

УДК 539.3, 539.231, 539.32, 548.735, 539.533

УКПП

№ держреєстрації 0120U100475

Інв. №

Міністерство освіти і науки України

Сумський державний університет (СумДУ)

40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2; тел. (0542) 33 41 08

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової роботи,
д-р фіз.-мат. наук, проф.

_____ А.М. Черноус

« ____ » _____ 20__ р.

ЗВІТ

ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ

Мультишарові захисні покриття з покращеними фізико-механічними властивостями на основі нітридів високоентропійних

МУЛЬТИШАРОВІ ЗАХИСНІ ПОКРИТТЯ З ПОКРАЩЕНИМИ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ НА ОСНОВІ НІТРИДІВ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ

(проміжний)

Керівник НДР

канд. фіз.-мат. наук

_____ В.М. Рогоз

2020

Рукопис закінчено 22 грудня 2020 р.

Результати даної роботи розглянуто науковою радою Сумського державного університету, протокол від 25 листопада 2020 р. № 4

СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР, п.н.с., канд. фіз.-мат. наук, старш. викл.	_____	В.М. Рогоз (вступ, підрозділ 1.6)
	22.12.2020 р.	
Відповідальний виконавець НДР, м.н.с., аспірант	_____	В.В. Буранич (висновки)
	22.12.2020 р.	
Виконавці: с.н.с., канд. фіз.-мат. наук, старш. викл.	_____	А.А. Багдасарян (підрозділи 1.1-1.4)
	22.12.2020 р.	
м.н.с., аспірантка	_____	К.В. Смирнова (підрозділ 1.5)
	22.12.2020 р.	
канд. фіз.-мат. наук	_____	Б.О. Постольний (підрозділ 3.2)
	22.12.2020 р.	
студентка	_____	П.А. Владзієвська (підрозділ 2.1.1)
	22.12.2020 р.	
студент	_____	О.О. Кириченко (підрозділ 3.1)
	22.12.2020 р.	
студентка	_____	А.А. Загорулько (підрозділ 2.1.3)
	22.12.2020 р.	
студент	_____	В.В. Черненко (підрозділ 2.2)
	22.12.2020 р.	
студент	_____	М.А. Погорелий (підрозділ 2.1.2)
	22.12.2020 р.	

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 53 с., 5 табл., 11 рис., 89 посилань.

ВИСОКОЕНТРОПІЙНИЙ СПЛАВ, ТВЕРДІСТЬ, КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА, НІТРИД, МАГНЕТРОННЕ РОЗПИЛЕННЯ

Об'єкт дослідження – Фазовий та елементний склад, мікроструктура, теплові та механічні властивості багат шарових покриттів на основі нітридів високоентропійних сплавів.

Мета роботи – Встановлення взаємозв'язку між елементним, фазовим і напружено-деформованим станом та термічною стабільністю, механічними і трибологічними властивостями наноструктурних захисних мультишарових покриттів на основі нітридів високоентропійних сплавів, та впливу на них технологічних параметрів осадження, а саме тиску робочого газу та потенціалу зсуву підкладки.

Дослідження включають в себе кілька теоретичних методів а також комп'ютерне моделювання, а саме: першопринципний розрахунок молекулярної динаміки за теорією функціоналу густини (DFT), розрахунок фазових діаграм (CALPHAD), Дата майнінг (Data Mining), алгоритми машинного навчання (Linear regression, Random forest regression, Gradient boosting regression).

Основним результатом, є прогнозування та визначення структури та складу нітридів високоентропійних сплавів та їх впливу на формування фізико-механічних та теплових властивостей плівок, що синтезуються.

Наукова новизна результатів базується на створенні нових моделей прогнозування структуроутворення та характеристик невідомих високоентропійних сплавів та їх сполук, моделюванні фізико-механічних властивостей та фазової стабільності найбільш ефективних елементних комбінацій.

Отримані у роботі нові наукові результати можуть бути використані у промисловості для відбору та оптимізації якісних захисних покриттів для металевих та керамічних поверхонь що перебувають у жорстких умовах (ерозія, знос, різання, термообробка, хімічна обробка, тощо). У процесі виконання поставлених завдань була розроблена методологія аналізу і передбачення фізико-механічних та теплових властивостей ВЕСів за допомогою Data Mining та алгоритмів машинного навчання, що дає основу для подальшого впровадження у виробництво систем обробки масивів даних, особливо тих що стосуються нових матеріалів та їх властивостей.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	5
ВСТУП.....	6
1. ОСОБЛИВОСТІ ВНУТРІШНЬОЇ СТРУКТУРИ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ.....	9
1.1 Композиційний простір високоентропійних сплавів	9
1.2 Методи осадження та кристалічна структура	12
1.3 Вплив потенціалу зсуву на структуру ВЕСН	18
1.4 Термічна стабільність ВЕСН.....	21
1.5 Механічні властивості ВЕСН.....	23
1.6 Майбутні перспективи та нові ідеї	27
2. МЕТОДИКА МОДЕЛЮВАННЯ ТА МАШИННОГО НАВЧАННЯ ВЕС	29
2.1 Використання машинного навчання задля прогнозування властивостей ВЕС.....	29
2.1.1 Засоби розробки та особливості алгоритмів штучного інтелекту для проведення дослідження.....	29
2.1.2 Принцип роботи алгоритмів штучного інтелекту	30
2.1.3 Хід роботи.....	31
2.2 Методика моделювання перших принципів.....	33
3. РЕЗУЛЬТАТИ	34
3.1 Прогнозування тепло-механічних властивостей.....	34
3.2 Результати цільового моделювання системи TiVNbMoW.....	38
ВИСНОВКИ	40
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ	41

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

- ВЕС – високоентропійний сплав;
ВЕСН – нітрид високоентропійного сплаву;
ПЕМ – просвічуюча електронна мікроскопія;
РЕМ – растрова електронна мікроскопія;
ГЦК – гранецентрований кубічний кристал;
ОЦК – об’ємноцентрований кубічний кристал;
ГЩП – гексагональний щільного пакування;
НПМ – нітрид перехідного металу;
LR – модель лінійної регресії;
RF – модель випадкового лісу;
GBR – модель регресії підвищеного градієнту;
 v_{ra} – об’єм що припадає на атом у комірці;
 $RMSE$ – середньоквадратична похибка;
 R^2 – коефіцієнт детермінації;
 R_N – потік робочого газу;
 P_N – тиск робочого газу;
 U_{sb} – потенціал зміщення, прикладений до підкладки;
 H – твердість твердого тіла;
 E – модуль пружності (Юнга) твердого тіла.

ВСТУП

Зростаючі потреби з високоякісних, функціонально гнучких та безпечних для довкілля матеріалів для аерокосмічної, авіаційної, ядерної, машинобудівної та інших галузей вимагають спеціального підбору складових компонентів та засобів модифікації структурно-фазового стану [1–4]. Сучасна сфера матеріалознавства відхилилась від дизайну звичайних продуктів (одноелементних) до розробки у поєднанні великої кількості елементів, що наділяє їх багатим переліком експлуатаційних властивостей. Така еволюція пов'язана з розвитком нових технологій, які потребують високонадійних та економічно вигідних продуктів.

Відповідно до традиційної парадигми конструкції сплавів (з одним компонентом), сучасні покриття для інженерії розробляються та інтенсивніше досліджуються в останнє десятиріччя. Серед них нітрид титану (TiN) та нітрид хрому (CrN) були найбільш дослідженими та широко використовуваними захисними покриттями завдяки їх покращеним механічним характеристикам [5–7]. Наступним етапом розвитку захисних матеріалів стало улаштування їх композиційного простору. Прикладом такого впровадження слугує легування Al у TiN, що значно підвищує стійкість до окислення структури з 500 °C до 800 °C; легування Al у CrN наділяє сплав покращеною стійкістю до абразивного зношування [7, 8]. Одним з вдалих прикладів покриття "другого етапу" був Ti-Si-N зі складеною внутрішньою будовою, поєднуючий у собі зерна нанометрових розмірів (n-TiN) та аморфізованої фази (a-Si₃N₄). Ця структура дозволяє одержувати склади, які можна вважати за прототип надтвердих (тих у яких твердість > 40-45 ГПа) [4, 9, 10]. За аналогією дослідники створили та вивчили багато нових захисних шарів, як Me₁Me₂Me₃N, у яких Me₁, Me₂ та Me₃ загалом належать до перехідних металів [10]. Однак цей проектний шлях не забезпечував матеріалів, які б якісно функціонували при суворих умовах експлуатації, тому що вважалось, що при застосуванні високої кількості різних атомів у їх великій дозі призведе до формування інтерметалідних сполук, що

мають достатньо крихкий характер.

Порівняно з одношаровими матеріалами при розробці багат шарових захисних покриттів було досягнуто значнішого прогресу. Така внутрішня архітектура являє собою суперпозицію шарів з різною елементною будовою із певною товщиною, що зростають один на одному, таких як: CrAlSiN/TiVN [11], TiN/MoN [12] та ZrN/TiAlN [13] і інші [14, 15]. Одержання цих матеріалів зумовлене насамперед стійким розвитком фізичних методів осадження, наприклад магнетронним розпорошенням та вакуумно-дугове випаруванням. Далі буде показано, що застосування різних методів дозволяє улаштувати складово-мікроструктурні властивості у широкому діапазоні. Багато вчених повідомляють, що багат шарова структура значно підвищує зносостійкість та стійкість до окислювання, механічну поведінку та інші функціональні характеристики. Через це, дані матеріали викликають інтерес з боку промисловості у якості захисних шарів для машинобудування.

У наш час триває велика низка науково-дослідних робіт, спрямованих на поліпшення механічних та фізичних властивостей та термостійкості захисних покриттів. Крім того, залишається тривале завдання розробки нових матеріалів що характеризуються особливою структурою та властивостями. В останнє десятиріччя приділяється велика увага у впровадженні нового типу матеріалу – сплавів з високою ентропією (ВЕСи) [16–18]. Кожного року у наукових публікаціях орієнтація текстів на вивчення структури ВЕСів на нано-рівні, та їх механічній міцності або електро-оптичних властивостей. Відповідно до термодинамічної концепції, сплави з високою ентропією є неупорядкованими фазовими станами у твердому розчині, які складаються щонайменше з п'яти складових елементів із концентрацією від 5 до 35%. Багато робіт показали, що ВЕСи мають багато покращених властивостей порівняно зі звичайними сплавами. Також інтерес приділяється цим матеріалам, що були леговані певними “інтерстиціальними” атомами, наприклад С, О, В а у особливості азотом N [19]. Такі комплекси поєднують досконалі механічні характеристики із гарною термічною стійкістю, та

покращеною міцністю/пластичністю у порівнянні з одноелементними матеріалами, та їх традиційними комбінаціями. Було встановлено, що формування нітридів на базі ВЕС дає змогу створити матеріал із покращеними механічними характеристиками (наприклад твердістю вище 30 ГПа).

Далі розкривається найближчий на сьогоднішній день стан властивостей мікроструктури складу, стосовно нітридних покриттів на основі сплавів з високою ентропією, так званих нітридів високоентропійних сплавів (ВЕСН) [21–82]. Також будуть обговорені нові напрямки модифікації нітридів з високою ентропією.

1. ОСОБЛИВОСТІ ВНУТРІШНЬОЇ СТРУКТУРИ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ

1.1 Композиційний простір високоентропійних сплавів

Для аналізу просторового складу нітридів з високою ентропією як сімейства елементів ми дослідили 33 оригінальні системи ВЕСН, написані у наукових роботах. ВЕСи зайняли центральну область у просторі фазових діаграм, забезпечуючи новий принцип створення сплаву із спеціально прогнозованими характеристиками. Для багатоелементного сплаву в даному випадку вирішальним фактором є простір композиції, що являється достатньо вузьким. Це через те що необхідно урахувати імовірність поєднання складових атомів та стійкість утворених зв'язків саме з азотом.

Інтерстиціальний азот займає октаедричні міжвузлові ділянки щільно упакованої решітки і має два атоми металу (Me) в протилежних напрямках. Загалом, нітриди утворюють прості кристалічні структури: кубічну гранецентровану (ГЦК) та гексагональну щільного пакування (ГЦП) структури, залежно від елементного складу та методів осадження. В загальному випадку Al вступає у реакцію з N, пропагуючи утворення гексагональної структури (типу вюрцит-В4). Проте використання високих температур та тиску сприяє утворенню іншої структури, а саме типу кам'яної солі-В1.

Потрібно зазначити, про те що N приймає електрони з інших атомів, та з певною ймовірністю утворює s^2p^6 конфігурацію, за якої віддає електрони з подальшим утворенням більш стабільної sp^3 конфігурації. За першого випадку ці сполуки формують стабільний іонний зв'язок; у іншому, або металевий або ковалентний зв'язок [72]. Отже, неметалічні нітриди, можуть створювати ковалентний тип зв'язування, а перехідні метали – перемішані іонний та металевий/ковалентний зв'язок; нітриди рідкоземельних металів – переважно мають іонний зв'язок. Родина перехідних металів частіш за все використовується у поєднанні з азотом для формування матеріалів із гарними механічними характеристиками та стійкістю до окислення та корозії. Нітриди сформовані з металів з IV групи (цирконій, гафній та титан) або V групи (ніобій,

тантал та ванадій) є тугоплавким нітридом перехідного металу (НПМ). Через те що НПМ утворює зовсім різні типи зв'язування, є кілька різних форм, а саме: MeN , Me_2N , Me_2N_4 та інші. Сформовані ж з металів VI групи (молібден, вольфрам та хром) нітриди поділяють меншу здатність акцепторів тому їх сильна взаємодія Me-Me руйнується за підвищених температур. Це також підтверджується, якщо розглянути ентальпії утворення у різних нітридів (табл. 1.1).

Таблиця 1.1 — Ентальпія утворення бінарних нітридів

Сильні формувачі нітридів		Слабкі формувачі нітридів	
<i>Елементний склад</i>	<i>Ентальпія формування [МДж/моль]</i>	<i>Елементний склад</i>	<i>Ентальпія формування [МДж/моль]</i>
ΔH_{mix} (TiN)	-0.19	ΔH_{mix} (CrN)	-0.107
ΔH_{mix} (ZrN)	-0.23	ΔH_{mix} (MoN)	-0.115
ΔH_{mix} (HfN)	-0.218	ΔH_{mix} (WN)	-0.103
ΔH_{mix} (VN)	-0.143	ΔH_{mix} (AlN)	-0.092
ΔH_{mix} (NbN)	-0.174	ΔH_{mix} (SiN)	-0.081
ΔH_{mix} (TaN)	-0.173	ΔH_{mix} (FeN)	-0.032
		ΔH_{mix} (MnN)	-0.064

Обставина зменшення ентальпії формування (зрост вільної від'ємної енергії) пропагує високу стабільність певних нітридів. Тоді як стійкість нітридів спадає для нижніх груп, для перехідних металів – VI-VIII груп вона зростає. Наприклад, для нітридів Fe та Mn, є характеристичною висока нестабільність, тому що їх вільна енергія є позитивною. У залежності від типу та характеру зв'язку, НПМ мають змогу набути гарну надпровідність, або високі механічно-корозійні співвідношення властивостей, а також високу термостійкість та інші.

Як було зазначено абзацом вище, тут буде розглянуто 33 автентичних ВЕСН. Взагалі дані системи складаються з перехідних металів: Nb, V, Ta, Cr, Ti, Zr, Fe, Cu, Mo, Ni, Co, Mn, Y, Hf, Ru за додатком специфічних як: Si, B, C та Al. Більш широко використовувані атоми: Ti (79%), Cr (79%), Al (78%), Zr (64%), Nb (42%) і V (36%). 15–30% цих ВЕСН займають Ta (33%), Si (30%),

Mo (27%), Ni (24%), Fe (15%), Hf (12%), Cu (12%) і Co (12%). Більш рідко зустрічаються елементи: Mn (8%), Y (6%) і Ru (3%), а саме лише в одній або двох системах нітридів. Такі елементи як C і B зустрічаються лише в системах (AlCrMnMoNiZrB)N і (AlCrTaTiZr)NC. Більшість систем містять нітридні та німічні елементи; тільки у трьох BECH лише тугоплавкі елементи. Лист з усіма BECH розглянутими у роботі представлений у Таблиці 1.2.

Таблиця 1.2 — Метод осадження, механічні властивості та структура BECHів

Склад BECH	Метод осадження	Тип структури	Твердість (H) та модуль пружності (E) [ГПа]	Посилання
(CrAlCoCuFeNi)N	Магнетронне розпилення	Аморфний стан	$H= 12.4$ $E= 131$	[36]
(CrAlNiSiTi)N		Аморфний стан	$H= 15.1$ $E= 156$	[36]
(CrAlNbSiTiV)N		ГЦК	$H = 41$ $E= 360$	[23]
(CrAlFeNiTi)N		Аморфний стан – ГЦК + Аморфний стан – ГЦК	$H = 21,28$ $E= 253,8$	[65]
(CrAlSiTiZr)N		Аморфний стан +Низька кристалічність	$H= 19,6$ $E= 231,5$	[53]
(CrAlMoTaTiSi)N		ГЦК	$H= 35,5$ $E= 243$	[28]
(CrAlMoTaTiZr)N		ГЦК	$H= 40,2$ $E= 420$	[34]
(CrAlMoSiTi)N		ГЦК	$H = 34$ $E= 375$	[52]
(CrAlNbSiTi)N		ГЦК	$H = 36$ $E= 335$	[30]
(CrAlTaTiZr)N		ГЦК	$H = 35$ $E= 350$	[35]
CrAlMoNbZr/ (CrAlMoNbZr)N		Аморфний стан + ГЦК	Відсутні	[43]
(CrAlMnMoNiZrB)N		ГЦК	$H = 10$ $E= 180$	[51]
(CrAlMnMoNiZr)N		Аморфний стан – ГЦК+ Аморфний стан – ГЦК	$H= 11,9$ $E= 202$	[22]
(SiAlMoNbTaTiVZr)N		ГЦК	Відсутні	[48]

(CrAlTaTiZr)NC	Вакуумно-дугове осадження	ГЦК	$H = 32$ $E = 280$	[50]
(TaCrTiVZr)N		ГЦК	$H = 36,4$ $E = 273,5$	[29]
(CrFeCoNiCuAl)N		Аморфний стан	$H = 10,4$	[55]
(AlFeCoNiCuVZr)N		Аморфний стан	$H = 12$ $E = 166$	[25]
(AlFeCoNiCrCuMn)N		Аморфний стан	$H = 11,8$	[55]
(TaTiZrNbHf)N		ГЦК	$H = 32,9$ $E = 179$	[31]
(VTiCrZrHf)N		ГЦК	$H = 48$ $E = 316$	[49]
(VTiCrZrNbMoAlHfTaWSi)N		Аморфний стан – ГЦК+ Аморфний стан – ГЦК	$H = 34,8$ $E = 276,5$	[69]
(CrTiAlSiV)N		Аморфний стан – ГЦК+ Аморфний стан – ГЦК	$H = 31,2$ $E = 305$	[24]
(CrTiTaZrAlRu)N		ГЦК	Відсутні	[73]
(CrTiVZrY)N		ГЦК	$H = 17,5$ $E = 160$	[42]
(NbZrTaTiW)N		ОЦК + ГЦК	$H = 13,5$ $E = 179$	[32]
(CrAlTiVNb)N		ГЦК	Відсутні	[57]
(TiN-Cu)/ (CrAlNbTiMoV)N		ГЦК	$H = 24,5$	[60]
(CrTiZrNbAlY)N		ГЦК + ОЦК	$H = 47$	[58]
(VTiHfZrNbTa)N	ГЦК	$H = 42,2$	[61]	
(VTiHfZrNb)N	ГЦК	$H = 44,3$	[66]	
(CrTiAlZrNb)N	ГЦК	$H = 36,6$ $E = 849$	[67]	
(CrZrTiNbSi)N	ГЦК	$H = 29$	[63]	

1.2 Методи осадження та кристалічна структура

У останнє десятиріччя найбільш продуктивними методами одержання захисних плівок були методи фізичного осадження з парової фази, з яких магнетронне розпорошення і дугове випаровування, широко використовуються при осадженні нітридів з високою ентропією. Ці методи

характеризуються високою температурою осадження ($400 - 450 \text{ }^\circ \text{C}$), що значно вище кімнатної, та пропагує невідповідність підкладки та плівки. Через ці процеси у плівці розвиваються напруги стискання, та впливають достатньо сприятливо на механічні характеристики. Через високу температуру під час осадження у купі з швидкістю охолодження, що становить приблизно 10^{10} K/s , частинки у процесі переносу маси мають дуже високу ймовірність до збереження свого термодинамічного стану, що в кінцевому результаті призводить до формування щільних плівок із базовою кристалічною решіткою (в більшості випадків ГЦК). Відмінно від дугового осадження, розпорошення магнетроном унаслідок низького ступеня іонізації основних частинок мішені пропагує утворення високо-аморфізованої структури та інших упорядкованих фаз у осаджених плівках. У свою чергу, високий ступінь іонізації дугової плазми та гарна керованість параметрами осадження, такими як потенціал зміщення, робочий тиск та температура дозволяють забезпечення певного структуроутворення у широкому діапазоні властивостей матеріалу. Найвиразніший недолік, описаного дугового осадження, це наявність макроскопічних включень, що були утворені внаслідок локальних нерівномірностей у матеріалах що мають більш низьку температуру плавлення у процесі випаровування. Дефекти поверхневих частинок в плівках суттєво понижають їх трибо-механічні властивості. Магнетронне розпорошення та дугове випаровування із їх перевагами та недоліками визначені ключовими аспектами що формують базис отримання ВЕСН високої якості із просторим вікном можливих мікроструктур, і як наслідок властивостей.

У загальному випадку бінарні нітриди перехідних металів створюють твердий розчин із простими кристалічними ГЦК сполуками. ВЕСН мають високу ентропію змішування, що також сприяє формуванню стабільних (термодинамічно) розчинів і запобігає появі впорядкованих фаз (інтерметалідів). Однак, як буде показано далі, певні ВЕСН зазнають фазового переходу з аморфної структури до ГЦК + аморфна структура (рис. 1.1).

Покриття на базі ВЕСів, що були розпорошені за допомогою магнетрону та не

містять в своєму складі N, ймовірно утворюють аморфну фазу. Автори [41], зв'язали це з кволюю дифузією дальнього порядку, великою різницею атомних розмірів та доміантним ефектом ентропії змішування. Додатково ми припустимо, що знижена енергія іонізації спричиняє зупинку у процесах кристалізації. За додаванням азоту ($R_N \sim 10\text{--}30\%$) у вакуумну камеру, (AlCrMoTaTiZr) N демонструє звичайну кристалічну ГЦК структуру (тип-NaCl) із інтенсивними дифракційними піками (111), (200) та (220). До того ж розмір зерна зовсім не залежить від різних коефіцієнтів потоку N_2 .

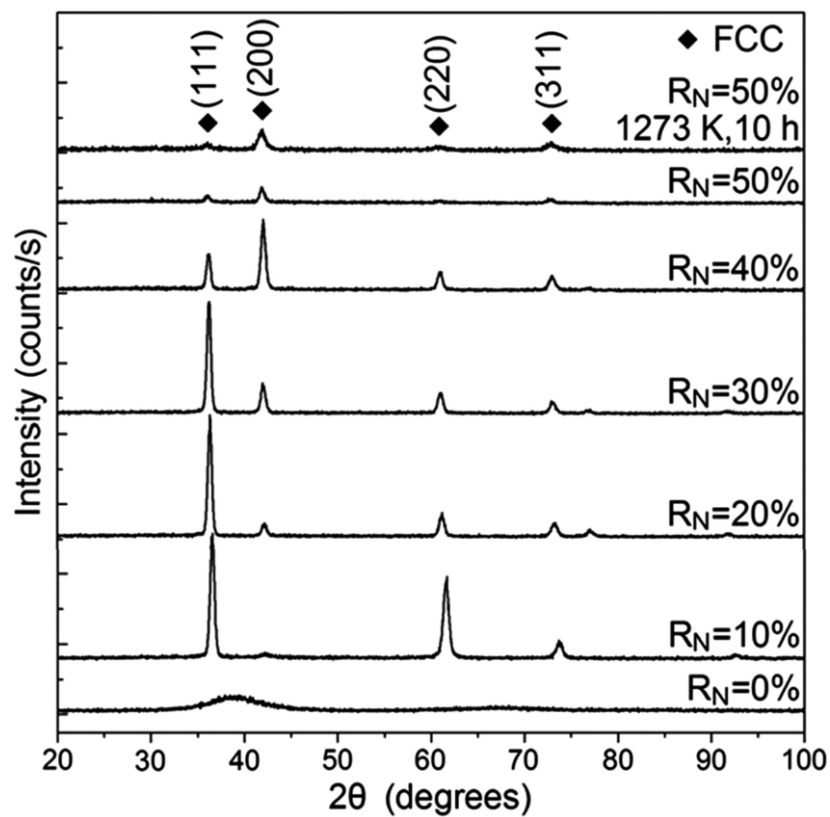


Рисунок 1.1 — Результати дифракційних досліджень системи ВЕСН (AlCrMoTaTiZr) N, осаджуваної на підкладку з Si (100) за різних коефіцієнтів азотного потоку (R_N) [34].

Представлені результати співпадають з аналогічними дослідженнями щодо деяких ВЕСН, представленими в таблиці 1.1. Про протилежну ситуацію повідомлялося при дослідженні покриттів (AlCoCrCuFeNi) N [36]. Встановлено, що осадження в атмосфері, що не містить азоту, призводить до утворення простого ГЦК та змішаного твердого розчину ОЦК + ГЦК. Підвищення R_N

індукує перехід від впорядкованого до неупорядкованого стану (Рис. 1.2).

У випадку ВЕСН, сформованого з Ta, Al, Si елементів, формується двофазна система. У статті Chang [69] знайдено сумісне існування ГЦК фази та ГЦП фази (у лімітованих кількостях) у плівках $(\text{TiVCrZrNbMoHfTaWAlSi})\text{N}$, при зростанні R_N до 20–30%. Автор вважає, що існує кілька ключових аспектів розділу фаз за умов осадження: TaN, AlN та Si_3N_4 маючі виражену ГЦП фазу. Достатньо велика нерівність узгодження між ґратками бінарних нітридів, але слід зазначити, що ГЦК тим не менш залишається головною решіткою. Tsai та ін. [42] нанесли $(\text{TiVCrZrY})\text{N}$ магнетронним розпорощенням за постійним струмом та виявили фазоутворення ГЦП за потоком $R_N = 0\%$. Плівки $(\text{TiVCrZrY})\text{N}$ отримали структуру змішаного типу: ГЦК та аморфну фазу.

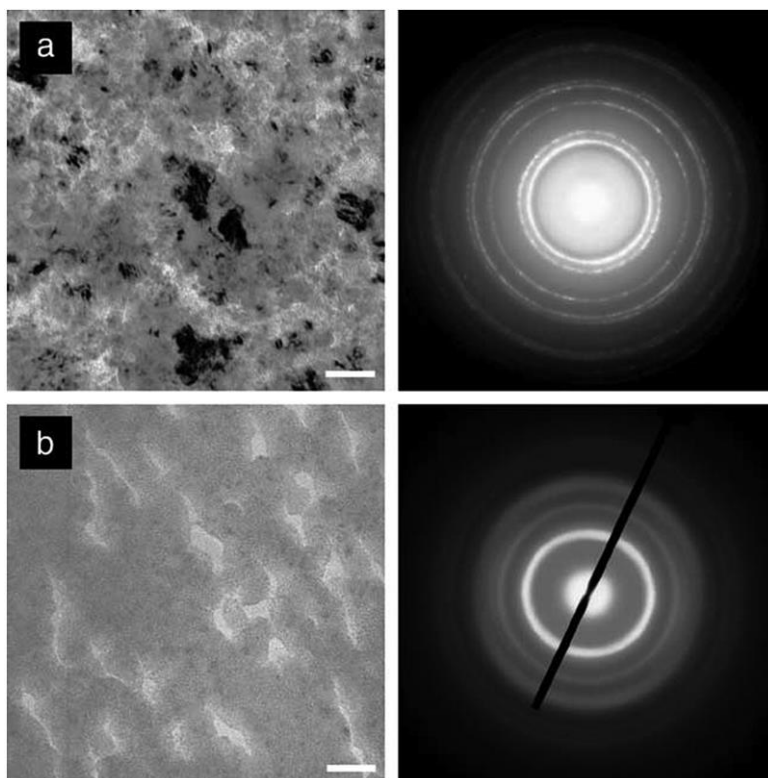


Рисунок 1.2 — ПЕМ знімки та електронна дифракція з ВЕСН плівки $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNi}$, що була розпорощена при відношенні тисків N_2/Ar : (a) 0.1; (b) 0.5. Поділка на шкалі становить 50 нм [36].

Окрім формування фази ГЦК, Feng та ін. [32] повідомили про утворення

твердого розчину ОЦК + ГЦК у плівках (ZrTaNbTiW) осаджених методом магнетронного розпилення та імплантацією іонів на основі плазми азоту. На думку авторів, двофазна структура утворюється в результаті нестачі азоту, що імплантується. Додавання вмісту вуглецю у $(AlCrTaTiZr)N_xC_y$ систему, в свою чергу не виражається у фазових або структурних змінах [50]. На думку авторів, нітриди та карбіди зі складових ВЕСу випадковим чином визивали змішування, щоб скласти суцільну структуру твердого розчину ГЦК з більшою щільністю.

Небагато було докладено зусиль для реалізації структури нанокompозитів на основі ВЕСН. Вони характеризуються фазоутворенням неупорядкованої (Si_3N_4) та упорядкованої (TiN) фази. Навіть низька розчинність малої концентрації Si в матриці НПМ, достатня для формування аморфної (Si_3N_4) у концентраціях у межах 5–12% [4]. Проте, осадження $(TiAlCrSiV)N$ [24], $(AlCrNiSiTi)N$ [36], $(AlCrNbSiTiV)N$ [44], $Si_x (AlCrMoTaTi)_{1-x}N$ [28], $(AlCrSiTiZr)N$ [53], $(CrAl_{1.5}Nb_{0.5}Si_{0.5}Ti)N_x$ [30], $(AlCrMoSi)N$ [52], $(CrZrTiNbSi)N$ [63] і $(AlMoNbSiTaTiVZr)N$ [48] магнетронним розпорошенням та дуговим осадженням не призвели до бажаного результату. Крім того, знайдена висока Si розчинність у ВЕСН: 8% у $(AlCrNbSiTiV)N$ [44] та 5,6% у $(Al_{1.5}CrNb_{0.5}Si_{0.5}Ti)N_x$ [30]. Однак Niю та співавт. [20] повідомили про утворення дробової нанокompозитної структури $(AlCrTiZrV)-Si_x-N$, що була осаджена системою магнетронного розпилення. Шляхом спостереження ПЕМ високої роздільності автори змогли виявити рівно-осьові секції, що характеризуються упорядкованою решіткою та чималою кількістю інтерстиціальних неупорядкованих фаз (між жовтими пунктирними лініями: Рис. 1.3 d).

Ніяких доказів формування неупорядкованої структури ВЕСН, що були осаджена вакуумною дугою не було знайдено. Погребняк та ін. [66] синтезував $(TiHfZrVNb)N$ варіюючи параметри дуги: $U_{sb} = -40 \div -230$ В та $P_N = 0,08 \div 0,7$ Па. З рис. 1.4 видно, що дифракційні піки належать до рефлексів (111), (200), (220) та (311) від ГЦК ґратки (типу-NaCl). Для без-азотної плівки рентгенограма може бути індексована як ОЦК, до того ж 110 посідає переважну орієнтування кристалів. За умов вакуумно-дугового розряду, найбільша катодна пляма

(іонізовані атоми мішені) десь $50 \div 100\%$, тоді як під час магнетронного розпорошення не більше ніж 5%. У відношенні з цим потрібно зауважити, що плівки, отримані методом дугового випаровування, показують структуру кристала в робочому вакуумі без азоту, у порівнянні з магнетронним розпорошенням.

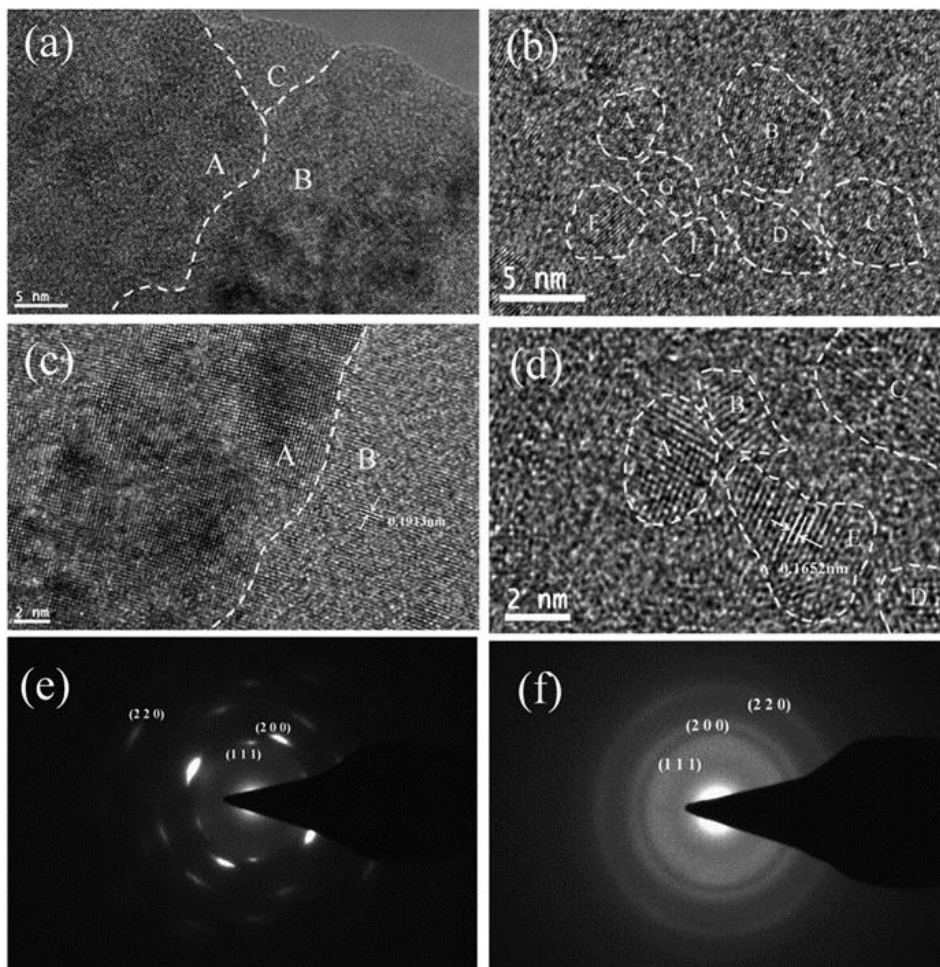
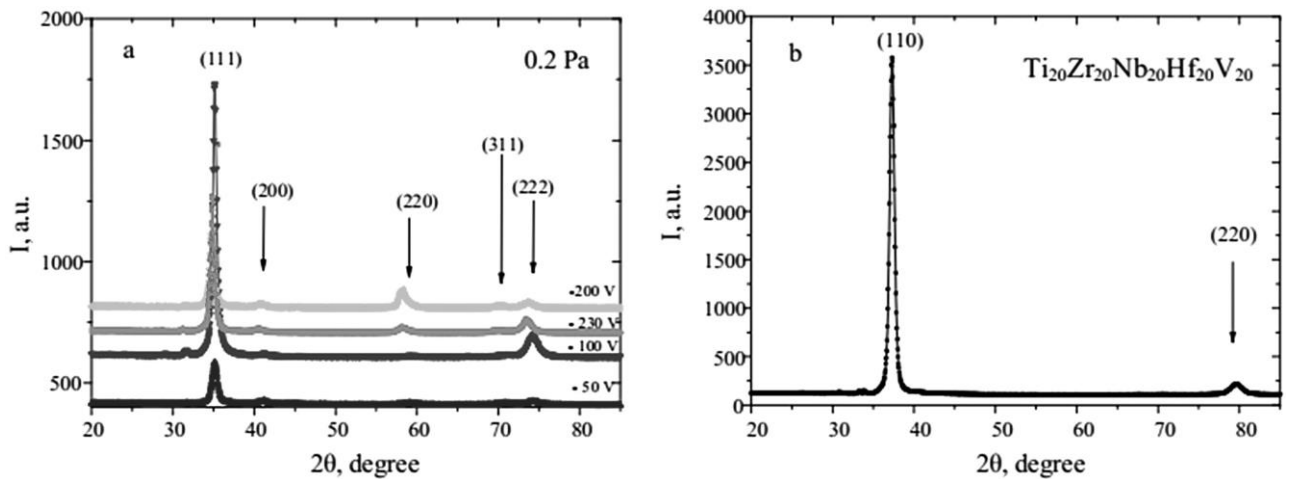


Рисунок 1.3 — Дослідження поперечного перерізу методом високороздільного ПЕМ та виділені ділянки електронної дифракції плівок $(\text{AlCrTiZrV})\text{N}$ (a, c, e) та $(\text{AlCrTiZrV})\text{-Si}_{0.08}\text{-N}$ (b, d, f): (a, b) зображення з низьким збільшенням; (c, d) зображення з великим збільшенням; (e, f) дифракція електронів [20].

Двофазна кристалічна структура була помічена для системи $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}$ та представлена у статті Погребняка та співавт. [59]. Установлено, що підвищення азоту призводить до більш рівного відношення об'єму ГЦК та ОЦК структур 50/50. Подальша низько-енергетична імплантація іонів Au^- дозою $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ створює тонкий поверхневий шар ($\sim 35 \text{ nm}$), що характеризується змішаною аморфною та нанокристалічною структурами.



Рисунком 1.4 — Результати рентгенодифракційного аналізу покриття $(\text{TiHfZrVNb})\text{N}$ отриманого шляхом осадження вакуумно-дуговим методом: $P_N = 0.2$ Па; b) зразок отриманий у атмосфері вільній від азота N_2 [66].

Загалом, більшість нітридів із високоентропійних сплавів із випадковим розподілом атомів мають тенденцію утворювати невпорядковані тверді розчини із впорядкованою ГЦК будовою. В багатьох випадках двоелементні нітриди що складаються з V, Ti, Zr, Hf, Nb, Mo та W виявляють фазу NaCl, окрім вже зазначених раніше TaN, AlN і Si_3N_4 . Ефект змішування ВЕС сприяє розчиняємості металів і стабілізації простих фаз. Проте використовуючи неміцні нітридні елементи, подібних до Co, Cu, Ni, Fe, Mn та Cr призводить до зниження кристалічності, та аморфізації, навіть при концентрації азота більше 40%. Можливо дійти до висновку, що підбор складових елементів з високою подібністю кристалічної будови дуже важливий. Теж саме стосується подібних параметрів решітки і температур плавлення. Особливо коли справа стосується мінімізації ризику формування тріщин, розшарування та забезпечення поліпшених механічних характеристик.

1.3 Вплив потенціалу зсуву на структуру ВЕСН

Відносно фізичного випаровування та пов'язаних з ним методів, то існує можливість регулювати механізми конденсації під час осадження, змінюючи енергію осаджуваних іонів, за допомогою збільшення негативного зсуву на

поверхні підкладці. Варто позначити, що для різних плівок існує різна гранична енергія іонізації (у залежності від U_{sb}), при котрому формуються хімічні зв'язки атомів метала та атомів азоту. Загалом, використання зміщення викликає певні механізми: хімічна реакція активації поверхні, ущільнення мікроструктури та меж зерен, змішування дефектів. Це дає достатньо позитивний ефект механічним властивостям. Проте потрібна певна обережність за умовами високих значень зсуву підкладки, через те що починаються інтенсивні процеси перерозпилення. Chang та ін. [29] дослідили ефект потенціалу зміщення на мікроструктуру та характеристики плівок (CrTaTiVZr)N. Вони були нанесені високочастотним реактивним магнетронним розпорошенням. З рис. 1.5 видно, що жодних суттєвих змін кристалічної структури не було виявлено. Проте виявляється зміна примусової орієнтації та зміщення дифракційних ліній в бік менших кутів. Зріст енергії бомбардуючих іонів, викликає інтенсивну генерацію, за рахунок пінінгу іонів анти-дефектів Шоттки, та пар Френкеля. Даний феномен супроводжується зсувом дифракційних ліній до менших кутів з подальшим зростом параметру решітки. Також ці експериментальні результати показують, що більший зсув на підкладці викликає зменшення зерен та перехід від розтягуючих напружень 0,52 ГПа до стискаючих, що становлять – 4,61 ГПа. Подібну аргументацію приводили також для систем (TiHfZrVNb) N [66], $(Al_{1.5}CrNb_{0.5}Si_{0.5}Ti) N_x$ [30] та (TiVCrZrHf) N [41].

Особлива увага приділяється дослідженню еволюції примусової орієнтації при різних потенціалах зсуву підкладки. У кількох дослідженнях обговорювався зріст текстури (220) та (200) за високих значень зсуву, з боку термодинамічної теорії, тобто коли загальна енергія мінімізації складається з затримуваної, поверхневої та деформованої енергій, що змінюють текстуру (220), (200) та (111) [74, 75]. Декілька авторів [76–78] пояснили механізми та процеси росту це кінетичними силами: анізотропія поверхневих динамік, каскади зіткнення і підвищені рухомості адатомів. Справедливо стверджувати, що розвиток мікроструктури ВЕСН за відмінними потенціалами зсуву певним чином може описуватись складною взаємодією між термодинамічними та

кінетичними силами. Але текстурна еволюція у багатокомпонентних нітридах все ще не до кінця зрозуміла, та викликає необхідність у подальших інтенсивних дослідженнях цього напрямку.

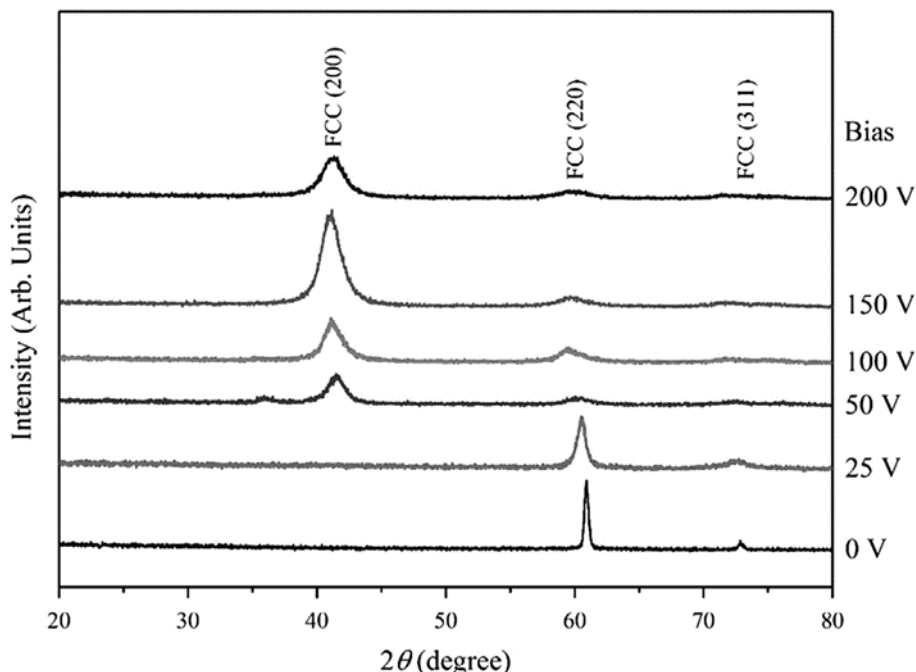


Рисунок 1.5 — Рентгенодифракційні картини покриттів (CrTaTiVZr)N осаджених при різних потенціалах зсуву на підкладці [29].

Загальновідомо, що структура багатьох плівок, осаджених магнетронним розпорощенням. Така структура складається із зерен стовпчастої форми, що орієнтуються у паралель до площини зростання. За умов підвищеної іонізації рухливість частинок та їх власна енергія збільшується. Дані механізми призводять до індукування процесів дифузії з поверхні. Результуючі плівки з щільною рівною осьовою зернистою структурою. Подібна структурна розбудова в узгоджені із структурно-зональною моделлю Messier [79].

Shen та ін. [30] осаддили $(\text{CrAl}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{Ti})_{50}\text{N}_{50}$ BECN магнетронним розпорощенням за постійним струмом, варіюючи зміщення на підкладці. Узгоджено із дослідями, що були зроблені авторами, плівка, нанесена без подавачі зміщення на підкладці, зазнає типової V-подібної мікроструктури. З рисунку 1.6 гарно видно як саме подання потенціала $U_{sb} = -50$ В призвело до суттєвого скорочення кількості мікро-порожнин поміж стовпчастими зернами.

Наступне зростання потенціалу зміщення на підкладці ще більш розвиває рівно-осьову структуру з тісними межами між стовпами.

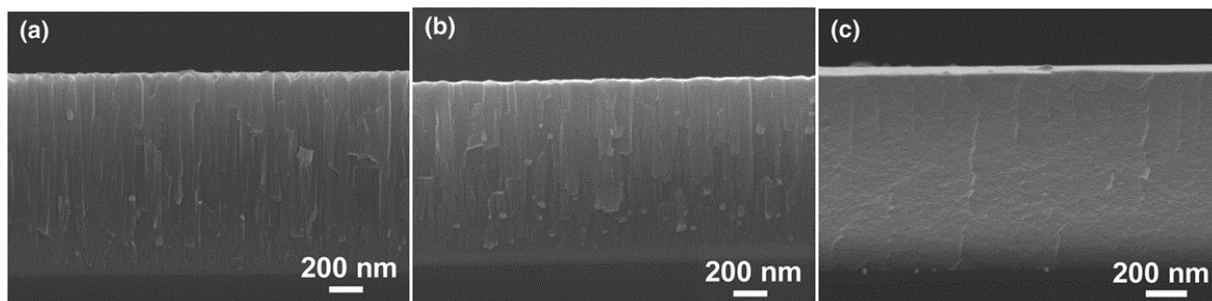


Рисунок 1.6 – РЕМ знімки бокового перерізу ВЕСН покриття $(Al_{1.5}CrNb_{0.5}Si_{0.5}Ti)_{50}N$ одержаного при потенціалах зсуву (a) 0 В, (b) -50 В, та (c) - 150 В [30].

1.4 Термічна стабільність ВЕСН

Ключем до довготривалої стабільності властивостей ВЕСН є зменшення вмісту домішкових атомів та оптимізація теплових умов осадження. Міцність і стійкість структури покриттів під час високотемпературного відпалу дозволяють передбачити їх властивості при високих температурах, а також визначати термін їх служби. Tsai та ін. [70] дослідили бездоганну термостійкість у розпорошеному магнетроном ВЕСНі $(TiVCrZrHf)N$, при температурах вище 1073 К. Втім із підняттям температури засновуються осадки $CrSi_3$ з діамантно-подібною будовою. Постановлено, що невагоме зростання розміру зерен у межах 6,4–9,3 нм було зв'язане із інгібуванням укрупнення когерентних границь розсіювання, що докладніше описано Huang та Yeh [47]. Відповідно до цього механізму, незначні зміни розміру зерен спричинені низькими енергетичними межами зерен та низькою інтенсивністю дифузії. Через високу щільність ефективні дифузійні відстані зменшуються, що

призводить до гальмування росту зерна.

Tsai та ін. [37] також досліджували термостабільність ВЕСН $(\text{TiVCrZrHf})\text{N}$ поза межами вакууму. Вказано, окислення покриття з утворенням гексагонального оксиду при досягненні $600\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$. Даний оксид (ZrTiO_4) в подальшому перетворюється у рутилові TiO_2 та моноклінічні фази ZrO_2 (товщиною 3160 нм). Формування цих оксидів зумовлена тим, що нітриди ZrN , TiN і HfN посідають вагомий тренд до окислювання (висока ентальпія утворення).

Tsai та ін. [26] вивчили залежність стійкості розпорошених магнетроном плівок $(\text{AlCrMoTaTi})\text{-Si}_x\text{-N}$ до окиснення від долі Si та температури. Кристалічна будова ГЦК плівки $(\text{AlCrMoTaTi})\text{N}$ що не мала кремнію сильно зруйнована через утворення рутилового оксиду (TiO_2) що мав товщину 379 нм за 1073 К відпалом на повітрі за 2 години. Структура нітриду повністю зниділа за 1173 К . Крім того, як відмітили автори, додавши Si $\sim 7,51\%$ окислювальна стійкість плівок $(\text{AlCrMoTaTi})\text{-Si}_x\text{-N}$ збільшилась. За тим же відпалом дифракційних ліній оксиду не було проявлено. Проте за збільшенням температури до 1173 К призвела до формування фази TiO_2 товщиною 202 нм .

Відокремлені гарною стійкістю до окиснення серед ВЕСНів $(\text{Cr}_{30.8}\text{Al}_{29.1}\text{Nb}_{11.2}\text{Si}_{7.7}\text{Ti}_{21.2})_{50}\text{N}_{50}$ (1) і $(\text{Cr}_{30.8}\text{Al}_{23.1}\text{Nb}_{7.7}\text{Si}_{7.7}\text{Ti}_{30.7})_{50}\text{N}_{50}$ (2) створених за зсувами -150 та -100 В , при $900\text{ }^\circ\text{C}$ у повітрі за 2 години представлена в роботі [38]. Шар оксиду товщиною 100 нм для 1го покриття та 80 нм для 2го, дають базис для висновку що більш щільні структури були створені.

Роботи зв'язані з розробкою ВЕСН, високочастотним магнетронним розпорошенням, для дифузійних бар'єрів з термостабільністю [21, 39, 40, 48]. Ці системи розповсюджені у мікросхемах та слугують захистом від опір-ємність (RC) затримок. Втім двокомпонентні нітриди не забезпечують ефективно захист від взаємної дифузії CuSi у інтерфейс. Це причина для застосування ВЕС-ефекту для створення нових дифузійних бар'єрів.

Автори [40] виділили гарну термостабільність ВЕСН $(\text{AlCrTaTiZr})\text{N}$ із структурою нанокompозиту при відпалі у вакуумі за температурою $900\text{ }^\circ\text{C}$, 30

хвилин. Ніяких слідів формування Si-фаз з дифузії CuSi не було виявленим. Лі та ін. [21] додали Mo до шара (AlCrTaTiZr)N і дослідили термостабільність при 600 °C протягом 7 годин. Шар залишається аморфною структурою без будь-яких меж зерен і підтримує чудову адгезію на межі з Cu і Si. Відмінна теплова та структурна стабільність (AlMoNbSiTaTiVZr)₅₀N₅₀ плівки показана за відпалом при температурі 850 °C, 30 хвилин [48]. Втім за температурою 900 °C пік CuSi₃ проявився, отже бар'єр почав руйнування.

1.5 Механічні властивості BECN

Як правило BECN використовуються у якості захисних покриттів, що забезпечують стійкість до нагріву, зносу, корозії. Крім того така архітектура дає шанс відновити зношені обробні деталі до первісних розмірів. Взагалі цей матеріал дуже твердий та має термостійкість, низький коефіцієнт тертя водночас з гарною адгезією. Механічна поведінка залежить від мікроструктурного та фазового станів (зерна, їх склад, внутрішні стреси тощо) та способів приготування. Проте у багатьох статтях [18, 19] автори впевнені, що склад BECN у більшості випадків детермінує механічні властивості. Таблиця 1.2 свідчить, що BECN з нітридними елементами (неміцними) (табл. 1.1) мають гірші значення: (H : 10÷15,1 ГПа, E : 131÷202 ГПа). Низька подібність до формування фази нітриду сприяє аморфізації покриттів, негативно впливаючи на механічні характеристики. Автори [49] нанесли BECN (CrTiVZrHf)N (рис. 1.7) магнетронним розпорошенням з гарними характеристиками (H : 48 ГПа, E : 316 ГПа). Автори [49] вважають, що із збільшенням температури на підкладці зростаюча рухливість атомів індукує заповнення мікропор. Тим же чином зміцнення індукує дислокаційним рухом.

Вплив потенціалу зсуву, на підкладку на ВЕСН твердість розглянуті в [29, 33, 39]. Автори [29] вказали, зміну твердості та пружності для $(\text{ZrCrTaTiV})\text{N}$ з 1,3 ГПа до 36,4 ГПа та з 200,3 ГПа до 273,8 ГПа. В процесі розпорошення потенціал зміщення на підкладку зріс до -100 В. Ще більше змінення U_{sb} призвело до незначної зміни твердості, та переважної текстури (200). Такі самі результати були отримані у [30] досліджуючи як U_{sb} впливає на твердість плівок $(\text{Al}_{1.5}\text{CrNb}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{Ti})\text{N}_x$. Пом'якшення було підмічено при високих значеннях (до -200 В) зсуву, за рахунок ефекту Холла – Петча.

Ефект Si на характеристики нанокompозиту $(\text{AlCrTiZrV})\text{-Si}_x\text{-N}$ з розглянуті в [20].

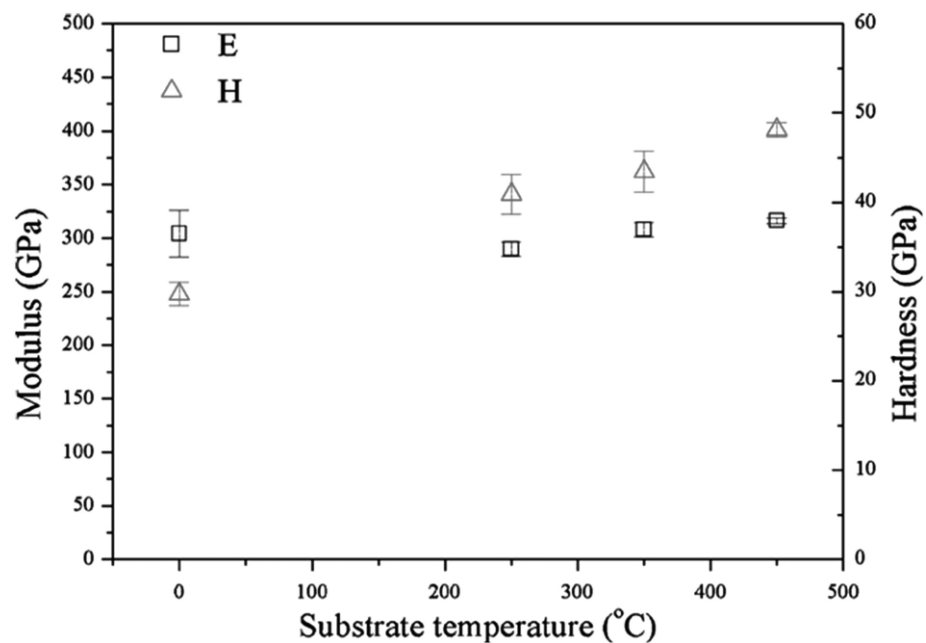


Рисунок 1.7 – Механічні властивості плівок $(\text{TiVCrZrHf})\text{N}$, що були осаджені при різних температурах підкладки [49].

Крім того за часткою Si (8%) твердість та пружність сягають дуже високих значень (34,3 та 301,5 ГПа). Вже збільшений вміст Si (до 16%) спричинил зниження властивостей шляхом зростання товщин неупорядкованих фаз на інтерфейсах. Дослідники повідомляють, що у випадку

високого вмісту Si твердість залежить від характеристик аморфної фази на зернових межах. Це також було підтверджено у [28], у якій твердість $\text{Si}_x(\text{AlCrMoTaTi})_{1-x}\text{N}$ 35,5 ГПа для Si – 7,51 ат. %.

Легування вуглецем системи $\text{BECH}(\text{AlCrTaTiZr})\text{N}_x\text{C}_y$ змінює твердість з 20 ГПа до 32 ГПа. Автори [50] пояснюють це формуванням вуглецевих зв'язків, затримкою зерна та вищою щільністю стовпів.

Вельми високий модуль Юнга отримано в [67] з вивчення покриття $(\text{TiAlCrZrNb})\text{N}$, осадженого дуговим методом. Прикладаючи потенціал зміщення до підкладки у -120 В та струм катоду Zr-Nb 135 А, твердість та пружність сягають 36,6 та 849 ГПа.

Достатньо цікаві праці, у яких досліджували мультишарові BECH : $(\text{TiZrNbTaHf})\text{N}/\text{MoN}$ [80], $\text{AlCrMoNbZr}/(\text{AlCrMoNbZr})\text{N}$ [43] та $(\text{TiZrNbHfTa})\text{N}/\text{WN}$ [81]. Багдасарян та ін. [80] зробили декілька типів захисного покриття застосовуючи дугове випаровування: $(\text{TiZrNbHfTa})\text{N}/\text{WN}$ та $(\text{TiZrNbTaHf})\text{N}/\text{MoN}$. Фазоутворення $(\text{TaTiZrNbHf})\text{N}$ і Mo_2N з ГЦК кристалічною структурою проявилось у всіх покриттях незалежно від зсуву. Орієнтовно твердість була в районі 29 ГПа (за напругою зсуву -200 В) при товщині бі-шару = 20 нм. Підсилення механічних характеристик пояснювали законом Холла – Петча, формуванням твердого розчину, та міцними MeN хімічними зв'язками за низьким модуляційним періодом. В випадку плівки $(\text{TiZrNbHfTa})\text{N}/\text{WN}$ [86] високий потенціал зсуву збільшує інтенсивність ліній (111) $(\text{TiZrNbTaHf})\text{N}$ та (111) W_2N , та ймовірний осад ОЦК металічної фази. Механічні характеристики $(\text{TiZrNbHfTa})\text{N}/\text{WN}$ становлять $H=34$ і $E=325$ ГПа при зсуві -90 В, і $H=31$ і $E=337$ ГПа за потенціалом -280 В.

Але модулі пружності і твердості не єдині характеристики захисних покриттів, маючи рішуче значення; трибологічні параметри важливі також, а саме коефіцієнт тертя (дуже низький) і швидкість зносу (низька). Автори [41] дослідили поведінку високочастотно розпорошені $(\text{AlCrTaTiZr})\text{N}$. Коефіцієнт тертя не змінюється від зсуву підкладки та сягає дуже стійкого стану на значенні у 0,76. Проте швидкість зносу варіюється в залежності від U_{sb} . З 3,66

$\times 10^{-6}$ мм³/Н·м ($U_{sb} = -150$ В) до $6,5 \times 10^{-6}$ мм³/Н·м ($U_{sb} = 0$ В). Аналогічні результати у системи (AlCrMoTaTiZr)N, осаджуваної магнетронним високочастотним розпорошенням [34].

Витривалі коефіцієнти тертя та швидкості зносу нітридів плівок осаджених при $R_N = 40-50\%$ становлять 0,74-0,80, та $2,8-2,9 \times 10^{-6}$ мм³/Н·м. З нашої точки зору, стійкість до зносу обумовлена ефектом елементів Ta, Cr та Mo, які по своїй природі більш стійкі до механічної деформації. Автори[22] дослідили поведінку AlCrMnMoNiZr)N_x плівок (високочастотне магнетронне розпилення). Плівки, при режимі $R_N = 0-0,2$ характеризуються зниженими коефіцієнтами тертя 0,14-0,16. Але при подальшому зменшені R_N тертя погіршується внаслідок шорсткості покриття. Погребняк та ін. [66] нанесли дуговим методом ВЕСН (TiHfZrVNb)N. Було виявлено, що покриття за зсувом $U_{sb} = 230$ В і тиском робочої атмосфери $P_N = 0,2$ Ра отримують погіршений трибологічний стан: високий коефіцієнт тертя (1,19) та швидкість зносу ($0,039 \times 10^{-5}$ мм³/Н·мм). Автори вважають, що це зумовлено крапельною фракцією на поверхні осаджених плівок.

1.6 Майбутні перспективи та нові ідеї

Структура нанокompозиту все ще залишається проблемою. Визначальною думкою у проектуванні ВЕСН з нанокompозитними будовами є утворення багатофазних та твердих матеріалів, у яких властивості залежатимуть від взаємодії двох відмінних областей: м'яких складників та твердих зерен. Для отримання подібних матеріалів слід докласти більше напружень.

ВЕСН у якості матеріалів, що мають адаптивну поведінку. Розробка і удосконалення розумних систем є одним з більш перспективніших напрямів у дослідженні триботехнічних систем. Можливим способом удосконалення плівок є поєднування матеріалу із різною будовою у єдиний композитний шар. Там кожен компонент буде виконувати власну функцію, як тверда матриця на базисі ВЕСН, що будується з перехідних металів, і забезпечує високу твердість і зносостійкість. Інакшим інгредієнтом можуть стати дихалкогеніди металів, що вже зарекомендували себе у якості твердих мастил. Вони завдають зменшення коефіцієнтів тертя при невисоких температурах. Незалежно від складності виконання таких матеріалів, нові типи ВЕСН повинні бути впроваджені.

Модифікація за допомогою іонної імплантації. Такі методи спричиняють радіаційно-стимульовану дифузію й агломерацію радіаційних дефектів. У кінцевому підсумку вони дають затвердіння поверхневого шару, саме тому дуже важливо обстежити ефект іонів фазо- та структуроутворення, та властивості ВЕСН поверхні.

Матеріали НПМ добре відомі своїм широким застосуванням як електрокаталізатори у водневих накопичувачах, суперконденсатори, надпровідники, біологічно сумісні матеріали, електричні контакти та інші. Буде цікаво дослідити надпровідність ВЕСН з різним складом.

ВЕСН з багат шаровими структурами. Багат шарова архітектура захисних покриттів дозволяє їм досягнути гарних багато-функціональних характеристик. Наприклад твердості або зносостійкості завдяки впливу додаткових механізмів: блок дислокацій на інтерфейсі; стрес неузгодженості на інтерфейсах; Орованівське зміцнення. Через це саме треба більше докласти зусиль у реалізації багат шарових ВЕСНів.

2. МЕТОДИКА МОДЕЛЮВАННЯ ТА МАШИННОГО НАВЧАННЯ ВЕС

2.1 Використання машинного навчання задля прогнозування властивостей ВЕС

2.1.1 Засоби розробки та особливості алгоритмів штучного інтелекту для проведення дослідження

Мову програмування Python було обрано як базову для створення алгоритмів обрано виходячи з простоти кодування та можливостей доступної інтеграції в програму існуючих субмодулів. Також дана мова програмування є стандартною для опрацювання великого обсягу даних, а також створює мінімальні навантаження на комп'ютер, що дозволяє швидко отримати результати моделювання.

Для кодування були використані стандартні загальнодоступні бібліотеки, які присутні у вільному доступі. Також важливою ознакою є можливість доповнення та розширення коду фрагментами з інших мов, наприклад C# або C++ або пов'язані з мовою C інші мови програмування.

Можна виокремити такі пункти як критерії для обрання мови програмування:

- Чистота написання синтаксису. Можливість відокремити відступами один від одного масивні фрагменти.
- Можливість перенесення програми з одного комп'ютера на інший як і в більшості інтерпретованих мов програмування.
- Можливість вводу або виводу даних у діалоговому вікні або терміналі.
- Для роботи з великими числовими масивами має досить великі можливості за рахунок широкого спектру математичних операторів.

У даній роботі тепломеханічні властивості змодельовані на основі даних, які були отримані з баз даних Materials project та Aflowlib та за допомогою опрацювання даних штучним інтелектом. Інакше кажучи, створений штучний інтелект, використовував при цьому навчання за допомогою заданих алгоритмів, генеруючи певний набір структурований

даних з інформації про властивості кожного атому та їх структури для окремого ВЕСу.

2.1.2 Принцип роботи алгоритмів штучного інтелекту

У роботі використовувались модулі «matminer» та «rumatgen» як модулі з відкритим вихідним кодом та відкритим доступом. Також варто відзначити додаткові модулі:

- Matminer – модуль для Python, який дозволяє вилучати дані про властивості кожного атому заданого матеріалу. Він містить підпрограми у базовому коді, що дозволяють отримувати дані із заданих баз даних, таких як «Materials Project», включаючи комплексні властивості матеріалів (ентальпію змішування, кристалічну структуру, ентропію та інші). Модуль не містить у собі елементів реалізації машинного навчання, проте він надає можливість підготувати/перетворити набір даних на його основі для можливості подальшого аналізу чи обміну даними [82].

- Rumatgen – модуль/бібліотека, що використовується для аналізу станів та властивостей матеріалу. За допомогою цього модуля можна проводити досить складні розрахунки, так як він містить в собі потужні інструменти для аналізу. Цей модуль дозволяє генерувати фазові діаграми, будувати діаграми станів, електронну структуру матеріалів і т.п.

- Numpy – розширення у мови Python, за допомогою якого можна проводити розрахунки багатовимірних масивів та матриць, а також використовувати для операцій над масивами високорівневі математичні функції.

Мова Python є інтерпретованою мовою. Для будь-якої мови такого типу відмічається повільна робота математичних алгоритмів. Мова Python оброблює розрахунки значно повільніше за інші існуючі мови програмування. Numpy вирішує цю проблему радикально, за допомогою великої кількості алгоритмів, велику кількість математичних операторів та допоміжних функцій, які пов'язані з масивами.

Для заміни використання масивних формул був використаний цей

плагін, що дозволяє не застосовувати інші готові рішення, такі як MatLab. Слід відзначити що вони схожі між собою місткістю алгоритмів.

Pandas – плагін-бібліотека, що була розроблена для мови програмування Python для спрощення обробки числових даних.

Rumatgen містить необхідні алгоритми для розрахунків. Їх можна проводити для певних нових стабільних елементів, зважаючи на те, що існують певні відомі властивості елементів у сплаві/матеріалі. Іншими словами, маючи певні вхідні дані та проводячи розрахунок, можна отримати додатковий масив властивостей для подальшого використання. По суті виконується принцип машинного навчання, який являє собою замкнений ланцюг аналізу отриманих даних.

2.1.3 Хід роботи

Машинне навчання використовували для вивчення складів основних тугоплавких металів, а саме Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Ta, Hf, W. Загалом розраховано було 126 цільових комбінацій для тепломеханічних властивостей: Твердість, Еластичний модуль, Модуль всебічного тиску, теплопровідність, коефіцієнт теплового лінійного розширення та питома теплоємність. Re, Rh, Os та Ir виключені, оскільки їх рідкість і відсутність розрахунків теорії функціональної щільності (DFT) вилучає можливість формування надійного набору даних.

Машинне навчання було використано у дві спроби: підгонка моделі та перехресна перевірка. Для останнього застосовано перехресний валідатор K-Folds із 20 складаннями (розбито увесь набір даних на 95% - 5%). Загалом, 13172 модельованих DFT матеріалів було вибрано із бази даних Materials Project з механічними характеристиками (модуль всебічного тиску, модуль пружності, модуль зсуву, щільність, об'єм решітки та кількість атомів на клітинку). Теоретичну твердість за Віккерсом розраховували для кожного з цих матеріалів за допомогою емпіричної моделі, детально описаної в [83]. Подібним чином, з бази даних Aflowlib для теплових характеристик було обрано 5534 модельованих DFT матеріалів. Для кожного із згаданих вище

статистичних даних ('мінімум', 'максимум', 'діапазон', 'сер_відх', і т.д.) для подальших дескрипторів ('Номер', 'МасаАтому', 'ТемператураПлавлення', 'КовалентнийРадіус', 'Електронегативність', 'Валентність', і т.п.) з бази Magpie [14]. Ці дані необхідні для ініціалізації складу цих матеріалів. Додатково оцінювали об'єм на атом ($v_{ра}$) та щільність кристалічної решітки (загалом 134 критерії).

Було використано три різні моделі регресії: лінійна регресія (LR), випадковий ліс (RF) та градієнтний підсилюючий регресор (GBR). Google colab, використовувався як обчислювальна міць [83]. Для RF кількість оцінювачів становила 100, а критерієм вибору була середньоквадратична помилка ($RMSE$). Для вибору ознак було використано лише 3/4 усіх критеріїв. Для GBR 500 було обрано оцінювачі та $RMSE$ з оцінкою покращення за Фрідманом [84] для вибору критеріїв. І лише 40% критеріїв було використано для вибору об'єкта. В результаті перевірки моделі було визначено коефіцієнт детермінації (R^2) та $RMSE$.

Паралельно машинному навчанню п'яти-компонентна база даних "Magpie" розробляла базу даних ВЕСів з однаковими даними та дескрипторами. Щільність та $v_{ра}$ розраховані, беручи до уваги, що ці сплави мають кристалічну решітку ОЦК. Припущення про структуру ОЦК є досить потужним, оскільки експериментальні дані [25] щодо ВЕС, що складаються з явно тугоплавких елементів, виявляють фазу ОЦК як домінуючу в більшості випадків. Більш того, фазами включення були ОЦК або фази Лавеса (інтерметаліди). Лише в деяких рідкісних випадках кристали ОЦК зазнають алотропного перетворення як ефект металів IV підгрупи (Ti, Zr та Hf), що призводить до утворення фази ГЦП.

Як прогностична модель для термомеханічних характеристик була використана більш точна модель. Використовуючи оптимальні критерії, отримані в процесі навчання, модель була спроможна прогнозувати ефективність ВЕС.

2.2 Методика моделювання перших принципів

Зразки високоентропійних сплавів отримувалися шляхом псевдохаотичного розташування атомів по вузлах об'ємноцентрованої кубічної ґратки з подальшою оптимізацією отриманих структур. Розміщення атомів проводилося методом Монте Карло [85]. Вибір моделювальної комірки з 100 вузлами ОЦК ґратки та розміщення по них атомів виконувалися за допомогою спеціальних програм з пакету АТАТ [86]. Для пошуку оптимального псевдохаотичного розташування атомів на тиждень запускалось 48 незалежних процедур пошуку такого розташування. Серед знайдених розташувань вибиралось найкраще.

Оптимізація параметрів отриманої моделювальної комірки та положень атомів у ній проводилося з використанням однієї з програм пакету Quantum ESPRESSO [87]. Параметри розрахунків такі: енергія обрізання плоских хвиль була рівною 400 еВ; при інтегрування по зоні Бріллюена розмиття власних значень гамільтоніана становило 0,27 еВ і використовувалася сітка k-точок 2x2x2. Оптимізація завершувалась, коли сили, які діють на атоми ставали меншими 27 меВ/Å, зміна повної енергії ставала меншою 1,36 меВ, а напруження в зразку ставали меншими 0,05 ГПа.

Розрахунок пружних констант та модулів сплавів виконувався за допомогою програми ElaStic [88].

3. РЕЗУЛЬТАТИ

3.1 Прогнозування тепло-механічних властивостей

Рисунок 3.1 показує взаємозв'язок між передбачуваними механічними властивостями за трьома різними моделями навчання. З графіків видно послідовні закономірності прогнозування для 126 змінних.

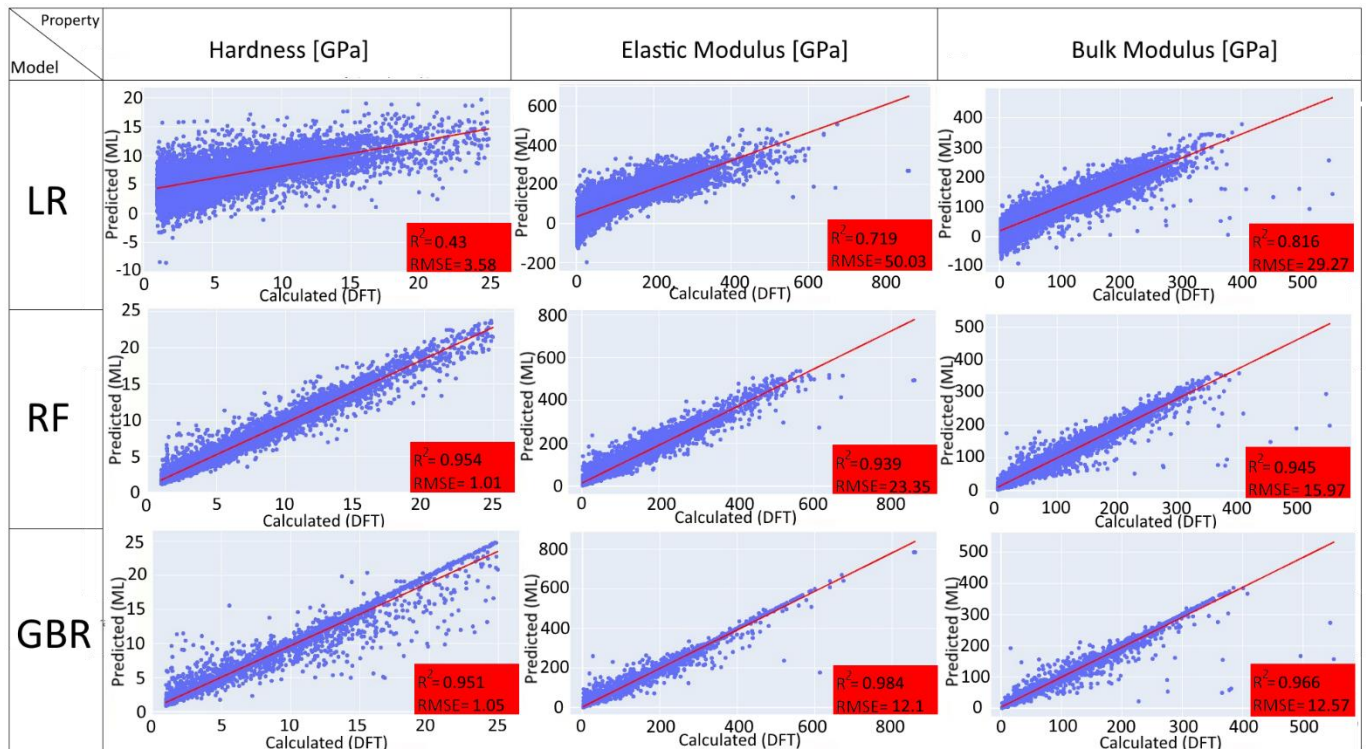


Рис. 3.1 — Прогнозовані та розрахункові механічні властивості для регресійних моделей

Що стосується теплових властивостей, то модель GBR витримує найменшу дисперсію (рис. 3.2). Розрахунок коефіцієнта теплового розширення дав найкращу точність у цьому дослідженні ($R^2 = 0,978$, $RMSE = 6,02$ мкм / м.К).

Отримані результати показують очевидний вплив елементного складу на отримані властивості. Щоб вказати найкращі результати, ми порівняли всі отримані набори даних (із моделі GBR) з кожною найвищою властивістю. Потім дані були поділені на найвищі значення кожного набору і підсумовані як загальні механічні та теплові властивості від 0 (найгірші) до 1 (найкращі). Це дозволяє розташувати комбінації порівняно з кожною з шести змінних, що

впливають на загальну суму.

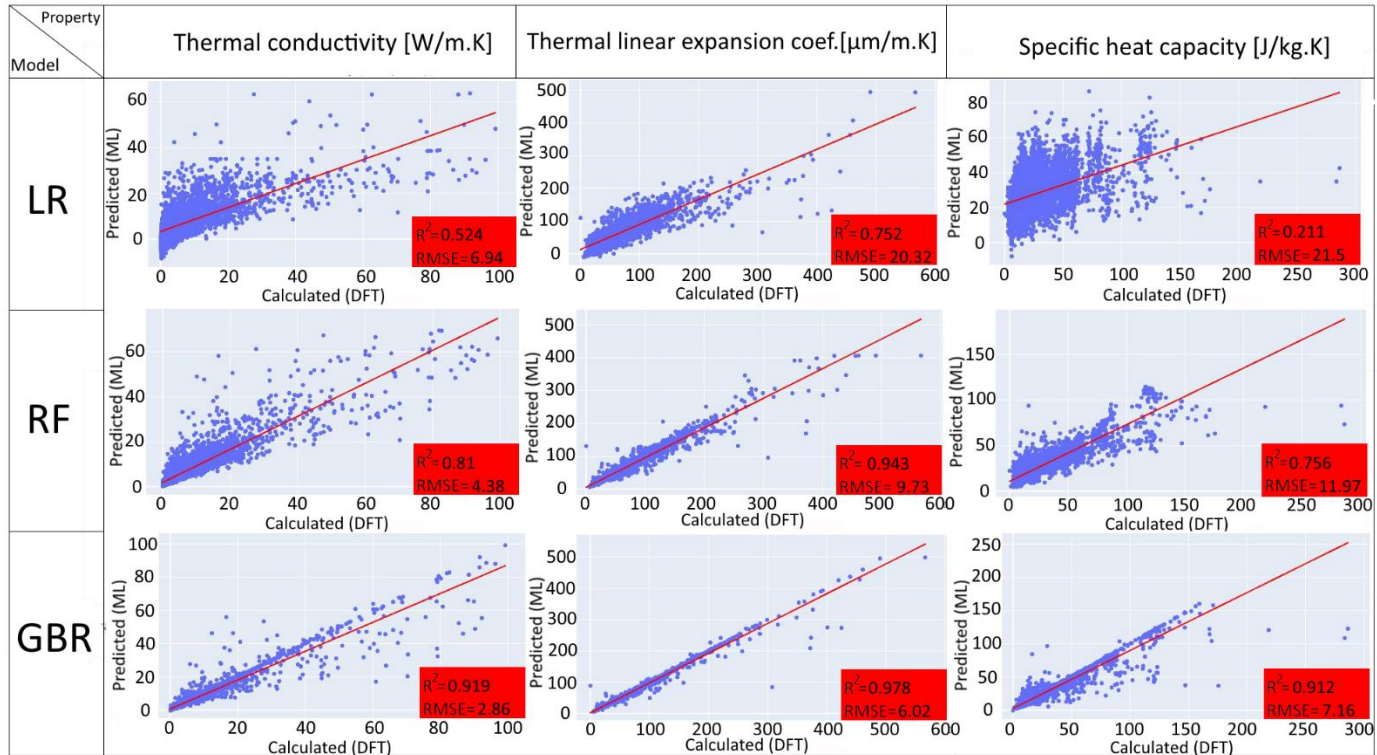


Рис. 3.2 — Прогнозовані та розрахункові теплові властивості для регресійних моделей

Рис. 3.3 ілюструє графік комбінацій ВЕС ієрархічно на основі передбачуваних властивостей. Теплові характеристики демонструють ширший розподіл, ніж розподіл механічних властивостей, стосується того, що кількість найбільш впливових факторів для кожної з моделей була різною. Ми виділили найкращі десять комбінацій (червоні кола).

Твердість та модуль пружності, розраховані за допомогою лінійної регресійної моделі, демонструють найменшу влучність (43 та 71,9% відповідно) для цієї оцінки. Така низька точність, пов'язана з тим що LR дає кращі результати у прогнозуванні атомних та структурних характеристик, таких як постійна решітки, спорідненість до електронів та енергія зв'язку [89]. Тут ми маємо справу зі змінними, вимірними за допомогою різних моделей. Насправді, наявність багатьох відхилень також негативно впливає на коефіцієнт детермінації (R^2) та середньоквадратичну помилку ($RMSE$).

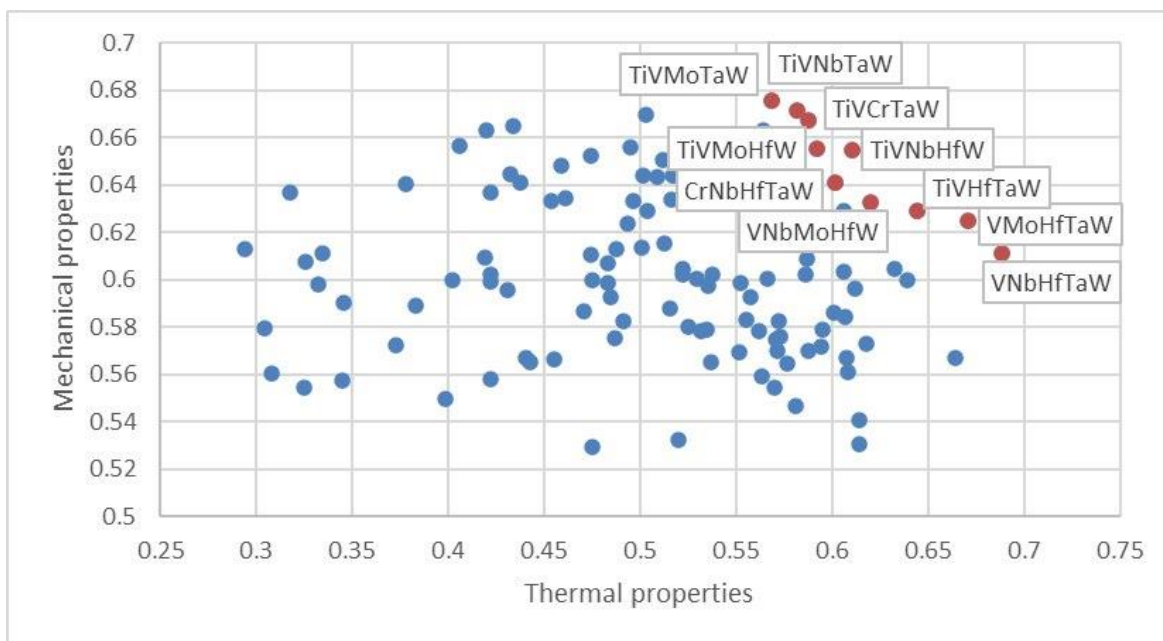


Рис. 3.3 — Порівняння механічних та теплових властивостей розрахованих за алгоритмом GBR. Змінні представляють відносні коефіцієнти, позначені довільними одиницями від 0 до 1.

Якщо ближче розглянути, середнє та максимальнє значення прогнозованих параметрів видно різне відхилення щодо використовуваної регресії, що вказує на те, що правильний вибір моделі так само важливий, як і набір даних. Моделі RF та GBR показують більше надійних результатів щодо твердості, пружності та модуля всебічного тиску.

Ці ВЕС в основному складаються з одного легкого (Ti, V або Cr) та чотирьох важчих елементів. Враховуючи ймовірну розчинність компонента низької щільності в матриці, що складається з важчих компонентів, він міг стати рушійною силою для індукування механізму зміцнення і може бути контрольованим шляхом зміни елементного складу при подальшому виробництві. Прогнозовані сплави мають співвідношення $H/E \sim 0,03-0,04$, виявляючи їх стійкість до пружних деформацій та пластичну природу щодо кераміки. Прогнозований коефіцієнт лінійного розширення був збільшений вдесятеро в порівнянні з чистими тугоплавкими металами. Згідно проведеного аналізу, не усі базові властивості були задовільними. Значення питомої теплоємності ВЕС (14 - 37 Дж / (кг.К)) були на порядок нижчі за значення

вихідних елементів сплаву (120 - 140 Дж / (кг.К)). Величина теплопровідності була схожа на величину для нікелевих-сплавів (17 Вт / (м.К)), яка також є досить посередньою. Узагальненні властивості десяти кращих комбінацій наведені у таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 — Прогнозовані властивості обраних тугоплавких ВЕСів

Сплав	Термічні властивості			Механічні властивості		
	Питома теплоємність [Дж / кг.К]	Теплопровідність [Вт / м.К]	Коефіцієнт лінійного розширення [мкм / м.К]	Модуль всебічного стиску [ГПа]	Твердість [ГПа]	Модуль Юнга [ГПа]
VNbHfTaW	36.51	13.35	22.75	182.47	5.30	157.08
VMoHfTaW	34.57	13.31	22.71	197.10	5.51	169.56
TiVHfTaW	36.92	11.32	23.61	169.76	5.36	131.85
TiVNbHfW	35.43	10.30	23.64	170.48	5.32	111.59
TiVCrTaW	25.60	13.71	23.69	209.53	6.03	167.37
TiVNbTaW	21.12	15.27	23.27	202.95	5.58	142.49
VNbMoHfW	32.36	11.90	23.06	193.54	5.67	164.67
TiVMoHfW	31.04	11.51	23.87	179.79	5.85	138.47
TiVMoTaW	19.72	15.23	22.75	212.21	6.32	173.36
CrNbHfTaW	29.29	12.17	22.71	195.41	5.65	159.68

Аналізуючи результати було отримано інформацію про більш розповсюджені елементи при утворенні ефективних функціональних властивостей. Беручи до уваги вплив кожного елемента, що формує ВЕС можна дійти до висновку, що певні компоненти дають більшу ефективність, і тому потрібно ретельно дослідити також вплив елементної концентрації у ВЕСі. Оскільки більшість механічних властивостей проявляють широку анізотропію необхідно було проводити моделювання. До того ж моделювання дає змогу отримати дані про властивості матеріалу у шаровому стані. Саме

тому наступним етапом роботи стало здобуття інформації щодо властивостей решітки ВЕСу сформованого з елементів (Ti, V, Nb, Mo, W) за принципами молекулярної динаміки. Слід також зазначити що для цієї комбінації також характерна одна з найвищих значень ентропії та прогнозованої вірогідності утворення однофазної структури.

3.2 Результати цільового моделювання системи TiVNbMoW

Моделювання було проведено для трьох різних елементних складів, а саме $Ti_5V_5Nb_{21}Mo_{34}W_{35}$, $Ti_5V_{21}Nb_5Mo_{34}W_{35}$ та $Ti_6V_{24}Nb_5Mo_{35}W_{30}$. Моделі трьох високоентропійних сплавів після оптимізації приведено на Рис. 3.4.

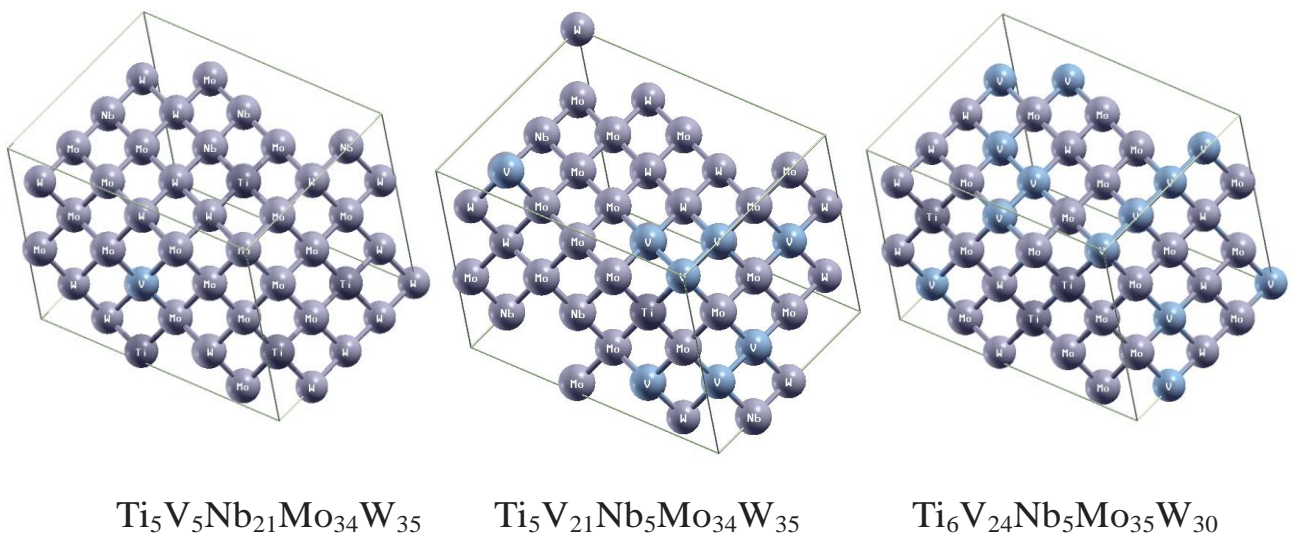


Рис. 3.4 — Кульково-стержневі моделі високоентропійних сплавів.

В даному випадку низька концентрація титану виявляє його інтерстиціальну природу, а варіювання складів ванадію та ніобію дає змогу оцінити релаксацію решітки за різною концентрацією атомів що є проміжними між легкими (Ti) та важкими (W). Пружні константи і еластичні модулі, а також коефіцієнти Пуассона, розраховані для трьох елементних будов ВЕСу, приведено в таблицях 3.2 і 3.3.

Таблиця 3.2 — Пружні константи високоентропійних сплавів (в ГПа)

Сплав	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{22}	C_{23}	C_{33}
Ti ₅ V ₅ Nb ₂₁ Mo ₃₄ W ₃₅	451.6	178.3	179.5	451.7	187.5	451.7
Ti ₆ V ₂₄ Nb ₅ Mo ₃₅ W ₃₀	443.4	175.7	176.4	442.9	181.8	445.1
Ti ₅ V ₂₁ Nb ₅ Mo ₃₄ W ₃₅	444.0	173.6	173.8	446.9	182.2	448.2

Таблиця 3.3 — Модулі пружності та коефіцієнт Пуассона високоентропійних сплавів (апроксимовані за моделлю Фойгта)

Сплав	Модуль всебічного стиску [ГПа]	Модуль зсуву [ГПа]	Модуль Юнга [ГПа]	Коефіцієнт Пуассона
Ti ₅ V ₅ Nb ₂₁ Mo ₃₄ W ₃₅	271.75	107.27	284.39	0.33
Ti ₆ V ₂₄ Nb ₅ Mo ₃₅ W ₃₀	266.60	104.49	277.26	0.33
Ti ₅ V ₂₁ Nb ₅ Mo ₃₄ W ₃₅	266.45	108.93	287.59	0.32

Розглянувши різницю у отриманих значеннях зрозуміло що не тільки роль окремих елементів а й їх елементна концентрація впливає на будову структури і як наслідок механічних властивостей. Кубічна решітка зазнає розширення або стискання на основі радіусів атомів що входять до її складу. Це викликає внутрішні напруження та призводить до зменшення орієнтованості структури по відношенню до кристалічних площин. На основі отриманих пружних констант, а саме різниці між константами C_{11} , C_{13} та C_{33} , можна зробити висновок о достатньо суттєвій анізотропії даного ВЕСу. Значення еластичних модулів змінюються неоднозначно, тоді як коефіцієнт Пуассона майже незмінний (0,33 – 0,32). Треба також звернути увагу на те що значення модулів пружності відносно однаково відрізняються, що відсилає нас до факту що ефекти високої ентропії працюють у всіх модельованих зразках, як і було прогнозовано. Подальша адаптація результатів у вигляді орієнтиру при виготовленні масиву, або конденсуванні плівок на базі елементного складу ВЕС TiVNbMoW дозволяють вибрати сплав зі збільшеною ефективністю.

ВИСНОВКИ

Описані основні механізми структурного та фазового утворення у нітридних покриттях, що створені на базі ВЕС. Більшість дослідів вказують на формування ВЕСН як неупорядкованого твердого розчину із звичайною кристалічною ГЦК будовою. Проте цей тренд варіюється із атомним номером металу для плівок, складених із м'яких нітридів, що можуть утворювати ГЦК + ОЦК або аморфну будову.

Сприйнятливі енергетичні умови індукують високі стискаючі напруження і, в кінцевому підсумку ущільнює структуру, покращуючи механічні властивості. Інтерстиціальні ковалентні сполуки (зв'язок метал / не метал) за рахунок формування твердого розчину та спотворення ґратки мають покращені властивості.

Серед розроблених моделей GBR, мала найвищу точність прогнозування (понад 91%) використовувалася для вивчення ефекту взаємодії різних елементів. Розбіжність загальних теплових властивостей залежно від комбінації елементів у 2-3 рази перевищувала механічну. Були отримані п'ятикомпонентні комбінації різних тугоплавких елементів, аналіз яких виявив, що найбільш ефективні сплави складаються з Ti, V, Nb, Mo, Ta і W. Ці сплави переважно виявляли найкращий набір властивостей.

Проведене комп'ютерне моделювання за методів молекулярної динаміки високоентропійної системи TiVNbMoW показало суттєву анізотропію механічних властивостей, та їх залежність від компонентів сплаву. Отримані результати слугують гарним базисом для подальших експериментальних досліджень.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Nanostructured Coatings / ed. A. Cavaleiro, ed. J. T. M. De Hosson. — New York, NY : Springer New York, 2006.<https://doi.org/10.1007/978-0-387-48756-4>
2. Sundgren J. -E. A review of the present state of art in hard coatings grown from the vapor phase / J. -E. Sundgren, H. T. G. Hentzell // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. — 1986. — Vol. 4, No. 5. — P. 2259–2279.<https://doi.org/10.1116/1.574062>
3. Tjong S. C. Nanocrystalline materials and coatings / S. C. Tjong, H. Chen // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. — 2004. — Vol. 45, No. 1–2. — P. 1–88.<https://doi.org/10.1016/j.mser.2004.07.001>
4. Veprék S. Recent search for new superhard materials: Go nano! / S. Veprék // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. — 2013. — Vol. 31, No. 5. — P. 050822.<https://doi.org/10.1116/1.4818590>
5. Łępicka M. Tribological performance of titanium nitride coatings: A comparative study on TiN-coated stainless steel and titanium alloy / M. Łępicka, M. Grądzka-Dahlke, D. Pieniak, K. Pasierbiewicz, K. Kryńska, A. Niewczas // *Wear*. — 2019. — Vol. 422–423. — P. 68–80.<https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.01.029>
6. Rasaki S. A. Synthesis and application of nano-structured metal nitrides and carbides: A review / S. A. Rasaki, B. Zhang, K. Anbalgam, T. Thomas, M. Yang // *Progress in Solid State Chemistry*. — 2018. — Vol. 50. — P. 1–15.<https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2018.05.001>
7. Aouadi S. . Characterization of titanium chromium nitride nanocomposite protective coatings / S. . Aouadi, K. . Wong, K. A. . Mitchell, F. Namavar, E. Tobin, D. . Mihut, S. . Rohde // *Applied Surface Science*. — 2004. — Vol. 229, No. 1–4. — P. 387–394.<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.02.019>
8. Liu K.-Y. Fabrication and tribological behavior of sputtering TaN coatings / K.-Y. Liu, J.-W. Lee, F.-B. Wu // *Surface and Coatings Technology*. — 2014. — Vol. 259. — P. 123–128.<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.03.024>
9. Martin P. J. Nanocomposite Ti–Si–N, Zr–Si–N, Ti–Al–Si–N, Ti–Al–V–Si–N thin film coatings deposited by vacuum arc deposition / P. J. Martin, A. Bendavid, J. M.

- Cairney, M. Hoffman // *Surface and Coatings Technology*. — 2005. — Vol. 200, No. 7. — P. 2228–2235. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.06.012>
10. Tareen A. K. Mixed ternary transition metal nitrides: A comprehensive review of synthesis, electronic structure, and properties of engineering relevance / A. K. Tareen, G. S. Priyanga, S. Behara, T. Thomas, M. Yang // *Progress in Solid State Chemistry*. — 2019. — Vol. 53. — P. 1–26. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2018.11.001>
 11. Chang Y.-Y. Mechanical properties and high temperature oxidation of CrAlSiN/TiVN hard coatings synthesized by cathodic arc evaporation / Y.-Y. Chang, W.-T. Chiu, J.-P. Hung // *Surface and Coatings Technology*. — 2016. — Vol. 303. — P. 18–24. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.02.047>
 12. Pogrebnjak A. D. Structure and properties of arc evaporated nanoscale TiN/MoN multilayered systems / A. D. Pogrebnjak, D. Eyidi, G. Abadias, O. V. Bondar, V. M. Beresnev, O. V. Sobol // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. — 2015. — Vol. 48. — P. 222–228. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2014.07.043>
 13. Vladescu A. Influence of Bilayer Period on the Characteristics of Nanometre-Scale ZrN/TiAlN Multilayers / A. Vladescu, A. Kiss, A. Popescu, M. Braic, M. Balaceanu, V. Braic, I. Tudor, C. Logofatu, C. C. Negrila, R. Rapeanu // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. — 2008. — Vol. 8, No. 2. — P. 717–721. <https://doi.org/10.1166/jnn.2008.D218>
 14. Söderberg H. Nanostructure formation during deposition of TiN/SiN_x nanomultilayer films by reactive dual magnetron sputtering / H. Söderberg, M. Odén, J. M. Molina-Aldareguia, L. Hultman // *Journal of Applied Physics*. — 2005. — Vol. 97, No. 11. — P. 114327. <https://doi.org/10.1063/1.1935135>
 15. Li Y. Microstructure, mechanical and adhesive properties of CrN/CrTiAlSiN/WCrTiAlN multilayer coatings deposited on nitrided AISI 4140 steel / Y. Li, Z. Liu, J. Luo, S. Zhang, J. Qiu, Y. He // *Materials Characterization*. — 2019. — Vol. 147. — P. 353–364. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.11.017>
 16. Yeh J. W. High-Entropy Alloys – A New Era of Exploitation / J. W. Yeh, Y. L. Chen,

- S. J. Lin, S. K. Chen // *Materials Science Forum.* — 2007. — Vol. 560. — P. 1–9. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.560.1>
17. Miracle D. B. A critical review of high entropy alloys and related concepts / D. B. Miracle, O. N. Senkov // *Acta Materialia.* — 2017. — Vol. 122. — P. 448–511. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>
 18. Pogrebnjak A. D. The structure and properties of high-entropy alloys and nitride coatings based on them / A. D. Pogrebnjak, A. A. Bagdasaryan, I. V. Yakushchenko, V. M. Beresnev // *Russian Chemical Reviews.* — 2014. — Vol. 83, No. 11. — P. 1027–1061. <https://doi.org/10.1070/RCR4407>
 19. Li W. Microstructures and properties of high-entropy alloy films and coatings: A review / W. Li, P. Liu, P. K. Liaw // *Materials Research Letters.* — 2018. — Vol. 6, No. 4. — P. 199–229. <https://doi.org/10.1080/21663831.2018.1434248>
 20. Niu J. Effects of Silicon Content on the Microstructures and Mechanical Properties of (AlCrTiZrV)-Six-N High-Entropy Alloy Films / J. Niu, W. Li, P. Liu, K. Zhang, F. Ma, X. Chen, R. Feng, P. Liaw // *Entropy.* — 2019. — Vol. 21, No. 1. — P. 75. <https://doi.org/10.3390/e21010075>
 21. Li R. Thermal stability of AlCrTaTiZrMo-nitride high entropy film as a diffusion barrier for Cu metallization / R. Li, M. Li, C. Jiang, B. Qiao, W. Zhang, J. Xu // *Journal of Alloys and Compounds.* — 2019. — Vol. 773. — P. 482–489. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.283>
 22. Ren B. Structure and mechanical properties of multi-element (AlCrMnMoNiZr) N_x coatings by reactive magnetron sputtering / B. Ren, Z. Shen, Z. Liu // *Journal of Alloys and Compounds.* — 2013. — Vol. 560. — P. 171–176. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.01.148>
 23. Huang P.-K. Effects of substrate temperature and post-annealing on microstructure and properties of (AlCrNbSiTiV) N coatings / P.-K. Huang, J.-W. Yeh // *Thin Solid Films.* — 2009. — Vol. 518, No. 1. — P. 180–184. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.06.020>
 24. Lin C. H. Multi-component nitride coatings derived from Ti–Al–Cr–Si–V target in RF magnetron sputter / C. H. Lin, J. G. Duh, J. W. Yeh // *Surface and Coatings*

- Technology. — 2007. — Vol. 201, No. 14. — P. 6304–6308.<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.11.041>
25. Liu L. Dense and smooth amorphous films of multicomponent FeCoNiCuVZrAl high-entropy alloy deposited by direct current magnetron sputtering / L. Liu, J. B. Zhu, C. Hou, J. C. Li, Q. Jiang // *Materials and Design*. — 2013. — Vol. 46. — P. 675–679.<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.11.001>
26. Tsai D.-C. Oxidation resistance and characterization of (AlCrMoTaTi)-Six-N coating deposited via magnetron sputtering / D.-C. Tsai, M.-J. Deng, Z.-C. Chang, B.-H. Kuo, E.-C. Chen, S.-Y. Chang, F.-S. Shieu // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2015. — Vol. 647. — P. 179–188.<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.06.025>
27. Shen W.-J. Machining Performance of Sputter-Deposited (Al_{0.34}Cr_{0.22}Nb_{0.11}Si_{0.11}Ti_{0.22})₅₀N₅₀ High-Entropy Nitride Coatings / W.-J. Shen, M.-H. Tsai, J.-W. Yeh // *Coatings*. — 2015. — Vol. 5, No. 3. — P. 312–325.<https://doi.org/10.3390/coatings5030312>
28. Tsai D.-C. Effects of silicon content on the structure and properties of (AlCrMoTaTi)N coatings by reactive magnetron sputtering / D.-C. Tsai, Z.-C. Chang, B.-H. Kuo, S.-Y. Chang, F.-S. Shieu // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2014. — Vol. 616. — P. 646–651.<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.07.095>
29. Chang Z.-C. Structure and characteristics of reactive magnetron sputtered (CrTaTiVZr)N coatings / Z.-C. Chang, D.-C. Tsai, E.-C. Chen // *Materials Science in Semiconductor Processing*. — 2015. — Vol. 39. — P. 30–39.<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.04.045>
30. Shen W.-J. Effects of substrate bias on the structure and mechanical properties of (Al_{1.5}CrNb_{0.5}Si_{0.5}Ti)_{N_x} coatings / W.-J. Shen, M.-H. Tsai, Y.-S. Chang, J.-W. Yeh // *Thin Solid Films*. — 2012. — Vol. 520, No. 19. — P. 6183–6188.<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.06.002>
31. Braic V. Nanostructured multi-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C hard coatings / V. Braic, A. Vladescu, M. Balaceanu, C. R. Luculescu, M. Braic // *Surface and Coatings Technology*. — 2012. — Vol. 211. — P. 117–121.<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.09.033>

32. Feng X. Characteristics of multi-element (ZrTaNbTiW)N films prepared by magnetron sputtering and plasma based ion implantation / X. Feng, G. Tang, X. Ma, M. Sun, L. Wang // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. — 2013. — Vol. 301. — P. 29–35.<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2013.03.001>
33. Tsai D.-C. Effects of substrate bias on structure and mechanical properties of (TiVCrZrHf)N coatings / D.-C. Tsai, S.-C. Liang, Z.-C. Chang, T.-N. Lin, M.-H. Shiao, F.-S. Shieu // Surface and Coatings Technology. — 2012. — Vol. 207. — P. 293–299.<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.07.004>
34. Cheng K.-H. Structural and mechanical properties of multi-element (AlCrMoTaTiZr)N_x coatings by reactive magnetron sputtering / K.-H. Cheng, C.-H. Lai, S.-J. Lin, J.-W. Yeh // Thin Solid Films. — 2011. — Vol. 519, No. 10. — P. 3185–3190.<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.11.034>
35. Lai C.-H. Influence of substrate temperature on structure and mechanical, properties of multi-element (AlCrTaTiZr)N coatings / C.-H. Lai, M.-H. Tsai, S.-J. Lin, J.-W. Yeh // Surface and Coatings Technology. — 2007. — Vol. 201, No. 16–17. — P. 6993–6998.<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.01.001>
36. Chen T. K. Nanostructured nitride films of multi-element high-entropy alloys by reactive DC sputtering / T. K. Chen, T. T. Shun, J. W. Yeh, M. S. Wong // Surface and Coatings Technology. — 2004. — Vol. 188–189. — P. 193–200.<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.08.023>
37. Tsai D.-C. Oxidation resistance and structural evolution of (TiVCrZrHf)N coatings / D.-C. Tsai, Z.-C. Chang, L.-Y. Kuo, T.-J. Lin, T.-N. Lin, M.-H. Shiao, F.-S. Shieu // Thin Solid Films. — 2013. — Vol. 544. — P. 580–587.<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.12.064>
38. Hsieh M. H. Structure and properties of two Al-Cr-Nb-Si-Ti high-entropy nitride coatings / M. H. Hsieh, M. H. Tsai, W. J. Shen, J. W. Yeh // Surface and Coatings Technology. — 2013. — Vol. 221. — P. 118–123.<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.01.036>
39. Liang S.-C. Thermally Stable TiVCrZrHf Nitride Films as Diffusion Barriers in

- Copper Metallization / S.-C. Liang, D.-C. Tsai, Z.-C. Chang, T.-N. Lin, M.-H. Shiao, F.-S. Shieu // *Electrochemical and Solid-State Letters*. — 2012. — Vol. 15, No. 1. — P. H5.<https://doi.org/10.1149/2.012201esl>
40. Chen D.-S. Multiprincipal-Element AlCrTaTiZr-Nitride Nanocomposite Film of Extremely High Thermal Stability as Diffusion Barrier for Cu Metallization / D.-S. Chen, M.-K. Chen, S.-Y. Chang // *ECS Transactions*. — 2019. — Vol. 19, No. 2. — P. 751–762.<https://doi.org/10.1149/1.3122130>
41. Lai C.-H. Mechanical and tribological properties of multi-element (AlCrTaTiZr)N coatings / C.-H. Lai, K.-H. Cheng, S.-J. Lin, J.-W. Yeh // *Surface and Coatings Technology*. — 2008. — Vol. 202, No. 15. — P. 3732–3738.<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.01.014>
42. Tsai D.-C. Effect of nitrogen flow ratios on the structure and mechanical properties of (TiVCrZrY)N coatings prepared by reactive magnetron sputtering / D.-C. Tsai, Y.-L. Huang, S.-R. Lin, S.-C. Liang, F.-S. Shieu // *Applied Surface Science*. — 2010. — Vol. 257, No. 4. — P. 1361–1367.<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.08.078>
43. Zhang W. Preparation, structure, and properties of high-entropy alloy multilayer coatings for nuclear fuel cladding: A case study of AlCrMoNbZr/(AlCrMoNbZr)N / W. Zhang, R. Tang, Z. B. Yang, C. H. Liu, H. Chang, J. J. Yang, J. L. Liao, Y. Y. Yang, N. Liu // *Journal of Nuclear Materials*. — 2018. — Vol. 512. — P. 15–24.<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.10.001>
44. Huang P.-K. Effects of nitrogen content on structure and mechanical properties of multi-element (AlCrNbSiTiV)N coating / P.-K. Huang, J.-W. Yeh // *Surface and Coatings Technology*. — 2009. — Vol. 203, No. 13. — P. 1891–1896.<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.01.016>
45. Chang S.-Y. Mechanical properties, deformation behaviors and interface adhesion of (AlCrTaTiZr)_{Nx} multi-component coatings / S.-Y. Chang, S.-Y. Lin, Y.-C. Huang, C.-L. Wu // *Surface and Coatings Technology*. — 2010. — Vol. 204, No. 20. — P. 3307–3314.<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.03.041>
46. Tsai D.-C. Solid solution coating of (TiVCrZrHf)N with unusual structural evolution / D.-C. Tsai, Z.-C. Chang, L.-Y. Kuo, T.-J. Lin, T.-N. Lin, F.-S. Shieu // *Surface and*

- Coatings Technology. — 2013. — Vol. 217. — P. 84–87.<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.11.077>
47. Huang P.-K. Inhibition of grain coarsening up to 1000°C in (AlCrNbSiTiV)N superhard coatings / P.-K. Huang, J.-W. Yeh // Scripta Materialia. — 2010. — Vol. 62, No. 2. — P. 105–108.<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.09.015>
48. Tsai M.-H. Thermally stable amorphous (AlMoNbSiTaTiVZr)₅₀N₅₀ nitride film as diffusion barrier in copper metallization / M.-H. Tsai, C.-W. Wang, C.-H. Lai, J.-W. Yeh, J.-Y. Gan // Applied Physics Letters. — 2008. — Vol. 92, No. 5. — P. 052109.<https://doi.org/10.1063/1.2841810>
49. Liang S.-C. Effects of substrate temperature on the structure and mechanical properties of (TiVCrZrHf)N coatings / S.-C. Liang, Z.-C. Chang, D.-C. Tsai, Y.-C. Lin, H.-S. Sung, M.-J. Deng, F.-S. Shieu // Applied Surface Science. — 2011. — Vol. 257, No. 17. — P. 7709–7713.<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.04.014>
50. Chang S.-Y. Microstructures and mechanical properties of multi-component (AlCrTaTiZr)_{N_xC_y} nanocomposite coatings / S.-Y. Chang, S.-Y. Lin, Y.-C. Huang // Thin Solid Films. — 2011. — Vol. 519, No. 15. — P. 4865–4869.<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.01.043>
51. Ren B. Structure and properties of (AlCrMnMoNiZrB_{0.1})_{N_x} coatings prepared by reactive DC sputtering / B. Ren, Z. X. Liu, L. Shi, B. Cai, M. X. Wang // Applied Surface Science. — 2011. — Vol. 257, No. 16. — P. 7172–7178.<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.03.083>
52. Chang H.-W. Influence of substrate bias, deposition temperature and post-deposition annealing on the structure and properties of multi-principal-component (AlCrMoSiTi)N coatings / H.-W. Chang, P.-K. Huang, J.-W. Yeh, A. Davison, C.-H. Tsau, C.-C. Yang // Surface and Coatings Technology. — 2008. — Vol. 202, No. 14. — P. 3360–3366.<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.12.014>
53. Hsueh H.-T. Effect of nitrogen content and substrate bias on mechanical and corrosion properties of high-entropy films (AlCrSiTiZr)_{100-x}N_x / H.-T. Hsueh, W.-J. Shen, M.-H. Tsai, J.-W. Yeh // Surface and Coatings Technology. — 2012. — Vol. 206, No. 19–20. — P. 4106–4112.<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.03.096>

54. Hsieh T. H. Effects of deposition parameters on the structure and mechanical properties of high-entropy alloy nitride films / T. H. Hsieh, C. H. Hsu, C. Y. Wu, J. Y. Kao, C. Y. Hsu // *Current Applied Physics*. — 2018. — Vol. 18, No. 5. — P. 512–518. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2018.02.015>
55. Chen W. Microstructural change and phase transformation in each individual layer of a nano-multilayered AlCrTiSiN high-entropy alloy nitride coating upon annealing / W. Chen, A. Yan, X. Meng, D. Wu, D. Yao, D. Zhang // *Applied Surface Science*. — 2018. — Vol. 462. — P. 1017–1028. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.106>
56. Yalamanchili K. Exploring the high entropy alloy concept in (AlTiVNbCr)N / K. Yalamanchili, F. Wang, I. C. Schramm, J. M. Andersson, M. P. Johansson Jöesaar, F. Tasnádi, F. Mücklich, N. Ghafoor, M. Odén // *Thin Solid Films*. — 2017. — Vol. 636. — P. 346–352. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.06.029>
57. Pogrebnjak A. D. The influence of nitrogen pressure on the fabrication of the two-phase superhard nanocomposite (TiZrNbAlYCr)N coatings / A. D. Pogrebnjak, V. M. Beresnev, K. V. Smyrnova, Y. O. Kravchenko, P. V. Zukowski, G. G. Bondarenko // *Materials Letters*. — 2018. — Vol. 211. — P. 316–318. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.09.121>
58. Nyemchenko U. S. Comparing the Tribological Properties of the Coatings (Ti-Hf-Zr-V-Nb-Ta)N and (Ti-Hf-Zr-V-Nb-Ta)N + DLC / U. S. Nyemchenko, V. M. Beresnev, V. F. Gorban, V. J. Novikov, O. . Yaremenko // 2015. — Vol. 7, No. 3. — P. 1–4.
59. Beresnev V. M. Effect of High-Entropy Components of Nitride Layers on Nitrogen Content and Hardness of (TiN-Cu)/(AlNbTiMoVCr)N Vacuum-Arc Multilayer Coatings / V. M. Beresnev, O. V. Sobol', S. V. Lytovchenko, U. S. Nyemchenko, V. A. Stolbovoy, D. A. Kolesnikov, A. A. Meylehov, A. A. Postelnyk, P. V. Turbin, L. V. Malikov // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. — 2016. — Vol. 8, No. 2. — P. 02057-1- — 02057–4. [https://doi.org/10.21272/jnep.8\(2\).02057](https://doi.org/10.21272/jnep.8(2).02057)
60. Pogrebnjak A. D. Irradiation resistance, microstructure and mechanical properties of nanostructured (TiZrHfVNbTa)N coatings / A. D. Pogrebnjak, I. V. Yakushchenko, O. V. Bondar, V. M. Beresnev, K. Oyoshi, O. M. Ivasishin, H. Amekura, Y. Takeda, M. Opielak, C. Kozak // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2016. — Vol. 679. —

- P. 155–163.<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.064>
61. Pogrebnjak A. D. Nanostructured multielement (TiHfZrNbVTa)N coatings before and after implantation of N⁺ ions (1018 cm⁻²): Their structure and mechanical properties / A. D. Pogrebnjak, O. V. Bondar, S. O. Borba, G. Abadias, P. Konarski, S. V. Plotnikov, V. M. Beresnev, L. G. Kassenova, P. Drodziel // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. — 2016. — Vol. 385. — P. 74–83.<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2016.09.002>
62. Pogrebnjak A. D. The effects of Cr and Si additions and deposition conditions on the structure and properties of the (Zr-Ti-Nb)N coatings / A. D. Pogrebnjak, A. A. Bagdasaryan, V. M. Beresnev, U. S. Nyemchenko, V. I. Ivashchenko, Y. O. Kravchenko, Z. K. Shaimardanov, S. V. Plotnikov, O. Maksakova // Ceramics International. — 2017. — Vol. 43, No. 1. — P. 771–782.<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.008>
63. Gorban' V. F. Comparative friction characteristics of high-entropy mononitride coatings / V. F. Gorban', I. M. Zakiev, G. F. Sarzhan // Journal of Friction and Wear. — 2016. — Vol. 37, No. 3. — P. 263–267.<https://doi.org/10.3103/S1068366616030077>
64. Pogrebnjak A. D. Microstructure, physical and chemical properties of nanostructured (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N coatings under different deposition conditions / A. D. Pogrebnjak, I. V. Yakushchenko, A. A. Bagdasaryan, O. V. Bondar, R. Krause-Rehberg, G. Abadias, P. Chartier, K. Oyoshi, Y. Takeda, V. M. Beresnev, O. V. Sobol // Materials Chemistry and Physics. — 2014. — Vol. 147, No. 3. — P. 1079–1091.<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.06.062>
65. Zhang Y. Effects of nitrogen content on the structure and mechanical properties of (Al_{0.5}CrFeNiTi_{0.25})N_x high-entropy films by reactive sputtering / Y. Zhang, X. H. Yan, W. B. Liao, K. Zhao // Entropy. — 2018. — Vol. 20, No. 9.<https://doi.org/10.3390/e20090624>
66. Blinkov I. V. Phase composition and properties of wear resistant Ti-Al-Cr-Zr-Nb-N coatings manufactured by the arc-physical deposition method / I. V. Blinkov, A. O.

- Volkhonskii, V. N. Anikin, M. I. Petrzhik, D. E. Derevtsova // *Inorganic Materials: Applied Research*. — 2011. — Vol. 2, No. 3. — P. 261–267. <https://doi.org/10.1134/S2075113311030038>
67. Yu R.-S. Synthesis and characterization of multi-element oxynitride semiconductor film prepared by reactive sputtering deposition / R.-S. Yu, R.-H. Huang, C.-M. Lee, F.-S. Shieu // *Applied Surface Science*. — 2012. — Vol. 263. — P. 58–61. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.08.109>
68. Chang K. S. Growth (AlCrNbSiTiV)N thin films on the interrupted turning and properties using DCMS and HIPIMS system / K. S. Chang, K. T. Chen, C. Y. Hsu, P. Da Hong // *Applied Surface Science*. — 2018. — Vol. 440. — P. 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.110>
69. Chang Z.-C. Structure and properties of duodenary (TiVCrZrNbMoHfTaWAlSi)N coatings by reactive magnetron sputtering / Z.-C. Chang // *Materials Chemistry and Physics*. — 2018. — Vol. 220. — P. 98–110. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.08.068>
70. Tsai D.-C. Interfacial reactions and characterization of (TiVCrZrHf)N thin films during thermal treatment / D.-C. Tsai, Z.-C. Chang, B.-H. Kuo, T.-N. Lin, M.-H. Shiao, F.-S. Shieu // *Surface and Coatings Technology*. — 2014. — Vol. 240. — P. 160–166. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.12.034>
71. Lin C. H. Corrosion behavior of (Ti–Al–Cr–Si–V)_xN_y coatings on mild steels derived from RF magnetron sputtering / C. H. Lin, J. G. Duh // *Surface and Coatings Technology*. — 2008. — Vol. 203, No. 5–7. — P. 558–561. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.04.067>
72. Lengauer W. Nitrides: Transition Metal Solid-State Chemistry Based in part on the article Nitrides: Transition Metal Solid State Chemistry by Peter Ettmayer & Walter Lengauer which appeared in the Encyclopedia of Inorganic Chemistry, First Edition . / W. Lengauer, A. Eder // *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*. — Chichester, UK : John Wiley & Sons, Ltd, 2011. <https://doi.org/10.1002/9781119951438.eibc0146>
73. Chang S.-Y. Improved Diffusion-Resistant Ability of Multicomponent Nitrides: From

- Unitary TiN to Senary High-Entropy (TiTaCrZrAlRu)N / S.-Y. Chang, Y.-C. Huang, C.-E. Li, H.-F. Hsu, J.-W. Yeh, S.-J. Lin // JOM. — 2013. — Vol. 65, No. 12. — P. 1790–1796.<https://doi.org/10.1007/s11837-013-0676-2>
74. Pelleg J. Reactive-sputter-deposited TiN films on glass substrates / J. Pelleg, L. Z. Zevin, S. Lungo, N. Croitoru // Thin Solid Films. — 1991. — Vol. 197, No. 1–2. — P. 117–128.[https://doi.org/10.1016/0040-6090\(91\)90225-M](https://doi.org/10.1016/0040-6090(91)90225-M)
75. Je J. H. Preferred orientation of TiN films studied by a real time synchrotron x-ray scattering / J. H. Je, D. Y. Noh, H. K. Kim, K. S. Liang // Journal of Applied Physics. — 1997. — Vol. 81, No. 9. — P. 6126–6133.<https://doi.org/10.1063/1.364394>
76. Gall D. Pathways of atomistic processes on TiN(001) and (111) surfaces during film growth: an ab initio study / D. Gall, S. Kodambaka, M. A. Wall, I. Petrov, J. E. Greene // Journal of Applied Physics. — 2003. — Vol. 93, No. 11. — P. 9086–9094.<https://doi.org/10.1063/1.1567797>
77. Patsalas P. Surface kinetics and subplantation phenomena affecting the texture, morphology, stress, and growth evolution of titanium nitride films / P. Patsalas, C. Gravalidis, S. Logothetidis // Journal of Applied Physics. — 2004. — Vol. 96, No. 11. — P. 6234–6246.<https://doi.org/10.1063/1.1811389>
78. Schell N. Development of texture in TiN films by use of in situ synchrotron x-ray scattering / N. Schell, W. Matz, J. Böttiger, J. Chevallier, P. Kringhøj // Journal of Applied Physics. — 2002. — Vol. 91, No. 4. — P. 2037–2044.<https://doi.org/10.1063/1.1436558>
79. Messier R. Revised structure zone model for thin film physical structure / R. Messier, A. P. Giri, R. A. Roy // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. — 1984. — Vol. 2, No. 2. — P. 500–503.<https://doi.org/10.1116/1.572604>

80. Bagdasaryan A. A. A new type of (TiZrNbTaHf)N/MoN nanocomposite coating: Microstructure and properties depending on energy of incident ions / A. A. Bagdasaryan, A. V. Pshyk, L. E. Coy, P. Konarski, M. Misnik, V. I. Ivashchenko, M. Kempniński, N. R. Mediukh, A. D. Pogrebnjak, V. M. Beresnev, S. Jurga // *Composites Part B: Engineering*. — 2018. — Vol. 146. — P. 132–144. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.04.015>
81. Bagdasaryan A. A. Structural and mechanical characterization of (TiZrNbHfTa)N/WN multilayered nitride coatings / A. A. Bagdasaryan, A. V. Pshyk, L. E. Coy, M. Kempniński, A. D. Pogrebnjak, V. M. Beresnev, S. Jurga // *Materials Letters*. — 2018. — Vol. 229. — P. 364–367. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.07.048>
82. Ward L. Matminer: An open source toolkit for materials data mining / L. Ward, A. Dunn, A. Faghaninia, N. E. R. Zimmermann, S. Bajaj, Q. Wang, J. Montoya, J. Chen, K. Bystrom, M. Dylla, K. Chard, M. Asta, K. A. Persson, G. J. Snyder, I. Foster, A. Jain // *Computational Materials Science*. — 2018. — Vol. 152, No. May. — P. 60–69. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.05.018>
83. Chen X.-Q. Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses / X.-Q. Chen, H. Niu, D. Li, Y. Li // *Intermetallics*. — 2011. — Vol. 19, No. 9. — P. 1275–1281. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.03.026>
84. Friedman J. H. Greedy Function Approximation: A Gradient Boosting Machine / J. H. Friedman // *The Annals of Statistics*. — 2001. — Vol. 29, No. 5. — P. 1189–1232. Retrieved from <http://www.jstor.org/stable/2699986>
85. Walle A. van de Efficient stochastic generation of special quasirandom structures / A. van de Walle, P. Tiwary, M. de Jong, D. L. Olmsted, M. Asta, A. Dick, D. Shin, Y. Wang, L.-Q. Chen, Z.-K. Liu // *Calphad*. — 2013. — Vol. 42. — P. 13–18. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2013.06.006>
86. Walle A. Van De Alloy Theoretic Automated Toolkit (ATAT) / A. Van De Walle. Retrieved from <https://www.brown.edu/Departments/Engineering/Labs/avdw/atat/>

87. Giannozzi P. QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials / P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. De Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj[et al.] // *Journal of Physics Condensed Matter*. — 2009. — Vol. 21, No. 39.<https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>
88. Golesorkhtabar R. ElaStic: A tool for calculating second-order elastic constants from first principles / R. Golesorkhtabar, P. Pavone, J. Spitaler, P. Puschnig, C. Draxl // *Computer Physics Communications*. — 2013. — Vol. 184, No. 8. — P. 1861–1873.<https://doi.org/10.1016/j.cpc.2013.03.010>
89. Liu Y. Materials discovery and design using machine learning / Y. Liu, T. Zhao, W. Ju, S. Shi // *Journal of Materiomics*. — 2017. — Vol. 3, No. 3. — P. 159–177.<https://doi.org/10.1016/j.jmat.2017.08.002>