice structured PVD coatings: A new alternative in machining of aluminium alloys for aerospace and automotive components. *Surface and Coatings Technology*. 2006. Vol. 201. P. 265–272.

[234] Chang Y.-Y., Yang S.-J., Wang D.-Y. Characterization of TiCr(C,N)/amorphous carbon coatings synthesized by a cathodic arc deposition process. *Thin Solid Films*. 2007. Vol. 515. P. 4722–4726.

[235] Otani Y., Hofmann S. High temperature oxidation behaviour of (Ti<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>)N coatings. *Thin Solid Films*. 1996. Vol. 287. P. 188–192.

[236] Aouadi S., Wong K., Mitchell K.A., Namavar F., Tobin E., Mihut D., Rohde S. Characterization of titanium chromium nitride nanocomposite protective coatings. *Applied Surface Science*. 2004. Vol. 229. P. 387–394.

[237] Vishnyakov V. M., Bachurin V. I., Minnebaev K. F., Valizadeh R., Teer D. G., Colligon J. S., Vishnyakov V. V., Yurasova V. E. Ion assisted deposition of titanium chromium nitride. *Thin Solid Films*. 2006. Vol. 497. P. 189–195.

[238] Rizzo A., Signore M. A., Valerini D. PVD protective multilayer coatings for tribological applications. *Research Papers*. 2012. Vol. 3. P. 102–108.

[239] Chu X., Barnett S. A. Model of superlattice yield stress and hardness

enhancements. *Journal of Applied Physics*. 1995. Vol. 77. P. 4403–4411.

[240] Anderson P. M., Li C. Hall-Petch relations for multilayered materials. *Nanostructured Materials*. 1995. Vol. 5. P. 349–362.

[241] Kato M., Mori T., Schwartz L.H. Hardening by spinodal modulated structure. *Acta Metallurgica*. 1980. Vol. 28. P. 285–290.

[242] Cammarata R. C. The supermodulus effect in compositionally modulated thin films. *Scripta Metallurgica*. 1986. Vol. 20. P. 479–486.

[243] Schmidt B., Wetzig K. Ion Beams in Materials Processing and Analysis. Vienna : Springer Vienna, 2013. 418 p.

[244] Kalinichenko A. I., Strel'nitskij V. E. Brittle fracture of material surface under low-energy ion bombardment. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interaction with Materials and Atoms*. 2010. Vol. 268. P. 2246–2248.

[245] Tatarenko V. A., Selyshchev P. O., Oliinyk O. V., Park Y. B. The evolution of the nanoscale dissipative structures in a distribution of defects within the isothermally irradiated f.c.c. crystal. *Philosophical Magazine*. 2014. Vol. 94. P. 2724–2749.

[246] Oliinyk O. V., Tatarenko V. A. Post-Irradiation Modulation of Distribution of Interacting Vacancies in the Elastically Anisotropic B.C.C. Crystals. *Uspekhi Fiziki Metallov*. 2018. Vol. 19. P. 152–167.

[247] Komarov F. F., Konstantinov S. V., Strel'nitskij V. E., Pilko V. V. Effect of Helium ion irradiation on the structure, the phase stability, and the microhardness of TiN, TiAlN, and TiAlYN nanostructured coatings. *Technical Physics*. 2016. Vol. 61. P. 696–702.

[248] Kalinichenko A. I., Perepelkin, S. S., Strel'nitskij V. E. Intrinsic stresses in multi-component nitride coatings produced by plasma immersion ion implantation. *Problems of Atomic Science and Technology*. 2017. Vol. 107. P. 203–206.

[249] Ostrikov K. N., Yu M. Y., Azarenkov N. A. Nonlinear effects of ionization on surface waves on a plasma–metal interface. *Journal of Applied Physics*. 1998. Vol. 84. P. 4176–4179.

- [250] Bizyukov I., Krieger K., Azarenkov N., Toussaint U. V. Relevance of surface roughness to tungsten sputtering and carbon implantation. *Journal of Applied Physics*. 2006. Vol. 100. 113302.
- [251] Rudychev V. G., Azarenkov N. A., Girka I. A., Rudychev E. V. Irradiation Dose Minimization by Optimizing the Arrangement of Radiation Sources of Different Intensity. *Atomic Energy*. 2016. Vol. 119. P. 285–290.
- [252] Komarov F. Ion beam modification of metals. Gordon and Breach Science Publishers, 1992. 304 p.
- [253] Azarenkov N. A., Bizyukov A. A., Gapon A. V., Denisenko I. B. Control of ion beams by surface ion-acoustic wave fields. *Technical Physics Letters*. 1998. Vol. 24. P. 83–85.
- [254] Bilek M. M., McKenzie D., Moeller W. Use of low energy and high frequency PBII during thin film deposition to achieve relief of intrinsic stress and microstructural changes. *Surface and Coatings Technology*. 2004. Vol. 186. P. 21–28.
- [255] Pelletier J., Anders A. Plasma-based ion implantation and deposition: a review of physics, technology, and applications. *IEEE Transactions in Plasma Science*. 2005. Vol. 33. P. 1944–1959.
- [256] Chang Y.-Y., Wang D.-Y., Wu W. Tribological enhancement of CrN coatings by niobium and carbon ion implantation. *Surface and Coatings Technology*. 2004. Vol. 177–178. P. 441–446.
- [257] Lao Y., Hu S., Shi Y., Deng Y., Wang F., Du H., Zhang H., Wang Y. Asymmetric interaction of point defects and heterophase interfaces in ZrN/TaN multilayered nanofilms. *Scientific Reports*. 2017. Vol. 7. 40044.
- [258] Singh K., Bidaye A. C., Suri A. K. Magnetron Sputtered NbN Films with Nb Interlayer on Mild Steel. *International Journal of Corrosion*. 2011. Vol. 2011. P. 1–11.
- [259] Audronis M., Leyland A., Kelly P. J., Matthews A. The effect of pulsed magnetron sputtering on the structure and mechanical properties of CrB<sub>2</sub> coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2006. Vol. 201. P. 3970–3976.
- [260] Mahieu S., Depla D. Reactive sputter deposition of TiN layers:

modelling the growth by characterization of particle fluxes towards the substrate. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2009. Vol. 42. 053002.

[261] Herman H., Hu W. W., Clayton C. R., Hirvonen J. K., Kant R., Maccrone R. K. Modification of mechanical properties by ion implantation. *Thin Solid Films*. 1980. Vol. 73. P. 189–191.

[262] Pogrebnyak A. D., Bratushka S. N., Beresnev V. M., Levintant-Zayonts N. Shape memory effect and superelasticity of titanium nickelide alloys implanted with high ion doses. *Russian Chemical Review*. 2013. Vol. 82. P. 1135–1159.

[263] Levintant-Zayonts N., Kucharski S. Influence of high fluence nitrogen ion implantation on pseudoelastic behaviour of NiTi shape memory alloy. *Acta Physica Polonica A*. 2011 Vol. 120. P. 79–82.

[264] Arnell R. R., Kelly P. P. Recent advances in magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*. 1999. Vol. 112. P. 170–176.

[265] Musil J., Vlcek J., Baroch P. Magnetron Discharges for Thin Films Plasma Processing. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, Films*. 1991. Vol. 9. 1171.

[266] Petrov I., Barna P. B., Hultman L., Greene J. E. Microstructural evolution during film growth. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, Films*. 2003. Vol. 21. P. S117–S128.

[267] Gall D., Kodambaka S., Wall M. A., Petrov I., Greene J. E. Pathways of atomistic processes on TiN(001) and (111) surfaces during film growth: an ab initio study. *Journal of Applied Physics*. 2003. Vol. 93. P. 9086–9094.

[268] Alfonso J. E., Buitrago J., Torres J., Marco J. F., Santos B. Influence of fabrication parameters on crystallization, microstructure, and surface composition of NbN thin films deposited by RF magnetron sputtering. *Journal of Materials Science*. 2010. Vol. 45. P. 5528–5533.

[269] Zhao J. P., Wang X., Chen Z. Y., Yang S. Q., Shi T. S., Liu X. H. Overall energy model for preferred growth of TiN films during filtered arc deposition. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1997. Vol. 30. P. 5–12.

[270] Pelleg J., Zevin L. Z., Lungo S., Croitoru N. Reactive-sputter-

deposited TiN films on glass substrates. *Thin Solid Films*. 1991. Vol. 197. P. 117–128.

[271] Wen M., Hu C. Q., Meng Q. N., Zhao Z. D., An T., Su Y. D., Yu W. X., Zheng W. T. Effects of nitrogen flow rate on the preferred orientation and phase transition for niobium nitride films grown by direct current reactive magnetron sputtering. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2009. Vol. 42. 035304.

[272] Bhushan M. Analysis of reactive sputtering mechanisms for NbN film deposition. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, Films*. 1987. Vol. 5. P. 2829–2835.

[273] Drüsedau T. P., Koppenhagen K., Bläsing J., John T.-M. Texturing effects in molybdenum and aluminum nitride films correlated to energetic bombardment during sputter deposition. *Applied Physics A: Materials Science Processing*. 2001. Vol. 72. P. 541–550.

[274] Li T. Q., Noda S., Komiyama H., Yamamoto T., Ikuhara Y. Initial growth stage of nanoscaled TiN films: Formation of continuous amorphous layers and thickness-dependent crystal nucleation. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, Films*. 2003. Vol. 21. P. 1717–1723.

[275] Ljungcrantz H., Hultman L., Sundgren J.-E., Karlsson L. Ion induced stress generation in arc-evaporated TiN films. *Journal of Applied Physics*. 1995. Vol. 78. P. 832–837.

[276] Козак А. О. Структура, оптоелектронні та механічні властивості тонких Si-C-N плівок : дис. ... канд. фіз.-мат. наук : 01.04.07. Київ, 2016. 145 с.

[277] Musil J. Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness. *Surface and Coatings Technology*. 2012. Vol. 207. P. 50–65.

[278] Feldman L. C., Mayer J. W. Fundamentals of surface and thin film analysis. Amsterdam : North-Holland, 1986. 352 p.

[279] Миронов В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. Москва : Техносфера, 2005. 144 с.

[280] Martin Y., Williams C. C., Wickramasinghe H. K. Atomic force microscope-force mapping and profiling on a sub 100-Å scale. *Journal of Applied Physics*. 1987. Vol. 61. P. 4723–4729.

- [281] Физические основы рентгеноспектрального микроанализа / Санкт-Петербург : ЦКП "Материаловедение и диагностика в передовых технологиях" при ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 2010. 28 с.
- [282] Maitland T., Sitzman S. Backscattering detector and EBSD in nanomaterials characterization. *Scanning Microscopy for Nanotechnology*: New York : Springer, 2007. P. 41–75.
- [283] Rosenberger L., Baird R., McCullen E., Auner G., Shreve G. XPS analysis of aluminum nitride films deposited by plasma source molecular beam epitaxy. *Surface and Interface Analysis*. 2008. Vol. 40. P. 1254–1261.
- [284] Rahman M. M., Hasan S. K. Ellipsometric, XPS and FTIR study on SiCN films deposited by hot-wire chemical vapor deposition method. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2016. Vol. 42. P. 373–377.
- [285] Jouve G., Séverac C., Cantacuzène S. XPS study of NbN and (NbTi)N superconducting coatings. *Thin Solid Films*. 1996. Vol. 287. P. 146–153.
- [286] Strich A. Quantum chemistry, 4th ed. New-York : McGraw-Hill International Editions, 1992. 599 p.
- [287] Ганеев А. А., Губаль А. Р., Усков К. Н., Потапов С. В. Аналитическая масс-спектрометрия с тлеющим разрядом. *Известия Академии Наук. Серия Химическая*. 2012. № 4. С. 1–17.
- [288] Fultz B., Howe J. M. *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials (Third Edition)*. New-York : Springer, 2007. 761 p.
- [289] Alford T. L., Feldman L. C., Mayer J. W. *Fundamentals of Nanoscale Film Analysis*. Boston : Springer, 2007. 338 p.
- [290] Bragg W. H., Bragg W. L. The Reflection of X-rays by Crystals. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*. 1913. Vol. 88. P. 428–438.
- [291] Hiltner P. A., Krieger I. M. Diffraction of light by ordered suspensions. *Journal of Physical Chemistry*. 1969. Vol. 73. P. 2386–2389.
- [292] Sukhoivanov I. A., Guryev I. V. *Photonic Crystals: Physics and Practical Modelling*, New-York : Springer Series in Optical Sciences, Vol. 152, 2005.



242 p.

[293] Гладких А. И., Малыхин С. В., Пугачев А. Т. Дифракционные методы анализа внутренних напряжений. Теория и эксперимент : учебн. пособ. Харьков: НТУ “ХПИ”, 2006. 304 с.

[294] Палатник Л. С., Фукс М. Я., Косевич В. М. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. Москва : “Наука”, Главная редакция физико-математической литературы, 1972. 320 с.

[295] Genzel C., Reimers W. A Study of X-Ray Residual Stress Gradient Analysis in Thin Layers with Strong Fibre Texture. *Physica Status Solidi*. 1998. Vol. 166. P. 751–762.

[296] Pharr G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*. 1992. Vol. 7. P. 1564–1583.

[297] Gleiter H. Nanocrystalline materials. *Progress in Materials Science*. 1989. Vol. 33. P. 223–315.

[298] Mayrhofer P. H., Mitterer C., Hultman L., Clemens H. Microstructural design of hard coatings. *Progress in Materials Science*. 2006. Vol. 51. P. 1032–1114.

[299] Musil J., Kunc F., Zeman H., Poláková H. Relationships between hardness, Young’s modulus and elastic recovery in hard nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2002. Vol. 154. P. 304–313.

[300] Zhao Y., Wong S. M., Wong H. M., Wu S., Hu T., Yeung K. W. K., Chu P. K. Effects of Carbon and Nitrogen Plasma Immersion Ion Implantation on In vitro and In vivo Biocompatibility of Titanium Alloy. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2013. Vol. 5. P. 1510–1516.

[301] Yeung K. W. K., Chan R. Y .L., Lam K. O., Wu S. L., Liu X. M., Chung C. Y., Chu P. K., Lu W. W., Chan D., Luk K. D. K., Cheung K. M. C. In vitro and in vivo characterization of novel plasma treated nickel titanium shape memory alloy for orthopedic implantation. *Surface and Coatings Technology*. 2007. Vol. 202. P. 1247–1251.

[302] Pogrebnjak A. D., Tolopa A. M. A review of high-dose implantation and production of ion mixed structures. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interaction with Materials and Atoms*. 1990. Vol. 52. P. 25–43.

[303] Pogrebnjak A. D., Bakharev O. G., Pogrebnjak N. A., Tsvintarnaya Y. V., Shablja V. T., Sandrik R., Zecca A. Certain features of high-dose and intensive implantation of Al ions in iron. *Physical Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics*. 2000. Vol. 265. P. 225–232.

[304] Kishimoto N., Gritsyna V., Takeda Y., Lee C., Saito T. Dose-rate dependence of negative copper ion implantation into silica glasses and effects on colloid formation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interaction with Materials and Atoms*. 1998. Vol. 141. P. 299–303.

[305] Lavrentiev V. I., Pogrebnjak A. D. High-dose ion implantation into metals. *Surface and Coatings Technology*. 1998. Vol. 99. P. 24–32.

[306] Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Chiarotti G. L., Cococcioni M., Dabo I., Dal Corso A., de Gironcoli S., Fabris S., Fratesi G., Gebauer R., Gerstmann U., Gougoussis C., Kokalj A., Lazzeri M., Martin-Samos L., Marzari N., Mauri F., Mazzarello R., Paolini S., Pasquarello A., Paulatto L., Sbraccia C., Scandolo S., Sclauzero G., Seitsonen A. P., Smogunov A., Umari P., Wentzcovitch R. M. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2009. Vol. 21. 395502.

[307] Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*. 1996. Vol. 77. P. 3865–3868.

[308] Billeter S. R., Curioni A., Andreoni W. Efficient linear scaling geometry optimization and transition-state search for direct wavefunction optimization schemes in density functional theory using a plane-wave basis. *Computational Materials Science*. 2003. Vol. 27. P. 437–445.

[309] Wang S., Gudipati R., Rao A. S., Bostelmann T. J., Shen Y. G. First-principles calculations for the elastic properties of nanostructured superhard TiN/Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>

superlattices. *Applied Physics Letters*. 2007. Vol. 91. 081916.

[310] Vaz F., Rebouta L., Andritschky M., da Silva M. F., Soares J. C. Thermal oxidation of  $Ti_{1-x}Al_xN$  coatings in air. *Journal of European Ceramic Society*. 1997. Vol. 17. P. 1971–1977.

[311] Lin J., Mishra B., Moore J. J., Sproul W. D. A study of the oxidation behavior of CrN and CrAlN thin films in air using DSC and TGA analyses. *Surface and Coatings Technology*. 2008. Vol. 202. P. 3272–3283.

[312] Jiang N., Shen Y. G., Mai Y.-W., Chan T., Tung S. C. Nanocomposite Ti-Si-N films deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering at room temperature. *Materials Science and Engineering B*. 2004. Vol. 106. P. 163–171.

[313] Palasantzas G. Roughness spectrum and surface width of self-affine fractal surfaces via the K-correlation model. *Physical Review B*. 1993. Vol. 48. P. 14472–14478.

[314] Sinha S. K., Sirota E. B., Garoff S. X-ray and neutron scattering from rough surfaces. *Physical Review B*. 1988. Vol. 38. P. 2297–2311.

[315] Thompson C. V. Structure evolution during processing of polycrystalline films. *Annual Review of Materials Research*. 2000. Vol. 30. P. 159–190.

[316] Wen M., Hu C. Q., Wang C., An T., Su Y. D., Meng Q. N., Zheng W. T. Effects of substrate bias on the preferred orientation, phase transition and mechanical properties for NbN films grown by direct current reactive magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics*. 2008. Vol. 104. 023527.

[317] Holec D., Franz R., Mayrhofer P. H., Mitterer C. Structure and stability of phases within the NbN-AlN system. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2010. Vol. 43. 145403.

[318] Chen X.-J., Struzhkin V. V., Wu Z., Cohen R.E., Kung S., Mao H., Hemley R.vJ., Christensen A. N. Electronic stiffness of a superconducting niobium nitride single crystal under pressure. *Physical Review B*. 2005. Vol. 72. 094514.

[319] Chauhan M., Gupta D. C. Phase stability, ductility, electronic, elastic and thermo-physical properties of TMNs (TM=V, Nb and Ta): An ab initio high pressure study. *Computational Materials Science*. 2014. Vol. 90. P. 182–195.

- [320] Asvini Meenaatci A. T., Rajeswarapalanichamy R., Iyakutti K. Electronic structure, structural stability, mechanical and superconducting properties of group VB nitrides: A first principles study. *Solid State Science*. 2013. Vol. 19. P. 36–44.
- [321] Fulcher B. D., Cui X. Y., Delley B., Stampfl C. Hardness analysis of cubic metal mononitrides from first principles. *Physical Review B*. 2012. Vol. 85.
- [322] Holec D., Friák M., Neugebauer J., Mayrhofer P. H. Trends in the elastic response of binary early transition metal nitrides. *Physical Review B*. 2012. Vol. 85. 064101.
- [323] Brik M. G., Ma C.-G. First-principles studies of the electronic and elastic properties of metal nitrides XN (X=Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb). *Computational Materials Science*. 2012. Vol. 51. P. 380–388.
- [324] Amriou T., Bouhafs B., Aourag H., Khelifa B., Bresson S., Mathieu C. FP-LAPW investigations of electronic structure and bonding mechanism of NbC and NbN compounds. *Physica B: Condensed Matter*. 2003. Vol. 325. P. 46–56.
- [325] Kim J. O., Achenbach J. D., Mirkarimi P. B., Shinn M., Barnett S. A. Elastic constants of single-crystal transition-metal nitride films measured by line-focus acoustic microscopy. *Journal of Applied Physics*. 1992. Vol. 72. P. 1805–1811.
- [326] Kamminga J. D., De Keijser T. H., Delhez R., Mittemeijer E. J. On the origin of stress in magnetron sputtered TiN layers. *Journal of Applied Physics*. 2000. Vol. 88. P. 6332–6345.
- [327] Wang J., Song Z., Xu K. Influence of sputtering bias on the microstructure and properties of Nb-Si-N films. *Surface and Coatings Technology*. 2007. Vol. 201. P. 4931–4934.
- [328] Jeong J. J., Lee C. M. Effects of post-deposition annealing on the mechanical and chemical properties of the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/NbN multilayer coatings. *Applied Surface Science*. 2003. Vol. 214. P. 11–19.
- [329] Darlinski A., Halbritter J. On the identification of interface oxides and interface serration by ARXPS. *Fresenius' Zeitschrift Für Analytische Chemie*. 1987. Vol. 329. P. 266–271.
- [330] Beamson G., Briggs D. High resolution monochromated X-ray

photoelectron spectroscopy of organic polymers: A comparison between solid state data for organic polymers and gas phase data for small molecules. *Molecular Physics*. 1992. Vol. 76. P. 919–936.

[331] Benkahoul M. Niobium nitride based thin films deposited by dc reactive magnetron sputtering : NbN, NbSiN and NbAlN. Lausanne, EPFL, 2005.

[332] Johansson L. I. Electronic and structural properties of transition-metal carbide and nitride surfaces. *Surface Science Reports*. 1995. Vol. 21. P. 177–250.

[333] Christensen A. N., Dietrich O. W., Kress W., Teuchert W. D., Currat R. Phonon anomalies in transition metal nitrides: a-NbN. *Solid State Communications*. 1979. Vol. 31. P. 795–799.

[334] Vegard L. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumffillung der Atome. *Journal of Materials Science*. 1921. Vol. 1. P. 17–26.

[335] Ivashchenko V. I., Scrynskyy P. L., Lytvyn O. S., Butenko O. O., Sineelnichenko O. K., Gorb L., Hill F., Leszczynski J., Kozak A. O. Comparative investigation of NbN and Nb-Si-N films: Experiment and theory. *Journal of Superhard Materials*. 2014. Vol. 3. P. 381–392.

[336] Barshilia H. C., Deepthi B., Rajam K. S., Bhatti K. P., Chaudhary S. Structure and properties of reactive direct current magnetron sputtered niobium aluminum nitride coatings. *Journal of Materials Research*. 2008. Vol. 23. P. 1258–1268.

[337] Yate L., Coy E. L., Wang G., Beltrán M., Díaz-Barriga E., Saucedo E.M., Cenicerros M.A., Załęski K., Llarena I., Möller M., Ziolo R. F. Tailoring mechanical properties and electrical conductivity of flexible niobium carbide nanocomposite thin films. *RSC Advances*. 2014. Vol. 4. P. 61355–61362.

[338] Heideman M., Johnson D., Burrus C. Gauss and the history of the fast fourier transform. *IEEE ASSP Magazine*. 1984. Vol. 1. P. 14–21.

[339] Diserens M., Patscheider J., Lévy F. Mechanical properties and oxidation resistance of nanocomposite TiN-SiN<sub>x</sub> physical-vapor-deposited thin films. *Surface and Coatings Technology*. 1999. Vol. 120–121. P. 158–165.

[340] Beresnev V. M., Sobol O. V., Toryanik I. N., Meylekhov A. A.,

Nyemchenko U. S., Turbin P. V., Yakushchenko I. V., Lisovenko M. O. Formation of biphasic state in vacuum-arc coatings obtained by evaporation of Ti-Al-Zr-Nb-Y alloy in the atmosphere of nitrogen. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2014. Vol. 6. P. 01030(3p).

[341] Musil J. Properties of hard nanocomposite thin films. *Nanocomposite Thin Film, Coatings*, London : Imperial College Press, 2007. P. 281–328..

[342] Ye Y. F., Wang Q., Zhao Y. L., He Q. F., Lu J., Yang Y. Elemental segregation in solid-solution high-entropy alloys: Experiments and modeling. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. Vol. 681. P. 167–174

[343] Abadias G., Tse Y. Y., Guérin P., Pelosin V. Interdependence between stress, preferred orientation, and surface morphology of nanocrystalline TiN thin films deposited by dual ion beam sputtering. *Journal of Applied Physics*. 2006. Vol. 99. 113519.

[344] Abadias G., Koutsokeras L. E., Siozios A., Patsalas P. Stress, phase stability and oxidation resistance of ternary Ti-Me-N (Me=Zr, Ta) hard coatings. *Thin Solid Films*. 2013. Vol. 538. P. 56–70.

[345] Pogrebnjak A. D., Bagdasaryan A. A., Pshyk A., Dyadyura K. Adaptive multicomponent nanocomposite coatings in surface engineering, *Uspekhi Fizicheskikh. Nauk*. 2017. Vol. 87. P. 629–652.

[346] Pujari P. K., Sudarshan K., Tripathi R., Dutta D., Maheshwari P., Sharma S. K., Srivastava D., Krause-Rehberg R., Butterling M., Anwand W., Wagner A. Photon induced positron annihilation spectroscopy: A nondestructive method for assay of defects in large engineering materials. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interaction with Materials and Atoms*. 2012. Vol. 270. P. 128–132.

[347] Wagner A., Anwand W., Butterling M., Cowan T. E., Fiedler F., Fritz F., Kempe M., Krause-Rehberg R. Positron-Annihilation Lifetime Spectroscopy using Electron Bremsstrahlung. *Journal of Physics, Conference Series*. 2015. Vol. 618. 012042.

- [348] John M., Dalla A., Ibrahim A. M., Anwand W., Wagner A., Böttger R., Krause-Rehberg R. Improving depth resolutions in positron beam spectroscopy by concurrent ion-beam sputtering. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interaction with Materials and Atoms*. 2018. Vol. 423. P. 62–66.
- [349] Ziegler J. F., Ziegler M. D., Biersack J. P. SRIM – The stopping and range of ions in matter. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interaction with Materials and Atoms*. 2010. Vol. 268. P. 1818–1823.
- [350] Duvanov S. M., Balogh A. G. Two-stage diffusion and nanoparticle formation in heavily implanted polycrystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interaction with Materials and Atoms*. 2000. Vol. 171. P. 475–480.
- [351] Mayer M. RESOLNRA: A new program for optimizing the achievable depth resolution of ion beam analysis methods. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interaction with Materials and Atoms*. 2008. Vol. 266. P. 1852–1857.
- [352] Mayer M., SIMNRA User's Guide Report IPP 9/113, Garching : Max-Plank-Institute Fur Plasmaphysik, 1997. 62 p.
- [353] Fiedler J., Kolitsch A., Kleffner B., Henke D., Stenger S., Brenner R.E. Copper and silver ion implantation of aluminium oxide-blasted titanium surfaces: proliferative response of osteoblasts and antibacterial effects. *The International Journal of Artificial Organs*. 2011. Vol. 34. P. 882–888.
- [354] Belykh S., Habets B., Rasulev U. K., Samartsev A., Stroev L., Veryovkin I. Relative yields, mass distributions and energy spectra of cluster ions sputtered from niobium under keV atomic and polyatomic gold ion bombardment. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interaction with Materials and Atoms*. 2000. Vol. 164–165. P. 809–819.
- [355] Döbeli M., Nebiker P. W., Mühle R., Suter M. Sputtering and defect production by focused gold cluster ion beam irradiation of silicon. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interaction with Materials and Atoms*. 1997. Vol. 132. P. 571–577.

- [356] Takeda Y., Lu J., Okubo N., Kishimoto N. Nonlinear optical response of Ta nanoparticles embedded in insulators by 60 keV negative ion implantation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interaction with Materials and Atoms*. 2004. Vol. 225. P. 261–266.
- [357] Pierret C., Maunoury L., Monnet I., Bouffard S., Benyagoub A., Grygiel C., Busardo D., Muller D., Höche D. Friction and wear properties modification of Ti–6Al–4V alloy surfaces by implantation of multi-charged carbon ions. *Wear*. 2014. Vol. 319. P. 19–26.
- [358] Быковский Ю. А., Неволин В. Н., Фоминский В. Ю. Ионная и лазерная имплантация металлических материалов. Москва : Энергоатомиздат, 1991. 235 с.
- [359] Pogrebnyak A. D., Pshyk A. V., Beresnev V. M., Zhollybekov B. R. Protection of specimens against friction and wear using titanium-based multicomponent nanocomposite coatings: A review. *Journal of Friction and Wear*. 2014. Vol. 35. P. 55–66.
- [360] Pogrebnyak A. D., Ivasishin O. M., Beresnev V. M. Arc-Evaporated Nanoscale Multilayer Nitride-Based Coatings for Protection Against Wear, Corrosion, and Oxidation. *Uspekhi Fiziki Metalov*. 2016. Vol. 17. P. 1–28.
- [361] Gilewicz A., Warcholinski B. Tribological properties of CrCN/CrN multilayer coatings. *Tribology International*. 2014. Vol. 80. P. 34–40.
- [362] Koller C. M., Hollerweger R., Sabitzer C., Rachbauer R., Kolozsvári S., Paulitsch J., Mayrhofer P. H. Thermal stability and oxidation resistance of arc evaporated TiAlN, TaAlN, TiAlTaN, and TiAlN/TaAlN coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2014. Vol. 259. P. 599–607.
- [363] Welzel U., Ligot J., Lamparter P., Vermeulen A. C., Mittemeijer E.J. Stress analysis of polycrystalline thin films and surface regions by X-ray diffraction. *Journal of Applied Crystallography*. 2005. Vol. 38. P. 1–29.
- [364] Bendavid A., Martin P., Kinder T., Preston E. The deposition of NbN and NbC thin films by filtered vacuum cathodic arc deposition. *Surface and Coatings Technology*. 2003. Vol. 163–164. P. 347–352.



- [365] Lehoczky S. L. Retardation of Dislocation Generation and Motion in Thin-Layered Metal Laminates. *Physical Review Letters*. 1978. Vol. 41. P. 1814–1818.
- [366] Xue P., Yang L., Diao D. Nanocrystalline/amorphous biphasic enhanced mechanical properties in multilayer carbon films. *Surface and Coatings Technology*. 2018. Vol. 334. P. 1–6.
- [367] Li N., Liu X.-Y. Review: mechanical behavior of metal/ceramic interfaces in nanolayered composites – experiments and modeling. *Journal of Materials Science*. 2018. Vol. 53. P. 5562–5583.
- [368] Liu Y., Bufford D., Wang H., Sun C., Zhang X. Mechanical properties of highly textured Cu/Ni multilayers. *Acta Materialia*. 2011. Vol. 59. P. 1924–1933.
- [369] Koller C. M., Kirnbauer A., Kolozsvári S., Ramm J., Mayrhofer P.H. Impact of morphology and phase composition on mechanical properties of  $\alpha$ -structured  $(\text{Cr,Al})_2\text{O}_3/(\text{Al,Cr,X})_2\text{O}_3$  multilayers. *Scripta Materialia*. 2018. Vol. 146. P. 208–212.
- [370] Lee S. H., Nam K. H., Lim J. W., Lee J. J. Nanoscale multilayer TiN/BN films deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Surface and Coatings Technology*. 2003. Vol. 174–175. P. 758–761.
- [371] Cheng Y., Zheng Y. F. Surface characterization and mechanical property of TiN/Ti-coated NiTi alloy by PIIID. *Surface and Coatings Technology*. 2007. Vol. 201. P. 6869–6873.
- [372] Li C., Xue Y., Hua M., Cao T., Ma L., Wang L. Microstructure and mechanical properties of  $\text{Al}_x\text{Si}_{0.2}\text{CrFeCoNiCu}_{1-x}$  high-entropy alloys. *Materials and Design*. 2016. Vol. 90. P. 601–609.
- [373] Ma S., Xu B., Wu G., Wang Y., Ma F., Ma D., Xu K., Bell T. Microstructure and mechanical properties of SiCN hard films deposited by an arc enhanced magnetic sputtering hybrid system. *Surface and Coatings Technology*. 2008. Vol. 202. P. 5379–5382.
- [374] Peng Y., Zhou J., Zhao B., Tan X., Zhang Z. Structural and optical properties of the SiCN thin films prepared by reactive magnetron sputtering. *Applied Surface Science*. 2011. Vol. 257. P. 4010–4013.

- [375] Gusev A. I., Rempel A. A., Magerl A. J. Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds. Berlin : Springer Berlin Heidelberg, 2001. 608 p.
- [376] Tsai D.-C., Huang Y.-L., Lin S.-R., Liang S.-C., Shieu F.-S. Effect of nitrogen flow ratios on the structure and mechanical properties of (TiVCrZrY)N coatings prepared by reactive magnetron sputtering. *Applied Surface Science*. 2010. Vol. 257. P. 1361–1367.
- [377] Machon D., Daisenberger D., Soignard E., Shen G., Kawashima T., Takayama-Muromachi E., McMillan P.F. High pressure - high temperature studies and reactivity of  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N and  $\delta$ -MoN. *Physica Status Solidi*. 2006. Vol. 203. P. 831–836.
- [378] Misra A., Hirth J. P., Kung H. Single-dislocation-based strengthening mechanisms in nanoscale metallic multilayers. *Philosophy Magazine A*. 2002. Vol. 82. P. 2935–2951.
- [379] Benkahoul M., Martinez E., Karimi A., Sanjinés R., Lévy F. Structural and mechanical properties of sputtered cubic and hexagonal NbN<sub>x</sub> thin films. *Surface and Coatings Technology*. 2004. Vol. 180–181. P. 178–183.
- [380] Abadias G., Koutsokeras L. E., Dub S. N., Tolmachova G. N., Debelle A., Sauvage T., Villechaise P. Reactive magnetron cosputtering of hard and conductive ternary nitride thin films: Ti-Zr-N and Ti-Ta-N. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, Films*. 2010. Vol. 28. P. 541–551.
- [381] Bondar O. V., Postolnyi B. O., Sobol O. V., Beresnev V. M. Properties of superhard (Zr-Ti-Cr-Nb)N nanocoatings. IEEE 24th International Crimean Conference on Microwave and Telecommunication Technologies, 2014. P. 771–772.
- [382] Musil J., Jirout M. Toughness of hard nanostructured ceramic thin films. *Surface and Coatings Technology*. 2007. Vol. 201. P. 5148–5152.
- [383] Solozhenko V. L., Gregoryanz E. Synthesis of superhard materials. *Materials Today*. 2005. Vol. 8. P. 44–51.
- [384] Matizamhuka W. Structure-Properties Relationships. *Microstructure-Property Correlations for Hard, Superhard, and Ultrahard Materials*. Cham : Springer International Publishing, 2016. P. 75–103.
- [385] Cavaleiro A., De Hosson J. T. M. Nanostructured Coatings. New

York: Springer, 2006. 651 p.

[386] Xie Z. H. H., Hoffman M., Munroe P., Singh R., Bendavid A., Martin P. J. J. Microstructural response of TiN monolithic and multilayer coatings during microscratch testing. *Journal of Materials Research*. 2007. Vol. 22. P. 2312–2318.

[387] Samani M. K., Ding X. Z., Khosravian N., Amin-Ahmadi B., Yi Y., Chen G., Neyts E. C., Bogaerts A., Tay B.K. Thermal conductivity of titanium nitride/titanium aluminum nitride multilayer coatings deposited by lateral rotating cathode arc. *Thin Solid Films*. 2015. Vol. 578. P. 133–138.

[388] Rocha L. A., Ariza E., Ferreira J., Vaz F., Ribeiro E., Rebouta L., Alves E., Ramos A.R., Goudeau P., Rivière J. P. Structural and corrosion behaviour of stoichiometric and substoichiometric TiN thin films. *Surface and Coatings Technology*. 2004. Vol. 180–181. P. 158–163.

[389] Tepperneegg T., Czettel C., Michotte C., Mitterer C. Arc evaporated Ti-Al-N/Cr-Al-N multilayer coating systems for cutting applications. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2018. Vol. 72. P. 83–88.

[390] Lao J., Shao N., Mei F., Li G., Gu M. Mutual promotion effect of crystal growth in TiN/SiC nanomultilayers. *Applied Physics Letters*. 2005. Vol. 86. 011902.

[391] Kong M., Dai J., Lao J., Li G. Crystallization of amorphous SiC and superhardness effect in TiN/SiC nanomultilayers. *Applied Surface Science*. 2007. Vol. 253. P. 4734–4739.

[392] Khomenko A. V., Lyashenko I. A. Statistical theory of the boundary friction of atomically flat solid surfaces in the presence of a lubricant layer. *Physics-Uspekhi*. 2012. Vol. 55. P. 1008–1034.

[393] Grigor'ev S. N., Lanovoi O. V., Mandel' A. M., Oshurko V. B., Solomakho G. I. On mechanisms of decreasing friction in coatings of transition metal dichalcogenides due to effect of radiation. *Journal of Friction and Wear*. 2013. Vol. 34. P. 238–243.

[394] Andreev A. A., Volosova M. A., Gorban V. F. The use of pulsed ion

stimulation to modify the stressed structure state and mechanical properties of vacuum arc tin coatings. *Metalofizika i Noveishie Tekhnologii*. 2013. Vol. 35. P. 953–963.

[395] Pei X.-Q., Lin L., Schlarb A. K., Bennewitz R. Correlation of friction and wear across length scales for PEEK sliding against steel. *Tribology International*. 2019. Vol. 136. P. 462–648.

[396] Stone D.S ., Yoder K. B., Sproul W. D. Hardness and elastic modulus of TiN based on continuous indentation technique and new correlation. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, Films*. 1991. Vol. 9. P. 2543–2547.

[397] Gulbiński W., Suszko T. Thin films of Mo<sub>2</sub>N/Ag nanocomposite – the structure, mechanical and tribological properties. *Surface and Coatings Technology*. 2006. Vol. 201. P. 1469–1476.

[398] Shen L., Wu J., Yang S. Analytical modeling of stator vibration for surface mount permanent magnet brushless motors. *IEEE International Conference on Electronics, Machinery and Systems*, 2011. P. 1–5.

[399] Rogström L., Johnson L. J. S., Johansson M. P., Ahlgren M., Hultman L., Odén M. Thermal stability and mechanical properties of arc evaporated ZrN/ZrAlN multilayers. *Thin Solid Films*. 2010. Vol. 519. P. 694–699.

[400] Wang Q., Zhou F., Yan J. Evaluating mechanical properties and crack resistance of CrN, CrTiN, CrAlN and CrTiAlN coatings by nanoindentation and scratch tests. *Surface and Coatings Technology*. 2016. Vol. 285. P. 203–213.

[401] Monkhorst H. H. J., Pack J. D. J. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*. 1976. Vol. 13. P. 5188–5192.

[402] Isaev E. I., Simak S. I., Abrikosov I. A., Ahuja R., Vekilov Y. K., Katsnelson M. I., Lichtenstein A. I., Johansson B. Phonon related properties of transition metals, their carbides, and nitrides: A first-principles study. *Journal of Applied Physics*. 2007. Vol. 101. 123519.

[403] Marsili F., Gaggero A., Li L. H., Surrente A., Leoni R., Lévy F., Fiore A. High quality superconducting NbN thin films on GaAs. *Superconductors Science and Technology*. 2009. Vol. 22. 095013.

- [404] Ivashchenko V., Veprek S., Turchi P., Shevchenko V. Comparative first-principles study of TiN/SiN<sub>x</sub>/TiN interfaces. *Physical Review B*. 2012 Vol. 86. 014110.
- [405] Ivashchenko V. I., Turchi P. E. A., Olifan E. I. Phase stability and mechanical properties of niobium nitrides. *Physical Review B*. 2010. Vol. 82. 054109.
- [406] Veprek S., Veprek-Heijman M. G. J. Limits to the preparation of superhard nanocomposites: Impurities, deposition and annealing temperature. *Thin Solid Films*. 2012. Vol. 522. P. 274–282.
- [407] Ivashchenko V. I., Veprek S., Turchi P. E. A., Shevchenko V. I. First-principles study of TiN/SiC/TiN interfaces in superhard nanocomposites. *Physical Review B*. 2012. Vol. 86. 014110.
- [408] Ivashchenko V., Veprek S., Pogrebnyak A., Postolnyi B. First-principles quantum molecular dynamics study of Ti<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>N(111)/SiN<sub>y</sub> heterostructures and comparison with experimental results. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2014. Vol. 15. 025007.
- [409] Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*. 1990. Vol. 41. P. 7892–7895.
- [410] Mei A. B., Howe B. M., Zhang C., Sardela M., Eckstein J. N., Hultman L., Rockett A., Petrov I., Greene J. E. Physical properties of epitaxial ZrN/MgO(001) layers grown by reactive magnetron sputtering. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, Films*. 2013. Vol. 31. 061516.
- [411] Pogrebnyak A. D., Shpak A. P., Beresnev V. M., Kolesnikov D. A., Kunitskii Y. A., Sobol O. V., Uglov V. V., Komarov F. F., Shpylenko A. P., Makhmudov N. A., Demyanenko A. A., Baidak V. S., Grudnitskii V. V. Effect of Thermal Annealing in Vacuum and in Air on Nanograin Sizes in Hard and Superhard Coatings Zr-Ti-Si-N, *Journal of Nanoscience and Nanotechnologies*. 2012. Vol. 12. P. 9213–9219.
- [412] Baroni S., de Gironcoli S., Dal Corso A., Giannozzi P. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Reviews of Modern Physics*. 2001. Vol. 73. P. 515–562.