

УДК 539.3, 539.3  
УКПП  
№ держреєстрації 0119U100787  
Інв. №

Міністерство освіти і науки України  
Сумський державний університет (СумДУ)  
40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, тел. (0542) 334108

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

\_\_\_\_\_ А.М. Черноус

ЗВІТ  
ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ

**ІМПЛАНТАЦІЯ ІОНІВ НИЗЬКИХ ТА ВИСОКИХ ЕНЕРГІЙ У  
БАГАТОКОМПОНЕНТНІ ТА БАГАТОШАРОВІ ПОКРИТТЯ:  
МІКРОСТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ  
(остаточний)**

Керівник НДР  
д-р фіз.-мат. наук, професор

О.Д. Погребняк

2021

Рукопис закінчено 22 грудня 2021 р.

Результати роботи розглянуто науковою радою СумДУ протокол від 23 грудня 2021 р. № 7

## СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР д-р фіз.-мат. наук, проф.	_____	О.Д. Погребняк (висновки)
	(22.12.2021)	
Відповідальний виконавець д-р фіз.-мат. наук, доц.	_____	О.В. Бондар (реферат, вступ)
	(22.12.2021)	
Виконавці: Провідн. наук. співроб.	_____	О.А. Гончаров (реферат)
	(22.12.2021)	
Старш. викл., пров. наук. співроб., канд. фіз.-мат. наук	_____	В.М. Рогоз (р.1)
	(22.12.2021)	
Мол. наук. співроб. канд. фіз.-мат. наук	_____	О.В. Максакова (р.3.1, 3.2, 3.3)
	(22.12.2021)	
Мол. наук. співроб. канд. фіз.-мат. наук	_____	Я.О. Кравченко (р. 4)
	(22.12.2021)	
Аспір., мол. наук. співроб.	_____	К.В. Смирнова (підрозділ 2.1)
	(22.12.2021)	
Аспір., мол. наук. співроб.	_____	М.О. Лісовенко (підрозділ 2.2)
	(22.12.2021)	
Студент	_____	М.А. Погорелий
	(22.12.2021)	
Студент	_____	В.В. Черненко
	(22.12.2021)	
Студент	_____	Д.О. Білоус
	(22.12.2021)	
Студент	_____	Р.О. Мельніков
	(22.12.2021)	

## РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 81 с., 4 табл., 47 рис., 56 джерел.

### БАГАТОШАРОВІ ТА БАГАТОЕЛЕМЕНТНІ НАНОКСТРУКТУРНІ (НАНОКОМПЗИТНІ) ПОКРИТТЯ, ОПОМІНЕННЯ ІОНАМИ ВИСОКИХ ТА НИЗЬКИХ, ЇХ СТРУКТУРА І ВЛАСТИВОСТІ: ТЕОРІЯ ТА ЕКСПЕРИМЕНТ

Мета роботи – встановлення закономірностей впливу виду іонів, їх дози і енергії на елементний склад, структурно-фазовий та напружено-деформований стан, а також механічні і трибологічні властивості багатошарових наноструктурних покриттів на основі нітридів перехідних та тугоплавких металів з теоретичної та експериментальної точки зору.

Об'єкт дослідження – фізичні та хімічні процеси утворення радіаційних дефектів у багатошарових та багатоелементних нітридних покриттях на основі перехідних та тугоплавких металів, процеси фазоутворення та дифузії, та механічні та трибологічні властивості покриттів до та після іонної імплантації.

Предмет дослідження – фізичні, хімічні, механічні та трибологічні властивості багатошарових та багатоелементних наноструктурних нітридних покриттів на основі перехідних та тугоплавких металів викликані в результаті імплантації іонів  $Au^-$ ,  $Si^+$ ,  $Xe^+$  різних доз та енергій у їх поверхню.

Методи дослідження: растрова та просвічуюча електронна мікроскопія, вторинна іонна мас-спектрометрія, рентгеноструктурний аналіз, рентгенівська дифракція при ковзному падінні променів, позитронна анігіляційна спектроскопія, рентгенівської фотоелектронної спектрометрії, резерфордівська спектрометрія зворотного розсіювання, мікродифракція електронів, індентування, тестування на зносостійкість, чисельне моделюванні із перших принципів.

Звіт складається з трьох розділів. У першому розділі описані відомості про іонну імплантацію та її вплив на властивості наноструктурних покриттів. У другому розділі описані методи осадження та дослідження, представлені детальні теоретичні і експериментальні результати щодо покриттів  $(TiAlSiY)N/CrN$ ,  $ZrN/CrN$  і  $TiZrHfNbVN$ . У третьому розділі охарактеризовано проблеми та майбутні тенденції іонної імплантації нанонаструктурних покриттів.

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ.....	5
ВСТУП.....	6
1 СУЧАСНІ ВІДОМОСТІ ПРО ІОННУ ІМПЛАНТАЦІЮ ТА ЇЇ ВПЛИВ НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОСТРУКТУРНИХ ПОКРИТТІВ.....	8
2 МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ПОКРИТТІВ І ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ.....	15
2.1 TiZrHfNbVN та (TiAlSiY)N/CrN .....	15
2.2 ZrN/CrN .....	17
3 ТЕОРЕТИЧНІ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ .....	31
3.1 Результати теоретичних та експериментальних досліджень для багат шарового покриття (TiAlSiY)N/CrN імплантованого іонами Au <sup>-</sup> .....	31
3.2 Результати теоретичних та експериментальних досліджень для багат шарового покриття ZrN/CrN імплантованого іонами Si <sup>+</sup> .....	48
3.3 Результати експериментальних досліджень для багат шарового покриття TiZrHfNbVN імплантованого іонами Xe <sup>+</sup> .....	61
4 ПРОБЛЕМИ ТА МАЙБУТНІ ТЕНДЕНЦІЇ ІОННОЇ ІМПЛАНТАЦІЇ НАНОСТРУКТУРНИХ ПОКРИТТІВ.....	69
ВИСНОВКИ.....	72
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ.....	75

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ПЕМ – просвічуюча електронна мікроскопія;

РЕМ – растрова електронна мікроскопія;

РСА – рентгеноструктурний аналіз;

ЧЖАП – часу життя анігіляційних позитронів;

ВІМС – вторинна іонна мас-спектроскопія;

РФЕС – рентгенівської фотоелектронної спектрометрії;

$T$  – температура підкладки під час осадження;

$I_d$  – струм дуги;

$P_N$  – тиск азоту в камері під час осадження;

$U_{ЗМ}$  – напруга на підкладці під час осадження;

$\mu$  – товщина покриття;

$\Lambda$  – товщина бішару;

$D$  – розмір нанокристалітів;

$\varepsilon$  – деформація решітки;

$H$  – твердість;

$E$  – модуль пружності.

## ВСТУП

Нанокompatитні покриття, що характеризують унікальною нанорозмірною структурою, мають низку функціональних властивостей, серед яких вагомим є довготривалий механічний захист металевих матеріалів [1-3]. Багатошарові покриття, які сформовані чергуванням наночарів з двома або трьома типами матеріалів та різною структурою, також демонструють підвищену твердість (30-50 ГПа). А завдяки тому, що вони можуть формувати епітаксiальні структури, досягається ефект надтвердості, що залежить від їх структури і періоду модуляції [4-6].

Нанокompatитні багатошарові покриття являють собою адаптивний ієрархічний матеріал, що складається з наночарів (які в свою чергу межують між собою) з різним хімічним складом. Вони представляють складну нерівноважну систему, в якій протікають нелінійні процеси, що сприяють утворенню дисипативних структур з фазовими переходами, що сприяють утворенню нанокристалічної або нанокластерної структури з унікальними функціональними властивостями [7-10]. Функціональні властивості покриттів сильно залежать від розміру і форми наночарів, їх хімічного складу, кристалічної фази, орієнтації кристалів, структури решітки і величини внутрішнього напруження.

Удосконалення експлуатаційних характеристик і фізико-механічних властивостей багатоелементних та багатошарових наноструктурних покриттів, таких як висока твердість у поєднанні з підвищеною пластичністю, стійкість до зношування та корозії, ударна в'язкість, стійкість до температурного окислення, а також радіаційна стійкість, що дозволить зробити досліджувані покриття перспективними для подальшого використання в промисловості та енергетиці є актуальною проблемою сучасного фундаментального матеріалознавства. Цілеспрямоване змінення властивостей покриттів завдяки зміні параметрів осадження, таких як від'ємний потенціал зміщення, що подається на підкладку, тиск робочого газу

або суміші газів у камері, можна вважати активно та широко дослідженим напрямком різних країнах світу, що підтверджується наявністю достатньо великої кількості монографій і публікацій у міжнародних наукових виданнях [11-16]. В останнє десятиріччя все більшої наукової популярності набирає технологія зміцнення покриттів методом іонної імплантації. Імплантація дозволяє впровадити в поверхню покриття певну кількість практично будь-якого хімічного елемента, що призводить до локального зміцнення приповерхневої зони [17-20]. У результаті, таке покриття характеризується дуже хорошими експлуатаційними характеристиками в умовах зносу та тертя, сильною адгезією, стійкістю до високих температур, корозійною стійкістю [21-25].

Слід зазначити, осадження багатоелементних та багатошарових покриттів, що складаються з тугоплавких (Ta, Hf, W), перехідних (Ti, Zr, Cr) та легких елементів (Al, Y, Si), варіювання товщин нан шарів, комбінування металевих бінарних, трійних з нітридами бінарних та трійних шарів, багатоелементних шарів з шарами нітридів перехідних металів, та їх подальше опромінення іонами різних видів, доз на енергій є мало вивченим напрямком з теоретичної та експериментальної сторін. Проведення дослідження передбачає отримання нового фізичного методу формування надтвердих наноструктурних багатошарових та багатоелементних матеріалів на основі нітридів та перехідних та тугоплавких металів з підвищеними функціональними характеристиками, в тому числі радіаційної стійкості у результаті іонної імплантації, що відповідає тенденціям розвитку світової науки. Перспективними сферами застосування такого виду покриттів стануть військова, авіаційна, ядерна, космічна промисловості, енергетика, тощо.

# 1 СУЧАСНІ ВІДОМОСТІ ПРО ІОННУ ІМПЛАНТАЦІЮ ТА ЇЇ ВПЛИВ НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОСТРУКТУРНИХ ПОКРИТТІВ

Наноструктурні (нанокомпозитні) покриття, зокрема багатоелементні та багатошарові, знаходять все більше застосування в якості захисних та корозійно-стійких конструкційних матеріалів для різного кола промислових застосувань (наприклад, броня, компоненти двигуна, турбіни, різучого інструменту). Однак головною проблемою, що перешкоджає їх успішному довготривалому застосуванню є крихкість. У ранніх дослідженнях встановлено, що іонна імплантація може бути використана для покращення зносостійкості наноструктурних покриттів [26-30]. Однак відносно нещодавно було запропоновано розширений спектр пост-імплантованих процесів, що призводять до модифікації структурно-фазових та експлуатаційних характеристик [31]. Такі процеси пов'язані з ефектами зміцнення за рахунок утворення фаз твердого розчину, радіаційного зміцнення, формування приповерхневих напружень стиснення, які попереджають крихке розтріскування поверхні, та інших, що є важливими чинниками контролю структури та властивостей імплантованих покриттів. Всі вищезазначені процеси та їх визначає актуальність наукового обґрунтування впливу іонної імплантації на наноструктурні (нанокомпозитні) покриття.

Іонна імплантація являється однією із сучасних технік інкорпорування іонів у поверхню нанокомпозитів з метою модифікації: структури, хімічного складу, фазового, дефектного, напруженого стану поблизу поверхні тощо. Як наслідок, такі зміни дозволяють варіювати на краще низку властивостей, таких як міцність, пружність, пластичність, в'язкість, втомленість, корозійна стійкість. Під час іонної імплантації на зразок, оточений плазмою високої щільності, подається імпульсний негативний потенціал. Іони, що утворюються в плазмі, прискорюються до плазмової оболонки, що утворюється навколо зразка, і імплантуються в його поверхню. Схема системи іонної імплантації



показана на рис. 1. Газоподібна плазма генерується за допомогою постійного струму, радіочастотного тліючого розряду або електронного циклотронного резонансу, тоді як металева плазма генерується окремо або одночасно з використанням вакуумно-дугових джерел плазми [32].

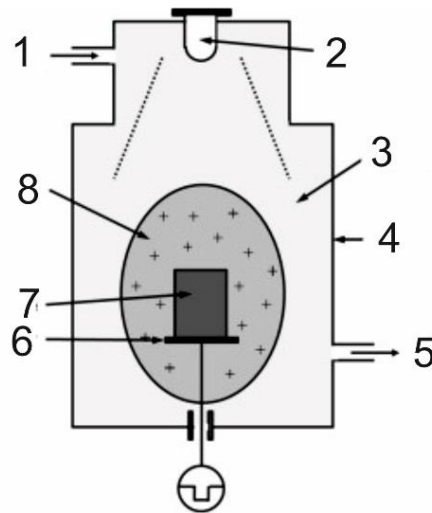


Рисунок 1 – Схема устаткування, що використовується для проведення іонної імплантації: 1 – подача газу, 2 – джерело плазми, 3 – плазма, 4 – вакуумний насос, 5 – імпульсне високовольтне джерело, 6 – тримач зразку, 7 – зразок, що піддається імплантації, 8 – плазмова оболонка

Властивості імплантованої поверхні залежать від виду іонів, їх енергії, дози, густини іонного струму та напруги зміщення. Висока густина іонного струму, коротка ширина імпульсу та висока частота є рекомендованими параметрами, що забезпечують однорідне імплантування іонів. Глибина іонної імплантації збільшується зі збільшенням напруги зміщення. Вплив рівня енергії іонів на мікроструктуру наноккомпозитних покриттів, модифікованих шляхом іонної імплантації, показані на рис. 2 [33].

Іони з низькою енергією утворюють стовпчасту структуру, що призводить до формування напружень розтягнення, в той час як іони середньої енергії утворюють більш щільну структуру, а напруження, що утворюються, мають стискаючий характер. Висока енергія іонів дозволяє здійснити вагому атомну перебудову та послабити локальне напруження та деформацію,

формуючи модифікованих шар змішування, що покращує міцнісні характеристики поверхні.

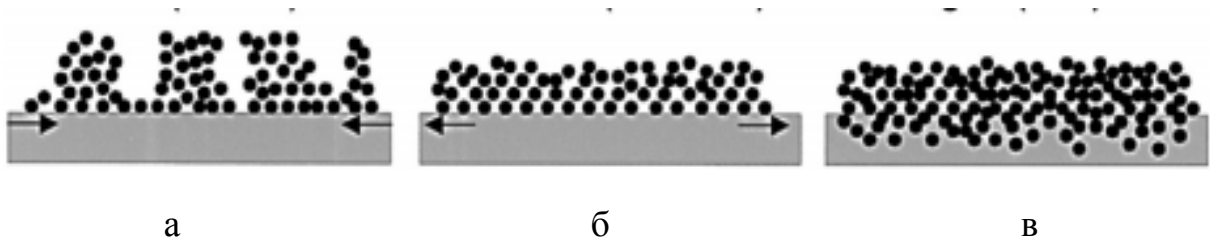


Рисунок 2 – Мікроструктура нанокompозитних покриттів, опромінених іонами різних енергій: низької (а), середньої (б) та високої (в). Стрілки вказують напрямок деформації підкладки

Імплантацію класифікують як технологію «чистої» модифікації, при якій термічна обробка поверхні, що піддаватиметься опроміненню, з метою усунення забруднень, не здійснюється. Проте проникнення іонів у об'єм достатньо твердих матеріалів (30-40 ГПа), до яких відносяться наноструктурні (нанокompозитні) покриття, обмежується кількома десятими нанометра навіть при енергії іонів у кілька сотень кілоелектронвольт. Таким чином, частина покриття, що зазнає впливу імплантації, невелика.

Слід зазначити, що іонна імплантація є одним із способів створення нових фаз і структур в тонких шарах нанокompозитів та посилення їх фізико-механічні властивості за рахунок впливу іонів різного складу, енергії та дози. Для якісного багатofункціонального застосування нанокompозитів необхідно враховувати три основні аспекти [34, 35]: (1) біосумісність; (2) фізико-механічні властивості; (3) практичність виробництва. Ідеальне нанокompозитне покриття, що проходить на зміну полімерним та гетероструктурним матеріалам, повинно мати біосумісний хімічний склад, високу стійкість до руйнування, прийнятну механічну міцність в умовах циклічного навантаження, високу зносостійкість, тощо. Всі ці вимоги рідко поєднуються в якомусь одному, конкретному нанокompозитному покритті, але можуть бути значною мірою досягнуті шляхом розробки властивостей його

поверхні. Властивості, які можна надати нанокompозитам шляхом модифікації їх поверхні іонною імплантацією, узагальнено на рис. 3.

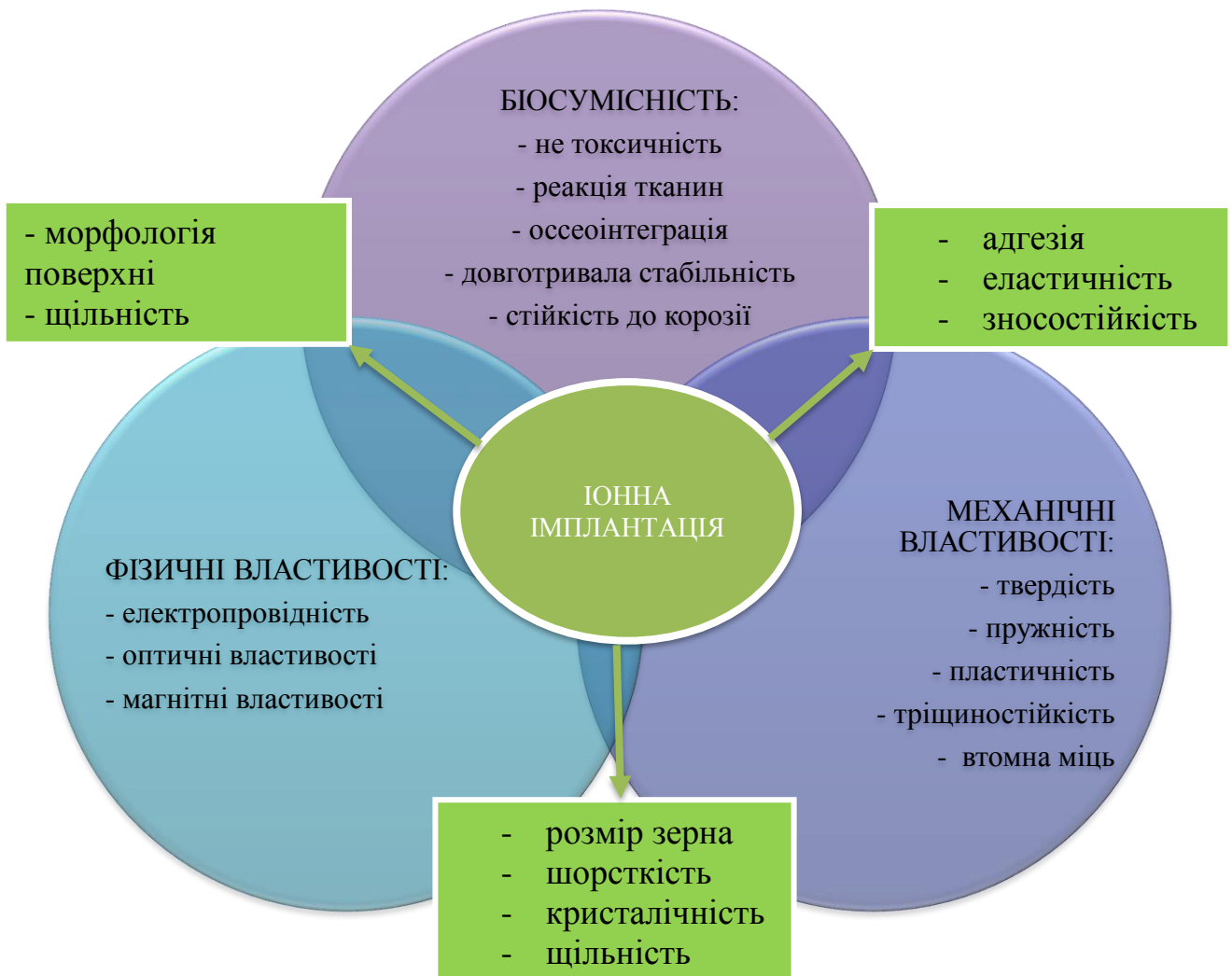


Рисунок 3 – Основні властивості поверхні, що досягаються шляхом модифікації нанокompозитів за допомогою іонної імплантації. Перетин трьох основних аспектів являє собою актуальну область, де модифікація має найбільший потенціал.

Іонна імплантація може призводити до часткового видалення крапельного матеріалу на поверхні нанокompозитних покриттів, таким чином, до зміни їх морфології [36]. Це відбувається, коли використовуються іони з низькою енергією та/або короткий час обробки. За цих обставин з поверхні видаляються мікророзмірні частинки, оскільки швидкість їх видалення за

таких налаштувань вища. Більш гладка поверхня має кращу стійкість до корозії, оскільки площа поверхні, для утворення точкової корозії, менша. Рельєф і шорсткість поверхні також відіграють важливу роль у механічних та триботехнічних властивостях нанокompозитних матеріалів.

Іонна імплантація призводить до істотних змін хімічних властивостей поверхні за рахунок утворення нових фаз. Зазвичай імплантування іонами вуглецю, азоту і кисню, призводять до утворення додаткових фаз карбідів, нітридів і оксидів, що надають нанокompозитам механічну міцність, зносостійкість і корозійну стійкість. На рис. 4. показано наявні у науковій літературі значення модуля пружності твердості для різних наноматеріалів, модифікованих іонною імплантацією [37, 38]. Очевидно, що іонна імплантація наноструктурних покриттів на основі нітридів або карбонітридів має істотні переваги над оксидами чи карбідами.

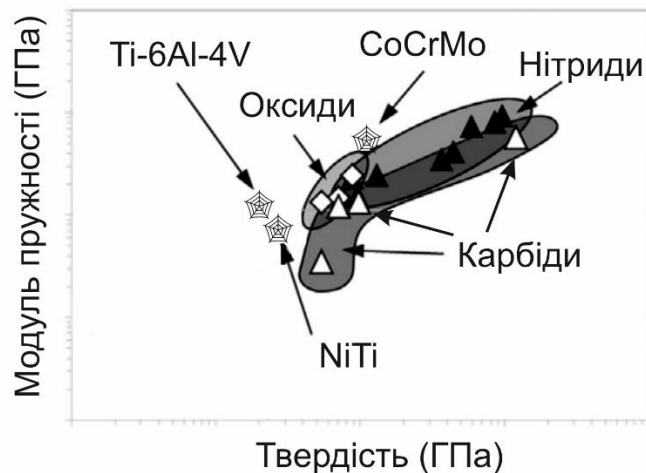


Рисунок 4 – Карта значень модуля пружності та твердості різних нанокompозитів, після іонної імплантації

Слід зазначити, що для ефективною зміни структури та властивостей нанокompозитів необхідна різна доза іонів, наприклад, для моношарових доза складає  $(10^{13} - 10^{15})$  іон/см<sup>2</sup>, для багатшарових та багатшарових необхідні більш високі дози імплантації  $(10^{17} - 10^{18})$  іон/см<sup>2</sup>. Для успішної іонної імплантації наноструктурних та нанокompозитних багатшарових та багатшарових покриттів на основі нітридів або карбонітридів тугоплавких та

перехідних металів, необхідні дози ( $10^{15}$  -  $10^{16}$ ) іон/см<sup>2</sup> та використання іонів інертних газів [39].

В процесі імплантації накопичення пошкоджень, що виникають за рахунок зміщень, в кінцевому підсумку може призвести до того, що імплантований нанокompatитний матеріал переходить до аморфного стану. Аморфізація починається на деякій глибині від поверхні і поступово поширюється в напрямку поверхні та підкладки. Розвиток таких структурних змін схематично показано на рис. 2 і може бути розділено на три режими в залежності від дози імплантування [40]. В області I при низьких дозах утворюється структурно видозмінена, але все ще нанокристалічна будова. В області II при середніх дозах аморфні зони утворюються спочатку на піку профілю пошкодження за рахунок зміщення. Збільшенням дози призводить до формування підповерхневого аморфного шару. В області III, при досить високих дозах, на поверхні утворюється аморфний шар, товщина якого зростає зі збільшенням дози.

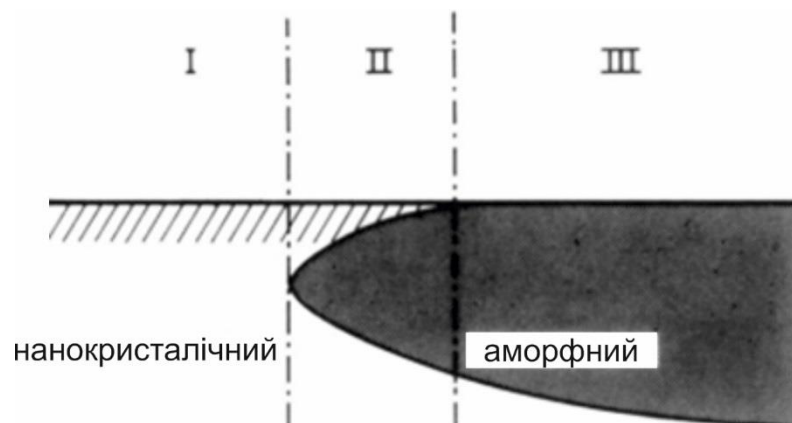


Рисунок 5 – Схема мікроструктурних режимів, які можуть виникнути в результаті іонної імплантації в наноструктурні матеріали

Тип імплантованих іонів головним чином визначає ефект модифікації покриттів [41, 42]. Наприклад, обробка іонами N обумовлює зменшення розмірів зерен, збільшення рівня мікронапружень, кількості двійникових дефектів та дислокацій, що сприяє зменшенню коефіцієнта тертя. Крім того,

імплантація іонів азоту викликає зміну механізму зношування від абразивного (вихідний стан) до адгезивного та хімічного (після імплантації). Імплантація іонів Хе призводить до рекристалізації структури, що пояснюється в рамках моделі термічного піку, та радіаційно стимульованої релаксації напружень. Інертна природа іонів Хе запобігає утворенню інтерметалевих з'єднань з матеріалом зразка, які можуть призводити до погіршення фізико-хімічних властивостей. Імплантація іонами Си веде до зменшення шорсткості поверхні за рахунок процесів фазоутворення і вибіркового розпилення міді, як більш легкого ніж елементи, що входять до складу покриття. Це у свою чергу результує збільшенням втомної міцності і мікротвердості опроміненого покриття та зменшенням його зношування у 2-3 рази. Опромінення іонами Au призводить до перерозподілу початкових концентрацій складових елементів покриття, що дозволяє одержати високу щільність імплантованих областей, виникнення потоків локальних дефектів в приповерхневій області, та варіацій концентраційних і фазових неоднорідностей на межах поділу. Імплантація іонів Si дозволяє отримати наноструктурне покриття, зерна якого мають аморфну оболонку. Це збільшує ефективний об'єм нанозерен і призводить до покращення фізико-механічних характеристик опроміненого покриття. При імплантації кремнію підсилюється процес «розмиття» меж поділу за рахунок процесу іонного перемішування.

## 2 МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ПОКРИТТІВ І ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

### 2.1 TiZrHfNbVN та (TiAlSiY)N/CrN

Експериментальні покриття TiZrHfNbVN та (TiAlSiY)N/CrN були нанесені на підкладки з нержавіючої жароміцної сталі марки X6CrNiTi18-10KT вакуумно-дуговим методом. При осадженні використовувалися цільні катоди наступного складу: Ti35Zr25Hf15Nb20V5 для TiZrHfNbVN покриття і Ti65Al25Si8Y2 та Cr99,98 для (TiAlSiY)N/CrN. Багатоелементні катоди були отримані методом електронно-променевого плавлення (ЕЕП) в електронно-променевій печі (див рис. 6), оснащений мідним охолоджуваним кристалізатором.

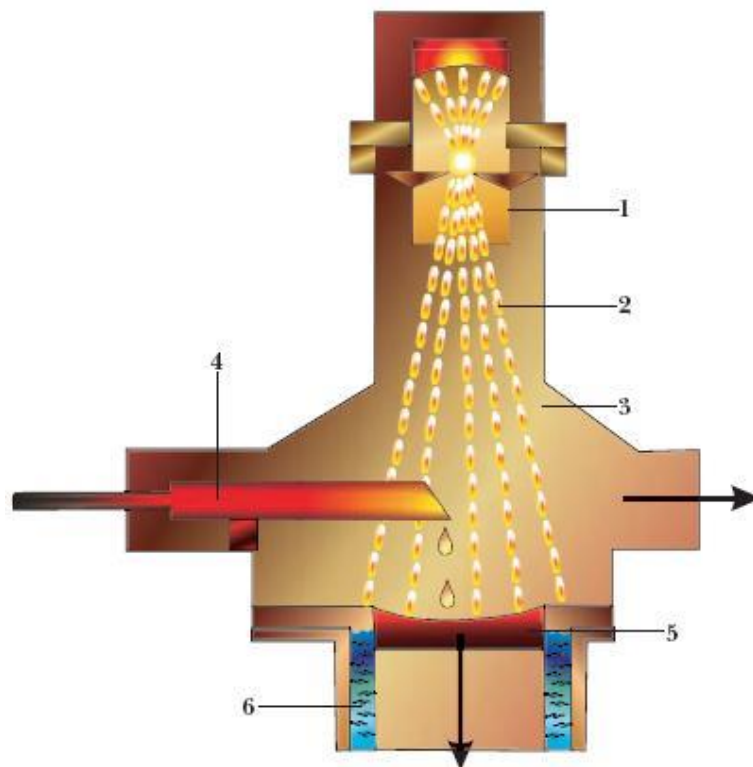


Рисунок 6 – Схема вакуумної дугової печі із кристалізатором: 1 – електронна пушка; 2 – електронний пучок; 3 – плавильна камера; 4 – зразок, що розплавляється; 5 – виплавляється зливочок, що виплавляється; 6 – водоохолоджуваний мідний каталізатор

В основі фізичного процесу ЕЕП лежить принцип перетворення кінетичної енергії електронів, розігнаних в електричному полі, у теплову енергію при гальмуванні електронів у шарі металу. Спосіб ЕПП принципово відмінний від інших способів плавлення тим, що потужність підводиться не через витратний електрод, а від окремого, кільцевого катода. Під дією електронного пучка, який скерований у зону плавлення, можна досягнути надвисоких температур (до 7000 °С). Це дає змогу виплавляти сплави на основі надтугоплавких металів, а також ультрачистих металів.

Перевагою ЕПП є більш ефективна очистка металів і сплавів від домішок, неметалічних включень і газів. Це пояснюється не тільки проведенням процесу при значно меншому тиску залишкових газів у плавильній камері, що характерно для інших способів вакуумної металургії, але й особливостями електронно-променевого нагріву, а також можливістю витримки розплаву при високих температурах необхідний час.

Плавлення проводилося у інертному середовищі високочистого газу (аргону) вольфрамовим електродом, у мідну посудину, що охолоджувалася водою. Для досягнення високої гомогенності катодів, він переплавлявся 5 разів зі швидкістю охолодження  $\sim 50$  К/с.

Основні параметри осадження банатоелементних покриттів узагальнено в таблиці 1. В якості реакційного газу використано азот (99,6 % чистоти).



Таблиця 1 – Параметри осадження експериментальних покриттів

Параметри	Покриття	
	TiZrHfNbVN	(TiAlSiY)N/CrN
Струм дуги $I_D$ , А	85	100
Потенціал підкладки, $U_{3M}$ , В	-200	-150
Тиск робочої атмосфери, $P_N$ , Па	0,5	0,16
Температура підкладки $T$ , °С	400	250
Швидкість обертання підкладок, об/хв	-	16,4
Час осадження, хв	60	90
Товщина покриття $\mu$ , мкм	5,5	16,5
Товщина бішару $L$ , нм	-	20

## 2.2 ZrN/CrN

Багатошарове покриття ZrN/CrN наносили на шліфовані підкладки із нержавіючої сталі марки SUS321 (хімічний склад Fe ~65%, Cr ~17-19%, Ni ~(9-11%, Mn ~2%, Ti ~1%, Si ~0.8%, Cu ~0.3%). Дана марка сталі характеризується високою щільністю (7900-8200 кг/м<sup>3</sup>), що вважається одним з найвищих показників серед аустенітних нержавіючих сплавів, межею плинності (200-220 МПа), завдяки наявності титану, не піддається міжкристалічній корозії, а наявність нікелю і хрому, забезпечує високу корозійну стійкість та жароміцність. Підкладки мали прямокутну форму розміром: 22 мм у довжину, 20 мм у ширину та 2,5 мм у товщину. Перед осадженням поверхня підкладок очищувалася у вакуумі тліючим розрядом з потенціалом ~300 В. Осадження відбувалося вакуумно-дуговим випаровуванням двох металевих катодів Zr і Cr чистотою ~ 99,98%. В якості реакційного газу напускався азот чистотою 99,9%. Схема системи осадження та деталі процесу осадження покриттів ZrN/CrN представлені відповідно на рис. 7 та в таблиці 2.

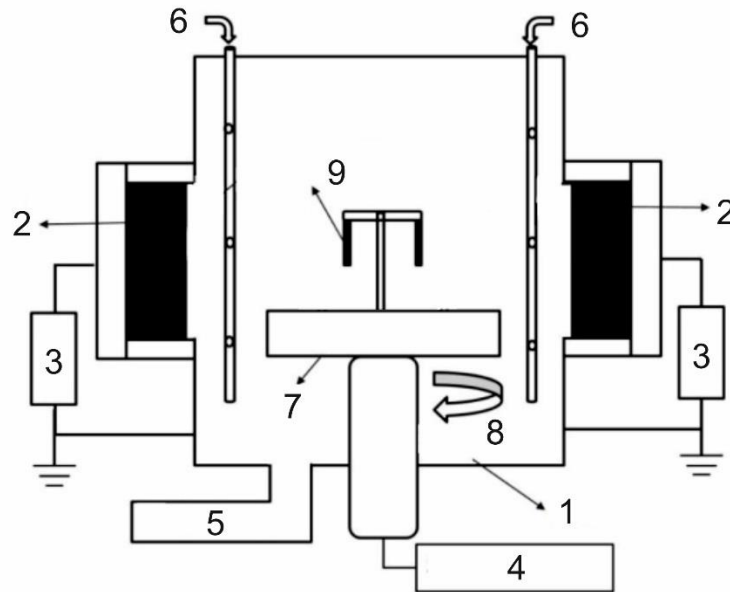


Рисунок 7 – Принципова схема системи осадження: 1 – вакуумна камера, 2 – випарники, 3 – живлення дуги, 4 – живлення підкладки, 5 – вакуумна система, 6 – система подачі реакційного газу, 7 – утримувач підкладок, 8 – поворотна система утримувача, 9 – підкладки

Таблиця 2 – Параметри осадження багатошарового ZrN/CrN покриття

Параметр	Значення
Струм дуги, $I_d$ , А	100
Потенціал підкладки, $U_{зМ}$ , В	-150
Температура підкладки $T$ , °С	250
Тиск робочої атмосфери, $P_{N^2}$ , Па	0,16
Швидкість обертання тримача підкладок, об/хв	8
Час осадження, хв	90
Товщина покриття $\mu$ , мкм	15
Товщина бішару $L$ , нм	26

Іонну імплантацію всіх експериментальних покриттів проводили за допомогою електростатичного прискорювача постійного струму в EXCEED3000 компанії Nissin High Voltage (див. рис. 8).

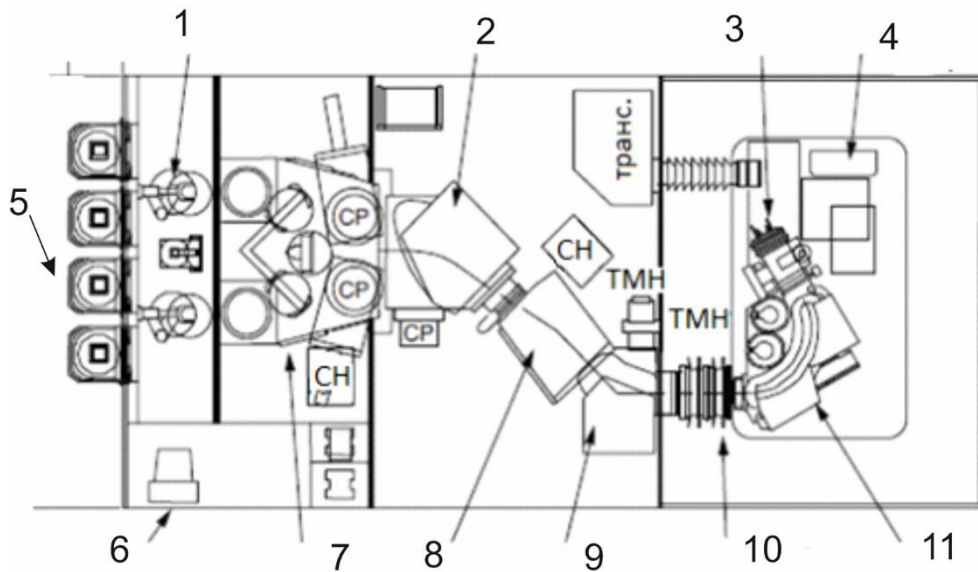


Рисунок 8 – Схема імплантера EXCEED3000 компанії Nissin High Voltage: 1 – АТМ бот, 2 – магніт коліматора, 3 – джерело іонів, 4 – газова шафа, 5 – порт завантаження, 6 – пульт управління, 7 – камера мішеней, 8 – магнітне поле розгортки, 9 – магніт електричного фільтру, 10– прискорювач, 11 – магніт-аналізатор

Негативні іони генерувалися Cs-асистованим джерелом важких іонів плазмо-розпилювального типу й мас-аналізатора із секторними магнітами. Ксенонова плазма запалюється при електронній термоемісії з LaB<sub>6</sub> нитки розжарювання, і служить для розпилення твердотільної мішені (у нашому випадку – матеріалом мішені є золото (покриття (TiAlSiY)N/CrN), ксенон (покриття TiZrHfNbVN та кремній (покриття ZrN/CrN)), яка перебуває під потенціалом зміщення від 200 до 800 В. Поширення плазми обмежується магнітними полями. Одночасно із цим, розпилений по поверхні мішені цезій Cs збільшує ефективність її розпилення й одержання негативних іонів.

Отримані іони емігрують із плазми за допомогою двох електродів, прискорюючись при цьому до енергії 200 MeV для TiZrHfNbVN покриття та 60 keV для покриттів (TiAlSiY)N/CrN та ZrN/CrN. Таким чином, на виході системи формується спрямований сфокусований інтенсивний пучок негативних іонів. Далі, сформований пучок іонів направляється в камеру для

опромінення зразків. Система транспортування іонів складається із триплету квадрупольних лінз на постійних магнітах, зі змінною оптичною силою. Пучок, пройшовши триплет магнітних лінз, попадає в камеру зі зразками. Рівень випромінювання на зразку складає менше  $25 \pi \cdot \text{мм} \cdot \text{мрад} \cdot (\text{MeV})^{1/2}$ .

Для гомогенізації іонного пучка використовувалася високошвидкісна скануюча система, що запобігає локальним термічним впливам пучка при великих струмах. Сканування пучка відбувалося з частотою 4 кГц по вертикалі та 800 Гц по горизонталі. Тілесний кут одержуваного пучка становив 30 мм. Максимальна щільність струму пучка негативних іонів складала  $\sim 270 \text{ мкА/см}^2$ . Колімований пучок іонів попадав у камеру опромінення зразків крізь мідну апертурну маску діаметром 12 мм, розташовану над зразками. Температура зразків вимірялася за допомогою термопар, прикріплених до апертурної маски.

Основні параметри іонної імплантації експериментальних покриттів узагальнено в таблиці 3.

Таблиця 3 – Параметри проведення іонної імплантації експериментальних покриттів

Покриття \ Параметри	TiZrHfNbVN	(TiAlSiY)N/CrN	ZrN/CrN
Матеріал мішені	He <sup>+</sup>	Au <sup>-</sup>	Si <sup>+</sup>
Енергія іонів	200 MeV	60 keV	60 keV
Струм пучка іонів	≤ 4 mA	≤ 4 mA	≤ 4 mA
Доза імплантації	$5 \times 10^{11}$ , $5 \times 10^{12}$ , $5 \times 10^{13}$ іон/см <sup>2</sup>	$1 \times 10^{17}$ іон/см <sup>2</sup>	$1 \times 10^{17}$ іон/см <sup>2</sup>

Фазова структура експериментальних покриттів досліджена методом високороздільної рентгенівської дифрактометрії при ковзному падінні рентгенівських променів на дифрактометрі Rigaku RINT 2500 MDG, що працює в режимі позиційно-чутливого пропорційного лічильника (PSPC) з кутом

падіння  $15^\circ$  та випромінюванні Cr, та методом рентгеноструктурного аналізу (РСА), використовуючи дифрактометр RINT 2500 MDG, що оснащений детектором NuPik-400 2D. Джерелом випромінювання стало Cu K $\alpha$  з довжиною хвилі  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ . Фокусування проведено за стандартною схемою Брегга-Брентано. Напруга на аноді рентгенівської трубки складала 40 кВ, сила струму – 15 мА. Рентгенограми були отримані в межах кута дифракції  $2\theta$  в діапазоні від  $10^\circ$  до  $90^\circ$  з кроком  $0,015^\circ$ . Розмір нанокристалітів ( $D$ ) розраховано за формулою Шеррера (1) з коригуванням на інструментальне розширення  $0,05^\circ$ :

$$D = R \cdot \lambda / \beta \cdot \cos\theta, \quad (1)$$

де  $D$  – розмір кристаліту;

$R$  – безрозмірний коефіцієнт форми залежно від індексів Міллера ( $hkl$ ), рівний 0,94;

$\lambda$  – довжина хвилі рентгенівського випромінювання;

$\beta$  – ширина дифракційного піку на напіввисоті;

$\theta$  – кут Брегга.

Деформація решітки ( $\varepsilon$ ), оцінена за допомогою модифікованого методу Вільямсона-Холла (2):

$$\beta \frac{\cos(\theta)}{\lambda} = \frac{1}{D} + 4\varepsilon \frac{\sin(\theta)}{\lambda}, \quad (2)$$

Щільність дислокацій ( $\delta$ ) визначена з використанням співвідношення Вільямсона-Смолмана (3):

$$\delta = 1/D^2, \quad (3)$$

де  $\delta$  – щільність дислокацій,

$D$  – розмір кристалітів.

Встановлення електронної структури кристалів, різних неоднорідностей та часу життя анігіляційних позитронів (ЧЖАП) в покритті TiZrHfNbVN було виконано методом позитронної анігіляційної спектроскопії на спектрометрі Hamamatsu H3378-50 оснащеним сцинтиляційним детектором APU 8002. Повна ширина на половині максимуму становила 0,27 нс, роздільність 180 пс, при кімнатній температурі та відносній вологості 35%. Джерелом позитронів був ізотоп  $^{22}\text{Na}$  активністю  $\sim 27$  кБк загорнутий у спеціальну титанову фольгу товщиною  $\sim 5$  мкм. Кожен спектр вимірювався з шириною каналу 6,15 пс (загальна кількість каналів – 10000) та кількістю злічень  $\sim 10^6$  для одержання нормальної статистики вимірювань. Комп'ютерне опрацювання спектрів проведено за допомогою програмного забезпечення LT (розробник J. Kansy). Математичний розклад спектрів ЧЖАП проводився на три (х3) компоненти (див. рис. 9). Кожен спектр багатократно опрацьовувався при незначних змінах кількості завершальних каналів, фону анігіляції та часу зміни спектру. Крива розкладу на три компоненти виражалася співвідношенням (4):

$$N(t) = Ae^{-\alpha t} + Be^{-\beta t} + Ce^{-\gamma t} + D, \quad (4)$$

де  $N(t)$  – залежність кількості злічень  $N$  від часу  $t$ ,

$Ae$  – крива, пов'язана з розпадом  $p$ -Ps,

$Be$  – крива, пов'язана з розпадом вільних позитронів з електронами,

$Ce$  – крива, пов'язана з розпадом  $o$ -Ps,

$D$  – фон, зареєстрований апаратурою,

$A$ ,  $B$  та  $C$  – початкові моменти часу для відрізків трьох кривих, які містять три форми розпаду позитронів,

$\alpha$ ,  $\beta$  та  $\gamma$  – нахили кривих, які відображають швидкість анігіляції в кожній формі розкладу.

Середній час життя позитронів  $\tau_{av}$ , який відображає дефектне середовище, що переважає в покритті, розраховано за формулою (5):

$$\tau_{av} = \frac{\tau_1 I_1 + \tau_2 I_2 + \tau_3 I_3}{I_1 + I_2 + I_3}, \quad (5)$$

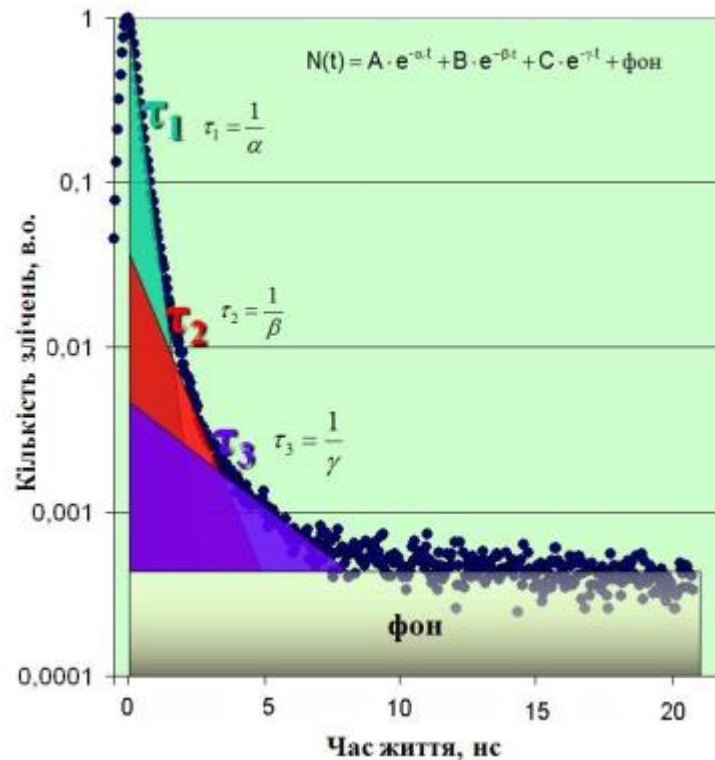


Рисунок 9 – Трьохкомпонентний (x3) розклад спектру ЧЖАП

Мікроструктура всіх експериментальних покриттів до і після іонної імплантації була досліджена за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії високої роздільної здатності (ПЕМ-ВР) на мікроскопі JEOL F200 S/TEM. Мікрошліфи для TEM аналізу спочатку готувалися методом нарізки за допомогою іонного променя з двопробневим фокусуванням FEI Helios G4 PFIB. Для попереднього стоншування мікрошліфу використано Хе-плазму. Фінішне стоншування до необхідного розміру проведено за допомогою системи низькоенергетичного фрезерування Fischione Model 1040 Nanomill, що використовує промінь  $Ar^+$  іона енергією 500 eV. Використана під час

роботи на мікроскопі JEOL F200 S/TEM роздільна здатність зображення решітки та режими наступні: 0,16 нм в режимі ADF СПЕМ та 0,15 нм в режимі ЕМ. Для визначення аморфізованих областей в імплантованих шарах використовували режим високої роздільної здатності (ВР-ПЕМ). Елементний аналіз проводили за допомогою кремнієвого дрейфового енергодисперсійного рентгенівського спектрометра JEOL-100 м (ЕДС). Отримані дані про елементний склад були відфільтровані для видалення фонових значень і гальмівного випромінювання.

Для дослідження розподілу елементів у всіх експериментальних покриттях була використана вторинна іонна мас-спектроскопія (ВІМС). Робоча станція Hiden SIMS оснащена іонною гарматою IG20 і дев'яти міліметровим квадрупольним мас-аналізатором Maxim HAL7. Енергія пучка іонів  $O^{2+}$  складала  $\sim 2$  кеВ, струм пучка  $\sim 70$  нА, а додаткове надходження кисню до вакуумної камери проводилося під тиском  $10^{-6}$  Тор.

Завдяки резерфордівській спектрометрії зворотного розсіювання (РЗР) були визначенні модуляції шару в (TiAlSiY)N/CrN покриттях. Для дослідження використовували іони  $^4He^+$  з енергією 1,4 МеВ, енергетичний допуск детектора іонів становив 14 кеВ.

Хімічні зв'язки на поверхні (TiAlSiY)N/CrN покриттів досліджено методом рентгенівської фотоелектронної спектрометрії (РФЕС) на фотоелектронному спектрометрі SCIENTA SES 2002. У якості джерела збудження РФЕС випромінювання використовувалося Al(Mg)K $\alpha$ -випромінювання ( $E = 284,8$  еВ). Площа сканування склала  $1 \times 3$  мм<sup>2</sup>, енергія проходження – 500 еВ з кроком 0,2 еВ і часом кроку – 200 мс. Енергія зв'язку спектрометра була калібрована за положенням рівня Фермі на сталевій підкладці. Дані отримані в ультрависоко-вакуумній системі з базовим тиском приблизно  $6 \times 10^{-8}$  Па. Програмне забезпечення CasaXPS було використано для ідентифікації піків РФЕС-спектрів.

Індентування покриттів (TiAlSiY)N/CrN з метою визначення їх нанотвердості проводили при кімнатній температурі з використанням



трибоіндентора Hysitron Triboindenter 950, який оснащений алмазним наконечником типу Берковича. Конічний кут наконечника складає 142,8, радіус 100 мкм. Калібрування проведено на зразку плавленого кремнезему. Твердість і модуль пружності оцінені за стандартною методикою, запропонованою Олівером і Фарром. Знижений модуль пружності ( $E_r$ ) покриттів до і після імплантації обчислено за формулою (6):

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-v_d^2}{E_d} + \frac{1-v_f^2}{E_f}, \quad (6)$$

де  $E_d$  – модуль пружності алмазу ( $\sim 1141$  ГПа),

$E_f$  – модуль пружності покриття,

$v_d$  і  $v_f$  – коефіцієнти Пуассона для алмазу і покриття (0,07) відповідно.

Оцінка механічних (твердості  $H$  і модуля пружності  $E$ ) та трибологічних (швидкість зношування  $K$  і коефіцієнт тертя  $\mu$ ) властивостей покриття TiZrHfNbVN проведена за допомогою наноіндентування та тестування на подряпини, на нанотестері Micro Combi Tester (МСТ) у режимі контролю сили навантаження при кімнатній температурі та вологості повітря 60%. З метою уникнення впливу підкладки на результати, глибина вдавлення становила менше 1/10 товщини покриття. В якості контртіла використано кулю WC діаметром 0,5 мм. Коефіцієнт зношування (швидкість) розраховували за формулою (7):

$$K = V/(F \times l) \quad (7)$$

де  $V$  – об'єм зношування,

$F$  – сила зношування,

$l$  – відстань ковзання.

Вивчення трибологічних характеристик покриття ZrN/CrN проводилось на нано-трибометрі Anton-Paar Nano Tribometer (NTR2) за схемою «шарик-диск» в умовах сухого тертя. У якості контртіла використовували кремнієву кульку Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> діаметром 0,5 мм. Прикладене навантаження складало 0,3 та 0,5 Н. Ступінь зношування виміряний як поверхня поперечного перерізу колії тертя, яка була зафіксована за допомогою профілографа Intra Form Talysurf.

Для моделювання імплантації іонів у покриття (TiAlSiY)N/CrN використовувався спеціалізований програмний комплекс TRIM, що входить до складу програмного комплексу SRIM-2013. Програмне забезпечення дозволило розрахувати зміни концентрації елементів по глибині покриття, яке базувалося на чисельному моделюванні переносу іонів в некристалічних твердих тілах методом Монте-Карло, без урахування непружних ядерних реакцій.

Моделювання імплантації іонів у покриття TiZrHfNbVN та ZrN/CrN проведено на основі моделі Кінчіна-Піза за допомогою програмного забезпечення SRIM-2008. Моделювання для TiZrHfNbVN проводилося при проникненні 200 MeV Xe<sup>14+</sup> в Ti<sub>11.92</sub>V<sub>5.68</sub>Zr<sub>14.07</sub>Nb<sub>7.86</sub>Hf<sub>6.1</sub>N<sub>54.1</sub> високоентропійний нітрид (найближчий еквімолярний склад) на підкладці із нержавіючої сталі. Моделювання для ZrN/CrN проводилося при проникненні 60 keV Si<sup>+</sup> в нітрид ZrN/CrN. Порогові енергії зміщення іонів у ZrN/CrN визначалися рівнянням граничної енергії  $E_{max}$ , яка при пружних зіткненнях передається атому у вузлі решітки падаючим іоном, що має енергію  $E$  [39]:

$$E_{max} = \frac{4m_{ion}M}{(m_{ion}+M)^2} \times E, \quad (8)$$

де  $M$  і  $m_{ion}$  – маса атома і падаючого іона відповідно.

У теоретичних розрахунках для (TiAlSiY)N/CrN покриттів використовували 48-атомні суперкомірки для гетероструктур (суперрешіток)

B1 (тип NaCl)–Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N/B1–CrN(111), побудованих з 24-атомних B1–CrN, B1–TiN, B1–AlN, і гексагональні комірки B1–Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N, вирівняні по осі с. Метод спеціальної квазівипадкової структури (SQS) був застосований для моделювання магнітного безладу парамагнітного Cr<sup>↑</sup><sub>0,5</sub>Cr<sup>↓</sup><sub>0,5</sub>N (далі CrN) і структурного безладу випадкового B1–Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N (далі Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N) тверді розчини для x = 0,25 і 0,5. Для створення 12-атомних гексагональних SQS був використаний код АТАТ. Таким чином, суперкомірки SQS містили 24 атоми.

Розрахунки проводилися з використанням псевдопотенціального коду з перших принципів «Quantum ESPRESSO» з періодично граничними умовами. При цьому було використано функціонал у наближенні узагальненого градієнта (GGA) в параметризації Пердю, Бурке і Ернцерхофа для обмінно-кореляційної енергії та потенціалу, а також більш точніші псевдопотенціали Вандербільта. Всі початкові суперкомірки були оптимізовані з допомогою алгоритму Бройдена-Флетчера-Гольдфарба-Шанно. Така процедура дозволяє одночасну релаксацію атомних базисних векторів та атомних координат. Енергію змішування ( $E_{\text{mix}}$ ) для випадковго сплаву Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N (9) та для гетероструктур Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N/CrN(111) (10) розраховували за такими формулами:

$$E_{\text{mix}}(x) = 1/N \{E_{\text{T}}(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}) - (1-x)E_{\text{T}}(\text{TiN}) - xE_{\text{T}}(\text{AlN})\} \quad (9)$$

$$E_{\text{mix}}(x) = 1/N \{E_{\text{T}}(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N/CrN}) - (1-x)E_{\text{T}}(\text{TiN/CrN}) - xE_{\text{T}}(\text{AlN/CrN})\} \quad (10)$$

де N – кількість атомів у Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N.

$E_{\text{T}}(\text{M})$  – повна енергія матеріалу M (сплави TiN, AlN, TiN-AlN та відповідні (111) гетероструктури).

Позитивна енергія змішування означає, що структура буде розкладатися до кінцевих елементів, а стабільний сплав, навпаки, характеризується негативною енергією змішування. Кінцевими елементами є TiN і AlN для

сплавів  $Ti_{1-x}Al_xN$  і  $TiN/CrN(111)$  і  $AlN/CrN(111)$  для гетероструктур  $Ti_{1-x}Al_xN/CrN(111)$ .

Для оцінки стійкості гетероструктур було розраховано енергію утворення  $E_f(x)$  за формулою (11):

$$E_f(x) = 1/N \{E_T(Ti_{1-x}Al_xN/CrN) - E_T(Ti_{1-x}Al_xN) - E_T(CrN)\} \quad (11)$$

Розрахунки із перших принципів для  $ZrN/CrN$  покриттів здійснені на основі 128-атомної суперкомірки для гетероструктури  $CrN/ZrN$  (001), яка складається з двох 64-атомних кубічних комірок  $CrN$  та  $ZrN$  типу  $B1(NaCl)$ , вирівняних в  $z$ -напрямку. Для моделювання магнітного безпорядку парамагнетика  $Cr^{\uparrow}_{0.5}Cr^{\downarrow}_{0.5}N$  (далі  $CrN$ ) була використана спеціальна 64-атомна квазівипадкова структура (SQS). Для оцінки енергії формування та заміщення гетероструктур і об'ємних  $CrN$  і  $ZrN$  додатково було розраховано 2-атомні кристалічні структури ГЦК-Si, ОЦК-Cr, ГЦП-Zr та  $N_2$ . Розрахунки проводилися з використанням псевдопотенціального коду з перших принципів «Quantum ESPRESSO» з періодично граничними умовами. При цьому для обмінно-кореляційної енергії та потенціалу було використано функціонал у наближенні узагальненого градієнта (GGA) в параметризації Пердю, Бурке і Ернцерхофа, та псевдопотенциали Вандербільта, що мають високу точність. Енергія відсікання становила 500 еВ. Інтегрування зон Бріллюена проводилося з використанням спеціальних сіток Монкхорста-Пака:  $(2 \times 2 \times 2)$  для 64-,  $(2 \times 2 \times 1)$  для 128- та  $(8 \times 8 \times 8)$  для 2-атомних структур. Оптимізація початкових суперкомірок проведена за допомогою алгоритму Бройдена-Флетчера-Гольдфарба-Шанно, який дозволяє одночасну релаксацію атомних координат та базисних векторів.

Міжфазова енергія на площу поверхні межі поділу ( $E_I$ ) розраховувалася у два етапи: (1) оптимізовано геометрію вихідної 128-атомної гетероструктури; (2) релаксування 128-атомних суперкомірок  $CrN$  і  $ZrN$  з фіксованими параметрами решітки  $a$  та  $b$ , які прирівнювалися до параметрів оптимізованої

гетероструктури. Величина міжфазової енергії на площу поверхні межі поділу ( $E_I$ ) визначена за формулою (12):

$$E_I = \frac{E_T^{(CrN/ZrN)} - \frac{1}{2}(E_T^{CrN^*} + E_T^{ZrN^*})}{2S}, \quad (12)$$

де  $E_T^{(CrN/ZrN)}$ ,  $E_T^{CrN^*}$  та  $E_T^{ZrN^*}$  – сумарні енергії 128-атомних релаксованих структур CrN та ZrN: суперкомірок, гетероструктури і напружених відповідно.

Для всіх структур  $a$  та  $b$  вектори комірок були однаковими.  $S$  – область межі поділу.

Енергія формування на одиницю площі гетероструктури CrN/ZrN (001) виражається відношенням (13):

$$E_{Form} = E_{Str} + E_I, \quad (13)$$

де  $E_{Str}$  – енергія деформації розраховується за формулою (14):

$$E_{Str} = \frac{\frac{1}{2}(E_T^{CrN^*} - E_T^{CrN} + E_T^{ZrN^*} - E_T^{ZrN})}{2S}, \quad (14)$$

Енергія формування може бути позитивною чи негативною, що означає, що з термодинамічної точки зору, гетероструктура CrN/ZrN (001) може мати гіршу стабільність ніж відповідні об'ємні матеріали. Енергія межі поділу визначається хімічним зв'язком на межі поділу CrN та ZrN, що дозволяє контролювати адгезійні властивості покриття. Енергія деформації визначається невідповідністю решіток: чим більша невідповідність решітки, тим більшим є внесок позитивної деформації  $E_{Str}$  в енергію формування.

Енергія заміщення, що пов'язана з заміщенням одного атому Cr або Zr одним атомом Si, для об'ємного матеріалу [ $n = 32$ ] та для гетероструктур [ $n = 32$ ] визначається за формулами (15) та (16) відповідно:

$$E_{Si} = \frac{E_T^{M_{n-1}Si_1N_n} - E_T^{M_nN_n} - E_T^{Si} + E_T^M}{2n}, \quad (15)$$

$$E_{Si} = \frac{E_T^{M_{1n-1}Si_1N_n/M_{2n}N_n} - E_T^{M_{1n}N_n/M_{2n}N_n} - E_T^{Si} + E_T^{M_1}}{2n}. \quad (16)$$

У формулах (12) та (13)  $M$ ,  $M_1$ ,  $M_2$  – Si, Cr та Zr;  $E_T$  – загальна енергія для гетероструктур, об'ємного Si і M та M-N структур.

Для CrN та ZrN розраховані параметри решітки становлять  $a(\text{CrN}) = 4,110 \text{ \AA}$  і  $a(\text{ZrN}) = 4,595 \text{ \AA}$ , що близька за значеннями до відповідних експериментальних значень  $a(\text{CrN}) = 4,135 \text{ \AA}$  [PDF 076-2494] та  $a(\text{ZrN}) = 4,60 \text{ \AA}$  [PDF 085-0961]. Розраховані енергії формування нітридів CrN та ZrN складають  $E(\text{CrN}) = 1,734 \text{ eV/атом}$  та  $E(\text{ZrN}) = 0,518 \text{ eV/атом}$  та збігаються з відповідними експериментальними значеннями  $E(\text{CrN}) = 1,836 \text{ eV/атом}$  та  $E(\text{ZrN}) = 0,586 \text{ eV/атом}$  [43]. Розраховані параметри решітки та енергії формування наведені у роботі [44] відповідно склали  $a(\text{CrN}) = 4,146 \text{ \AA}$  та  $E(\text{CrN}) = 0,441 \text{ eV/атом}$  і  $a(\text{ZrN}) = 4,618 \text{ \AA}$  та  $E(\text{ZrN}) = 1,686 \text{ eV/атом}$ . Очевидно, що розраховані нами характеристики добре узгоджуються з наявними у наукових джерелах експериментальними та теоретичними даними, що підтверджує надійність обраного теоретичного підходу.

### 3 ТЕОРЕТИЧНІ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

#### 3.1 Результати теоретичних та експериментальних досліджень для багат шарового покриття (TiAlSiY)N/CrN імплантованого іонами Au<sup>-</sup>

Відомо, що твердий розчин  $Ti_{1-x}Al_xN$  може бути зміцнений за рахунок його спінодального розкладання. Проте дослідження впливу міжфазових меж та невідповідності решіток у багат шарових системах на основі  $Ti_{1-x}Al_xN$  на рушійну силу розпаду даних твердих розчинів знаходиться на початковій стадії. Враховуючи цей факт, ми робимо акцент на дослідженні термодинамічного перемішування сплавів  $Ti_{1-x}Al_xN$  у  $Ti_{1-x}Al_xN/CrN(111)$ . Структура цієї суперрешітки близька до структури нанесених багат шарових покриттів, у яких кристаліти мають переважну орієнтацію (111). Ми припускаємо, що послідовність шарів  $Ti_{1-x}Al_xN/CrN$  в нанесених багат шарових покриттях впливає переважно на їх міцнісні властивості, оскільки загальний вміст Si та Y дуже малий і не перевищує 0,6 ат. % [45].

На рис. 10 наведено розраховані енергії змішування для випадкових сплавів  $Ti_{1-x}Al_xN$  у порівнянні з отриманими в інших теоретичних дослідженнях 48-атомних і 36-атомних SQS цих сплавів.

На рис. 11 показана атомна конфігурація суперкомірки  $Ti_{0,25}Al_{0,75}N/CrN(111)$ . Структура типу NaCl є «полярною» в напрямку (111) (z-напрямок на рис. 11). Отже, область розділу в суперрешітці являє собою два сусідніх шари  $Ti_{1-x}Al_xN$  і Cr, розділені шаром азоту. Поряд зі старими зв'язками, в цій області з'являються нові зв'язки Ti-N-Cr і Al-N-Cr. Для парамагнітної пластини CrN локальні моменти Cr змінюються в діапазоні 2,0–2,1 мкБ залежно від локального оточення атомів хрому.

Розраховані в цій роботі значення  $E_{mix}$  близькі до отриманих для 48-атомних SQS. Видно, що максимум залежності  $E_{mix}(x)$  розташований ближче до B1-AlN. Інтенсивність цього максимуму в наших розрахунках дещо вища

порівняно з отриманою в [48], що може бути пов'язано з різницею в кількості атомів суперрешітки, що використовуються в обох підходах.

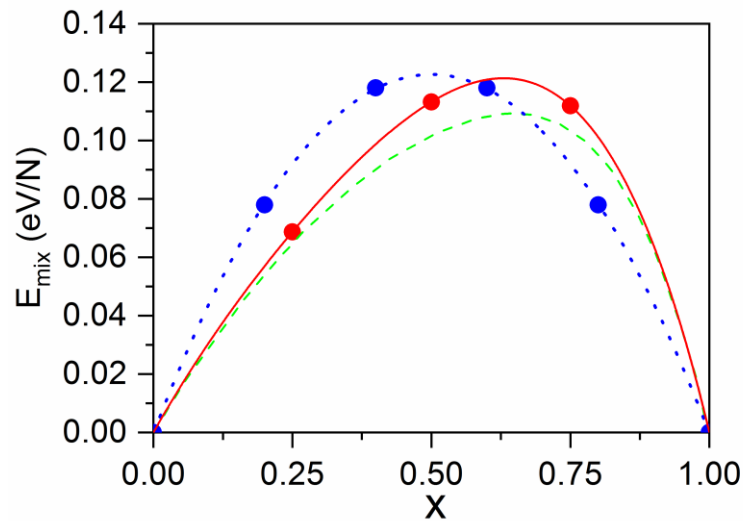


Рисунок 10 – Енергія змішування ( $E_{\text{mix}}$ ) як функція складу для SQS  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ , розрахована в: цій роботі (червона суцільна лінія), робота [46] (зелена пунктирна лінія) та робота [47] (синя пунктирна лінія). Тут і на наступних малюнках лінії є поліноміальними підгонками до точок даних (що розглядаються як орієнтир), а N – кількість атомів у  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$

На рис. 12 наведено розраховані енергії змішування для  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  в гетероструктурах у порівнянні енергіями змішування для чистих сплавів  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ . Усі значення  $E_{\text{mix}}$  додатні, що вказує на можливість фазового поділу. Залежність гетероструктури  $E_{\text{mix}}(x)$  демонструє такий самий асиметричний нахил у бік збагачених AlN композицій, як і у випадку  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ . Енергія змішування гетероструктур помітно зменшується відносно значень  $E_{\text{mix}}$  сплавів, що свідчить про стабілізаційний ефект багатошарової структури на основі CrN на сплавах  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ . Цей ефект може бути зумовлений утворенням кластерів в області розділу, властивих сплавам  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  і  $\text{Cr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{N}$ , які мають невеликі додатні значення  $E_{\text{mix}}$ . Ми оцінили енергії змішування сплавів  $\text{Cr}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{N}$  і  $\text{Cr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{N}$  і виявили, що вони становлять лише близько 20 % енергії  $\text{Ti}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{N}$ .



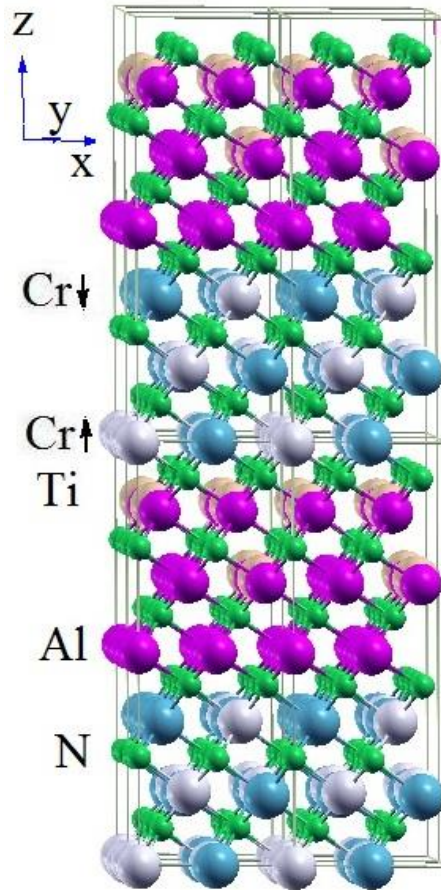


Рисунок 11 – Атомна конфігурація суперкомірки  $\text{Ti}_{0,25}\text{Al}_{0,75}\text{N}/\text{CrN}(111)$ , представлена у вигляді  $(2 \times 2 \times 2)$

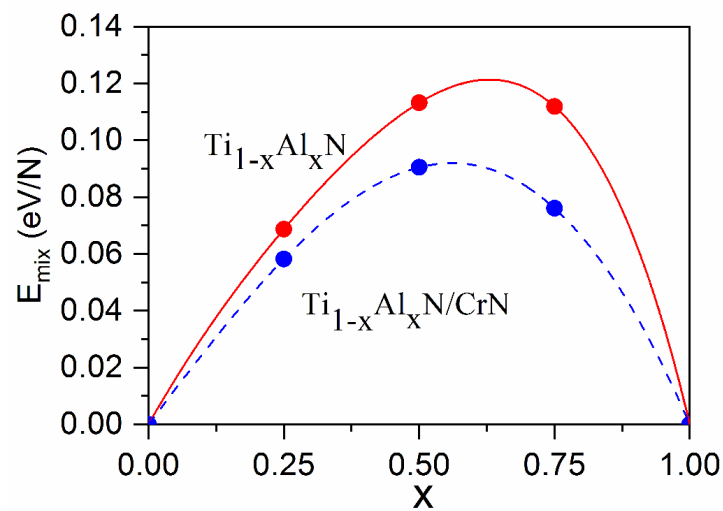


Рисунок 12 – Енергія змішування для випадкових твердих розчинів  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  і гетероструктур  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}/\text{CrN}(111)$

Залежність енергії утворення  $E_f$  та параметра решітки  $Ti_{1-x}Al_xN$  ( $a$ ) від складу  $x$  представлені на рис. 13. Наочно видно кореляцію між обома залежностями: чим ближче значення  $a$   $Ti_{1-x}Al_xN$  до параметра решітки CrN, тим менша енергія утворення гетероструктури. Результати, показані на рис. 6, передбачають, що утворення багатих AlN гетероструктур є енергетично вигідним.

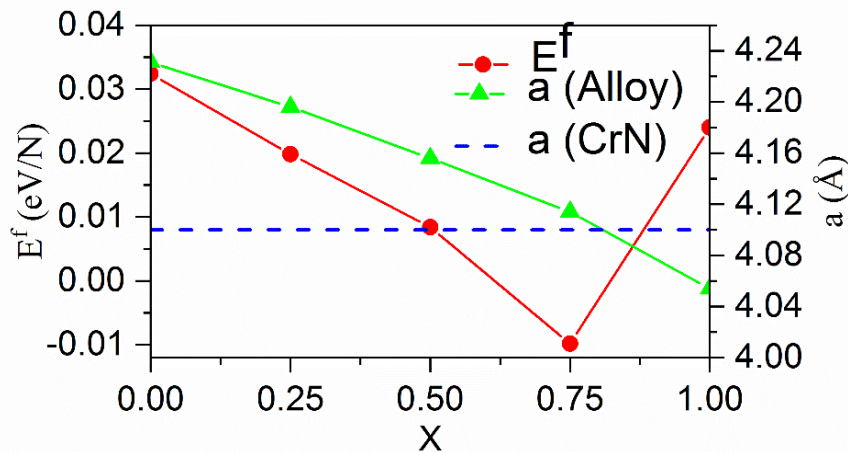


Рисунок 13 – Енергія утворення  $E_f$  гетероструктур та параметр решітки сплавів  $Ti_{1-x}Al_xN$  ( $a$ ) як функція складу  $x$ . Горизонтальна пунктирна лінія позначає параметр решітки CrN.

Профіль глибини проникнення іонів в покриття  $(TiAlSiY)N/CrN$ , оцінений за допомогою програмного пакету SRIM 2013, показаний на рис. 14. Для даної напруги оцінений діапазон іонів високих доз. Оскільки структура покриття  $(TiAlSiY)N/CrN$  має періодично модульоване покриття, отримані дані були інтерпретовані відповідно до даних ЕДС аналізу і карт розподілу елементів по глибині [49].

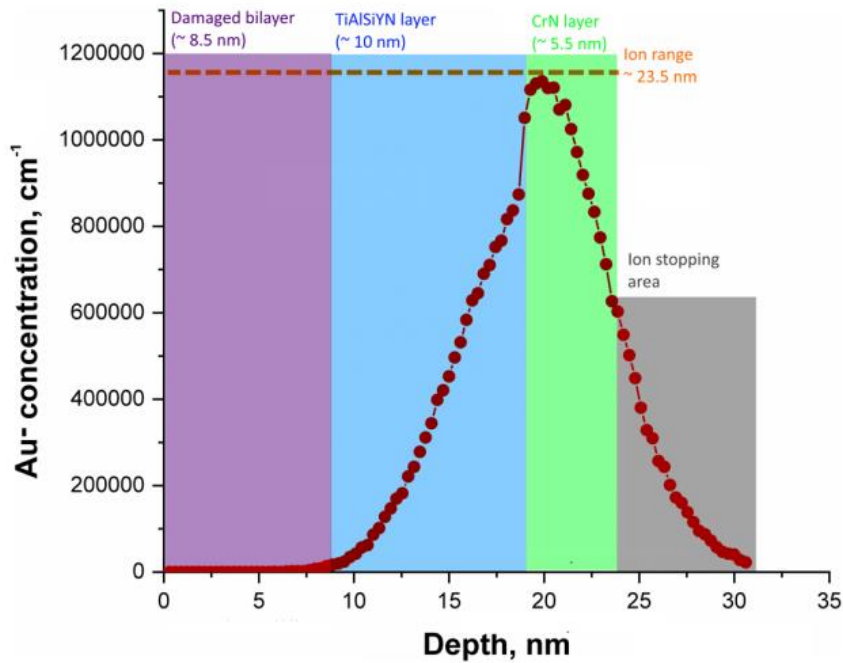


Рисунок 14 – TRIM-моделювання глибини проникнення іонів  $\text{Au}^-$  у покриття  $(\text{TiAlSiY})\text{N}/\text{CrN}$  (результат експерименту)

Спочатку іони  $\text{Au}^-$  переміщуються через пошкоджену поверхневу зону (~8,5 нм), потім іонний потік повністю проходить 1-й видимий шар  $(\text{TiAlSiY})\text{N}$  (~10 нм) і зупиняється в шарі  $\text{CrN}$  на глибині приблизно 4,8 нм від межі розділу. Діапазон проникнення іонів у глибину становить ~23,5 нм. Слід відзначити, що розрахований коефіцієнт розпилення  $N$  виявився в 3 рази вище, ніж швидкості розпилення  $\text{Al}$  і  $\text{Ti}$ , що відбулося за рахунок селективного розпилення азота, як елемента з найменшою атомною масою.

На рис. 15 показані результати рентгеноструктурного аналізу при ковзному падінні променів зразка після осадження на глибині проникнення 1,68 мкм. Помітна переважна орієнтація осі текстури у площині (111), ясно видно основні (200) і (220) піки, властиві групі симетрії ГЦК решітки  $\text{NaCl}$ -типу  $Fm\bar{3}m$  (JCPDS 38-1420). Присутні галогеноподібні відображення гексагональних фракцій  $\text{AlN}$ , а також сліди метастабільних інтерметалевих сполук. Період решітки  $a = 0,4193$  нм, що менше табличних даних ( $a_0 = 0,4235$  нм), утворення достехіометричної фази пояснюється наявністю легуючих включень. Середній розмір кристалітів склав ~7-8 нм. Незважаючи

на те, що покриття з нітриду титану характеризуються широким діапазоном однорідності, спостерігається зменшення періоду решітки при відхиленні від стехіометричного вмісту азоту ( $Ti = 19,37\%$  і  $N \sim 54\%$ ).

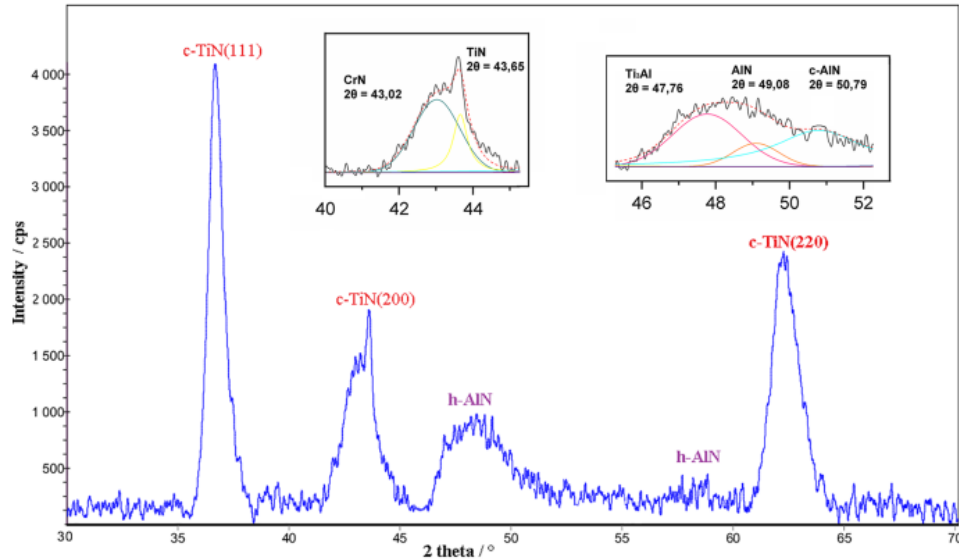


Рисунок 15 – Рентгенограма при ковзному падінні променів від покриття  $(TiAlSiY)N/CrN$  до імплантації іонами  $Au^-$ . (Кут падіння  $15^\circ$ )

На рис. 16 показані рентгенограми від багат шарового покриття  $(TiAlSiY)N/CrN$  до та після імплантації іонами  $Au^-$ . У покритті ідентифіковано фази  $TiN$  (PDF [065-0565]),  $CrN$  (PDF [065-2899]) та  $AlN$  (PDF [046-1200]) з гранецентрованою кубічною (ГЦК) решіткою та  $AlN$  з гексагональною щільнопакованою (ГЦП) решіткою. Дифракційний пік (111) розширюється внаслідок накладання піків (111) $TiN$ , (111) $CrN$  та (111) $AlN$ , що вказує на ефект когерентного зростання. Виявлено низькоінтенсивний пік (102) $AlN$  фази вюрциту (ГЦП-  $AlN$ ) при  $2\theta = 51,25^\circ$ , що ймовірно вказує на перебування  $AlN$  у нанокристалічному стані.

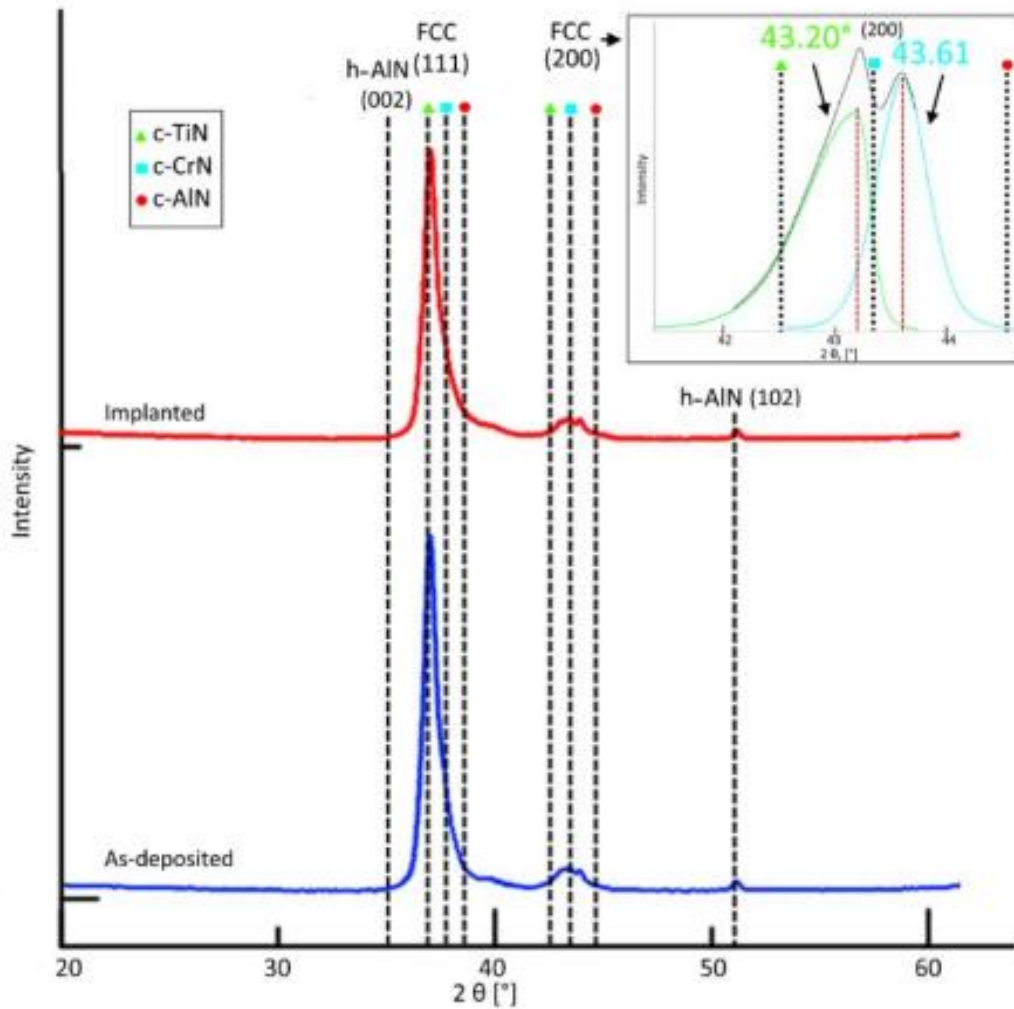


Рисунок 16 – Рентгенограми від багат шарового покриття (TiAlSiY)N/CrN до та після іонної імплантації Au<sup>-</sup>

Після іонного опромінення на рентгенограмах не зафіксовано істотних видимих змін. Негативні іони Au проникли у покриття на глибину ~150 нм, у той час як глибина проникнення рентгенівського променя РСА аналізу становить близько 1,5 мкм. Припускаємо, що включення Au в основному складаються з нелінійно розподілених кластерних та рентгеноаморфних структур.

Покриття (TiAlSiY)N/CrN додатково були досліджені методом Раманівської спектроскопії. Раманівське дослідження корелює з рентгеноструктурними дослідженнями, співвідношення інтенсивностей фаз кубічного TiN і гексагонального AlN, отриманих з рентгенівського спектру,

якісно збігається з модами оптичних і акустичних коливань. РФЕС дослідження верхніх шарів покриття (TiAlSiY)N/CrN вказують на дифузію атомів Si і N в результаті радіаційно-стимульованих процесів.

На рис. 17 показані мікрофотографія ВР-ПЕМ та відповідна їй електронограма багатошарового покриття (TiAlSiY)N/CrN до іонної імплантації Au<sup>-</sup>. Очевидно, що покриття має достатньо виражену наностовпчасту структуру, яка орієнтована аксіально до напрямку зростання. Розрахована товщина бішару становить ~18,5 нм, де верхній шар є (TiAlSiY)N, а нижній – CrN. Електронограма (рис. 17б) підтверджує наявність вираженого когерентного росту у напрямку (111), що добре узгоджується з даними рентгеноструктурного аналізу. Параметр решітки становить 4,193 Å, а середнє значення розміру зерна – 8 нм (ICDD 26-947).

У процесі імплантації приповерхнева зона покриття піддається аморфізації (рис. 17с), у результаті чого збільшується дефектність його мікроструктури. Негативні іони золота проникають у покриття на глибину ~20 нм, тобто, на глибину одного бішару. Розміри аморфізованих зерен зменшилися та становлять у середньому 3 нм. Електронограма (рис. 2с), отримана межі розділу опроміненого бішару TiAlSiYN-CrN з наступним не опроміненим шаром TiAlSiYN, показує, що зерна орієнтовані приблизно в одному напрямку, що свідчить про стабілізацію напружень когерентності. Зерна мають різні форми та розміри через імплантацію іонів високої дози та створення точкових дефектів у верхніх поверхневих шарах (рис. 17d).

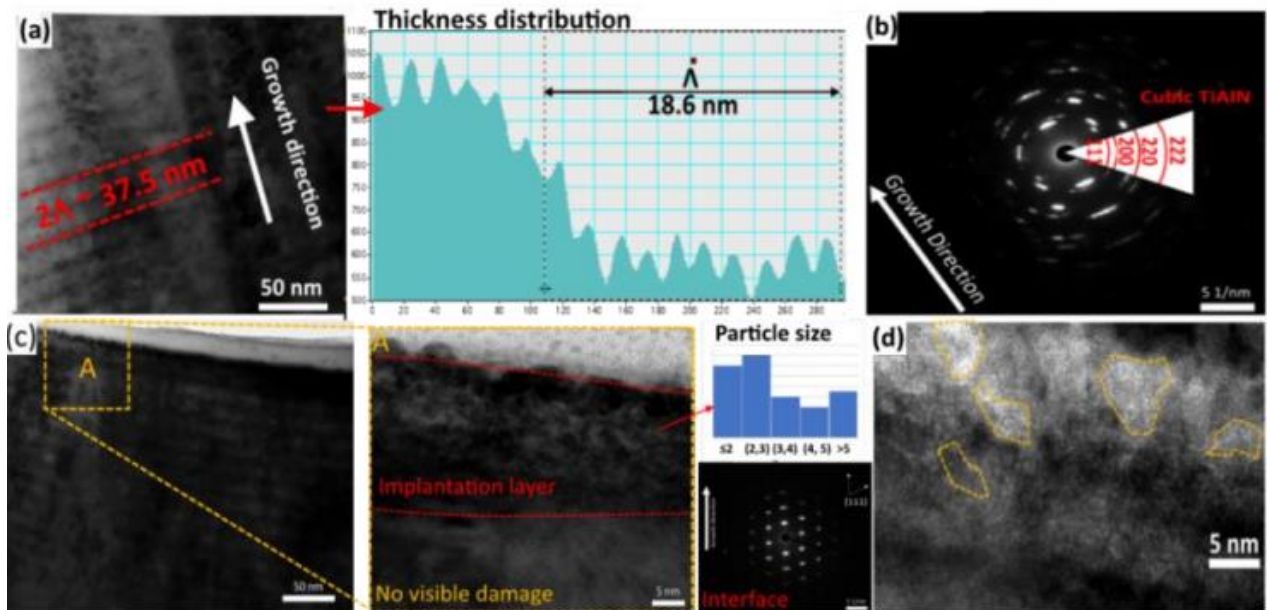


Рисунок 17 – ВР-ПЕМ зображення (а) та відповідна йому електронограма (b) багат шарового покриття (TiAlSiY)N/CrN до іонної імплантації; ВР-ПЕМ-зображення поперечного перерізу (c) та поверхні (d) багат шарового покриття (TiAlSiY)N/CrN після імплантації іонів Au<sup>-</sup>

Профіль розподілу елементів покриття (TiAlSiY)N/CrN по глибині до та після іонної імплантації Au<sup>-</sup>, отриманий з допомогою ВР-ПЕМ ЕДС показано на рис. 18. Хімічний аналіз за масою показав чітке розділення шарів титану і хрому. Концентрації азоту становить ~50 % (очевидно, завдяки кращому поглинанню рентгенівського випромінювання), титану і хрому (28-32 %) та знаходяться в протифазі з періодом 16 нм. Іони кремнію та ітрію дають слабкий сигнал, оскільки вони більш перерозподілені за обсягом.

Покриття виготовлено з катода TiAlSiY зі співвідношенням Ti/Al 2,7/1, тоді як спектри ЕДС показують Ti/Al =3,6/1. Майже 1,5-кратне падіння вмісту алюмінію означає переважно нелінійний розподіл у надрешітці як наслідок процесів масового потоку осадження. Для визначення фізико-хімічних властивостей необхідно отримати детальну інформацію про хімічні зв'язки, що доступно методом РФЕС.

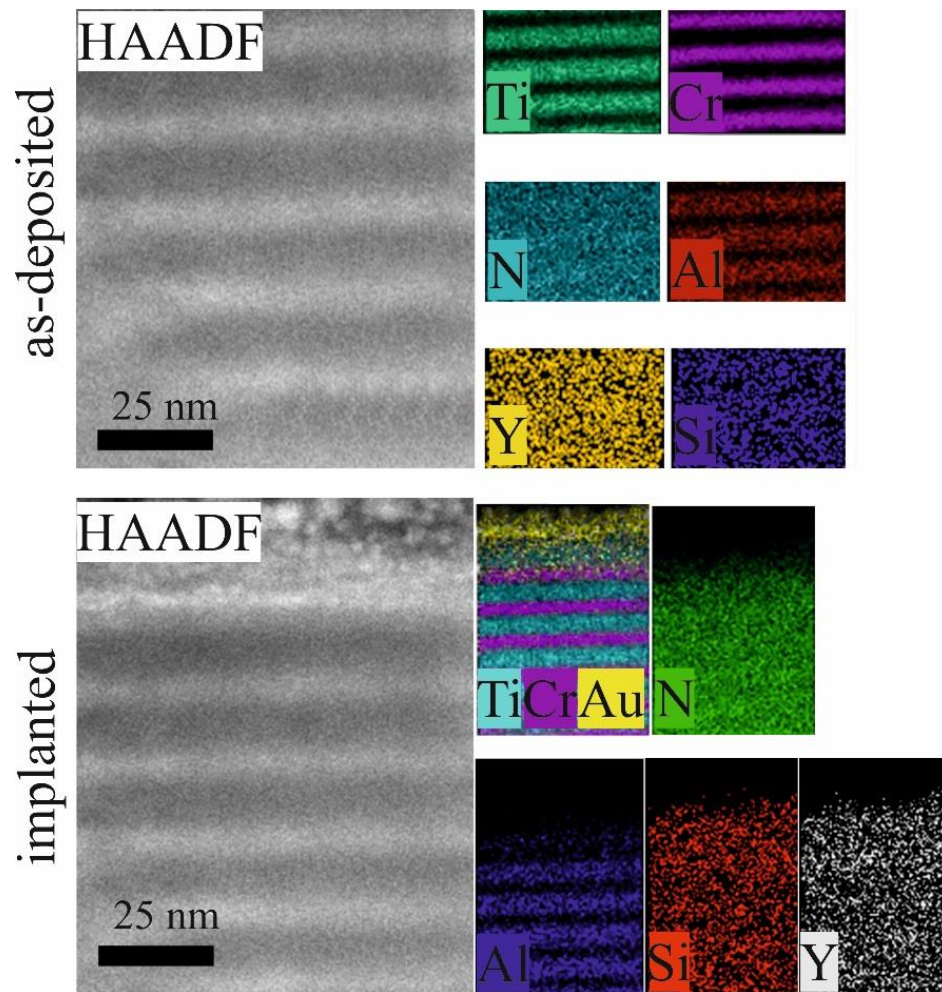


Рисунок 18 – ВР-ПЕМ зображення поперечного перерізу та відповідні їм карти розподілу елементів по глибині багат шарового покриття  $(\text{TiAlSiY})\text{N}/\text{CrN}$  по глибині до та після іонної імплантації  $\text{Au}^-$

На рис. 19 показаний загальний РЗР-спектр, отриманий для покриття  $(\text{TiAlSiY})\text{N}/\text{CrN}$  до та після опромінення іонами  $\text{Au}^-$ , на якому позначені кінематичні межі елементів покриття. На жаль, геометрія пучка іонів не дозволила розділити шари на отриманих спектрах через їх нанорозмірну товщину ( $\leq 20$  нм).

На рис. 20 представлено профілі розподілу елементів покриття по глибині, отримані РЗР методом.



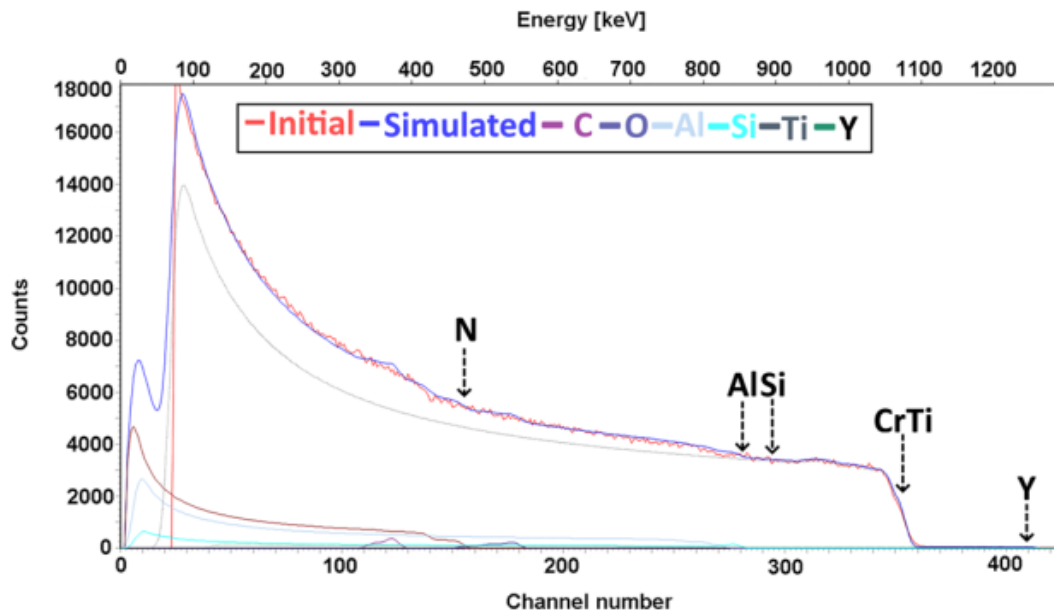


Рисунок 19 – РЗР-спектри багатшарового покриття (TiAlSiY)N/CrN до (червоний) та після (синій) іонної імплантації Au<sup>-</sup>

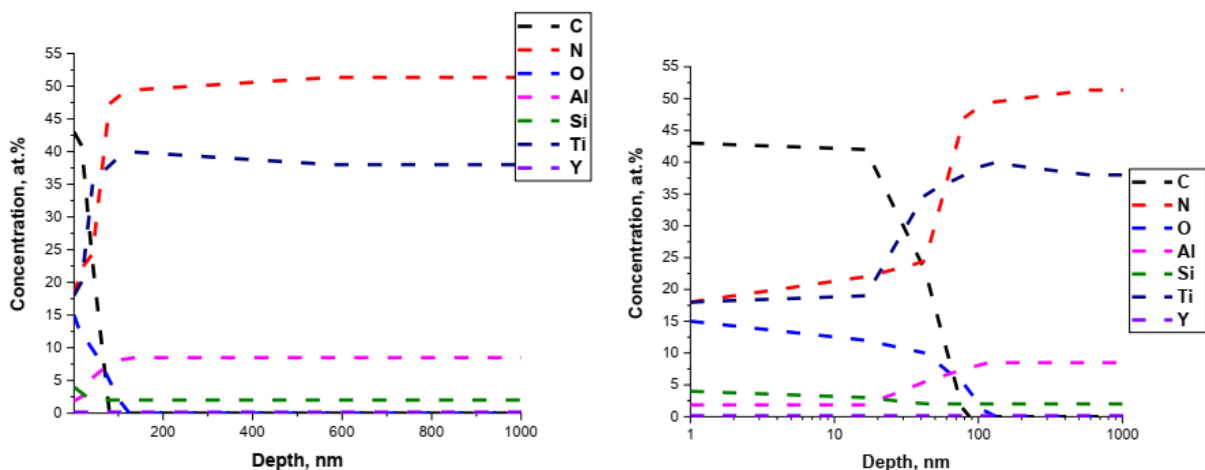


Рисунок 20 – Профілі розподілу елементів по глибині багатшарового покриття (TiAlSiY)N/CrN до (зліва) та після (справа) іонної імплантації Au<sup>-</sup>

На рис. 21 показані результати ВІМС досліджень багатшарового покриття TiAlSiYN/CrN до та після імплантації іонів Au<sup>-</sup>. Глибина профілювання складала ~1,4 мкм, що дозволило провести якісний аналіз трьох поверхневих бішарів TiAlSiYN/CrN (~86,9 нм). В обох випадках (до та після опромінення) стехіометрія покриттів відповідала елементному складу розпорошеної мішені. Зменшення інтенсивності коливань при збільшенні часу

розпилення не пов'язане з руйнуванням багат шарової структури. Це вказує на зміну швидкості розпилення і збільшення кривизни інших шарів.

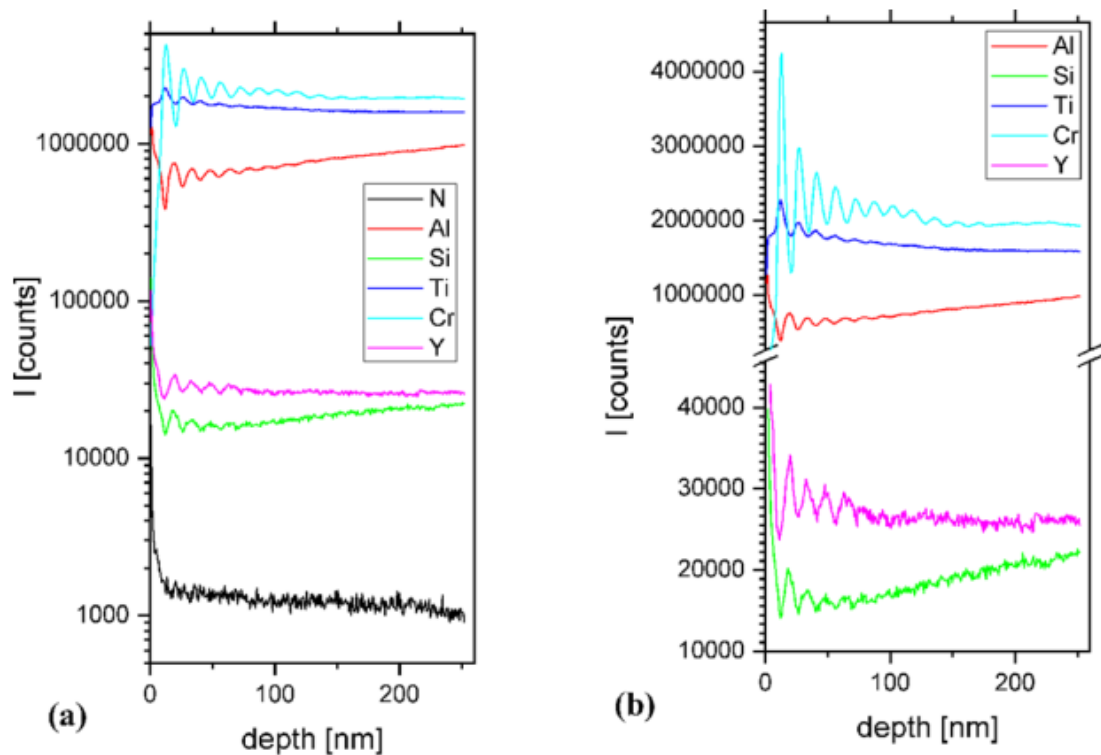


Рисунок 20 – ВІМС профілі розподілу елементів по глибині покриття TiAlSiYN/CrN до (зліва) та після (справа) іонної імплантації Au<sup>-</sup>

Профілі елементів Si і Y до опромінення вказують на їх приблизно однакову концентрацію у покритті. Профіль азоту найнижчий серед складових елементів. Падіння інтенсивності пов'язане з подвоєними коливаннями струму іонів азоту, що викликані зміною ефекту матриці і високою швидкістю розпилення по товщині шару.

Іонна імплантація покриття TiAlSiYN/CrN викликала підвищення вмісту Ti, Al та Cr. Підвищення вмісту алюмінію пов'язано з утворенням гексагонального з'єднання AlN всередині (TiAlSiY)N-матриці, що добре корелює з рентгеноструктурними. Азот у покритті виявити не вдалося.

Щоб прояснити відсутність чи присутність азоту у глибині імплантованого покриття, було проведено ВІМС профілювання за нормованими іонними струмами Al, Cr, і N (див. рис. 21). Виявлені струми

іонів  $Al^+$  і  $Cr^+$  коливаються через розпилення шаруватої структури та посилюють емісію іонів  $N^+$ .

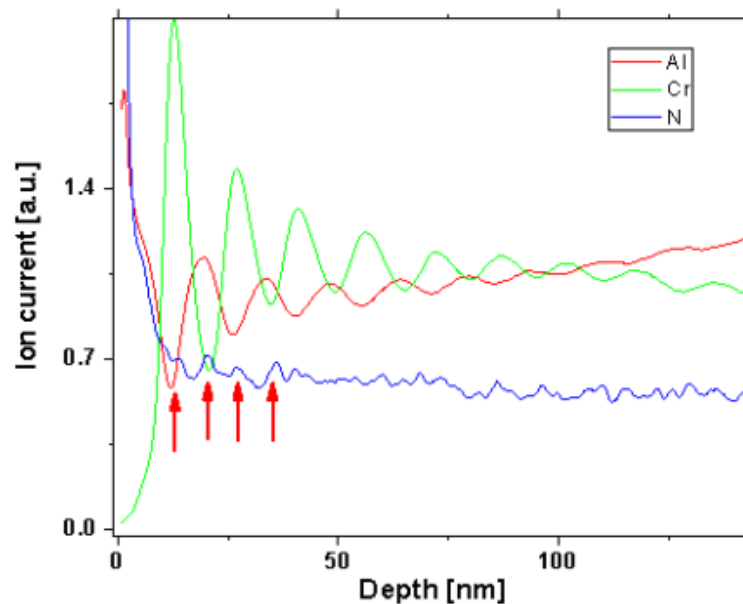


Рисунок 21 – WIMS профілі нормалізованих вторинних іонних струмів  $Al^+$ ,  $Cr^+$ ,  $N^+$  по глибині покриття  $TiAlSiYN/CrN$  після іонної імплантації  $Au^-$

Результати детального дослідження елементного складу та хімічних зв'язків багатошарового покриття  $(TiAlSiY)N/CrN$  до та після іонної імплантації  $Au^-$ , показано на РФЕС спектрах (рис. 22). РФЕС спектри вказують на появу безлічі піків в межах енергії зв'язку від 70 до 1230 еВ.

Пік  $Al\ 2s$  визначає насичення поверхні оксидом алюмінію як окислений, і у металевій (нітридній) формах. Дублет  $Pt\ 4d$  у діапазоні енергій 315–330 еВ вказує на залишковий кластер від нанесеної захисної плівки платини, яка використовувалася для структурних досліджень FIB-ВР-ПЕМ. Невеликі фракції ітрію представлені чітко вираженими лініями  $Y\ 3d$  в діапазоні енергій 155–152 еВ. Вузкий, асиметричний та опуклий пік при 83,05 еВ відповідає лінії  $Au\ 4f$  внаслідок опромінення іонами золота. Його поява в основному обумовлена невеликою концентрацією та нелінійним розподілом іонів золота. Поява забруднення ( $C\ 1s$ ) і окислення ( $O\ 1s$ ) є в межах норми для необробленої іонним пучком поверхні. Низькоінтенсивний пік  $Cr\ 2p$ , який можна чітко

побачити на спектрах імпантованого покриття  $Au^-$ , показує незначне пошкодження поверхні під час опромінення.

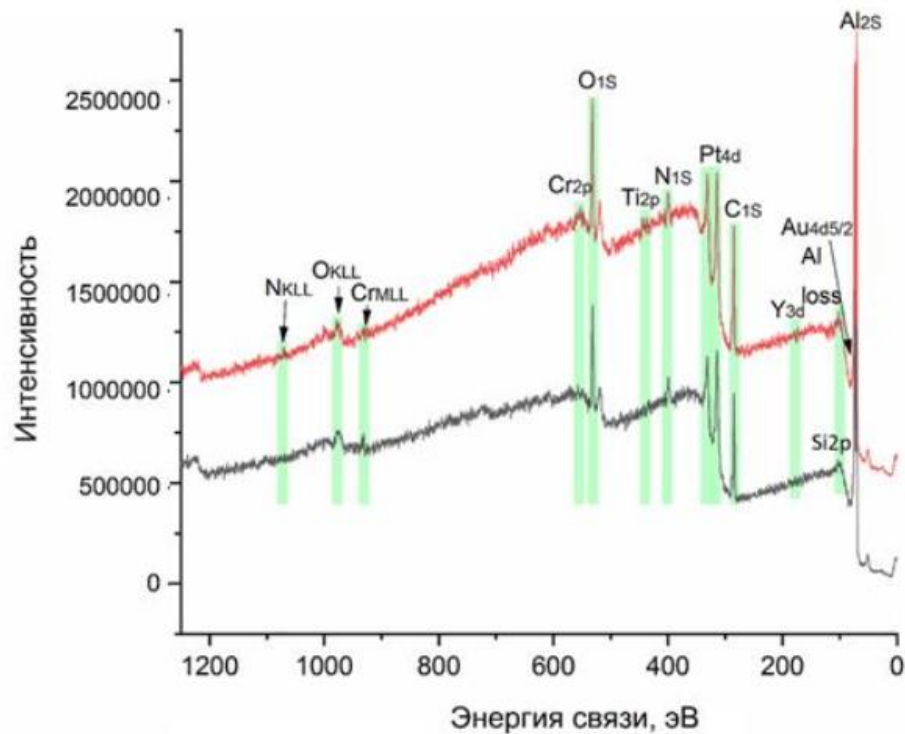


Рисунок 22 – РФЕС спектри багатшарового покриття  $(TiAlSiY)N/CrN$  до та після іонної імплантації  $Au^-$

Спектри, отримані для  $Ti\ 2p$ ,  $N\ 1s$  і  $O\ 1s$  для осадженого покриття, наведені на рис. 23. Метод високої роздільної здатності дозволяє визначити основний пік  $Ti$  при 458,1 еВ і додатковий при 456,1 еВ. За даними Курца та Генріха (1998), це значення енергії зв'язку більше підходить для зв'язків  $Ti-O$ , але експериментальний пік демонструє низьку інтенсивність і накладання фонового шуму, тому достовірна інтерпретація піків може бути складною. Деконволюція спектру  $N\ 1s$  вказує на те, що він складається з трьох піків на 396,7, 399,4 та 401,7 еВ. Широкий пік  $Si_3N_4$  при 396,7 еВ підтверджується сигналом  $Si\ 2p$  і відповідає літературним даним.

Пік при 399,4 еВ відповідає  $AlN$ , а неінтенсивний пік при 401,7 еВ, можливо, відповідає нерівноважній фазі  $Al-Ti-N$ . Отримані дані демонструють, що азот міцно зв'язується з алюмінієм, створюючи кубічні та

гексагональні фази AlN, а також з кремнієм, що створює аморфну фазу Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (порошкові кластери в твердій матриці). Наявність піків на спектрі O 1s свідчить про окислення поверхні. Найсильніший пік при 531,6 eV відповідає фазі, що переважає Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> через високу хімічну спорідненість Al до O, інші піки при 530,23 eV і 533,22 eV стосуються відповідно зв'язків Ti-O та Si-O.

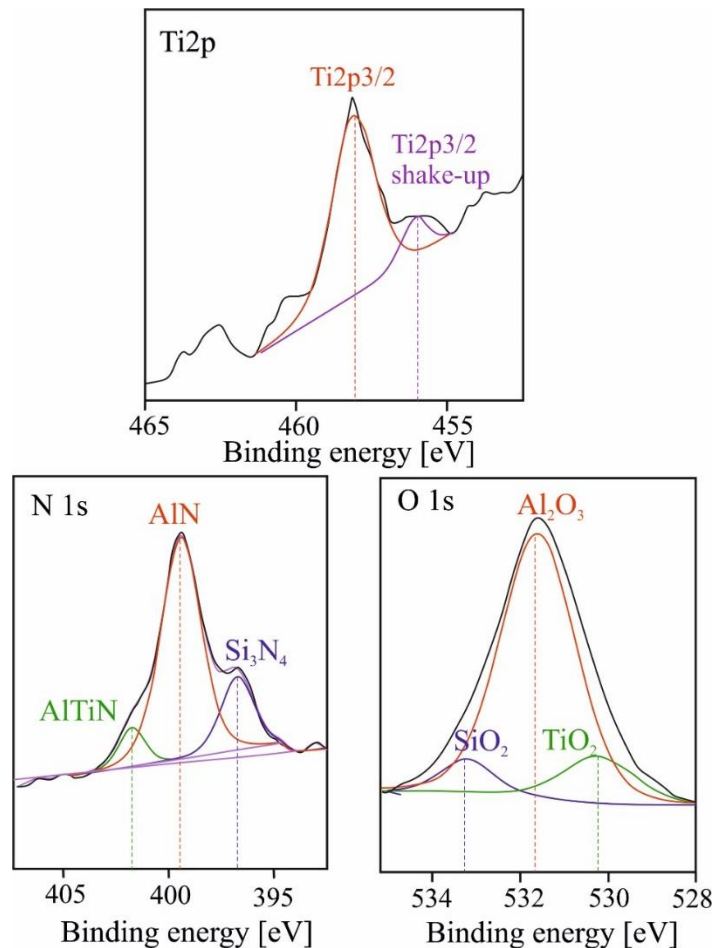


Рисунок 23 – Рівні ядра РФЕС високої роздільної здатності спектрів Ti 2p, N 1s і O 1s для багатшарового покриття (TiAlSiY)N/CrN до іонної імплантації Au<sup>-</sup>

Дані РФЕС спектрів Ti 2p, N 1s та O 1s для імплантованого багатшарового покриття (TiAlSiY)N/CrN майже подібні до даних для нанесеного зразка (див рис. 24). Основна відмінність між нанесеним і імплантованим покриттям виявлена для спектрів з найбільшим зсувом енергії зв'язку, тобто Al 2p і Si 2p. Спектр Al 2p представлений як симетричний дублет

зв'язків Al-O та Al-N. Центри піків зміщені з 73,62 і 70,32 для зразка, що депонується до 73,86 та 70,58 eV для імплантованого. Енергія зв'язку піків майже ідентична і становить приблизно 3,3 eV для обох зразків.

Спектр Si 2p, що відповідає зв'язку Si-N, стає в 3 рази ширшим для імплантованого зразка. Енергія зв'язку зміщується від 101,96 (SixNy) до 101,56 eV (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). Іонне опромінення викликає велику кількість зв'язків Si-N, що призводить до утворення Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Міжфазні фази Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> можуть ефективно стабілізувати нанокристалічну структуру та запобігати реакції на межі розділу та перекристалізації під час термічних впливів.

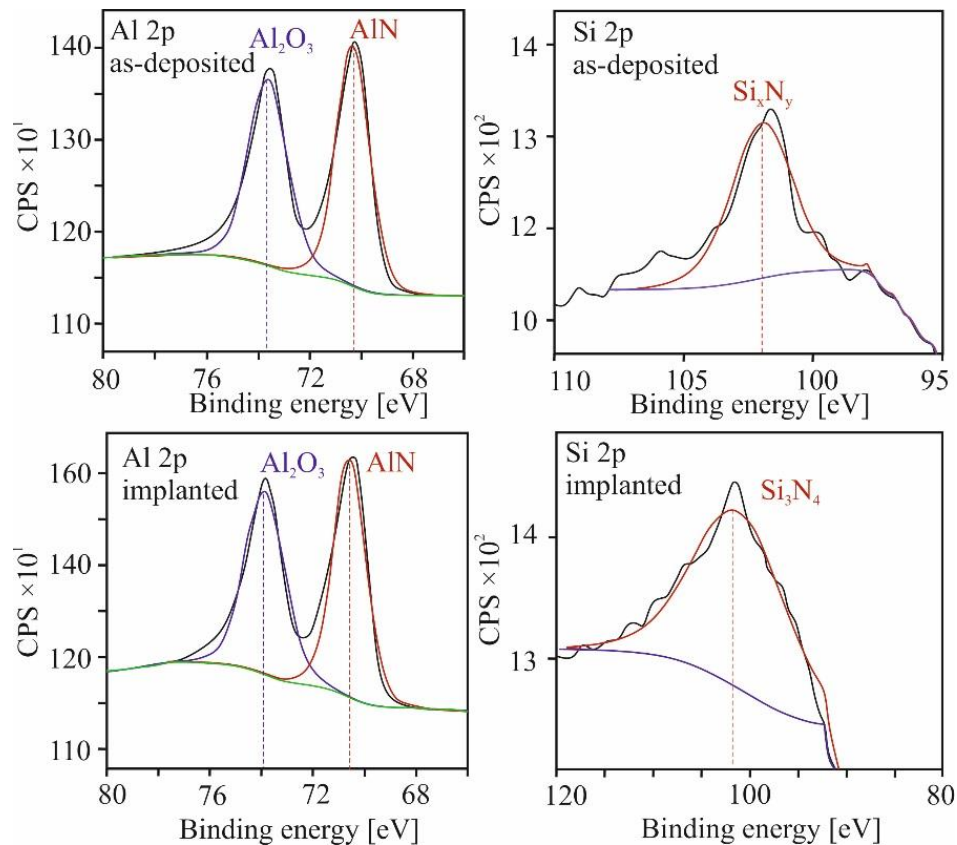


Рисунок 24 – Рівні ядра РФЕС високої роздільної здатності спектрів Ti 2p, N 1s і O 1s для багатoshарового покриття (TiAlSiY)N/CrN після іонної імплантації Au<sup>-</sup>

Рис. 25 ілюструє залежність навантаження на наконечник індентора від глибини вдавлення для покриття (TiAlSiY)N/CrN до і після іонної імплантації Au<sup>-</sup>. На вставках представлені відбитки наконечника індентора

Берковича до (верхній кут) і після (нижній кут) імплантації. Для імпантованих зразків глибина проникнення індентора збільшилася, що свідчить про зниження нанотвердості після опромінення. Індекс пластичності  $H/E^*$  помітно не зменшився але змінився з 0,1 до 0,096, що свідчить про поліпшення фізичних характеристик, тобто підвищення зносостійкості у порівнянні з відповідними роботами [50].

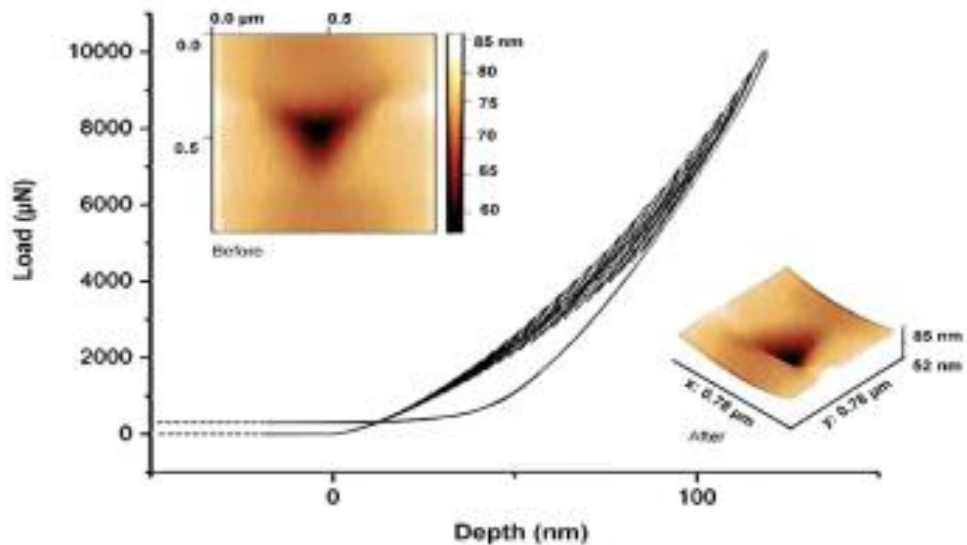


Рисунок 25 – Криві навантаження-розвантаження і АСМ-зображення відтиску індентора на поверхні покриття (TiAlSiY)N/CrN до і після іонної імплантації Au<sup>-</sup>

Вимірювання нанотвердості (див. рис. 26) покриттів (TiAlSiY)N/CrN до і після імплантації показали незначне зниження від  $H=35,5\pm0,2$  ГПа і  $E=367\pm2,8$  ГПа (до імплантації) й  $H=33,6\pm0,3$  ГПа і  $E=348\pm2,6$  ГПа (після імплантації).

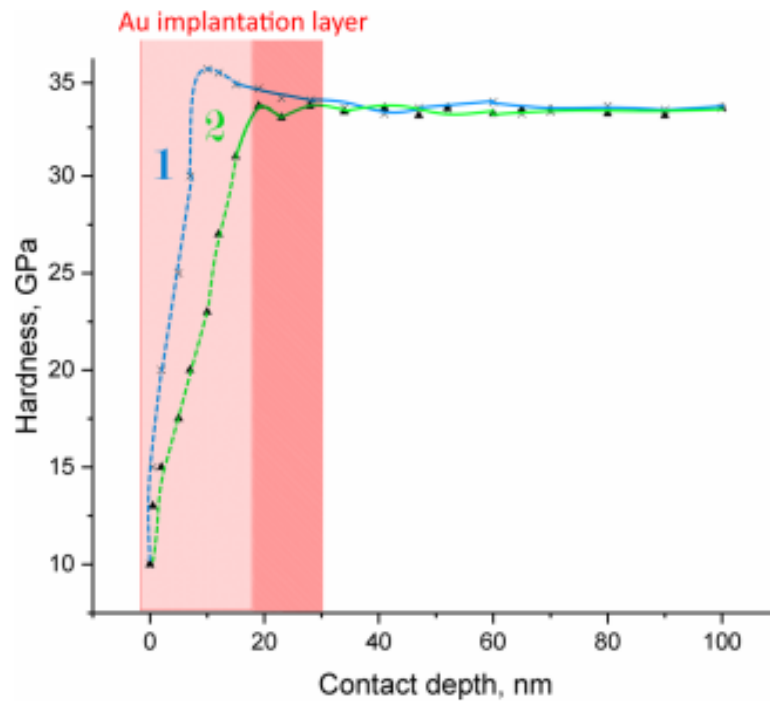


Рисунок 26 – Розподіл твердості покриття (TiAlSiY)N/CrN до (крива 1) та після (крива 2) імплантації іонами Au<sup>-</sup>

### 3.2 Результати теоретичних та експериментальних досліджень для багат шарового покриття ZrN/CrN імплантованого іонами Si<sup>+D</sup>

Для більш детального вивчення властивостей на межі поділу покриттів ZrN/CrN були проведені теоретичні розрахунки із перших принципів для об'ємних структур CrN та ZrN, а також суперрешіток на основі гетероструктури CrN/ZrN (001). При виборі суперрешітки та орієнтації, враховувався той факт, що експериментальні покриття текстуровані та мають переважну орієнтацію кристалітів у напрямку (001) [51]. На рис. 27 показано розташування атомів у суперкомірці гетероструктури CrN/ZrN(001) та атомні конфігурації навколо одного атома кремнію в твердих розчинах Cr<sub>32</sub>Si<sub>1</sub>N<sub>32</sub> та Zr<sub>32</sub>Si<sub>1</sub>N<sub>32</sub> після структурної оптимізації.



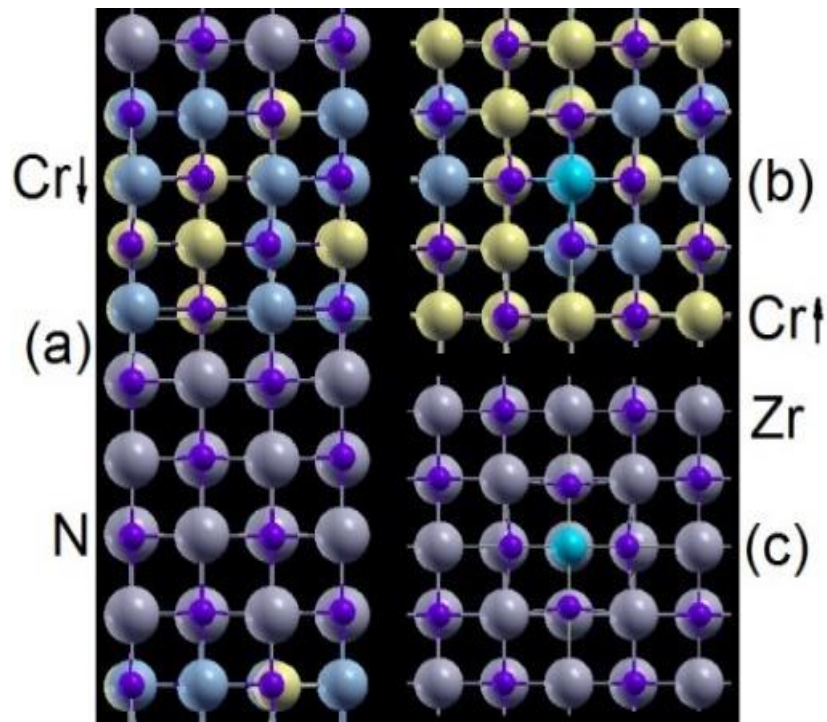


Рисунок 27 – Суперкомірка суперрешітки CrN/ZrN(001) (а) та атомні конфігурації навколо атомів кремнію (сині атоми) в CrN (б) та ZrN (в) комітках гетероструктури

За теоретичними даними з'ясовано, що атоми  $\text{Cr}^\uparrow$  та  $\text{Cr}^\downarrow$  у комітках гетероструктури (001) розповсюджені випадково і обоє присутні на межі фазового поділу. В залежності від оточуючого середовища їх магнітні моменти варіюються від 2,0 до 2,2  $\mu\text{B}$ . Оскільки параметр решітки  $a(\text{CrN})$  менше відповідного параметру  $a(\text{ZrN})$ , то у випадку формування когерентної суперрешітки ZrN/CrN, кристалічна решітка ZrN буде зменшуватися, а CrN відповідно розширюватися по бічній  $a$ - $b$  площині (100). Це очевидно з рис. 28, на якому показано зміни міжшарового простору ( $h$ ) вздовж напрямку [001] в гетероструктурі CrN/ZrN (001): в середині CrN та ZrN субодиниць  $h < h(\text{CrN})$  та  $h > h(\text{ZrN})$  відповідно.

Значення міжшарового простору на фазовому переході CrN/ZrN (001) менше середньої міжшарової відстані об'ємних структур CrN та ZrN (див. рис. 29). Це вказує на сильний хімічний зв'язок поблизу межі поділу CrN/ZrN.

Розрахована енергія на межі поділу для суперрешітки CrN/ZrN (001) становить  $-0,269$  Дж/м<sup>2</sup>.

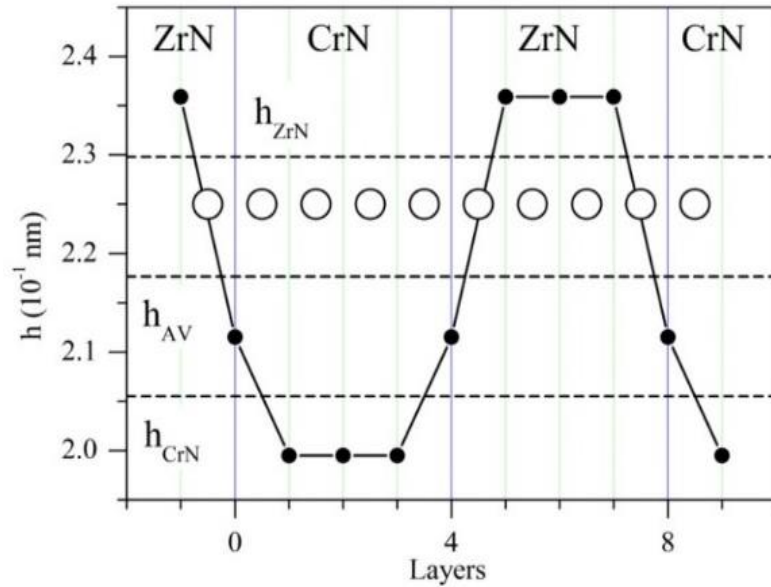


Рисунок 28 – Міжшарова відстань  $h$  в напрямку[001].  $\circ$  – ланцюг атомів вздовж напрямку [001]. ---- – міжшарова відстань об'ємних структур CrN і ZrN

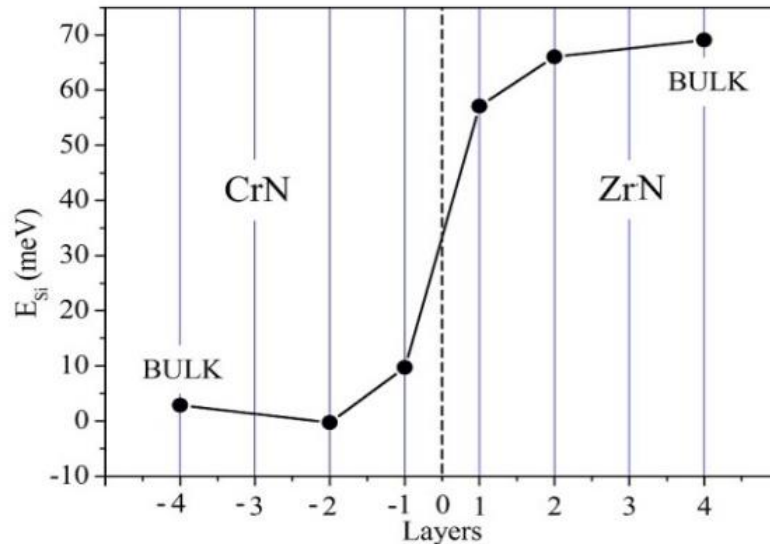


Рисунок 30 – Енергія заміщення атома металу атомом кремнію у шарах CrN та ZrN, перпендикулярних напрямку [001] в 128-атомних гетероструктурах CrN/ZrN (001). ---- – межу поділу. BULK – значення  $E_{Si}$  для об'ємних CrN та ZrN для 64-атомної суперкомірки

Негативне значення енергії вказує, що у порівнянні з напруженими об'ємними структурами CrN та ZrN для гетероструктури CrN/ZrN (001) формування межі поділу є енергетично вигіднішим. Однак енергія утворення,  $E_{form}$  складає 0,745 Дж/м<sup>2</sup>, має позитивне значення через високе значення енергії деформації  $E_{str} = 1,014$  Дж/м<sup>2</sup>. Звідси випливає, що суперрешітка CrN/ZrN (001) має метастабільний характер, що зумовлений накопиченням енергії деформації, що виникає внаслідок невідповідності решіток CrN і ZrN. Оцінена енергія змішування твердого розчину Cr<sub>16</sub>Zr<sub>16</sub>N<sub>32</sub> становить ~0,063 еВ/атом, що вказує, що рушійною силою для поділу фаз на бінарні складові є термодинамічна сила. Отримані результати показують, що експериментальні наносарові покриття CrN/ZrN будуть мати розмиті межі поділу.

Для отримання порогової енергії утворення вакансії Cr при опроміненні покриття ZrN/CrN іонами Si<sup>+</sup> з енергією  $E$ , потрібно замінити енергію заміщення  $E_d$ , необхідну для витіснення атома Zr від його вузла решітки в CrN в результаті пружних зіткнень, на  $E_{max}$ . Аналогічна заміна виконується для Zr та N.

Результати теоретичного моделювання імплантації багатосарових покриттів ZrN/CrN іонами Si<sup>+</sup> у показані на рис. 31.

За отриманими даними з'ясовано, що швидкість проникнення іонів Si<sup>+</sup> дозою 10<sup>17</sup> іон/см до багатосарового покриття починає сповільнюватися на глибині ~42 нм, що приблизно є межею поділу шарів CrN та ZrN. Максимальна концентрація атомів кремнію у шарі CrN становить ~15 ат. % та кількість зміщень на атом ( $d_{pa} > 100$ ) свідчить про явне формування обширних радіаційних процесів у структурі покриттях. Ці результати узгоджуються з вже оприлюдненими теоретичними розрахунками [52], у яких говориться, що покриття на основі нітридів перехідних металів можуть витримувати радіаційні пошкодження, що перевищують сотні зміщень на атом, що призводить до аморфізації їх кристалічної структури.

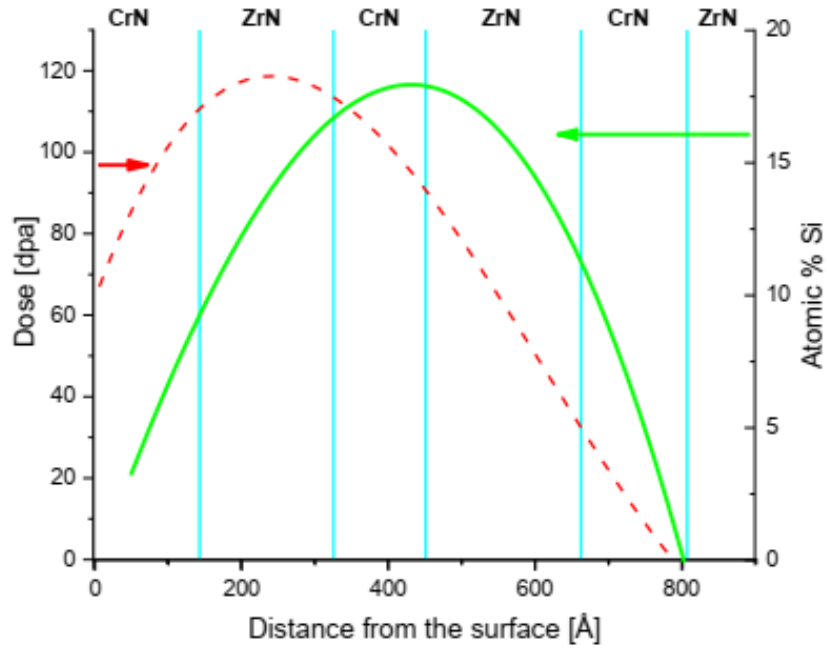


Рисунок 31 – Результати моделювання імплантації іонів  $\text{Si}^+$  у покриття  $\text{ZrN/CrN}$  на основі моделі Кінчіна-Піза

На рис. 32 показані рентгенограми від багат шарового покриття  $\text{ZrN/CrN}$  до та після опромінення іонами  $\text{Si}^+$ . Було ідентифіковано фази  $\text{ZrN}$  та  $\text{CrN}$  з гранецентрованою кубічною решіткою.

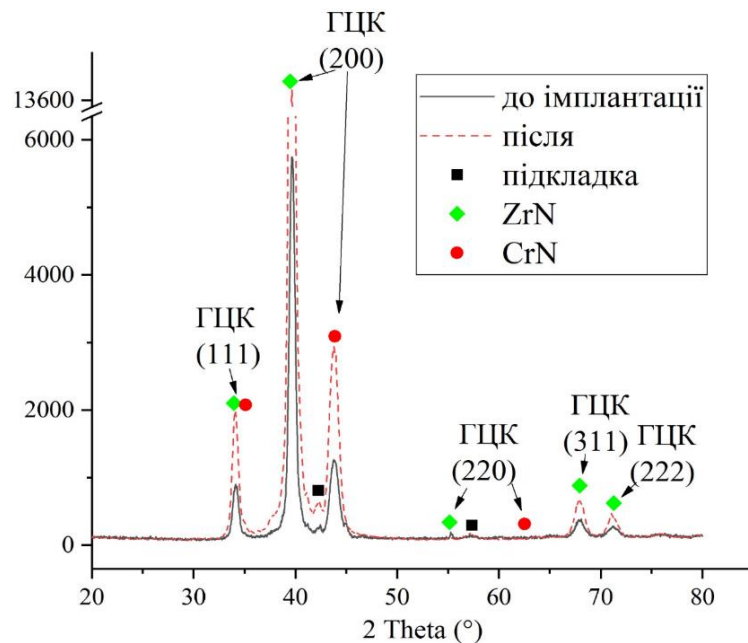


Рисунок 32 – Рентгенограми від багат шарового покриття  $\text{ZrN/CrN}$  до та після опромінення іонами  $\text{Si}^+$

Для обох рентгенограм домінуючим є дифракційні піки (200)ZrN та (200)CrN. Також ідентифіковані піки середньої інтенсивності (111)ZrN, (220)ZrN, (311)ZrN, (222)ZrN, (111)CrN та (220)CrN. Формування домінуючого піку від площини (200) вказує на текстуроване зростання нанокристалітів у покритті. Очевидно, що імплантація іонів  $\text{Si}^+$  призводить до розширення дифракційних піків та підвищення їх інтенсивності, що іноді збільшується двократно і більше ( $\times 2$  (311) та (222),  $\times 3$  (111) та (200)CrN). Такі зміни призводять до зменшення середнього розміру кристалітів від  $10 \pm 5$  нм (до імплантації) до  $8 \pm 4$  нм (після імплантації). Оскільки щільність дислокацій є обернено-пропорційною середньому розміру кристалітів ( $\sim 1/D$ ), можна стверджувати, що у імплантованому покритті спостерігається зменшення частки двовимірних дефектів у 1,5 рази.

На рис. 33 показані електронограми від багат шарового покриття ZrN/CrN до та після імплантації іонів  $\text{Si}^+$ . Отримано два види електронограм: у випадку не імплантованого покриття дебаєвські кільця розмиті та слабо-інтенсивні, у той час як іонна імплантація призводить до зростання інтенсивності кілець, усувається їх розмитість, що свідчить про формування у нанокристалічної структури. Кільця найвищої інтенсивності та чіткості відповідають (200)ZrN і (200)CrN, що підтверджує формування переважної орієнтації кристалітів у напрямку (200).

На рис. 34 показані електронно-мікроскопічні зображення багат шарового покриття ZrN/CrN у поперечному перерізі до (зліва) та після (справа) імплантування іонів  $\text{Si}^+$ . У випадку не імплантованого покриття нітридні шари мають рівномірно чіткі межі поділу. Темно-сірий контраст шарів відповідає ZrN. Їх товщина складає  $\sim 17$  нм. Шари CrN мають світло-сірий контраст, а їх товщина становить  $\sim 10$  нм. Тобто товщина шарів у періоді (період модуляції покриття) оцінена за електронно-мікроскопічним зображенням, не опроміненого покриття складає  $\sim 27$  нм.

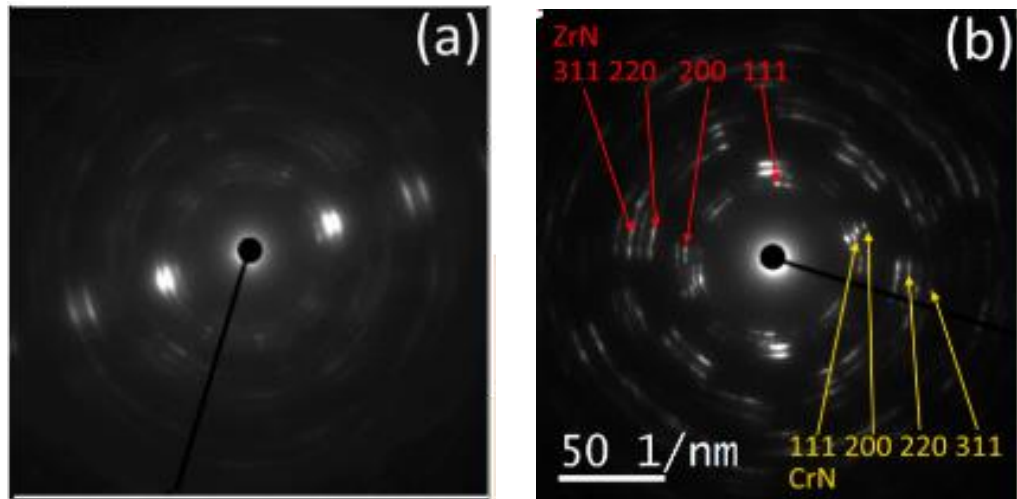


Рисунок 33 – Електронограми від багатошарового покриття ZrN/CrN до (а) та після (б) опромінення іонами Si<sup>+</sup>

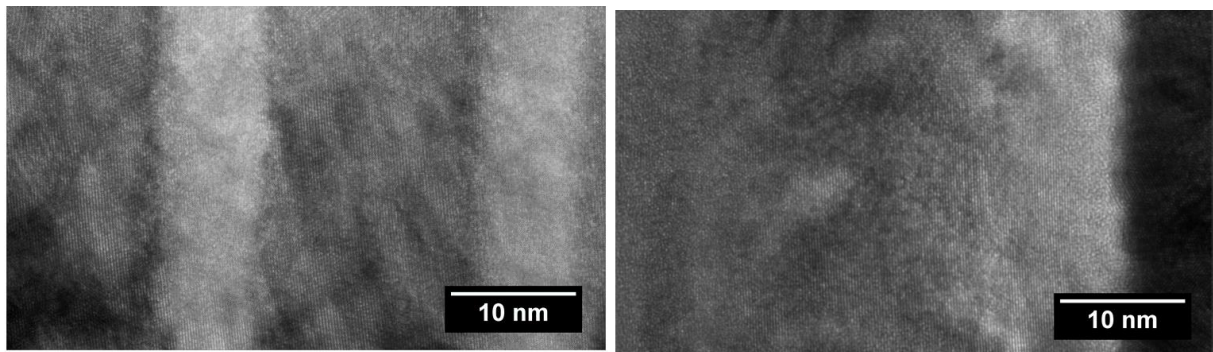


Рисунок 34– ПЕМ зображення багатошарового покриття ZrN/CrN у поперечному перерізі до (зліва) та після (справа) опромінення іонами Si<sup>+</sup>

На електронно-мікроскопічному зображенні покриття після імплантації межі між шарами розмивається, втрачається їх розрізнення за контрастом. Ідентифікації піддається лише перший поверхневий шар CrN, товщина якого складає ~9,7 нм. Наступний за ним шар ZrN має товщину ~25 нм. Таким чином, після іонної імплантації відбуваються значні структурні зміни, що призводять до розмиття меж поділу в результаті часткового перемішування атомів Zr та Cr, що збільшує товщину ZrN шарів.

Фур'є дифрактограми отримані від шарів CrN (справа) та ZrN (зліва) на основі аналізу програмою ORiGiN зображення, представленого на рис. 34,

показані на рис. 35. З'ясовано, що кристалічна структура відповідає кубічній сингонії, а найбільш інтенсивні є дифракційні рефлекси площини (200).

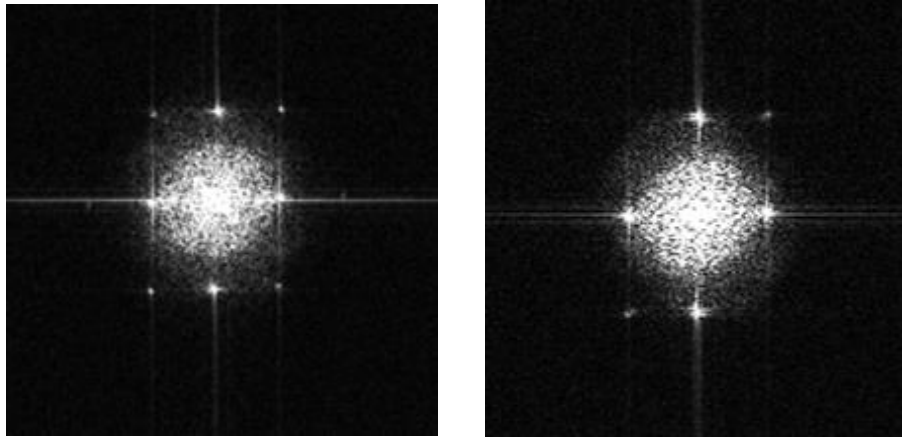


Рисунок 35 – Фур'є дифрактограми від шарів CrN (справа) та ZrN (зліва) багат шарового покриття ZrN/CrN після імплантації іонів Si<sup>+</sup>

У ході детального аналізу фазового складу шарів CrN було з'ясовано, що окрім кубічної фази ці шари містять аморфно-фазові області. Їх частка є відносно незначною та утворена в результаті імплантації іонів Si<sup>+</sup> та формуванням регіонів активного «іонного перемішування».

Аналіз результатів елементного складу приповерхневих шарів багат шарового покриття ZrN/CrN до та після імплантації іонів Si<sup>+</sup>, що показані на рис. 36, свідчить про значні кількісні зміни їх складу. Ймовірними причинами змін є протікання таких структурних процесів як дифузія, розчинення кремнію в решітках CrN та ZrN, іонно-індукована сегрегація атомів.

У результаті формування твердого розчину на основі Cr, Si, N і оточенні нанорозмірних зерен верхніх шарів нанофазою Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub> елементний склад 2-го і 3-го шару CrN становить (Cr<sub>20</sub>Si<sub>10</sub>Zr<sub>28</sub>)N. Склад 2-го та 3-го шару ZrN помітно відрізняється (Cr<sub>20</sub>Si<sub>6</sub>Zr<sub>25</sub>)N. До опромінення товщина шару CrN покриття ZrN/CrN (за рис. 36) складає ~17 нм, а ZrN – ~26 нм. У результаті імплантації іонів Si<sup>+</sup> відбуваються зміни розмірні зміни шарів, зокрема, товщина шару ZrN

до збільшується до  $\sim 35$  нм. Причиною цьому є збільшення каскадів зіткнень атомів Zr, вибитих іонами  $\text{Si}^+$ .

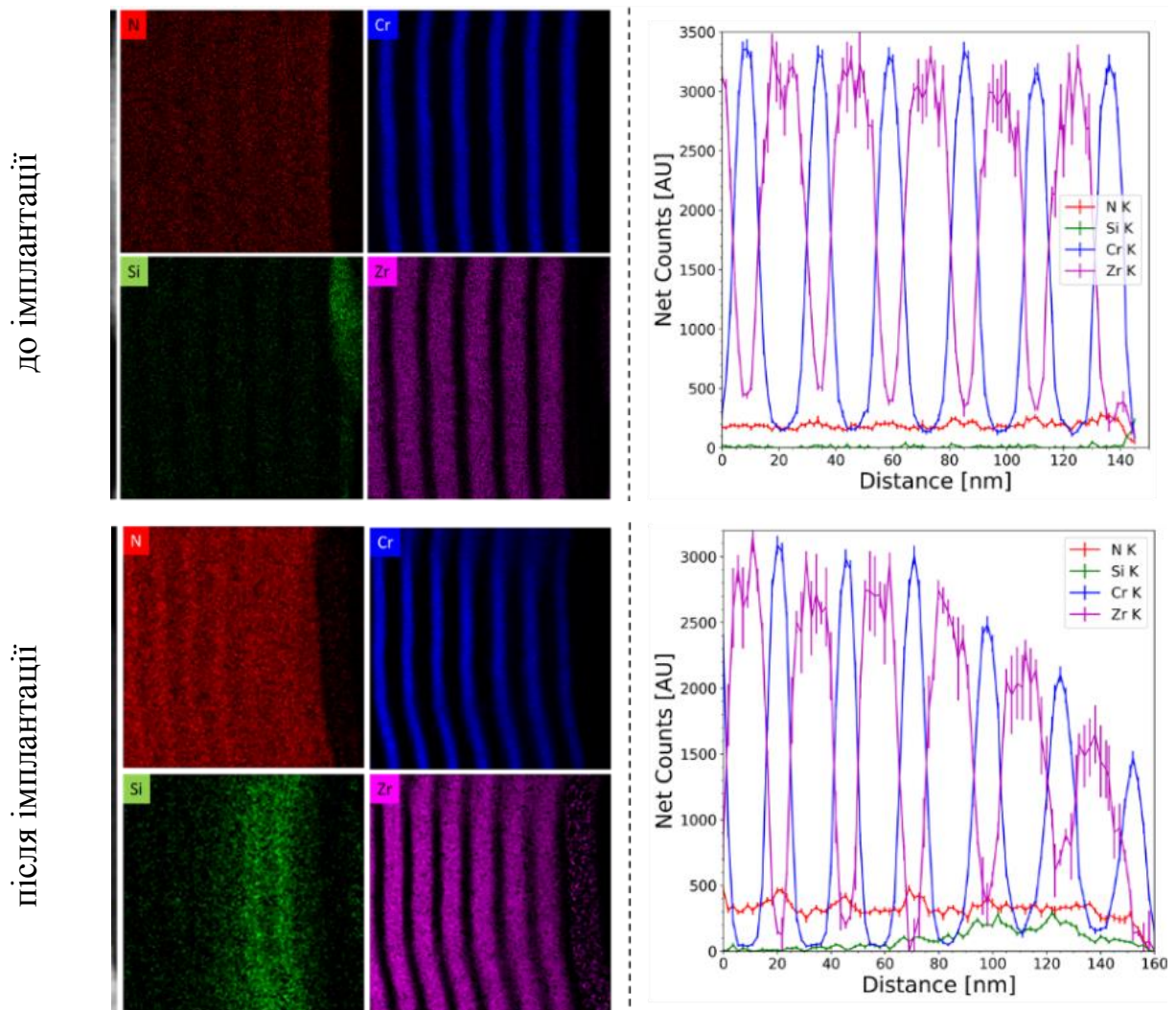


Рисунок 36 – Карти розподілу елементів у багат шаровому покритті ZrN/CrN до та після опромінення іонами  $\text{Si}^+$  та відповідні їм профілі розподілу елементів покриття по глибині

На рис. 37 показано PEM зображення поперечного перерізу покриття ZrN/CrN після опромінення іонами  $\text{Si}^+$  та результати аналізу елементного складу.



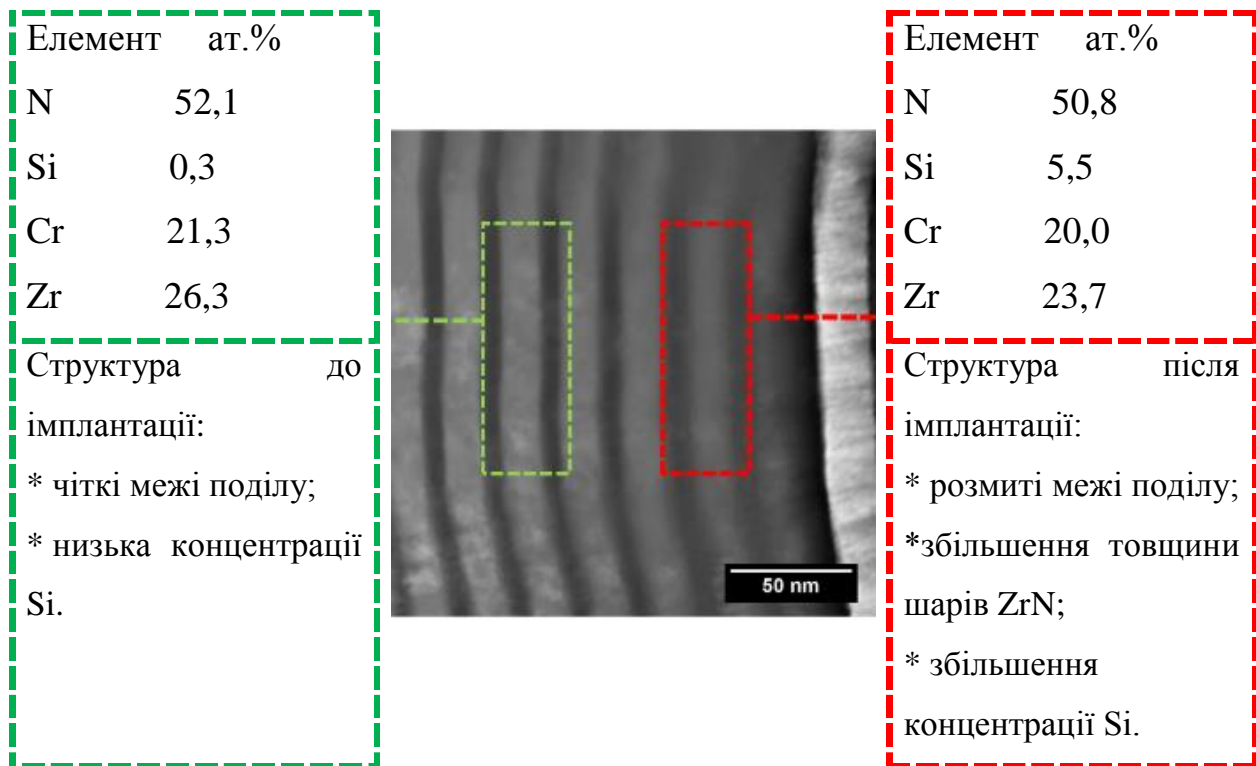


Рисунок 37 – Електронно-мікроскопічне зображення багатошарового покриття ZrN/CrN після імплантації іонів Si<sup>+</sup> та результати аналізу хімічного складу.

За даними хімічного аналізу з'ясовано, що концентрація Si складає 5,5 ат. %, та поступово зменшується до 0,3 ат. % вглиб покриття. Концентрація інших елементів знаходиться має практично однакові величини. Стехіометричний склад покриття за азотом до та після іонної імплантації зберігається (50,8<N>52,2 ат. %).

На рис. 38 представлений профіль розподілу складових елементів багатошарового покриття ZrN/CrN після опромінення іонами Si<sup>+</sup>. Тримані дані свідчать, що після імплантації атоми азоту перерозподіляються по поверхні покриттів, а їх концентрація змінюється у 2,5 в.о. Перерозподіл азоту пов'язаний з різницею енергії розпилення цирконію та хрому. Це підтверджено зростанням ширини ореолу ліній Zr, що практично у 2 рази ширший ореолу ліній Cr. За таких умов відбувається процес «іонного змішування», що є типовим для покриттів імплантованих іонами Si<sup>+</sup>. Також

профіль вказує на розчинення атомів Si у CrN шарах (~10 ат.%), що добре корелюється діаграмою фазового стану системи Si-Cr.

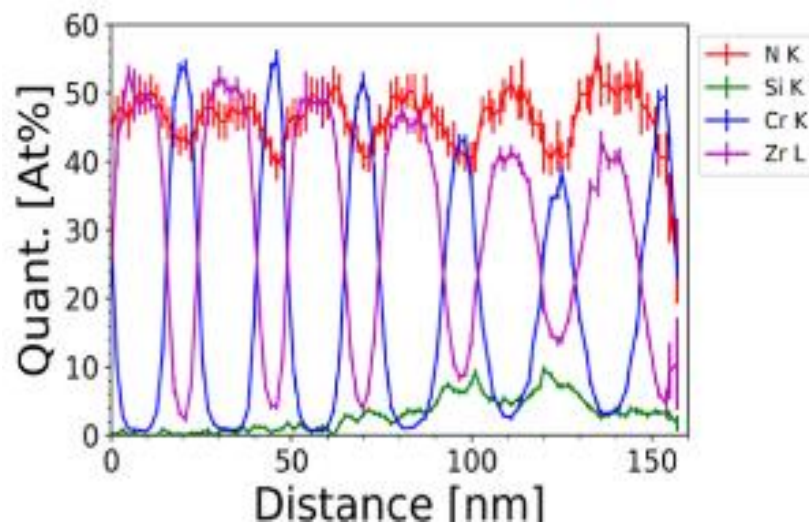


Рисунок 38 – Профіль розподілу складових елементів багатошарового покриття ZrN/CrN після опромінення іонами Si<sup>+</sup>

ВІМС дослідження покриття ZrN/CrN проводилися у кількох зонах з розміром 300 × 300 мкм (іонний струм 12 нА) та 450 × 450 мкм (іонний струм 55 нА) та показані на рис. 39.

Встановлено, що сигнал кремнію має флуктуаційний характер. Найвища концентрація атомів кремнію спостерігається ближче до межі поділу CrN/ZrN. Оскільки глибина отримання профілів ВІМС (150 нм) більша, ніж глибина СПЕМ-ЕДС аналізу (120 нм), отримані ВІМС дані є надійнішими.

Кореляція ВІМС профілів, що на рис. 39, та СТЕМ-ЕДС профілю (рис. 38) дозволила врегулювати сигнал від Si та побудувати нормалізований ВІМС-профіль (див. рис. 40), який підтверджує концентрацію кремнію на рівні ~10 ат. %.

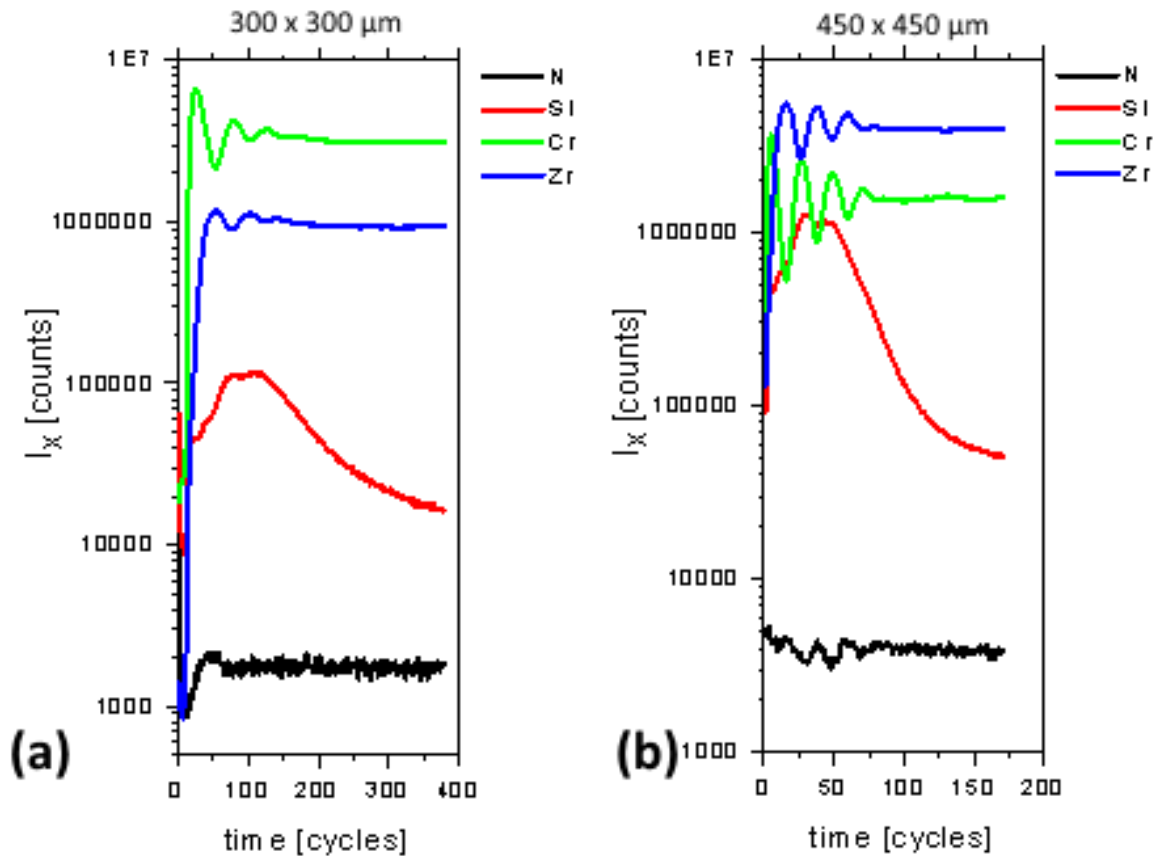


Рисунок 39 – Профілі розподілу складових елементів багат шарових покриттів ZrN/CrN після їх опромінення іонами  $\text{Si}^+$  отримані методом ВІМС

Сигнал від Si має форму дублету, а вершини його піків відповідають межам поділу шарів ZrN/CrN. Таким чином, на межі поділу шарів дійсно формується максимальна концентрація Si.

На рис. 41 представлені результати трибологічного випробування багат шарового покриття ZrN/CrN після імплантації іонів  $\text{Si}^+$  (АСМ зображення поверхні після випробування зношування та графік зношування відповідно до циклів). На першому етапі (етап припрацювання) після 35 000 циклів ефективна площа зношування поверхні покриття становить  $24,7 \mu\text{m}^2$ , а для другого етапу (сталій етап) після 10 000 циклів площа зношування поверхні покриття складала  $12,9 \mu\text{m}^2$ . Суттєвих пошкоджень доріжок зношування не виявлено.

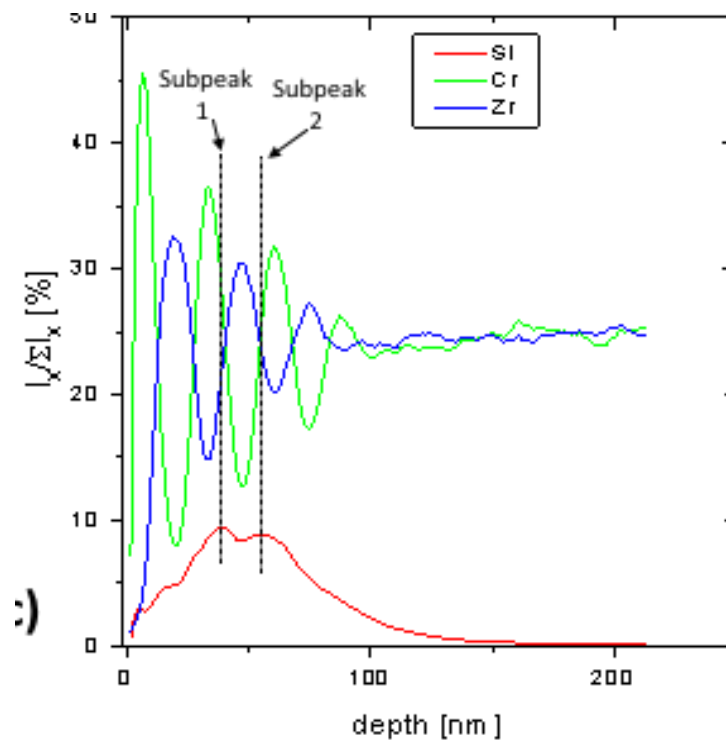


Рисунок 40 – Нормалізований ВІМС профіль розподілу складових елементів багат шарового покриття ZrN/CrN після опромінення іонами Si<sup>+</sup>

За отриманими даними встановлено, що домінуючим механізмом зношування є стирання контртіла Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> об покриття. Частики Si, що відкрішуються від контртіла, спричиняють передачу енергії у покриття в зоні їх контакту. Імплантація багат шарового покриття ZrN/CrN іонами Si<sup>+</sup> дозою 10<sup>17</sup> іон/см<sup>2</sup> численність меж поділу шарів зменшують швидкість зношування поверхні покриття. Під дією циклічного напруження частинки, які відірвалися від контртіла, викидаються із канавок зношування або закатуються в його тверді шари.

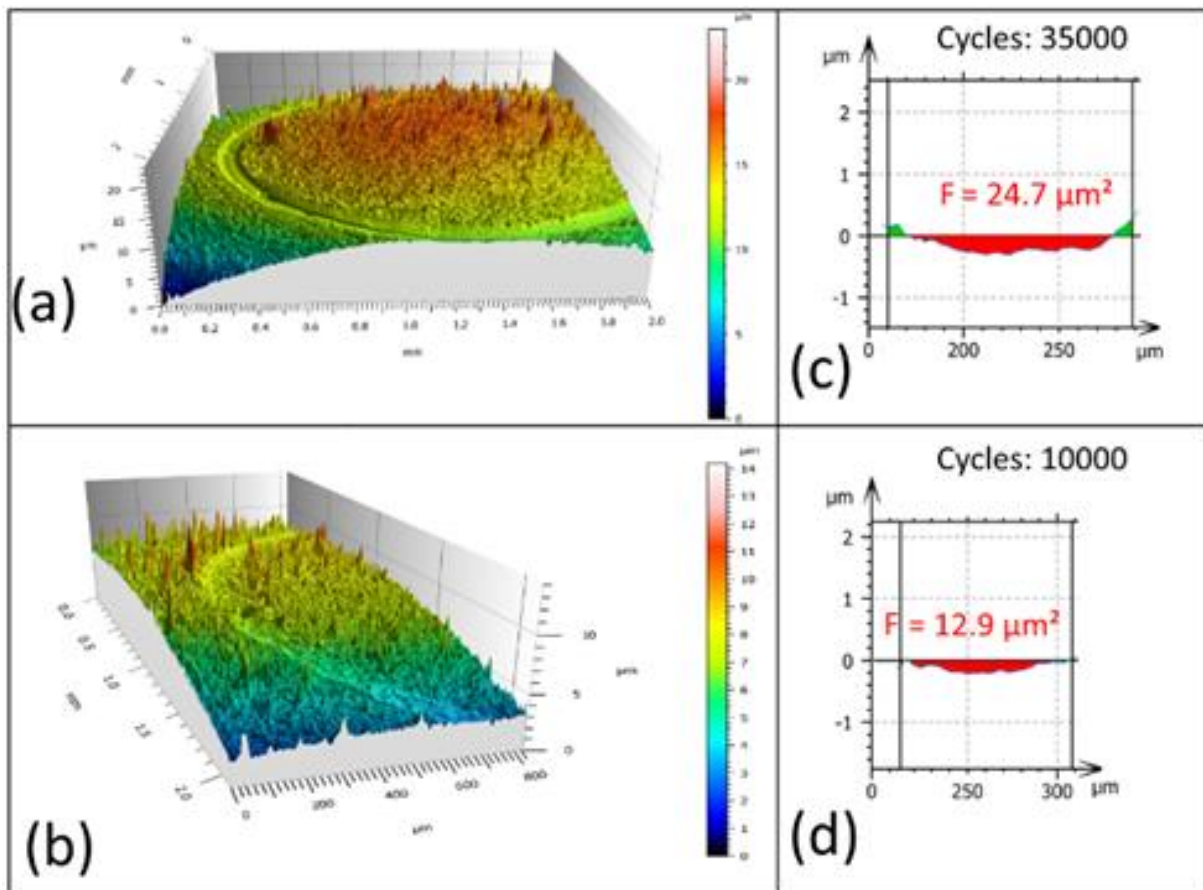


Рисунок 41 – АСМ зображення доріжок зносу багатошарових покриттів ZrN/CrN, опромінених іонами Si<sup>+</sup>, після 35 000 та 10 000 циклів та відповідні їм профілі

### 3.3 Результати експериментальних досліджень для багатошарового покриття TiZrHfNbVN імпантованого іонами Хе<sup>+</sup>

Аналіз рентгенограм, отриманих від покриття TiZrHfNbVN до та після імпантації іонів Хе<sup>+</sup> різних доз (рис. 42) виявив виражену гранецентровану кубічну структуру [53, 54]. Були ідентифіковані площини росту (111), (200), (220) і (222). Піки, властиві іншим фазам, не спостерігалося, що свідчить про достатньо хорошу радіаційну стійкість покриття TiZrHfNbVN. Це означає, що імпантовані іони Хе не змінюють стан хімічного зв'язку покриття.

Розмір зерна покриттів до опромінення становить 14 нм, а після зафіксоване незначне зменшення: 13,5 нм (доза  $5 \times 10^{11}$  іон/см<sup>2</sup>), 13,0 нм (доза

$5 \times 10^{12}$  іон/см<sup>2</sup>), 13,6 нм (доза  $5 \times 10^{13}$  іон/см<sup>2</sup>). Зменшення розміру зерна запобігає міграції меж зерен у результаті збільшення кількості центрів переважного зародження.

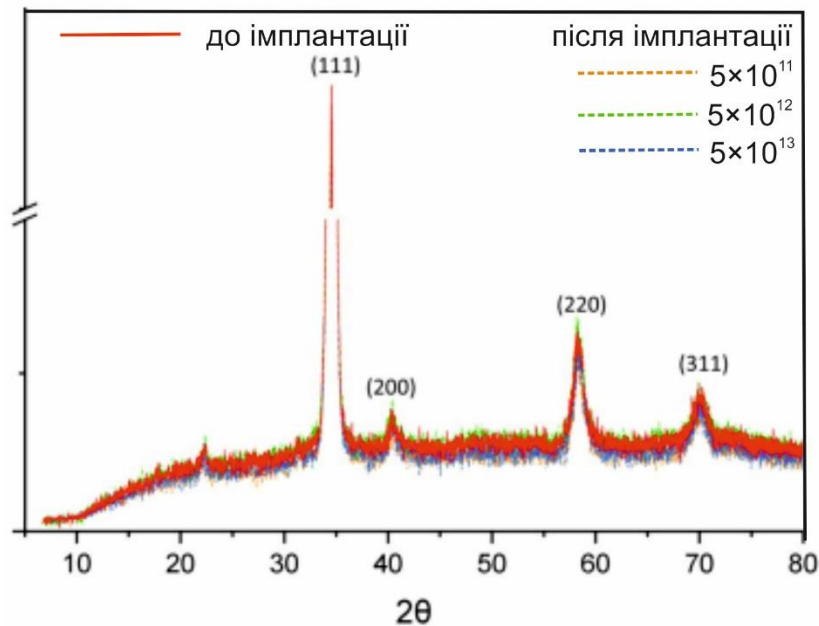


Рисунок 42 – Рентгенограми від покриття TiZrHfNbVN до та після імплантації іонів  $\text{Xe}^+$  різними дозами

Параметри решітки покриття TiZrHfNbVN, які оцінювалися за рентгенограмою, дещо збільшилися від 4,497 нм (до імплантації) до 4,498 нм (доза  $5 \times 10^{11}$  іон/см<sup>2</sup>), 4,503 нм (доза  $5 \times 10^{12}$ ), 4,498 нм (доза  $5 \times 10^{13}$  іон/см<sup>2</sup>). Розширення параметрів решітки, очевидно, пов'язане з її пошкодженням, викликаним опроміненням.

Спостерігається незначне зміщення основних піків у бік вищих дифракційних кутів, особливо для покриття опроміненого дозою  $5 \times 10^{13}$  іон/см<sup>2</sup>. Розраховані значення мікродеоформації складають: до імплантації  $\varepsilon = 0,006$ , після імплантації  $\varepsilon = 0,005$  (доза  $5 \times 10^{11}$  іон/см<sup>2</sup>),  $\varepsilon = 0,011$  (доза  $5 \times 10^{12}$ ),  $\varepsilon = 0,015$  (доза  $5 \times 10^{13}$  іон/см<sup>2</sup>). Таким чином, можна зробити висновок, що опромінення іонами  $\text{Xe}^+$  послаблює викривлення решітки внаслідок міграції або перерозподілу її напружено-активних дефектів.

Результати позитронної анігіляції (середній час життя позитронів  $\tau$ , інтенсивність часу життя  $I$  та концентрація) покриття (TiZrHfNbV)N до та після імплантації іонів  $\text{Xe}^+$  наведені в таблиці 4. Значення  $\tau_1$  показує зв'язаний стан позитрона,  $\tau_2$  і  $\tau_3$  пов'язані з структурними дефектами (відображає захоплення позитронів вільно-об'ємними пустотами та дефектами).

Таблиця 4 – Параметри припасування позитронів для покриття TiZrHfNbVN після імплантації іонів  $\text{Xe}^+$  (розділений x3-розклад)

Параметри припасування	Доза, іон/см <sup>2</sup>			Концентрація, ат.%/см <sup>2</sup>
	$5 \times 10^{11}$	$5 \times 10^{12}$	$5 \times 10^{13}$	
$\tau_1$ , пс	170	178	180	0,9 – $5 \times 10^{17}$
$I_1$ , %	74	74	72	
$\tau_2$ , пс	140	460	490	
$I_2$ , %	4	4	3	
$\tau_3$ пс	74	75	84	
$I_3$ , %	22	22	25	
$\tau_{\text{av}}$ , пс	161	167	165	

Зменшення часу життя позитронів пов'язане зі наявністю у покритті бездефектних ділянок, де позитрони проходять без анігіляції. Оскільки час життя позитрона на лінії дислокації менший, ніж на вакансії, то вакансійні дефекти є домінуючим типом дефекту у покритті TiZrHfNbVN імплантованому іонами  $\text{Xe}^+$ .

Було підтверджено, що концентрація вакансій у покриттях на основі високоентропійних сплавів більша, ніж у бінарних покриттях або чистих металах. Високоентропійні матеріали володіють надзвичайною хімічною складністю через випадкове розташування різних складових елементів і утворюють структуру на основі твердого розчину з широким діапазоном можливих складів. За таких умов формування простого точкового дефекту є ускладненим. На відміну від традиційних сплавів, вакансії в

високоентропійних покриттях можуть бути оточені різними складовими елементами з різними атомними радіусами. У такій структурі атоми решітки (для нашого покриття це: Ti, Zr, Hf, Nb, V) заряджені позитивно та ефективно екранують азотні вакансії. Навпаки, вакансії різних основних елементів, оточені негативним зарядом, створюють позитронні пастки (див. рис. 43). Більше того, в межах повільного дифузійного ефекту, що спостерігається у високоентропійних матеріалах) міграція елементів у підрешітку можлива лише при високій концентрації дефектів. Тому металеві вакансії ефективно захоплюють малорозмірними позитронами, ніж більшими за розміром атомами азоту.

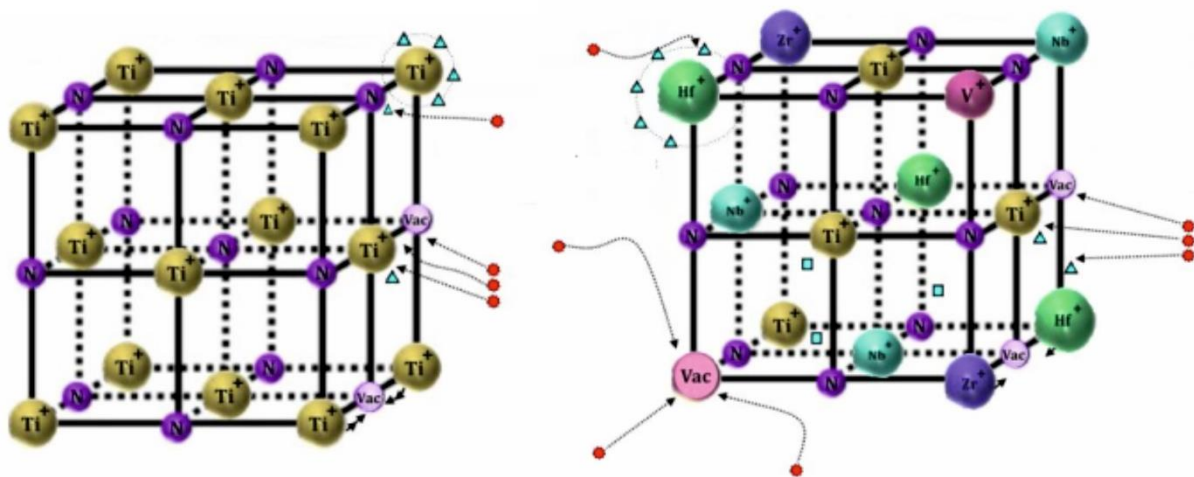


Рисунок 43 – Схематична ілюстрація захоплення позитронів у бінарних (зліва) та високоентропійних (справа) нітридних покриттях ( $\Delta$  – глибокі пастки,  $\square$  – не глибокі пастки,  $\circ$  – позитрони)

Результати наноіндентування покриття TiZrHfNbVN до та після імплантації іонів  $\text{Xe}^+$  різними дозами  $5 \times 10^{11}$ ,  $5 \times 10^{12}$ ,  $5 \times 10^{13}$  іон/см<sup>2</sup> показані на рис. 44. Після іонної імплантації покриття його твердість  $H$  та модуль пружності  $E$  знижуються відповідно до 29 ГПа та 440 ГПа (доза  $5 \times 10^{11}$ ) та до 24 ГПа та 345 ГПа (доза  $5 \times 10^{12}$  іонів/см<sup>20</sup>) і підвищуються до 27,5 ГПа та 380 ГПа (доза  $5 \times 10^{13}$  іонів/см<sup>2</sup>), але не досягають відповідних значення до імплантації ( $H = 32,5$  ГПа,  $E = 470$  ГПа). Зміна твердості, очевидно, пов'язана з радіаційним ефектом відновлення [55, 56]. Іншими словами, різні типи



дефектів перерозподіляються на більш енергетично вигідні ділянки неглибоких пасток.

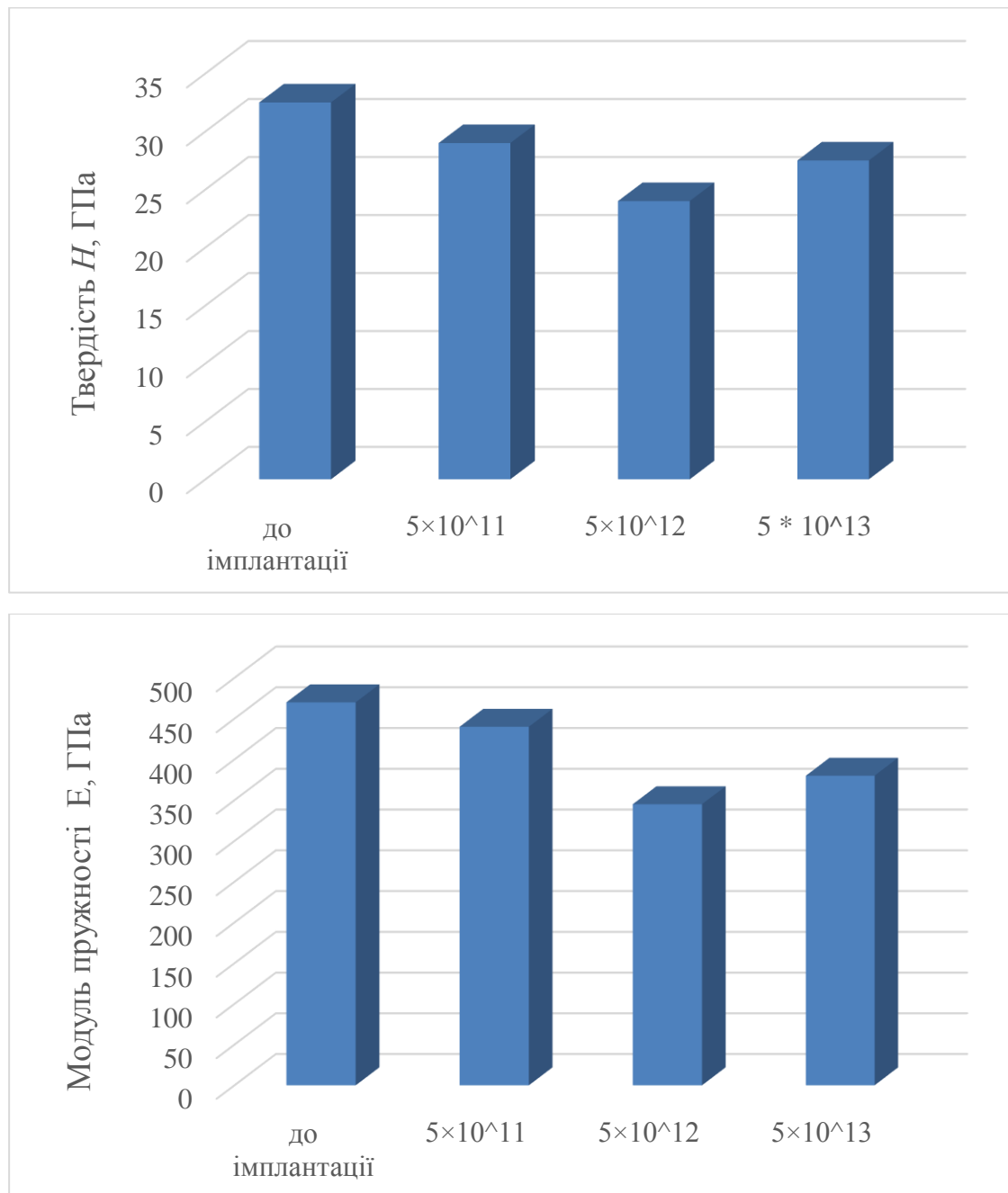


Рисунок 44 – Твердість  $H$  і модуль пружності  $E$  покриття TiZrHfNbVN до та після імплантації іонів  $\text{Xe}^+$

Для покриття TiZrHfNbVN до опромінення коефіцієнт тертя протягом періоду захоплення (припрацювання) (цикл 0-10 000) становить 0,48, після чого знижується до значення (0,27) (цикл 10 000-50 000) та згодом поступово

зростає до 0,35 (цикл 50 000-70 000), що характеризує сталий період, і набуває стабільного значення 0,49 на контактному періоді (цикл 70 000-100 000), коли контртіло досягає поверхні підкладки. Значення коефіцієнта тертя покриття TiZrHfNbVN, імплантованого дозою  $5 \times 10^{11}$  іонів/см<sup>2</sup> у період припрацювання (цикл 0-17 000) коливається з великими розривами значень від 0,55 до 0,44, потім, в сталий період, набуває стабільного значення 0,52 (18 000-80 000) та на контактному періоді поступово знижується до 0,49 (цикл 80 000-100 000). Коли доза імплантованих іонів Хе<sup>+</sup> збільшується до  $5 \times 10^{12}$  іонів/см<sup>2</sup>, значення коефіцієнта тертя близькі наступні: період припрацювання (цикл 0-7 000) значення 0,37, сталий період (цикл 7 000-50 000) значення зростає до 0,55, контактний період (цикл 50 000-100 000) значення зростає до 0,60. Покриття, імплантоване дозою  $5 \times 10^{13}$  іонів/см<sup>2</sup>, демонструє найвищі значення коефіцієнту тертя на всіх періодах: 0,62 у період припрацювання (цикл 0-10 000), 0,65 у сталий період (цикл 10 000-65 000) та 0,63 в контактний період (цикл 65 000-100 000).

Покриття TiZrHfNbVN до опромінення має коефіцієнт зношування  $9,71 \times 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/мН. Після імплантації іонів Хе<sup>+</sup> дозою  $5 \times 10^{11}$  іонів/см<sup>2</sup> коефіцієнт зносу збільшується до  $4,82 \times 10^{-5}$  мм<sup>3</sup>/мН). При подальшому збільшенні дози імплантації коефіцієнт зношування значно знижується до  $2,41 \times 10^{-5}$  мм<sup>3</sup>/мН при дозі  $5 \times 10^{12}$  іонів/см<sup>2</sup> і  $2,66 \times 10^{-5}$  мм<sup>3</sup>/мН при дозі  $5 \times 10^{13}$  іонів/см<sup>2</sup>. Отримані результати свідчать про те, що імплантація іонами Хе<sup>+</sup> згубно впливає на зносостійкість.

Карти розподілу елементів у покритті TiZrHfNbVN опроміненого дозою  $5 \times 10^{13}$  іонів/см<sup>2</sup> після зношування показані на рис. 45. Елементний склад доріжки зношування збагачений атомами Nb, Zr, Ti та V. Розподіл атомів Hf є рівномірним по всьому зразку. Залізо, що входить до складу матеріалу підкладки представлений трьома плямами. Отримані дані свідчать про те, що через майже по всій глибині аналізу (~4 мкм) концентрація елементів рівноцінна, за винятком області на глибині 0,4-0,5 мкм, яка, можливо, з'явилася у результаті впливу поверхневого заряду нітриду. Іншою можливою

причиною також є утворення каскаду дефектів після взаємодії іонів високої дози. При цьому співвідношення інтенсивностей сигналів від різних елементів варіюється.

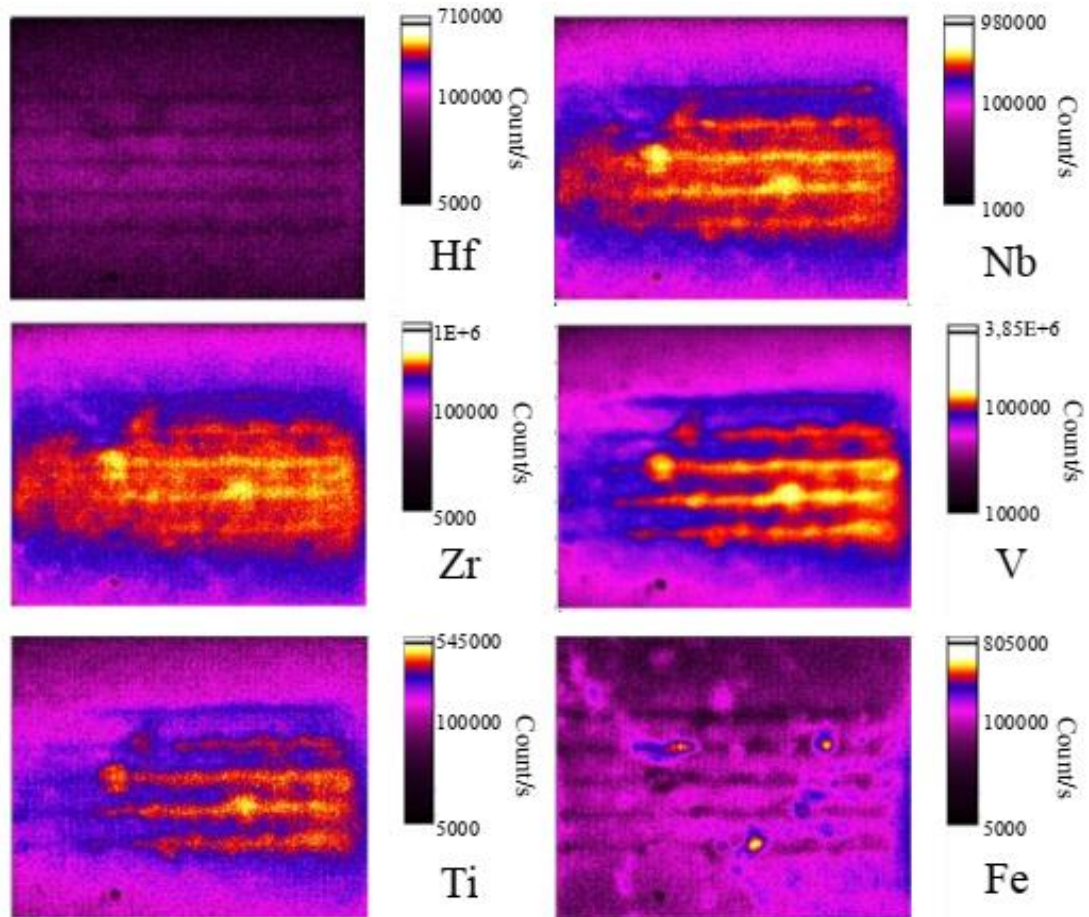


Рисунок 45 – Карти розподілу елементів у покритті TiZrHfNbVN опроміненого дозою  $5 \times 10^{13}$  іонів/см<sup>2</sup> після зношування. Площа сканування становить 3x3 мм

На основі аналізу карт можна висунути кілька гіпотез. Для елементів Nb і Zr виявлено накладання, тому, можна припустити, що зношування відбувалося по борознах, в результаті чого інтенсивність ліній (борозен) наклалася. Присутність Fe характеризується кількома точками в борознах, але тільки три з них мають високу інтенсивність. Ванадій розподіляється тільки по борознах, а його інтенсивність знижується, до кінця борозни від зношування. У кінці зношування на чотирьох із п'яти борозен спостерігається

часткове «перекриття». Масова частка титану у покритті до опромінення значно менша відносно інших елементів, однакова за інтенсивністю. Варто відзначити, що розподіл атомів Ti є лінійним уздовж перетину борозен, зменшуючись до кінця борозни зношування. Найбільш рівномірним є розподіл Hf по борознах зношування, а його концентрація в покритті найменша (інтенсивність 3000 – 5000 в.о.). Таким чином, процеси взаємної дифузії атомів Nb і Zr виражені більше.

На рис. 46 показано зображення поверхні покриття TiZrHfNbVN опроміненого дозою  $5 \times 10^{13}$  іонів/см<sup>2</sup> до зношування та відповідний ВІМС профілі розподілу складових елементів покриття.

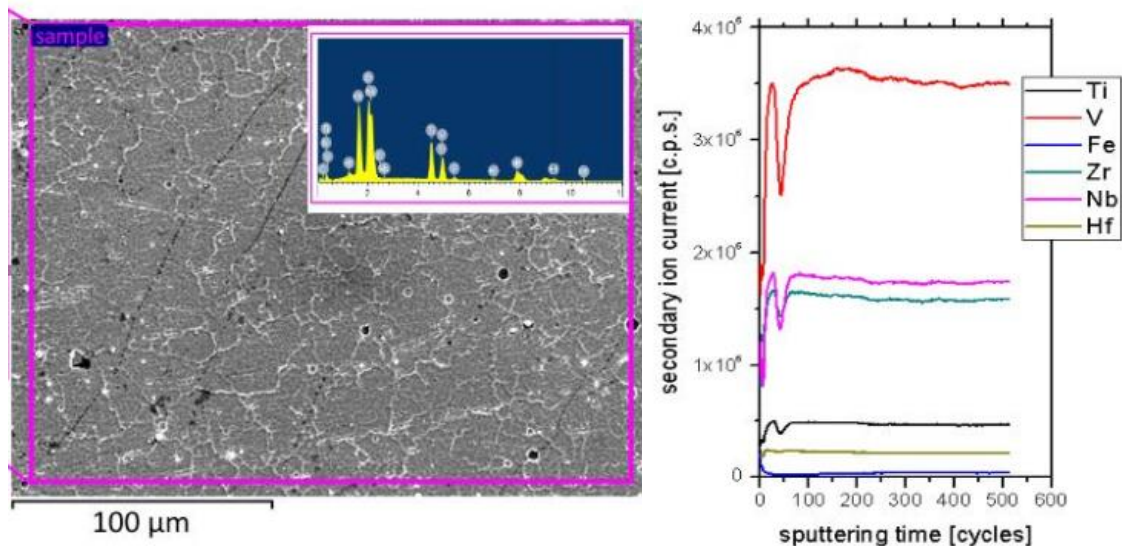


Рисунок 46 – РЕМ зображення поверхні покриття TiZrHfNbVN опроміненого дозою  $5 \times 10^{13}$  іонів/см<sup>2</sup> до зношування та відповідний ВІМС профілі розподілу складових елементів покриття. Площа сканування становить 300x300 мкм

Видно, що покриття відповідає елементному складу мішені. ВІМС аналіз показує незначну флуктуацію у концентрації складових елементів у період циклу 0-100 та подальшу лінійність складу (цикл 100-500).

## 4 ПРОБЛЕМИ ТА МАЙБУТНІ ТЕНДЕНЦІЇ ІОННОЇ ІМПЛАНТАЦІЇ НАНОСТРУКТУРНИХ ПОКРИТТІВ

Іонна імплантація стає все більш популярним методом модифікації поверхні матеріалів завдяки її універсальності та ефективності. Незважаючи на численність багатообіцяючих властивостей, які демонструють матеріали модифіковані іонами, повному впровадженню технології в матеріалознавчій галузі все ще перешкоджає відсутність розуміння механізмів, що регулюють фізичні, хімічні та структурні зміни модифікованих поверхонь, а також їх вплив на зміни експлуатаційних характеристик. Сучасні проблеми та майбутні тенденції модифікації імплантованої поверхні наноструктурних (нанокомпозитних) покриттів на основі нітридів або карбонітридів узагальнено на рисунку 47. Встановлено, що поліпшення властивостей поверхні, включаючи механічні, біосумісні, трибологічні та корозійні аспекти, насамперед пов'язане зі змінами морфології та/або хімії поверхні. Хоча були проведені значні дослідження, присвячені властивостям поверхні модифікованих іонами матеріалів, точні механізми та кореляції між морфологічними та/або хімічними змінами, викликаними імплантуванням, з поліпшенням властивостей поверхні залишаються не до кінця визначеними. Одна з проблем полягає в трудомісткості завдання, зокрема, розрізнення впливу морфологічних і хімічних змін на властивості поверхні, оскільки ці зміни часто відбуваються одночасно під час іонної модифікації поверхні. Таким чином, вкрай важливо, щоб такі механізми та кореляції були встановлені, що забезпечить точний контроль процесу модифікації та властивостей поверхні та конкретизую сфери застосувань наноструктурних (нанокомпозитних) матеріалів.

Клінічні дослідження представляють вирішальний крок до впровадження та маркетингу біосумісних наноструктурних матеріалів. Хоча клінічні характеристики покриттів, нанесених плазмовими методами, були детально вивчені протягом останніх десятиліть, дані про клінічні

характеристики іонно-модифікованих поверхонь, все ще обмежені. Знання про механічну, трибологічну, корозійну та біологічну поведінку нанокompatитів обмежується короткими *in vivo* дослідженнями. Корозійну поведінку імплантованих біосумісних наноструктурних покриттів переважно перевіряли за допомогою методу потенціодинамічної поляризації, який дає характеристику короткочасної корозійної поведінки. Для оцінки довготривалої оцінки корозійної поведінки слід враховувати низку факторів, серед яких товщина, рельєф та адгезія іонно-модифікованих покриттів.



Рисунок 47 – Сучасні проблеми та майбутні тенденції модифікації структури та властивостей наноструктурних (нанокompatитних) покриттів методом іонної імплантації

Наноструктурні матеріали продемонстрували багато переваг перед звичайними матеріалами в різних галузях промисловості, включаючи й біомедичні застосування. Багато дослідників почали впроваджувати принцип

наноструктурності для імітації середовища тканин та збільшення відношення поверхні до об'єму, що покращує продуктивність, наприклад, наноструктурні рифлені плівки і нанокомпозитні покриття. Однак дуже важливо, щоб переваги наноструктурних матеріалів були однаково оцінені з ризиками їх інтеграції як штучних матеріалів в організм людини. Тому очікується, що з'являться нові методи та матеріали іонної модифікації, що задовольнитимуть цю потребу на наномасштабному рівні, а також покращать можливість модифікування поверхонь зі складною геометрією.

Іонна імплантація все ще залишається відносно новою технікою модифікації поверхні наноструктурних (нанокомпозитних) покриттів, у тому числі біосумісних. Тому, виробничі аспекти іонної імплантації щодо контролю процесу, надійності та відтворюваності все ще вивчаються на предмет ефективності масового виробництва та комерціалізації. Наприклад, поточні послуги з іонної модифікації поверхні, що надаються незалежними підприємствами, дуже різноманітні з точки зору процесу, матеріалів та специфікацій продукту. Стандартизація в цих аспектах виробництва стане життєво важливим кроком до комерціалізації високоякісних, послідовних і надійних наноструктурних покриттів з прогнозованими оптимальними властивостями, покращеною радіаційною стійкістю та біосумісністю. Найближчим часом модифікація таких покриттів за допомогою імплантації іонів залишатиметься предметом активних та ефективних досліджень.

## ВИСНОВКИ

Встановлено, що багатошарове покриття (TiAlSiY)N/CrN є нанокompозитним багатофункціональним ієрархічним матеріалом, який демонструє високу адгезію з підкладками зі сталі та високі механічні властивості, а при імплантації іонів Au<sup>-</sup> зумовлює захист поверхні від пошкоджень.

Встановлено, що багатошарове покриття (TiAlSiY)N/CrN до і після імплантації демонструє текстурований ріст (111) із середнім розміром зерна 8 нм. Імплантація важкими іонами Au<sup>-</sup> призвела до незначних змін поверхні (порушенням структури приповерхневих шарів) і складу (зменшення концентрації азоту) покриття. Запропоновано механізми утворення дефектів у різних зонах та перерозподілу елементів окремих моношарів. Виявлено, що в покритті після імплантації збільшується кількість хімічних зв'язків на основі кремнію за рахунок енергійного розпилення, що сприяє покращенню зносостійкості покриття та його механічних характеристик.

Незважаючи на високу дозу опромінення  $10^{17}$  іон/см<sup>2</sup>, яка є причиною утворення аморфних областей і кластерів дефектів, що призводить до погіршення міцності структури, дані наноіндентування свідчать про високі механічні властивості покриття (TiAlSiY)N/CrN, зокрема, нанотвердість 33,6 ГПа, модуль пружності 348 ГПа та індекс пластичності H/E = 0,096.

На основі розрахунків із перших принципів гетероструктур Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N/CrN (111) показано, що енергія змішування Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N ( $E_{mix} < 0,08$  еВ/Н) помітно нижча порівняно з відповідним значенням для сплавів Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub> ( $E_{mix} = 0,12$  еВ/Н), що свідчить про стабілізуючий ефект осадження шарів CrN на шарах Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N у вигляді багатошарової структури, та забезпечує можливість когерентного росту багатошарового покриття (TiAlSiY)N/CrN. Встановлено, що найкращу стабільність мають багатошарові Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N/CrN (111), шари яких збагачені Al (вміст Al у AlN ~0,75).



Для багат шарових покриттів CrN/ZrN із нанорозмірною структурою шарів, імплантованих іонами Si<sup>+</sup> дозою 10<sup>17</sup> іон/см<sup>2</sup>, встановлено ефективний діапазон опромінення, що не перевищує 120 нм. Виявлена максимальна концентрація Si ~10 ат. %, яка досягається на межі поділу другого та третього бішарів.

Встановлено енергію формування гетероструктури CrN/ZrN (001) методом чисельного моделювання виходячи із перших принципів, що свідчить про енергетичну вигідність формування межі поділу об'ємними нітридами CrN та ZrN. При цьому енергія формування має позитивне значення, що вказує на те, що суперрешітка CrN/ZrN (001) є метастабільною у результаті великого накопичення енергії деформації, що виникає внаслідок невідповідності параметрів решіток CrN та ZrN. Величина енергії заміщення атомів металів атомами кремнію суперрешітки CrN/ZrN (001) свідчить, що концентрація кремнію в шарах CrN буде більшою, ніж у шарах ZrN, а поблизу межі поділу досягатиме максимального значення.

Багатоелементні покриття TiZrHfNbVN демонструє радіаційні процеси, що відображаються у зміні його мікроструктури, елементного складу механічних та трибологічних властивостей. Для розуміння еволюції концентрації дефектів таких покриттів застосовано метод позитронної анігіляційної спектроскопії та охарактеризовано механізм взаємодії позитронів з тугоплавким нітридом TiZrHfNbVN. Встановлено, що основними дефектами покриття є регулярні вакансії. Порожнечі азоту у багатоелементній решітці діють переважно як неглибокі позитронні пастки.

З'ясовані механічні та трибологічні властивості покриття TiZrHfNbVN становлять високу кореляцію з концентрацією легованої речовини, тобто дозою опромінення іонами Хе. Після імплантації зносостійкість покриття погіршилася з  $9,7 \times 10^{-6}$  на порядок величини внаслідок зміни концентрації дефектів структури. Хімічний аналіз ділянок поверхні після зношування показує, що тільки гафній (з найнижчою концентрацією) був розподілений однорідно, тоді як решта складових елементів дифундують асиметрично.

Рівномірний розподіл атомів Hf пояснюється концентрацією дефектів і більшою рухливістю атомів у пошкодженій кристалічній решітці багатокomпонентного нітриду TiZrHfNbVN.

Узагальнено проблеми та встановлено тенденції розвитку іонної імплантації як ефективної технології модифікації структури та властивостей наноструктурних (нанокомполитних) покриттів. З'ясовано, що точні механізми та кореляції між морфологічними та/або хімічними змінами, викликаними у результаті імплантації різних іонів різних доз та енергій, з поліпшенням властивостей модифікованої структури залишаються не до кінця визначеними та є актуальним питанням сучасного матеріалознавства.

**ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ**

- [1] Pogrebnjak A.D., Hard and superhard nanostructured and nanocomposite coatings, in: *Nanomaterials-Based Coatings*, Elsevier, 2019, pp. 237-337.
- [2] Cavaleiro A., Hosson J.Th.M. *Nanostructured coatings*. Springer-Verlag, 2006, p. 648.
- [3] Daniel R., Musil, J., *Novel Nanocomposite Coatings: Advances and Industrial Applications* (1st ed.). Jenny Stanford Publishing, 2013, p. 344.
- [4] Barnett S.A., Madan A., Hardness and stability of metal-nitride nanoscale multilayers, *Scr. Mater.* 50 (2004), pp. 739-744.
- [5] Pogrebnjak A., Smyrnova K., Bondar O. Nanocomposite multilayer binary nitride coatings based on transition and refractory metals: Structure and properties, *Coatings*, 2019, vol. 9, is. 3, p. 155.
- [6] Park H., Kim Y., Lee Y., Hong S., Kim K., Park Y, Kim K., Design of nano-scale multilayered nitride hard coatings deposited by arc ion plating process: Microstructural and mechanical characterization, *J.f Mat. Res. Technol.*, 2021, vol. 15, pp. 572-581.
- [7] Arif Sazali M., Alang Md Rashid N.K., Hamzah K., A review on multilayer radiation shielding, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 2019, vol. 555, p. 012008.
- [8] Pogrebnnyak A.D., Shpak A.P., Azarenkov N.A., Beresnev V.M., Structures and properties of hard and superhard nanocomposite coatings, *Physics-Uspekhi.*, 2009, vol. 52, pp. 29-54.
- [9] Xu J., Kamiko M., Zhou Y., Yamamoto R., Li G., Gu M. Superhardness effects of heterostructure NbN/TaN nanostructured multilayers. *J Appl Phys.*, 2001, vol. 89, pp. 3674-3680.
- [10] 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. *Surf. Coat. Technol.*, 2000, vol. 125, pp. 257-262.

[11] 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, pp. 13-20.

[12] 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 nanomultilayer films synthesized by multi-cathodic arc ion plating system. *Thin Solid Films*, 2016, vol. 619, pp. 160-165.

[13] 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, pp. 34-40.

[14] Tian C.X., Yang B., Yan S.J., Lu Z.H., Huang Z.H., Fu D.J. Influence of substrate rotation speed on the structure and mechanical properties of AlTiN/CrN coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 2013, vol. 228, pp. S228-232.

[15] An T., Wen M., Wang L.L., Hu C.Q., Tian H.W., Zheng W.T. Structures, mechanical properties and thermal stability of TiN/SiN<sub>x</sub> multilayer coatings deposited by magnetron sputtering, *J. Alloys Compd.*, 2009, vol. 486, pp. 515-520.

[16] Yamamoto K., Kujime S., Takahara K. Properties of nanomultilayered hard coatings deposited by a new hybrid coating process: combined cathodic arc and unbalanced magnetron sputtering. *Surf Coat. Technol.*, 2005, vol. 200, pp. 435-439.

[17] Pogrebnjak, A.D.; Tolopa, A.M. A Review of High-Dose Implantation and Production of Ion Mixed Structures. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect., B* 1990, vol. 32, pp. 25-43.

[18] Jiao L., Yu K.Y., Chen D., Jacob C., Shao L., Zhang X., Wang H., Radiation tolerant nanocrystalline ZrN films under high dose heavy-ion irradiations, *J. Appl. Phys.*, 2015, vol. 117, p. 145901.

[19] Hellborg R., Whitlow H. J., Zhang Y. *Ion Beams in Nanoscience and Technology*. Springer Berlin Heidelberg, 2010, p. 458.

[20] Pogrebnjak 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. *Russ. Chem. Rev.*, 2013, vol. 82, pp. 1135-1159.

[21] 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, pp. 233-314.

[22] Wu Z., Wu Y., Wang Q., A comparative investigation on structure evolution of ZrN and CrN coatings against ion irradiation, *Heliyon.*, 2019, vol. 5, p. 01370.

[23] Vredenberg A.M., Saris F.W., Pers N.M. et. al. Residual stress and microstructure of Fe and Ti surface layers after 1 MeV N<sup>+</sup> implantation of high dose, *MRS.*, 1990, vol. 157, pp. 853-858.

[24] Kaikai L., Shuang Y., Changsheng M., Fei L., Kaijing L., Yuhang X., Changdong M., Near-infrared emission in Er:ZnO thin films with embedded Si nanoparticles synthesized by ion implantation, *Mat. Res. Exp.*, 2020, vol. 7, p. 066402.

[25] 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, p. 362.

- [26] Bull S.J., Page T.F., High-dose ion implantation of ceramics: Benefits and limitations for tribology. *J. Mater. Sci.*, 1988, vol. 23, pp. 4217-30.
- [27] Cui F.Z., Luo, Z.S., Biomaterials modification by ion-beam processing. *Surf. Coat. Technol.*, 1999, vol. 112, pp. 278-285.
- [28] Fauchais P., Understanding plasma spraying. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2004, vol. 37, pp. 86-108.
- [29] Bizyukov I., Krieger K., Azarenkov N., Toussaint U.V., Relevance of surface roughness to tungsten sputtering and carbon implantation. *J. Appl. Phys.*, 2006, vol. 100, p. 113302.
- [30] Tyurin Yu.N., Pogrebnyak A.D., Advances in the development of detonation technologies and equipment for coating deposition//*Surf. and Coat. Technol.*, 1999, vol. 111, pp. 269-275.
- [31] Chu P.K., Tian X.B., Plasma-based surface modification. In G.E. Totten, H. Liang (Eds.), *Surface modification and mechanisms: Friction, stress, and reaction engineering*. New York, NY: Marcel Dekker, 2004, p. 72.
- [32] Burnett P.J Page T.F., Criteria for mechanical property modifications of ceramic surfaces by ion implantation. *Radiât. Eff.*, 1986, vol. 97, pp. 283-296.
- [33] Thissen H., Plasma-based surface modification for the control of biointerfacial interactions, in *Biosynthetic Polymers for Medical Applications*, Woodhead Publishing Series in Biomaterials, 2016, pp. 129-144.
- [34] Hoepfner D.W., Chandrasekaran V., Fretting in orthopaedic implants: a review. *Wear*, 1994, vol. 173, pp. 189-197.
- [35] Long M., Rack H.J., Titanium alloys in total joint replacement - a materials science perspective. *Biomaterials*, 1998, vol. 19, pp. 1621-1639.

[36] Masters K.S., Anseth K.S., Cell-material interactions, in Molecular and cellular foundations of biomaterials by N.A. Peppas, M.V. Sefton (Eds.), San Diego, CA: Elsevier Inc., 2004.

[37] Poon R.W.Y., Ho J.P.Y., Liu X., Chung C.Y., Chu P.K., Yeung L.W.K., Lu W.W., Cheung K.M.C., Improvements of anti-corrosion and mechanical properties of NiTi orthopedic materials by acetylene, nitrogen and oxygen plasma immersion ion implantation. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2005, vol. 237, pp. 411-416.

[38] Poon R.W.Y., Yeung K.W.K., Liu X.Y., Chu P.K., Chung C.Y., Lu W.W., Cheung K.M.C., Chan D., Carbon plasma immersion ion implantation of nickel-titanium shape memory alloys. Biomaterials, 2005, vol. 26, pp. 2265-2272.

[39] Zinkle S.J., Was G.S., Materials challenges in nuclear energy, Acta Mater., 2013, vol. 61, pp. 735-758.

[40] Ensinger W., Corrosion- and Wear-Resistant Coatings Formed by Ion Beam Techniques, in Materials Surface Processing by Directed Energy Techniques, 2006, pp. 595-628.

[41] Wan Y.Z., Xioug G.Y., Liang H., Raman S., Xe F., Huang Y. Modification onto Medical Metals by Ion Implantation Copper. Appl. Scar. Sci., 2007, vol. 253, pp. 9426-9429.

[42] Kishimoto N., Takeda Y., Lee C.G., Umeda N., Okubo N., Iwamoto E., HighCurrent Heavy-Ion Accelerator System and its Application to Material Modification. Jpn. J. Appl. Phys., 2000, vol. 40, pp. 90-93.

[43] Zhou L., Holec D., Mayrhofer P.H., Ab Initio Study of the Alloying Effect of Transition Metals on Structure, Stability and Ductility of CrN. J. Phys. D. Appl. Phys. 2013, vol. 46, p. 365301.

[44] Uglov V.V., Kvasov N.T., Remnev G.E., Polikarpov R.V., On the Physical Nature of the Threshold Displacement Energy in Radiation Physics. *J. Surf. Investig.* 2015, vol. 9, pp. 1206-1212.

[45] Maksakova O.V., Pogrebnjak A.D., Buranich V.V., Ivashchenko V.I., Baimoldanova L.S., Rokosz K., Raaen S., Malovana N., Theoretical and experimental investigation of multilayer (TiAlSiY)N/CrN coating before and after gold ions implantation, *High Temp. Mater. Process.*, 2021, vol. 25, pp. 57-70.

[46] Alling B., Marten T., Abrikosov I.A., Karimi A., Comparison of thermodynamic properties of cubic  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  and  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  from first-principles calculations, *J. Appl. Phys.*, 2007, vol. 102, pp. 154-160.

[47] Holec D., Zhou L., Rachbauer R., Mayrhofer P.H., Alloying-related trends from first principles: An application to the Ti-Al-X-N system, *J. Appl. Phys.*, 2013, vol. 113 pp. 590-597.

[48] Povstugar I., Choi P.-P., Tytko D., Ahn J.-P., Raabe D., Interface-directed spinodal decomposition in TiAlN/CrN multilayer hard coatings studied by atom probe tomography, *Acta Mater.*, 2013, vol. 61, pp. 7534-7542.

[49] Pogrebnjak A.D., Kong C.-H., Webster R.F., Tilley R.D., Takeda Y., Oyoshi K., Bondar O.V., Buranich V.V., Konstantinov S.V., Baimoldanova L.S., Opielak M., Zukowski P., Konarski P., Antibacterial Effect of Au Implantation in Ductile Nanocomposite Multilayer (TiAlSiY)N/CrN Coatings, *ACS Appl. Mater. Interf.*, 2019, vol. 11, pp. 48540-48550.

[50] Youssef A.A., Budzynski P., Filiks J., Kobzev A.P., Sielanko J., Improvement of Wear and Hardness of Steel by Nitrogen Implantation. *Vacuum*, 2004, vol. 77, pp. 37-45.

[51] Pogrebnjak A.D., Webster R.F., Tilley R.D., Buranich V.V., Ivashchenko V.I., Takeda Y., Oyoshi K., Sakenova R., Piotrowska K.,



Zukowski P., Konarski P., Kupchishin A.I., Budzynski P., Formation of Si-Rich Interfaces by Radiation-Induced Diffusion and Microsegregation in CrN/ZrN Nanolayer Coating, *ACS Appl. Mater. Interf.*, 2021, vol. 13(14), pp. 16928-16938.

[52] Hong M., Ren F., Zhang H., Xiao X., Yang B., Tian C., Fu D., Wang Y., Jiang C., Enhanced Radiation Tolerance in Nitride Multilayered Nanofilms with Small Period-Thicknesses. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, vol. 101, pp. 798-811.

[53] Pogrebnjak A.D., Bagdasaryan A.A., Horodek P., Tarelnyk V., Buranich V.V., Amekura H., Okubo N., Ishikawa N., Beresnev V.M., Positron annihilation studies of defect structure of (TiZrHfNbV)N nitride coatings under Xe<sup>14+</sup> 200 MeV ion irradiation, *Mater. Lett.*, 2021, vol. 303, p.130548.

[54] Pogrebnjak A., Buranich V., Horodek P., Budzynski P., Konarski P., Amekura H., Okubo N., Ishikawa N., Bagdasaryan A., Rakhadilov B., Tarelnik V., Sobaszek L., Zukowski P., Opeliak M., Evaluation of the phase stability, microstructure and defects in high-entropy ceramics after high-energy ion implantation, *Nucl. Instr. Met.Phys.*, (in print).

[55] Domain C., Becquart C.S., Foct J., Ab initio study of foreign interstitial atom (C, N) interactions with intrinsic point defects in  $\alpha$ -Fe, *Phys. Rev. B.*, 2004, vol. 69, p. 144112.

[56] Zhang Y., Egami T., Weber W.J., Dissipation of radiation energy in concentrated solid-solution alloys: Unique defect properties and microstructural evolution, *MRS Bull.*, 2019, vol. 44, pp. 798-811.