

УДК 539.3, 539.231, 539.32, 548.735, 539.533

УКПП

№ держреєстрації 0120U100475

Інв. №

**Міністерство освіти і науки України**

Сумський державний університет (СумДУ)

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

**ЗАТВЕРДЖУЮ**

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

\_\_\_\_\_ А.М. Черноус

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_\_ р.

**ЗВІТ**

**ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ**

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

**ВИЯВЛЕННЯ ЗАГАЛЬНИХ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СТАНУ, ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ БАГАТОШАРОВИХ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ (остаточний)**

Керівник НДР

канд. фіз.-мат. наук

\_\_\_\_\_ В.М. Рогоз

2022

Рукопис закінчено 22 грудня 2022 р.

Результати роботи розглянуто науковою радою СумДУ, протокол від \_\_\_\_\_.2022 р. № \_

**СПИСОК АВТОРІВ**

Керівник НДР, п.н.с., канд. фіз.-мат. наук, старш. викл.	_____	В.М. Рогоз (вступ, підрозділ 1.1)
	22.12.2022 р.	
Відповідальний виконавець НДР, м.н.с., аспірант	_____	В.В. Буранич (підрозділ 1.3)
	22.12.2022 р.	
Виконавці: канд. фіз.-мат. наук	_____	О. В. Максакова (підрозділ 1.2)
	22.12.2022 р.	
м.н.с., аспірантка	_____	К.В. Смирнова (висновки, підрозділ 2.1)
	22.12.2022 р.	
студентка	_____	В.Д. Гудзь (підрозділ 3.3)
	22.12.2022 р.	
студент	_____	А.І. Мойсеєнко (підрозділ 3.1)
	22.12.2022 р.	
студентка	_____	Л.О. Андрієнко (підрозділ 3.2)
	22.12.2022 р.	

## РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 130 с., 10 табл., 36 рис., 210 посилань.

### ВИСОКОЕНТРОПІЙНИЙ СПЛАВ, БАГАТОШАРОВІ ПОКРИТТЯ, ТВЕРДІСТЬ, РЕНТГЕНОСТРУКТУРНИЙ АНАЛІЗ, ПЕРШОПРИНЦИПНІ РОЗРАХУНКИ

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

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

Дослідження включають в себе широкий набір теоретичних (першопринципне моделювання, фазові діаграми, та алгоритми машинного навчання) та експериментальних (катодно-дугове осадження з парової фази для отримання нітридних покриттів, растрова електронна мікроскопія, просвічуюча електронна мікроскопія, рентгенівська дифракція, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, вимірювання твердості за Вікерсом та за допомогою наноіндентування, а також триботести за схемою «кулька на диску» для визначення коефіцієнту тертя і зносостійкості) методів.

Основним результатом, є те, що було проведено комплексне експериментальне та теоретичне дослідження мікроструктури, фазового складу та трибомеханічних властивостей одно- та багат шарових нітридних покриттів на базі високоентропійних сплавів, що дозволило встановити кореляційні залежності.

Наукова новизна результатів полягає у тому, що було вперше досліджено нітридні покриття на основі високоентропійних сплавів при експериментах на радіаційну та механічну стійкість. Було вперше вивчена структура та властивості покриттів нітридів високоентропійних сплавів на базі Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Ta, Hf, W за допомогою комп'ютерного моделювання та подальшого експерименту.

Одержана у роботі методика отримання високоентропійних нітридних покриттів на основі тугоплавких металів з однорідною структурою та покращеними фізико-механічними властивостями може бути використана у подальших прикладних дослідженнях для продовження терміну служби металевих інструментів, що експлуатуються в умовах високих температур, швидкостей та навантажень, а також для високошвидкісного фрезерування.

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ .....	5
ВСТУП.....	7
1. Особливості структури та властивостей багат шарових покриттів .....	10
1.1 Кінетика процесу формування покриття.....	10
1.2 Особливості структури багат шарових покриттів.....	12
1.2.1 Вплив розміру нанозерен та меж розділу на характеристики покриттів .....	12
1.2.1 Перехід від мікрометрової товщини біслоя до нанорозмірної .....	15
1.2.2 Вплив залишкового тиску на характеристики покриттів.....	17
1.3 Поняття терміну ВЕС .....	18
1.4 Композиційний простір високоентропійних сплавів.....	20
1.5 Методи осадження та кристалічна структура .....	24
1.6 Вплив потенціалу зсуву на структуру ВЕСН .....	30
1.7 Термічна стабільність ВЕСН.....	33
1.8 Механічні властивості ВЕСН.....	34
1.9 Майбутні перспективи та нові ідеї .....	37
2. Матеріали та методи.....	39
2.1 Отримання ВЕСН покриттів .....	39
2.1.1 Осадження одношарових покриттів (TiZrHfNbV)N .....	39
2.1.2 Синтез багат шарових покриттів TiAlSiYN/CrN.....	39
2.2 Методика аналізу ВЕСН покриттів .....	40
2.2.1 Методи дослідження покриттів(TiZrHfNbV)N .....	40
2.2.2 Методи дослідження TiAlSiYN/MoN покриттів .....	41
2.2.3 Методи дослідження багат шарових покриттів TiAlSiY .....	43
2.3 Теоретичні методи дослідження ВЕСН покриттів.....	45
2.3.1 Засоби розробки та особливості алгоритмів штучного інтелекту для проведення дослідження.....	45
2.3.2 Принцип роботи алгоритмів штучного інтелекту.....	46
2.3.3 Хід роботи алгоритмів машинного навчання.....	47
2.3.4 Моделювання перших принципів для оптимізації ВЕСН.....	49
2.3.5 Моделювання перших принципів для розрахунку TiAlSiYN/CrN структури	50
3. Отримані результати .....	52
3.1 Прогнозування властивостей та оптимізація складу ВЕСН .....	52
3.1.1 Прогнозування тепло-механічних властивостей .....	52
3.1.2 Результати цільового моделювання системи TiVNbMoW .....	56
3.2 Структура та хімічний склад одношарових та багат шарових покриттів на базі ВЕС .....	58
3.2.1 Одношарові ВЕСН (TiZrHfNbV)N покриття.....	58
3.2.2 Багат шарові ВЕСН (TiAlSiY)N/MoN покриття.....	66
3.2.3 Багат шарові TiAlSiYN/CrN покриття.....	82
3.2.4 Моделювання перших принципів для TiAlN/CrN .....	88
3.2.5 Механічні та трибологічні властивості TiAlSiYN/CrN .....	92
3.2.6 Обговорення результатів .....	96
ВИСНОВКИ .....	100
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ.....	102

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

- ВЕС – високоентропійний сплав;  
ВЕСН – нітрид високоентропійного сплаву;  
ПЕМ – просвічуюча електронна мікроскопія;  
РЕМ – растрова електронна мікроскопія;  
ГЦК – гранецентрований кубічний кристал;  
ОЦК – об’ємноцентрований кубічний кристал;  
ГЦП – гексагональний щільного пакування;  
РФЕС – рентгенівська фотоелектронна спектроскопія;  
SRIM – програмний пакет «Зупинка та діапазон іонів у речовині»;  
ПАС – позитронна анігіляційна спектроскопія;  
DC – постійний струм;  
COF – коефіцієнт тертя;  
CA-PVD – катодно-дугове осадження з парової фази;  
АСМ – атомна силова мікроскопія;  
XRD – рентгенівська дифракція;  
ЕДС – енергодисперсійна спектроскопія;  
SAED – дифракція електронів з ділянки;  
АЕ – акустична емісія;  
SQS – метод спеціальної квазівипадкової структури;  
LR – модель лінійної регресії;  
RF – модель випадкового лісу;  
GBR – модель регресії підвищеного градієнту;  
 $v_{ra}$  – об’єм що припадає на атом у комірці;  
RMSE – середньоквадратична похибка;  
 $R^2$  – коефіцієнт детермінації;

$\varepsilon$  – мікродеформація;

$\sigma_{\phi}$  – залишкове напруження;

$E_b$  – енергія зв'язку;

$E_{mix}$  – енергія змішування;

$L_c$  – критичне навантаження;

$H$  – твердість.

## ВСТУП

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

Відповідно до традиційної парадигми конструкції сплавів (з одним компонентом), сучасні покриття для інженерії розробляються та інтенсивніше досліджуються в останнє десятиріччя. Серед них нітрид титану (TiN) та нітрид хрому (CrN) були найбільш дослідженими та широко використовуваними захисними покриттями завдяки їх покращеним механічним характеристикам [5–7]. Наступним етапом розвитку захисних матеріалів стало улаштування їх композиційного простору. Прикладом такого впровадження слугує легування Al у TiN, що значно підвищує стійкість до окислення структури з 500 °C до 800 °C; легування Al у CrN наділяє сплав покращеною стійкістю до абразивного зношування [7, 8]. Одним з вдалих прикладів покриття "другого етапу" був Ti-Si-N зі складеною внутрішньою будовою, поєднуючий у собі зерна нанометрових розмірів (n-TiN) та аморфізованої фази (a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). Ця структура дозволяє одержувати склади, які можна вважати за прототип надтвердих (тих у яких твердість > 40-45 ГПа) [4, 9, 10]. За аналогією дослідники створили та вивчили багато нових захисних шарів, як Me<sub>1</sub>Me<sub>2</sub>Me<sub>3</sub>N, у яких Me<sub>1</sub>, Me<sub>2</sub> та Me<sub>3</sub> загалом належать до перехідних металів [10]. Однак цей проектний шлях не забезпечував матеріалів, які б якісно функціонували при суворих умовах експлуатації, тому що вважалось, що при застосуванні високої кількості різних атомів у їх великій дозі призведе до формування інтерметалідних сполук, що

мають достатньо крихкий характер.

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

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



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

Завдяки високій деформації решітки та складному хімічному середовищу більшість ВЕС демонструють багатообіцяючу радіаційну стійкість [20–22]. Результати, отримані Ксіа та ін. показали велику фазову стабільність  $Al_xCoCrFeNi$  ( $x = 0,1, 0,75$  і  $1,5$ ) при потужному іонному опроміненні (іони Au 3 MeV при флюенсі  $1 \times 10^{16}$  см<sup>-2</sup>) [21]. Дослідження, присвячені дослідженню радіаційної поведінки ОЦК-структурованого тугоплавкого ВЕС  $Ti_2ZrHfV_{0.5}Mo_{0.2}$ , показують чудову стійкість до опромінення [22]. Виявлено, що висока стійкість до радіаційного пошкодження ВЕС пов'язана зі слабкою рухливістю дислокацій [23] та зміною процесу розсіювання енергії [24].

Складніша ситуація виникає при дослідженні механізмів радіаційної стійкості ВЕС з різними домішками, такими як вуглець (C) або азот (N), та захисних покриттів на їх основі [24–29]. Лу та ін. повідомляють, що присутність C у сплаві FeMnNiCoCr пригнічує утворення радіаційних дефектів за рахунок посилення рекомбінації пар Френкеля [29]. В експериментальному дослідженні [27] повідомлено про високу стабільність інтерфейсу багат шарових покриттів  $AlCrMoNbZr/(AlCrMoNbZr)N$  під час процесу опромінення.

На сьогоднішній день одним із перспективних напрямів покращення робочих характеристик промислових виробів є модернізація за допомогою нанесення покриттів на основі нітридів перехідних металів та інтерметалевих з'єднань. Було запропоновано варіант переведення таких захисних покриттів в наноструктурний стан, а також формування багат шарових структур із нанорозмірною архітектурою. Градієнтний характер багат шарових структур дозволяє виконувати різноманітні функції, такі як збільшення адгезії, підвищення стійкості до зносу, корозії та багато іншого. Чергування двох і більше шарів матеріалів з різними фізико-механічними характеристиками дозволяє змінювати

властивості системи, у тому числі концентраторів напруги, впливати на поширення тріщин в результаті досягнення підвищеної в'язкості руйнування матеріалу [30–35].

У літературі, як правило, використовуються гіпотези та ідеї з різних галузей природничих наук, а саме фізики твердого тіла, фізичного матеріалознавства, хімічної фізики та фізики конденсованого стану. Багатошарові нанокмпозитні покриття становлять особливий інтерес, так як вони мають деякі спеціальні фізичні, хімічні та мікромеханічні властивості, такі як високотемпературна стабільність [36], твердість і покращені теплозахисні властивості, які найбільш підходять для роботи при екстремальних трибологічних умовах [37–40].

Незважаючи на зусилля досліджень, залишається неоднозначною природа механізмів утворення радіаційних дефектів та вплив опромінення на дефектну структуру багатоелементних захисних покриттів. Було осаджено одно- та багатошарові захисні нітридні покриття, проведено дослідження мікроструктури, фазового складу, фізико-механичних властивостей і трибологічної поведінки.

Результати досліджень, представлених у звіті, були використані для підготовки бакалаврської роботи «Структура та фізико-механічні властивості багатошарових нанокмпозитних покриттів TiAlSiYN/CrN нанометрового розміру» під керівництвом проф. Погребняка О.Д.

## **1. ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ БАГАТОШАРОВИХ ПОКРИТТІВ**

### **1.1 Кінетика процесу формування покриття**

Процес формування плівок починається з поверхні підкладки, яка знаходиться під впливом потоку атомів, що осаджуються. При цьому матеріал покриття адсорбується та встановлюється в рівноважний стан: утворюється хімічний зв'язок з атомами підкладки. Після закінчення утворення зародка рівномірне зростання кластерів або острівців забезпечується енергією активації осаджуваного матеріалу і підкладки, а також мобільністю адатомів, на яку також повною мірою впливають параметри процесу розпилення [35, 41]. Матеріали з низькою енергією

активації швидко конденсуються і утворюють, як правило, аморфні плівки. Найчастіше це відбувається в матеріалах, що мають неметалічний тип зв'язку. Оскільки температури підкладки і атомів, що осаджуються, різняться, відбувається часткове пересичення і поверхнева дифузія. Неясним залишається характер переходу від моменту закінчення зародка освіти до початку зростання зерен [42], проте в [43, 44] вже розвинені певні підходи та моделі.

Залежно від різниці у міцності зв'язків адатом - підкладка та адатом - адатом можуть мати місце різні механізми зростання [45]. Якщо атоми пов'язані міцно, відбувається тривимірне острівцеве (зародкове) зростання (Фольмера – Вебера), у такому разі зароджуються невеликі стабільні кластери, які об'єднуються в острівці і зростаються в безперервну плівку. Такий механізм уражає металевих плівок. Якщо ж зв'язок розпилених атомів з підкладкою сильніший, ніж один з одним, то відбувається двовимірне пошарове зростання (Франка – Ван-дер-Мерве), що спостерігається, як правило, у системах метал – метал та напівпровідник – напівпровідник. Третій тип зростання, пошарово-острівковий (Странського - Крастанова), є комбінацією перших двох, у цьому випадку внаслідок вивільнення пружної енергії, яка накопичується в плівці, порушується когерентність межі плівка - підкладка, знижуючи цим енергію зв'язку. Таким чином, міжфазна енергія визначає утворення тонкого проміжного шару або острівця. Даний тип зростання характерний для систем метал – метал та метал – напівпровідник.

На кінетику зростання покриття при розпиленні суттєво впливають такі параметри, як час осадження, температура підкладки та тиск у камері. Ці параметри безпосередньо регулюють формування та зростання дефектів, їх коалесценцію та пов'язані з рекристалізацією процеси. З іншого боку, потенціал зміщення на підкладці є одним з найважливіших контрольованих параметрів осадження, який впливає на рухливість адатомів під час осадження зростання покриття. Тому вивчення ролі напруги усунення у формуванні структурних дефектів представляє особливий науковий інтерес, оскільки різні дефекти значно погіршують властивості покриття. Наприклад, металеві вкраплення можуть збільшувати швидкість зносу покриття, що погіршує однорідність структури та створюючи неконтрольовані межі розділу

із зародженням внутрішніх дефектів [46–48]. Недосконалі покриття за наявності таких дефектів, як пори, тріщини та порожечі, які або присутні за своєю природою, або породжуються з видаленням мікрокрапель та вузлових дефектів, можуть піддавати підкладку впливу зовнішнього середовища та сприяти прискоренню корозії. Існує гостра потреба у модернізованих бездефектних покриттях для застосування в біомедичних пристроях, для створення бар'єрних шарів у мікро- та наноелектроніці. Необхідна також розробка нових матеріалів та сполук для досліджень фізичних ефектів. Тому дуже важливо зрозуміти природу утворення дефектів у матеріалі та їх вплив на характеристики покриття.

## **1.2 Особливості структури багат шарових покриттів**

### **1.2.1 Вплив розміру нанозерен та меж розділу на характеристики покриттів**

Реалізація нових технічних рішень для використання в інструментальній індустрії та модернізація етапів з підвищеним рівнем навантаження, наприклад, в автомобільній або авіаційній промисловості, вимагають розробки нових багатофункціональних матеріалів, відповідних завданням забезпечення поліпшених механічних, трибологічних і високотемпературних властивостей. Можна виділити три стадії процесу формування покриттів: початкове утворення зародку, потім зростання аморфних кластерів, які об'єднуються в міжкристалічну фазу (кінцева стадія) [49]. Цей процес залежить від багатьох параметрів, що суттєво ускладнює прогнозування структури та фазового складу матеріалів, хоч і відкриває нові можливості отримання покриттів з унікальними властивостями.

Важливу роль у формуванні наноструктурних плівок та покриттів відіграє управління кристалографічної орієнтацією та розмірами зерен шляхом зміни енергії частинок під час осадження та масопереносу, впровадження окремих елементів у тверду матрицю композиту або варіювання шарів нанометрової товщини з чергуванням аморфної та кристалічної фаз. При цьому на мікроструктуру плівки суттєво впливає температура підкладки та енергія іонів, які

передають свою кінетичну енергію покриттю під час осадження [50–52]. Така специфіка характерна переважно для методу магнетронного розпилення, в якому енергія частинок, що осаджуються, залежить від тиску робочого газу у вакуумній камері, відстані від джерела до підкладки і величини потенціалу зміщення, що подається на підкладку. Вакуумно-дугове осадження є високоіонізаційною технологією, що використовує енергію іонів близько 10 eV, що дозволяє регулювати зональну температуру та кінетику взаємодії з катодною плямою, з якої відбувається емісія іонів та нейтральних частинок, що беруть участь у формуванні покриття. Отже, структура і субструктура істотно залежить від енергії зіткнення частинок, і, змінюючи комплекс параметрів, можна встановлювати кращий діапазон фізико-механічних властивостей покриттів [53, 54].

Основними критеріями для отримання бажаних властивостей нанокристалічних плівок є розмір зерен та їхня кристалографічна орієнтація, що забезпечується іонним бомбардуванням під час осадження. Ефективність іонного бомбардування проявляється у зменшенні розмірів кристалітів, релаксації стискаючих напруг, ущільнення межі зерен та локалізації радіаційних дефектів, що призводить до змін властивостей покриттів [55, 56]. При цьому оптимальним методом управління розмірами кристалітів у напрямку зростання покриття є формування багат шарової архітектури з шарами нанорозмірними. Така будова покриття забезпечується періодичним осадженням тонких шарів різних сполук заданої товщини. Нітриди, карбіди та карбонітриди перехідних металів (особливо елементи з груп VB, VB та VB періодичної системи) відносяться до найбільш сприятливих матеріалів для створення зносостійких покриттів [55].

Структурний і композиційний розподіл у багат шаровому покритті щодо окремих шарів, міжфазних меж, а також їх розмірних відношень дозволяє задавати функціональність поверхні, що модернізується, керуючи її властивостями, такими як твердість, міцність, еластичність і т.д.

При осадженні багат шарової структури відбувається збільшення частки міжфазних кордонів щодо загального обсягу меж розділу, що перешкоджає поширенню дислокацій та тріщин, тим самим підвищуючи механічний опір

системи. Однак зменшення товщини отриманих шарів обмежується граничними значеннями, при досягненні яких виникає розмитість міжфазних меж [57, 58]. Тому дослідження фазового стану, структури та фізико-механічних властивостей даних нанорозмірних комплексів становлять особливий науковий та практичний інтерес.

Відповідно до зворотного ефекту Холла - Петча [59] у нанокристалічних матеріалах з розмірами зерен близько 10 нм досягаються максимальні значення твердості. Зернозміцнення відбувається за рахунок міжкристалітних процесів, таких як поглинання межею зерен ядра дислокації та взаємодія з точковими дефектами.

У роботах [49, 50] було досліджено вплив на механізми зміцнення розміру нанозерен та приповерхневих ефектів на межах плівка-підкладка. Виявляється також сильна залежність структури та властивостей покриття від технологічних параметрів його одержання, що ускладнює однозначну інтерпретацію природи вирощених структур. На міжфазних межах атоми кристалічних ґрат різних тонких шарів у багатошарових плівках можуть заміщатися, що у свою чергу призводить до появи додаткової енергії деформації, пропорційної модулю зсуву матеріалу. Шари з різним модулем зсуву перешкоджають руху дислокацій. Крім того, відхилення траєкторії або перерозподіл дислокацій та тріщин на межі зерен допомагають підвищити опір покриттів до руйнування. Періодичне чергування шарів нанометрового масштабу з різними фізико-механічними характеристиками дозволяє суттєво змінювати такі властивості багатошарової архітектури, як концентрація внутрішніх напруг, поширення тріщин і, отже, збільшення в'язкості руйнування (тріщиностійкості) структури [56, 60].

Перші результати осадження твердих і надтвердих структур на основі багатокомпонентних та багатошарових покриттів та опис таких механізмів формування з'явилися ще в середині 1980-х років [61, 62], тому на сьогоднішній день нараховується цілий ряд як теоретичних, так і експериментальних досліджень з розробки багатошарових. Як правило, механізми підвищення твердості поділяють на: 1) стискаючі макронапруги, що виникають у покритті під час його зростання, 2) пластичну деформацію, спричинену дислокаційним рухом, 3) вплив розміру

нанозерен, 4) утворення твердого розчину та 5) прояв сил когезії між атомами сусідніх зерен [35]. У той же час надтвердість (понад 40 ГПа) наноструктурних багатошарових покриттів вимагає високої когерентності між шарами і розміру зерна, близького до критичного, отже, геометрія, товщина і порядок шарів мають великий вплив на даний, з першого погляду неоднозначний, ефект [4, 63].

Виходячи з попередніх результатів, отриманих для багатошарових покриттів, можна представити спрощену модель як послідовне чергування декількох шарів однофазних матеріалів з оптимальною товщиною індивідуального шару в діапазоні 10 - 100 нм. Незабаром було визнано, що зменшення межі як товщини шарів, так і розміру кристаліту (до кількох нанометрів) призводить до істотної зміни властивостей покриття. Отже, окрім складу шарів надзвичайно важливу роль відіграють хімічні зв'язки, що утворюються на поверхнях розділу. У роботі [64] вивчено розподіл структурних властивостей раніше отриманих твердих та надтвердих багатошарових PVD-покриттів залежно від обсягу міжфазних кордонів. Слід зазначити, що оптимальні захисні властивості таких покриттів можуть бути досягнуті лише за певних значень обсягу міжфазних границь (відношення ширини меж розділу до загальної товщини плівки). Внутрішні міжфазні границі демонструють позитивний вплив на мікро- та макроскопічні властивості всього покриття у випадку, коли їх кількість ретельно підібрано щодо загальної товщини покриття.

### **1.2.1 Перехід від мікрометрової товщини біслоя до нанорозмірної**

При дослідженні покриттів з багатошаровою архітектурою основну роль відіграє товщина біслоя обраної системи (період модуляції). В даному випадку періодичність та ефект багатошарової сприятимуть поліпшенню якості покриттів, оскільки на міжфазних межах відбувається формування нових з'єднань, взаємозаміщення та перерозподіл дефектів при осадженні. Така концепція описана у попередніх розділах огляду. При цьому особливо важливим фактором ефективності меж розділу є їх питомий обсяг щодо загальної товщини покриття, а також товщини окремих шарів [65, 66].

При розгляді публікацій різних авторів, які досліджували наноструктурні

покриття ZrN/CrN із застосуванням фізичних методів осадження, товщина біслоїв яких варіювалася від 2,2 до 300 нм, результати наочно демонструють, що на твердість, модуль пружності та інші фізико-механічні та трибологічні властивості покриттів впливають безліч факторів, і в першу чергу – умови осадження покриттів [52, 67].

Щоб проілюструвати вплив товщини бішару на механічні характеристики, на рис. 1.1 наведені відповідні залежності твердості  $H$ , модуля пружності  $E$  та деформації  $H^3/E^2$  для систем ZrN/CrN [68] та TiN/WN [69]. Можна простежити певну тенденцію до оптимізації фізико-механічних властивостей у цьому діапазоні значень модуляційного періоду. Залежно від складу шарів оптимум може змінюватись; для конкретних випадків маємо: 10,2 нм для TiN/ WN та 16 нм для ZrN/CrN.

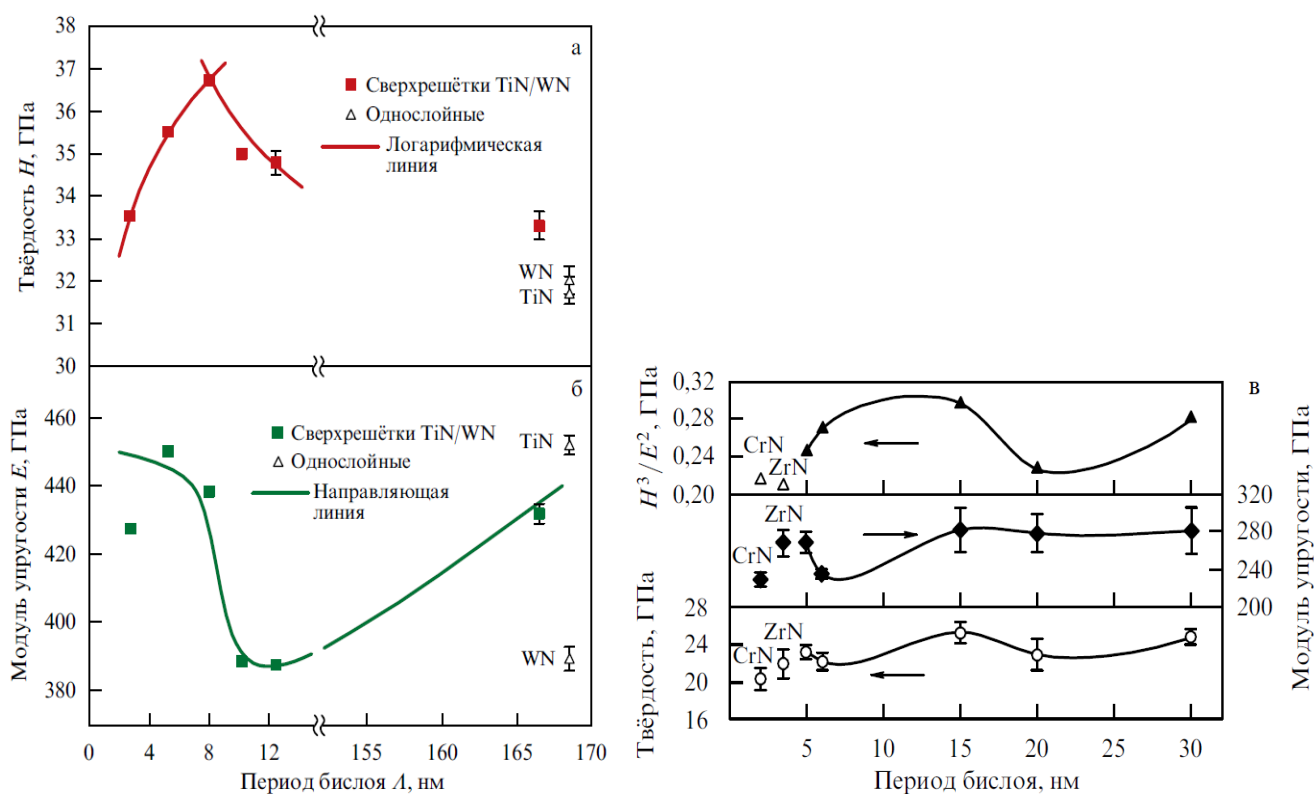


Рис. 1.1 — Залежність твердості (а) і модуля пружності (б) від періоду біослоя для надрешіток TiN/WN [69]. Твердість, модуль пружності та деформація в залежності від товщини бішару CrN/ZrN покриттів [68]



### 1.2.2 Вплив залишкового тиску на характеристики покриттів

Взаємозв'язок між залишковими напруженнями, мікроструктурою, елементним складом та умовами осадження плівок є предметом активного дослідження протягом багатьох років. У випадку плівок, отриманих методами PVD, ряд авторів повідомили про роль таких параметрів, як температура підкладки, тиск і склад робочого газу, відстань від джерела до підкладки, зсув підкладки та кутовий розподіл адатомів, що частково розглянуто у попередніх розділах. Хоча повне фундаментальне розуміння задіяних фізичних механізмів, як і раніше, відсутнє, за останні роки активних досліджень накопичено великий обсяг знань та отримано широкий спектр експериментальних результатів [35, 70]. Аналізуючи дані, представлені в літературі, можна припустити, що при низьких температурах підкладки вплив об'ємної дифузії незначно і в динаміці процесу зростання основну роль грає рухливість адатомів на поверхні, що осаджується [71]. Таким чином, мікроструктура і внутрішні напруження тонкої плівки визначаються головним чином нормованим моментом, який повідомляється зростаючою плівкою:

$$P_n^* = \gamma(ME)^{1/2},$$

де  $M$  - маса іона,  $E$  - енергія іона,  $\gamma$  - співвідношення потоків іонів та адатомів;  $P_n^*$  є функцією декількох параметрів осадження.

При низьких значеннях  $P_n^*$  (наприклад, у разі розпилення при високому тиску газу, коли газ термалізується) поверхнева рухливість адатомів мала, тому плівки характеризуються пористою стовпчастою мікроструктурою і мають найбільшу шорсткість поверхні (відповідає структурній зонній діаграмі Торнтонна) [44]). В результаті міжатомних взаємодій в області зазорів між стовпчастими зернами слід очікувати також появи розтягуючих напружень [72]. При більш високих значеннях  $P_n^*$  поверхнева рухливість адатомів збільшується за рахунок збільшеної кінетичної енергії та каскадних зіткнень з частинками, що бомбардують плівку. При більшій рухливості адатомів порожнечі руйнуються до розмірів, порівнянних з діапазоном дії міжатомних сил, і, таким чином, напруга, що розтягує,

досягає максимуму. Це супроводжується різким переходом від розтягуючої напруги до напруги стиснення, формується мікроструктура зони Т-типу, що складається з щільноупакованих колон. При таких значеннях  $P_n^*$  міжатомні сили, які в іншому випадку призводили б до напруги, що розтягує, зменшуються, оскільки розмір і кількість порожнеч додатково знижуються в результаті великої рухливості адатомів. Залишкові напруги в плівці істотно впливають на її адгезію до підкладки і часто призводять до відшаровування [73]. Отже, енергія, необхідна для формування гнучких твердих плівок з підвищеною стійкістю до розтріскування, повинна надходити безпосередньо в плівку, що росте, і сприяти умовам об'ємної дифузії. Такі умови можуть бути досягнуті за рахунок зміни тиску атомів робочого газу та рухливості іонів.

Вплив газових домішок на напруження в осаджених плівках було досліджено у ряді робіт, зокрема, спостерігався перехід стану внутрішньої напруги від стиснення до розтягування при введенні реактивного газу та зміні його концентрації; це явно простежується у разі оксидного покриття [74]. Проте у всіх дослідженнях було виявлено, що напруга у плівці сильно залежить від парціального тиску домішкових газів та корелює з кількістю домішкових атомів, що впроваджуються у покриття. Точне пояснення впливу парціального тиску і домішкових атомів на кінетику зростання плівки, особливо багат шарової, ускладнюється безліччю чинників (спотворення ґратки через домішкові атоми, вплив домішкових атомів на рухливість адатомів) і вимагає подальшого вивчення.

### 1.3 Поняття терміну ВЕС

Перші результати дослідження багатокомпонентних та високоентропійних кристалічних сплавів [75–79] були опубліковані в 2004 році. Дві основні нові концепції цього підходу включають відкриття величезної, незвіданої області композицій сплавів і потенціал впливу на фазову стабільність твердого розчину за допомогою контролю конфігураційної ентропії [17].

Фраза «висока ентропія» мотивує визначення, засноване на величині

ентропії. Таким чином, визначення відокремлює низько- ( $S^{SS,ideal} < 0,69R$ , де  $S^{SS,ideal}$  — це загальна конфігураційна молярна ентропія в ідеальному твердому розчині, а  $R$  — газова постійна), середньо- ( $0,69R < S^{SS,ideal} < 1,61R$ ) і високоентропійні ( $S^{SS,ideal} > 1,61R$ ) сплави [17]. Рівняння Больцмана дає простий підхід до оцінки  $S^{SS,ideal}$  для складу сплаву, але воно вимагає, щоб атоми займали випадкові положення в решітці. Це рідко трапляється в металевих розчинах. Це визначення також означає, що сплав має єдине значення конфігураційної ентропії. Однак ентропія сплаву може змінюватися з температурою. Температурний ефект може бути м'яким, вносячи невеликі зміни в ближньому атомному впорядкуванні, або він може бути драматичним шляхом хімічного розподілу між вихідною фазою та фазою продукту при фазовому перетворенні першого порядку. Щоб вирішити ці проблеми, визначення на основі ентропії передбачає, що сплав може бути представлений «рідким розчином і високотемпературним твердим розчином, де теплова енергія є достатньо високою, щоб викликати випадкове розташування різних елементів у структурі». Це характеризує сплав максимально можливою ентропією і означає, що такий стан досягається при високій температурі або в рідкому стані. Однак навіть бінарні металеві рідини зазвичай не мають випадкових положень атомів при температурі плавлення. Це підкреслює попередні висновки про те, що металеві розчини, як правило, не є ідеальними [80]. Ці проблеми викликають труднощі у використанні визначення високоентропійних сплавів. Також очікується, що ВЕС будуть мати однофазову структуру.

Загальноприйнятою передумовою в літературі ВЕС є те, що найбільш стабільні розчини виникають при еквімолярному складі, але це не обов'язково вірно для субрегулярних розчинів [81]. При розгляді репрезентативної термодинамічної функції для регулярних і субрегулярних твердих розчинів можна помітити, що найстабільніший склад в першому випадку — при еквімолярному, але в другому випадку — при  $x_B = 0,55$ . Аналіз даних у [82] показує, що мінімум ентропії твердого розчину може зустрічатися де завгодно в межах  $x_B = 0,50 \pm 0,10$ . Оскільки субрегулярні розчини є найпоширенішими, найбільш стабільні тверді розчини, як правило, можуть бути витіснені з еквімолярного складу.

Деякі дослідження посилюють визначення ВЕС, де вони мають бути однофазними або еквімолярним, а в інших визначеннях спостерігається розширений варіант, включаючи 4-компонентні системи та сплави з  $S^{SS,ідеал} > 1,36R$  або  $S^{SS,ідеал} > 1,5R$ . Ранні визначення підкреслюють максимальну конфігураційну ентропію, яка може бути можлива в системі, тоді як пізніші інтерпретації віддають перевагу фактичним (нижчим) значенням конфігураційної ентропії. Початкові визначення віддають перевагу конфігурації атомів при найвищих температурах, включаючи рідкий стан, тоді як пізніші інтерпретації підкреслюють нижчі температури. Немає правильної чи неправильної відповіді, і відповідний підхід буде залежати від наміру виконуваної роботи. Саме тому ВЕСами останнім часом називають все більше сплавів з різними композиціями, які складаються навіть із чотирьох елементів.

#### **1.4 Композиційний простір високоентропійних сплавів**

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

Інтерстиціальний азот займає октаедричні міжвузлові ділянки щільно упакованої решітки і має два атоми металу (Me) в протилежних напрямках. Загалом, нітриди утворюють прості кристалічні структури: кубічну гранецентровану (ГЦК) та гексагональну щільного пакування (ГЦП) структури, залежно від елементного складу та методів осадження. В загальному випадку Al вступає у реакцію з N, пропагуючи утворення гексагональної

структури (типу вюрцит-В4). Проте використання високих температур та тиску сприяє утворенню іншої структури, а саме типу кам'яної солі-В1.

Потрібно зазначити, про те що N приймає електрони з інших атомів, та з певною ймовірністю утворює  $s^2p^6$  конфігурацію, за якої віддає електрони з подальшим утворенням більш стабільної  $sp^3$  конфігурації. За першого випадку ці сполуки формують стабільний іонний зв'язок; у іншому, або металевий або ковалентний зв'язок [83]. Отже, неметалічні нітриди, можуть створювати ковалентний тип зв'язування, а перехідні метали – перемішані іонний та металевий/ковалентний зв'язок; нітриди рідкоземельних металів – переважно мають іонний зв'язок. Родина перехідних металів частіш за все використовується у поєднанні з азотом для формування матеріалів із гарними механічними характеристиками та стійкістю до окислення та корозії. Нітриди сформовані з металів з IV групи (цирконій, гафній та титан) або V групи (ніобій, тантал та ванадій) є тугоплавким нітридом перехідного металу (НПМ). Через те що НПМ утворює зовсім різні типи зв'язування, є кілька різних форм, а саме:  $MeN$ ,  $Me_2N$ ,  $Me_3N_4$  та інші. Сформовані ж з металів VI групи (молібден, вольфрам та хром) нітриди поділяють меншу здатність акцепторів тому їх сильна взаємодія  $Me-Me$  руйнується за підвищених температур. Це також підтверджується, якщо розглянути ентальпії утворення у різних нітридів (табл. 1.1).

Таблиця 1.1 — Ентальпія утворення бінарних нітридів

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

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

Як було зазначено абзацом вище, тут буде розглянуто 33 автентичних ВЕСН. Взагалі дані системи складаються з перехідних металів: Nb, V, Ta, Cr, Ti, Zr, Fe, Cu, Mo, Ni, Co, Mn, Y, Hf, Ru за додатком специфічних як: Si, B, C та Al. Більш широко використовувані атоми: Ti (79%), Cr (79%), Al (78%), Zr (64%), Nb (42%) і V (36%). 15–30% цих ВЕСН займають Ta (33%), Si (30%), Mo (27%), Ni (24%), Fe (15%), Hf (12%), Cu (12%) і Co (12%). Більш рідко зустрічаються елементи: Mn (8%), Y (6%) і Ru (3%), а саме лише в одній або двох системах нітридів. Такі елементи як C і B зустрічаються лише в системах (AlCrMnMoNiZrB)N і (AlCrTaTiZr)NC. Більшість систем містять нітридні та німічні елементи; тільки у трьох ВЕСН лише тугоплавкі елементи. Лист з усіма ВЕСН розглянутими у роботі представлений у Таблиці 1.2.

Таблиця 1.2 — Метод осадження, механічні властивості та структура ВЕСНів

Склад ВЕСН	Метод осадження	Тип структури	Твердість ( <i>H</i> ) та модуль пружності ( <i>E</i> ) [ГПа]	Посилання
(CrAlCoCuFeNi)N	Магнетронне розпилення	Аморфний стан	<i>H</i> = 12.4 <i>E</i> = 131	[75]
(CrAlNiSiTi)N		Аморфний стан	<i>H</i> = 15.1 <i>E</i> = 156	[75]
(CrAlNbSiTiV)N		ГЦК	<i>H</i> = 41 <i>E</i> = 360	[84]
(CrAlFeNiTi)N		Аморфний стан – ГЦК + Аморфний стан – ГЦК	<i>H</i> = 21,28 <i>E</i> = 253,8	[85]

(CrAlSiTiZr)N	Аморфний стан +Низька кристалічність	$H= 19,6$ $E= 231,5$	[86]
(CrAlMoTaTiSi)N	ГЦК	$H= 35,5$ $E= 243$	[87]
(CrAlMoTaTiZr)N	ГЦК	$H= 40,2$ $E= 420$	[88]
(CrAlMoSiTi)N	ГЦК	$H = 34$ $E= 375$	[89]
(CrAlNbSiTi)N	ГЦК	$H = 36$ $E= 335$	[90]
(CrAlTaTiZr)N	ГЦК	$H = 35$ $E= 350$	[91]
CrAlMoNbZr/ (CrAlMoNbZr)N	Аморфний стан + ГЦК	Відсутні	[92]
(CrAlMnMoNiZrB)N	ГЦК	$H = 10$ $E= 180$	[93]
(CrAlMnMoNiZr)N	Аморфний стан – ГЦК+ Аморфний стан – ГЦК	$H= 11,9$ $E= 202$	[94]
(SiAlMoNbTaTiVZr)N	ГЦК	Відсутні	[95]
(CrAlTaTiZr)NC	ГЦК	$H = 32$ $E= 280$	[96]
(TaCrTiVZr)N	ГЦК	$H= 36,4$ $E= 273,5$	[97]
(CrFeCoNiCuAl)N	Аморфний стан	$H= 10,4$	[98]
(AlFeCoNiCuVZr)N	Аморфний стан	$H = 12$ $E= 166$	[99]
(AlFeCoNiCrCuMn)N	Аморфний стан	$H= 11,8$	[98]
(TaTiZrNbHf)N	ГЦК	$H= 32,9$ $E= 179$	[100]
(VTiCrZrHf)N	ГЦК	$H = 48$ $E= 316$	[101]
(VTiCrZrNbMo AlHfTaWSi)N	Аморфний стан – ГЦК+ Аморфний стан – ГЦК	$H= 34,8$ $E= 276,5$	[102]
(CrTiAlSiV)N	Аморфний стан – ГЦК+ Аморфний стан – ГЦК	$H= 31,2$ $E= 305$	[103]
(CrTiTaZrAlRu)N	ГЦК	Відсутні	[104]
(CrTiVZrY)N	ГЦК	$H= 17,5$ $E= 160$	[105]

(NbZrTaTiW)N		ОЦК + ГЦК	$H= 13,5$ $E= 179$	[106]
(CrAlTiVNb)N	Вакуумно-дугове осадження	ГЦК	Відсутні	[107]
(TiN-Cu)/ (CrAlNbTiMoV)N		ГЦК	$H= 24,5$	[26]
(CrTiZrNbAlY)N		ГЦК + ОЦК	$H = 47$	[108]
(VTiHfZrNbTa)N		ГЦК	$H= 42,2$	[109]
(VTiHfZrNb)N		ГЦК	$H= 44,3$	[110]
(CrTiAlZrNb)N		ГЦК	$H= 36,6$ $E= 849$	[111]
(CrZrTiNbSi)N		ГЦК	$H = 29$	[112]

## 1.5 Методи осадження та кристалічна структура

У останнє десятиріччя найбільш продуктивними методами одержання захисних плівок були методи фізичного осадження з парової фази, з яких магнетронне розпорошення і дугове випаровування, широко використовуються при осадженні нітридів з високою ентропією. Ці методи характеризуються високою температурою осадження ( $400 - 450^{\circ}\text{C}$ ), що значно вище кімнатної, та пропагує невідповідність підкладки та плівки. Через ці процеси у плівці розвиваються напруги стискання, та впливають достатньо сприятливо на механічні характеристики. Через високу температуру під час осадження у купі з швидкістю охолодження, що становить приблизно  $10^{10}$  К/с, частинки у процесі переносу маси мають дуже високу ймовірність до збереження свого термодинамічного стану, що в кінцевому результаті призводить до формування щільних плівок із базовою кристалічною решіткою (в більшості випадків ГЦК). Відмінно від дугового осадження, розпорошення магнетроном унаслідок низького ступеня іонізації основних частинок мішені пропагує утворення високо-аморфізованої структури та інших упорядкованих фаз у осаджених плівках. У свою чергу, високий ступінь іонізації дугової плазми та гарна керованість параметрами осадження, такими як потенціал зміщення, робочий тиск та температура дозволяють забезпечення певного структуроутворення у широкому діапазоні властивостей матеріалу. Найвиразніший недолік, описаного дугового осадження, це наявність



макроскопічних включень, що були утворені внаслідок локальних нерівномірностей у матеріалах що мають більш низьку температуру плавлення у процесі випаровування. Дефекти поверхневих частинок в плівках суттєво понижають їх трибо-механічні властивості. Магнетронне розпорошення та дугове випаровування із їх перевагами та недоліками визначені ключовими аспектами що формують базис отримання ВЕСН високої якості із просторим вікном можливих мікроструктур, і як наслідок властивостей.

У загальному випадку бінарні нітриди перехідних металів створюють твердий розчин із простими кристалічними ГЦК сполуками. ВЕСН мають високу ентропію змішування, що також сприяє формуванню стабільних (термодинамічно) розчинів і запобігає появі впорядкованих фаз (інтерметалідів). Однак, як буде показано далі, певні ВЕСН зазнають фазового переходу з аморфної структури до ГЦК + аморфна структура (рис. 1.2).

Покриття на базі ВЕСів, що були розпорошені за допомогою магнетрону та не містять в своєму складі N, ймовірно утворюють аморфну фазу. Автори [41], зв'язали це з кволою дифузиею дальнього порядку, великою різницею атомних розмірів та доміантним ефектом ентропії змішування. Додатково ми припустимо, що знижена енергія іонізації спричиняє зупинку у процесах кристалізації. За додаванням азоту ( $R_N \sim 10\text{--}30\%$ ) у вакуумну камеру, (AlCrMoTaTiZr) N демонструє звичайну кристалічну ГЦК структуру (тип-NaCl) із інтенсивними дифракційними піками (111), (200) та (220). До того ж розмір зерна зовсім не залежить від різних коефіцієнтів потоку N<sub>2</sub>.

Представлені результати співпадають з аналогічними дослідженнями щодо деяких ВЕСН, представленими в таблиці 1.1. Про протилежну ситуацію повідомлялося при дослідженні покриттів (AlCoCrCuFeNi) N [75]. Встановлено, що осадження в атмосфері, що не містить азоту, призводить до утворення простого ГЦК та змішаного твердого розчину ОЦК + ГЦК. Підвищення  $R_N$  індукує перехід від впорядкованого до невпорядкованого стану (Рис. 1.3).

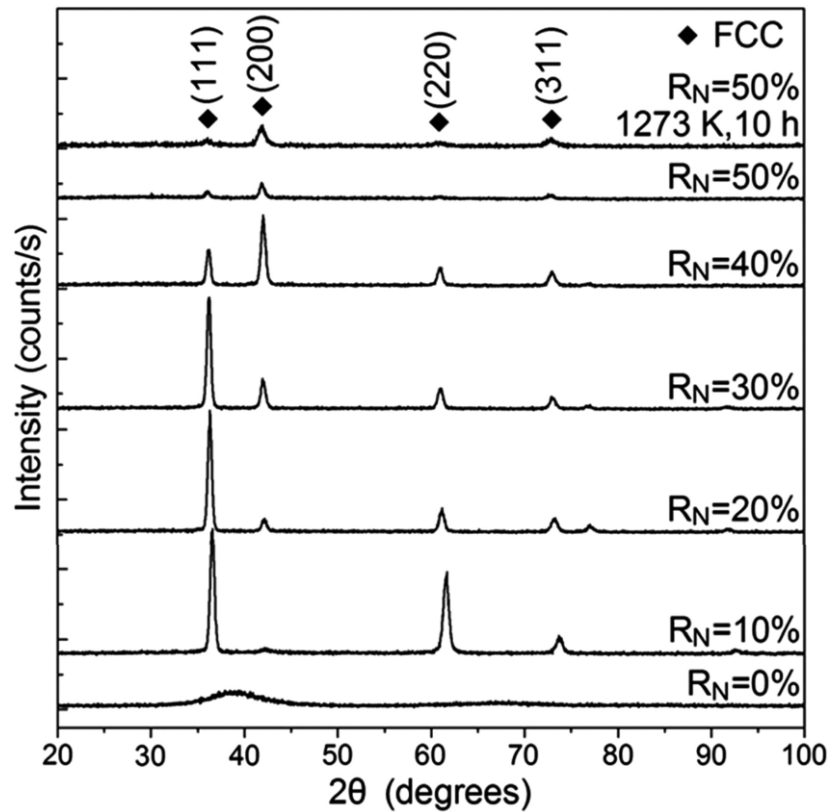


Рис. 1.2 — Результати дифракційних досліджень системи BECN (AlCrMoTaTiZr) N, осаджуваної на підкладку з Si (100) за різних коефіцієнтів азотного потоку ( $R_N$ ) [88]

У випадку BECN, сформованого з Ta, Al, Si елементів, формується двофазна система. У статті Chang [102] знайдено сумісне існування ГЦК фази та ГЦП фази (у лімітованих кількостях) у плівках (TiVCrZrNbMoHfTaWAlSi) N, при зростанні  $R_N$  до 20–30%. Автор вважає, що існує кілька ключових аспектів розділу фаз за умов осадження: TaN, AlN та Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> маючі виражену ГЦП фазу. Достатньо велика нерівність узгодження між ґратками бінарних нітридів, але слід зазначити, що ГЦК тим не менш залишається головною решіткою. Tsai та ін. [105] нанесли (TiVCrZrY)N магнетронним розпорощенням за постійним струмом та виявили фазоутворення ГЦП за потоком  $R_N = 0\%$ . Плівки (TiVCrZrY) N отримали структуру змішаного типу: ГЦК та аморфну фазу.

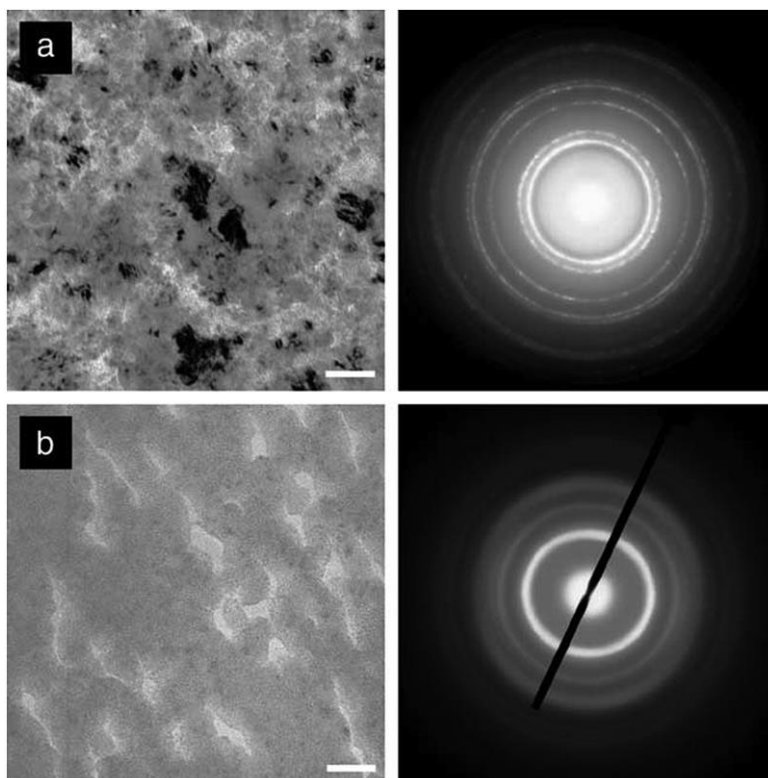


Рис. 1.3 — ПЕМ знімки та електронна дифракція з ВЕСН плівки  $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNi}$ , що була розпорошена при відношенні тисків  $\text{N}_2/\text{Ar}$ : (a) 0.1; (b) 0.5. Поділка на шкалі становить 50 нм [75]

Окрім формування фази ГЦК, Feng та ін. [106] повідомили про утворення твердого розчину ОЦК + ГЦК у плівках ( $\text{ZrTaNbTiW}$ ) осаджених методом магнетронного розпилення та імплантацією іонів на основі плазми азоту. На думку авторів, двофазна структура утворюється в результаті нестачі азоту, що імплантується. Додавання вмісту вуглецю у  $(\text{AlCrTaTiZr})\text{N}_x\text{C}_y$  систему, в свою чергу не виражається у фазових або структурних змінах [96]. На думку авторів, нітриди та карбіди зі складових ВЕСу випадковим чином визивали змішування, щоб скласти суцільну структуру твердого розчину ГЦК з більшою щільністю.

Небагато було докладено зусиль для реалізації структури нанокompозитів на основі ВЕСН. Вони характеризуються фазоутворенням невпорядкованої ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) та впорядкованої ( $\text{TiN}$ ) фази. Навіть низька розчинність малої концентрації Si в матриці НПМ, достатня для формування аморфної ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) у концентраціях у межах 5–12% [4]. Проте, осадження  $(\text{TiAlCrSiV})\text{N}$  [103],

(AlCrNiSiTi)N [75], (AlCrNbSiTiV)N [113],  $\text{Si}_x$  (AlCrMoTaTi) $_{1-x}$ N [87], (AlCrSiTiZr)N [86], (CrAl $_{1.5}$ Nb $_{0.5}$ Si $_{0.5}$ Ti)N $_x$  [90], (AlCrMoSi)N [89], (CrZrTiNbSi)N [112] і (AlMoNbSiTaTiVZr)N [95] магнетронним розпорошенням та дуговим осадженням не призвели до бажаного результату. Крім того, знайдена висока Si розчинність у BECN: 8% у (AlCrNbSiTiV)N [113] та 5,6% у (Al $_{1.5}$ CrNb $_{0.5}$ Si $_{0.5}$ Ti)N $_x$  [90]. Однак Ниу та співавт. [114] повідомили про утворення дробової нанокompatитної структури (AlCrTiZrV)-Si $_x$ -N, що була осаджена системою магнетронного розпилення. Шляхом спостереження ПЕМ високої роздільності автори змогли виявити рівно-осьові секції, що характеризуються впорядкованою решіткою та чималою кількістю інтерстиціальних неупорядкованих фаз (між жовтими пунктирними лініями: Рис. 1.4 d).

Ніяких доказів формування неупорядкованої структури BECN, що були осаджена вакуумною дугою не було знайдено. Погребняк та ін. [110] синтезував (TiHfZrVNb) N варіюючи параметри дуги:  $U_{sb} = -40 \div -230$  В та  $P_N = 0,08 \div 0,7$  Па. З рис. 1.5 видно, що дифракційні піки належать до рефлексів (111), (200), (220) та (311) від ГЦК ґратки (типу-NaCl). Для без-азотної плівки рентгенограма може бути індексована як ОЦК, до того ж 110 посідає переважну орієнтування кристалітів. За умов вакуумно-дугового розряду, найбільша катодна пляма (іонізовані атоми мішені) десь  $50 \div 100\%$ , тоді як під час магнетронного розпорошення не більше ніж 5%. У відношенні з цим потрібно зауважити, що плівки, отримані методом дугового випаровування, показують структуру кристала в робочому вакуумі без азоту, у порівнянні з магнетронним розпорошенням.

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

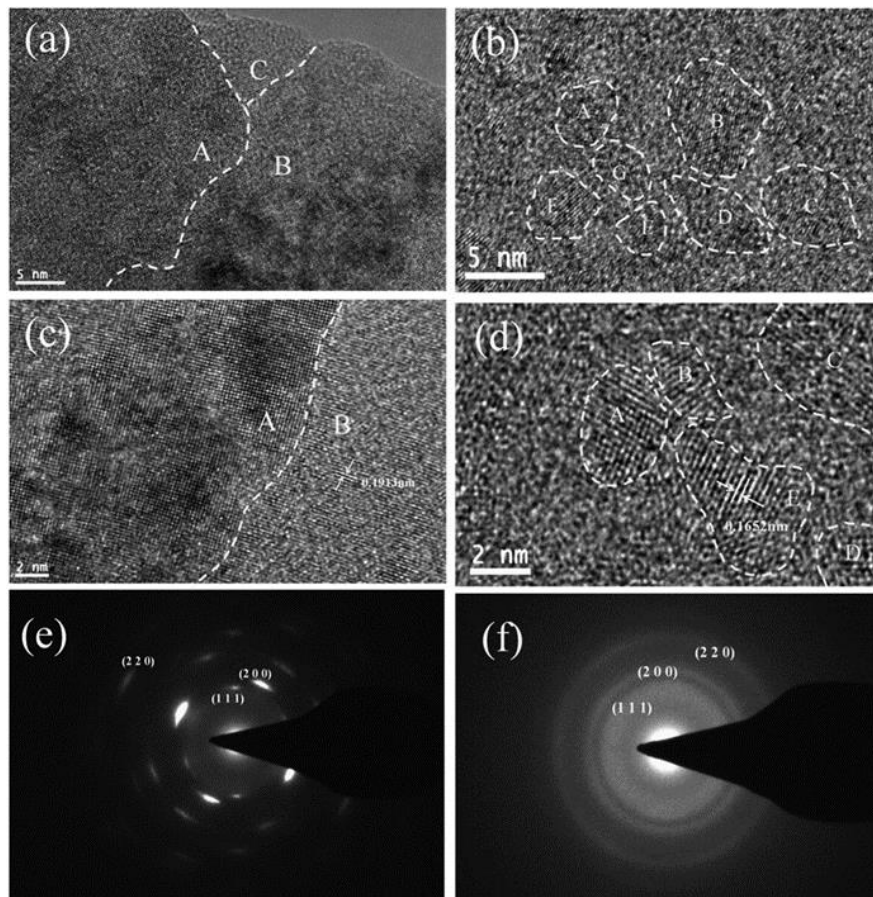


Рис. 1.4 — Дослідження поперечного перерізу методом високороздільного ПЕМ та виділені ділянки електронної дифракції плівок  $(\text{AlCrTiZrV})\text{N}$  (a, c, e) та  $(\text{AlCrTiZrV})\text{-Si}_{0.08}\text{-N}$  (b, d, f): (a, b) зображення з низьким збільшенням; (c, d) зображення з великим збільшенням; (e, f) дифракція електронів [114]

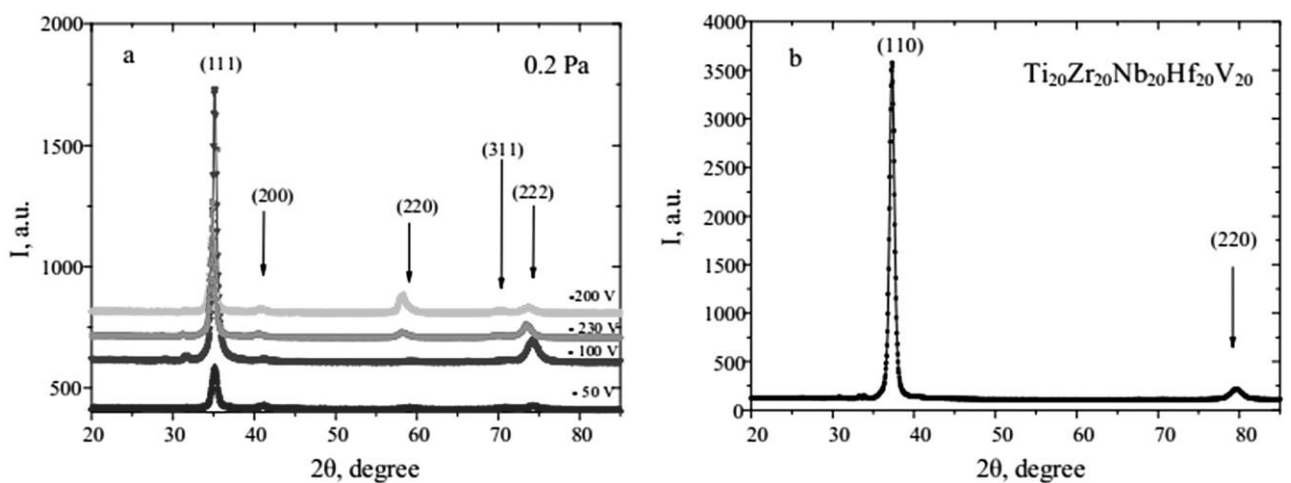


Рис. 1.5 — Результати рентгенодифракційного аналізу покриття  $(\text{TiHfZrV})\text{N}$  отриманого шляхом осадження вакуумно-дуговим методом:  $P_N = 0.2$  Па; b) зразок отриманий у атмосфері вільній від азота  $\text{N}_2$  [110]

Загалом, більшість нітридів із високоентропійних сплавів із випадковим розподілом атомів мають тенденцію утворювати неупорядковані тверді розчини із впорядкованою ГЦК будовою. В багатьох випадках двоелементні нітриди що складаються з V, Ti, Zr, Hf, Nb, Mo та W виявляють фазу NaCl, окрім вже зазначених раніше TaN, AlN і Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Ефект змішування ВЕС сприяє розчиняємості металів і стабілізації простих фаз. Проте використовуючи неміцні нітридні елементи, подібних до Co, Cu, Ni, Fe, Mn та Cr призводить до зниження кристалічності, та аморфізації, навіть при концентрації азота більше 40%. Можливо дійти до висновку, що підбор складових елементів з високою подібністю кристалічної будови дуже важливий. Теж саме стосується подібних параметрів решітки і температур плавлення. Особливо коли справа стосується мінімізації ризику формування тріщин, розшарування та забезпечення поліпшених механічних характеристик.

## 1.6 Вплив потенціалу зсуву на структуру ВЕСН

Відносно фізичного випаровування та пов'язаних з ним методів, то існує можливість регулювати механізми конденсації під час осадження, змінюючи енергію осаджуваних іонів, за допомогою збільшення негативного зсуву на поверхні підкладці. Варто позначити, що для різних плівок існує різна гранична енергія іонізації (у залежності від  $U_{sb}$ ), при котрому формуються хімічні зв'язки атомів метала та атомів азоту. Загалом, використання зміщення викликає певні механізми: хімічна реакція активації поверхні, ущільнення мікроструктури та меж зерен, змішування дефектів. Це дає достатньо позитивний ефект механічним властивостям. Проте потрібна певна обережність за умовами високих значень зсуву підкладки, через те що починаються інтенсивні процеси перерозпилення. Chang та ін. [97] дослідили ефект потенціалу зміщення на мікроструктуру та характеристики плівок (CrTaTiVZr)N. Вони були нанесені високочастотним реактивним магнетронним розпорошенням. З рис. 1.6 видно, що жодних суттєвих змін кристалічної структури не було виявлено. Проте

виявляється зміна примусової орієнтації та зміщення дифракційних ліній в бік менших кутів. Зріст енергії бомбардуючих іонів, викликає інтенсивну генерацію, за рахунок пінінгу іонів анти-дефектів Шоттки, та пар Френкеля. Даний феномен супроводжується зсувом дифракційних ліній до менших кутів з подальшим зростом параметру решітки. Також ці експериментальні результати показують, що більший зсув на підкладці викликає зменшення зерен та перехід від розтягуючих напружень 0,52 ГПа до стискаючих, що становлять – 4,61 ГПа. Подібну аргументацію приводили також для систем  $(\text{TiHfZrVNb})\text{N}$  [110],  $(\text{Al}_{1.5}\text{CrNb}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{Ti})\text{N}_x$  [90] та  $(\text{TiVCrZrHf})\text{N}$  [41].

Особлива увага приділяється дослідженню еволюції примусової орієнтації при різних потенціалах зсуву підкладки. У кількох дослідженнях обговорювався зріст текстури (220) та (200) за високих значень зсуву, з боку термодинамічної теорії, тобто коли загальна енергія мінімізації складається з затримуваної, поверхневої та деформованої енергій, що змінюють текстуру (220), (200) та (111) [115, 116]. Декілька авторів [117–119] пояснили механізми та процеси росту це кінетичними силами: анізотропія поверхневих динамік, каскади зіткнення і підвищені рухомості адатомів. Справедливо стверджувати, що розвиток мікроструктури ВЕСН за відмінними потенціалами зсуву певним чином може описуватись складною взаємодією між термодинамічними та кінетичними силами. Але текстурна еволюція у багатокомпонентних нітридах все ще не до кінця зрозуміла, та викликає необхідність у подальших інтенсивних дослідженнях цього напрямку.

Загальновідомо, що структура багатьох плівок, осаджених магнетронним розпорошенням. Така структура складається із зерен стовпчастої форми, що орієнтуються у паралель до площини зростання. За умов підвищеної іонізації рухливість частинок та їх власна енергія збільшується. Дані механізми призводять до індукування процесів дифузії з поверхні. Результуючі плівки з щільною рівною осьовою зернистою структурою. Подібна структурна розбудова в узгоджені із структурно-зональною моделлю Messier [120].

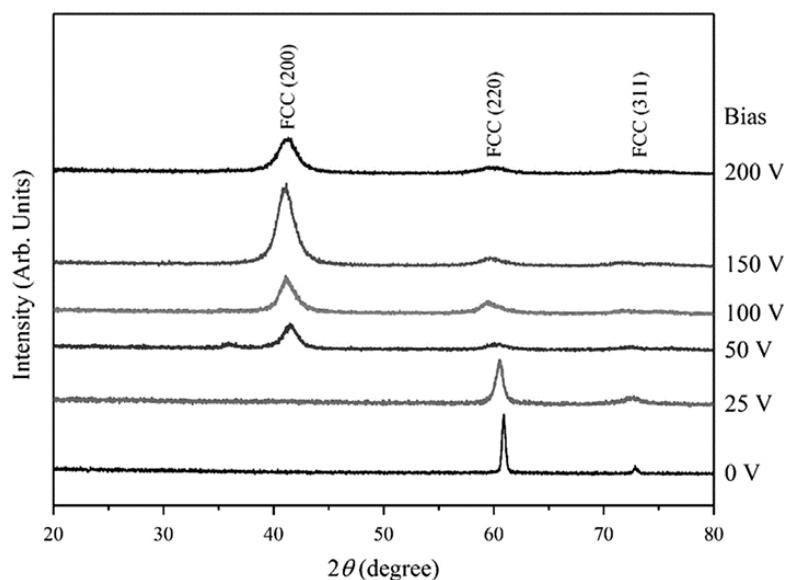


Рис. 1.6 — Рентгенодифракційні картини покриттів (CrTaTiVZr)N осаджених при різних потенціалах зсуву на підкладці [97]

Shen та ін. [90] осадили  $(\text{CrAl}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{Ti})_{50}\text{N}_{50}$  BECN магнетронним розпорошенням за постійним струмом, варіюючи зміщення на підкладці. Узгоджено із дослідом, що були зроблені авторами, плівка, нанесена без подавачі зміщення на підкладці, зазнає типової V-подібної мікроструктури. З рисунку 1.7 гарно видно як саме подання потенціала  $U_{sb} = -50$  В призвело до суттєвого скорочення кількості мікро-порожнин між стовпчастими зернами. Наступне зростання потенціалу зміщення на підкладці ще більш розвиває рівно-осьову структуру з тісними межами між стовпами.

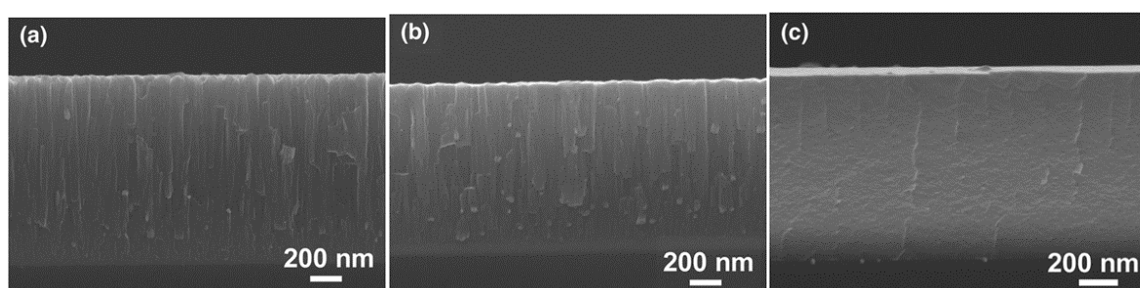


Рис.1.7 — РЕМ знімки бокового перерізу BECN покриття  $(\text{Al}_{1.5}\text{CrNb}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{Ti})_{50}\text{N}$  одержаного при потенціалах зсуву (a) 0 В, (b) -50 В, та (c) - 150 В [90]



## 1.7 Термічна стабільність ВЕСН

Ключем до довготривалої стабільності властивостей ВЕСН є зменшення вмісту домішкових атомів та оптимізація теплових умов осадження. Міцність і стійкість структури покриттів під час високотемпературного відпалу дозволяють передбачити їх властивості при високих температурах, а також визначати термін їх служби. Tsai та ін. [121] дослідили бездоганну термостійкість у розпорошеному магнетроном ВЕСНі (TiVCrZrHf)N, при температурах вище 1073 К. Втім із підняттям температури засновуються осадки CrSi<sub>3</sub> з діамантно-подібною будовою. Постановлено, що невагоме зростання розміру зерен у межах 6,4–9,3 нм було зв'язане із інгібуванням укрупнення когерентних границь розсіювання, що докладніше описано Huang та Yeh [122]. Відповідно до цього механізму, незначні зміни розміру зерен спричинені низькими енергетичними межами зерен та низькою інтенсивністю дифузії. Через високу щільність ефективні дифузійні відстані зменшуються, що призводить до гальмування росту зерна.

Tsai та ін. [123] також досліджували термостабільність ВЕСН (TiVCrZrHf)N поза межами вакууму. Вказано, окислення покриття з утворенням гексагонального оксиду при досягненні 600–700 °С. Даний оксид (ZrTiO<sub>4</sub>) в подальшому перетворюється у рутілові TiO<sub>2</sub> та моноклінічні фази ZrO<sub>2</sub> (товщиною 3160 нм). Формування цих оксидів зумовлена тим, що нітриди ZrN, TiN і HfN посідають вагомий тренд до окислювання (висока ентальпія утворення).

Tsai та ін. [124] вивчили залежність стійкості розпорошених магнетроном плівок (AlCrMoTaTi)-Si<sub>x</sub>-N до окиснення від долі Si та температури. Кристалічна будова ГЦК плівки (AlCrMoTaTi)N що не мала кремнію сильно зруйнована через утворення рутілового оксиду (TiO<sub>2</sub>) що мав товщину 379 нм за 1073 К відпалом на повітрі за 2 години. Структура нітриду повністю зниділа за 1173 К. Крім того, як відмітили автори, додавши Si ~7,51% окислювальна стійкість плівок (AlCrMoTaTi)-Si<sub>x</sub>-N збільшилась. За тим же відпалом дифракційних

ліній оксиду не було проявлено. Проте за збільшенням температури до 1173 К призвела до формування фази  $\text{TiO}_2$  товщиною 202 нм.

Відокремлені гарною стійкістю до окиснення серед ВЕСНів  $(\text{Cr}_{30.8}\text{Al}_{29.1}\text{Nb}_{11.2}\text{Si}_{7.7}\text{Ti}_{21.2})_{50}\text{N}_{50}$  (1) і  $(\text{Cr}_{30.8}\text{Al}_{23.1}\text{Nb}_{7.7}\text{Si}_{7.7}\text{Ti}_{30.7})_{50}\text{N}_{50}$  (2) створених за зсувами – 150 та –100 В, при 900 °С у повітрі за 2 години представлена в роботі [125]. Шар оксиду товщиною 100 нм для 1го покриття та 80 нм для 2го, дають базис для висновку що більш щільні структури були створені.

Роботи зв'язані з розробкою ВЕСН, високочастотним магнетронним розпорошенням, для дифузійних бар'єрів з термостабільністю [95, 126–128]. Ці системи розповсюджені у мікросхемах та слугують захистом від опір-ємність (RC) затримок. Втім двокомпонентні нітриди не забезпечують ефективно захист від взаємної дифузії  $\text{CuSi}$  у інтерфейс. Це причина для застосування ВЕС-ефекту для створення нових дифузійних бар'єрів.

Автори [128] виділили гарну термостабільність ВЕСН  $(\text{AlCrTaTiZr})\text{N}$  із структурою нанокомпозиту при відпалі у вакуумі за температурою 900°С, 30 хвилин. Ніяких слідів формування  $\text{Si}$ -фаз з дифузії  $\text{CuSi}$  не було виявленим. Лі та ін. [126] додали  $\text{Mo}$  до шара  $(\text{AlCrTaTiZr})\text{N}$  і дослідили термостабільність при 600°С протягом 7 годин. Шар залишається аморфною структурою без будь-яких меж зерен і підтримує чудову адгезію на межі з  $\text{Cu}$  і  $\text{Si}$ . Відмінна теплова та структурна стабільність  $(\text{AlMoNbSiTaTiVZr})_{50}\text{N}_{50}$  плівки показана за відпалом при температурі 850 ° С, 30 хвилин [95]. Втім за температурою 900° С пік  $\text{CuSi}_3$  проявився, отже бар'єр почав руйнування.

## 1.8 Механічні властивості ВЕСН

Як правило ВЕСН використовуються у якості захисних покриттів, що забезпечують стійкість до нагріву, зносу, корозії. Крім того така архітектура дає шанс відновити зношені обробні деталі до первісних розмірів. Взагалі цей матеріал дуже твердий та має термостійкість, низький коефіцієнт тертя водночас з гарною адгезією. Механічна поведінка залежить від

мікроструктурного та фазового станів (зерна, їх склад, внутрішні стреси тощо) та способів приготування. Проте у багатьох статтях [18, 19] автори впевнені, що склад ВЕСН у більшості випадків детермінує за механічні властивості. Таблиця 1.2 свідчить, що ВЕСН з нітридними елементами (неміцними) (табл. 1.1) мають гірші значення: ( $H$ :  $10 \div 15,1$  ГПа,  $E$ :  $131 \div 202$  ГПа). Низька подібність до формування фази нітриду сприяє аморфізації покриттів, негативно впливаючи на механічні характеристики. Автори [101] нанесли ВЕСН ( $\text{CrTiVZrHf}$ )N (рис. 1.8) магнетронним розпорошенням з гарними характеристиками ( $H$ : 48 ГПа,  $E$ : 316 ГПа). Автори [101] вважають, що із збільшенням температури на підкладці зростаюча рухливість атомів індукує заповнення мікропор. Тим же чином зміцнення індукує дислокаційним рухом.

Вплив потенціалу зсуву, на підкладку на ВЕСН твердість розглянуті в [97, 127, 129]. Автори [97] вказали, зміну твердості та пружності для ( $\text{ZrCrTaTiV}$ )N з 1,3 ГПа до 36,4 ГПа та з 200,3 ГПа до 273,8 ГПа. В процесі розпорошення потенціал зміщення на підкладку зріс до -100 В. Ще більше змінення  $U_{sb}$  призвело до незначної зміни твердості, та переважної текстури (200). Такі самі результати були отримані у [90] досліджуючи як  $U_{sb}$  впливає на твердість плівок ( $\text{Al}_{1.5}\text{CrNb}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{Ti}$ )N<sub>x</sub>. Пом'якшення було підмічено при високих значеннях (до -200 В) зсуву, за рахунок ефекту Холла – Петча.

Ефект Si на характеристики нанокompозиту ( $\text{AlCrTiZrV}$ )-Si<sub>x</sub>-N з розглянуті в [114].

Крім того за часткою Si (8%) твердість та пружність сягають дуже високих значень (34,3 та 301,5 ГПа). Вже збільшений вміст Si (до 16%) спричинило зниження властивостей шляхом зростання товщин неупорядкованих фаз на інтерфейсах. У випадку високого вмісту Si твердість залежить від характеристик аморфної фази на зернових межах. Це також було підтверджено у [87], у якій твердість Si<sub>x</sub>( $\text{AlCrMoTaTi}$ )<sub>1-x</sub>N 35,5 ГПа для Si – 7,51 ат.%. Легування вуглецем системи ВЕСН ( $\text{AlCrTaTiZr}$ )N<sub>x</sub>C<sub>y</sub> змінює твердість з 20 ГПа до 32 ГПа. Автори [96] пояснюють це формуванням вуглецевих зв'язків, затримкою зерна та вищою щільністю стовпів.

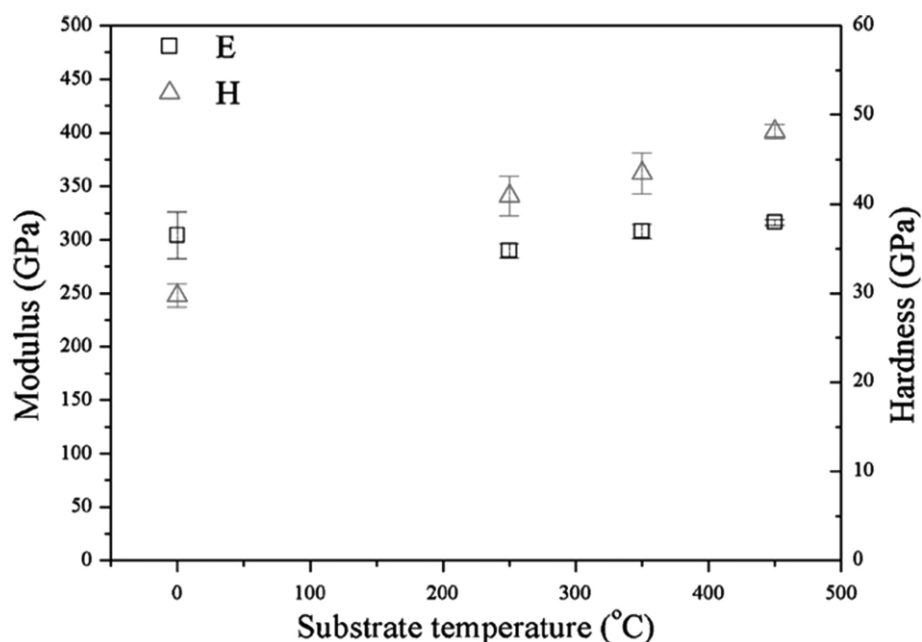


Рис. 1.8 — Механічні властивості плівок  $(\text{TiVCrZrHf})\text{N}$ , що були осаджені при різних температурах підкладки [101]

Вельми високий модуль Юнга отримано в [111] з вивчення покриття  $(\text{TiAlCrZrNb})\text{N}$ , осадженого дуговим методом. Прикладаючи потенціал зміщення до підкладки у  $-120\text{ В}$  та струм катоду  $\text{Zr-Nb}$   $135\text{ А}$ , твердість та пружність сягають  $36,6$  та  $849\text{ ГПа}$ .

Достатньо цікаві праці, у яких досліджували мультишарові ВЕСН:  $(\text{TiZrNbTaHf})\text{N}/\text{MoN}$  [130],  $\text{AlCrMoNbZr}/(\text{AlCrMoNbZr})\text{N}$  [92] та  $(\text{TiZrNbHfTa})\text{N}/\text{WN}$  [131]. Багдасарян та ін. [130] зробили декілька типів захисного покриття застосовуючи дугове випаровування:  $(\text{TiZrNbHfTa})\text{N}/\text{WN}$  та  $(\text{TiZrNbTaHf})\text{N}/\text{MoN}$ . Фазоутворення  $(\text{TaTiZrNbHf})\text{N}$  і  $\text{Mo}_2\text{N}$  з ГЦК кристалічною структурою проявилось у всіх покриттях незалежно від зсуву. Орієнтовно твердість була в районі  $29\text{ ГПа}$  ( за напругою зсуву  $-200\text{ В}$ ) при товщині бішару =  $20\text{ нм}$ . Підсилення механічних характеристик пояснювали законом Холла – Петча, формуванням твердого розчину, та міцними  $\text{MeN}$  хімічними зв'язками за низьким модуляційним періодом. В випадку плівки  $(\text{TiZrNbHfTa})\text{N}/\text{WN}$  [86] високий потенціал зсуву збільшує інтенсивність ліній  $(111)$   $(\text{TiZrNbTaHf})\text{N}$  та  $(111)$   $\text{W}_2\text{N}$ , та ймовірний осад ОЦК металічної фази. Механічні характеристики  $(\text{TiZrNbHfTa})\text{N}/\text{WN}$  становлять  $H = 34$  і  $E =$

325 ГПа при зсуві -90 В, і  $H = 31$  і  $E = 337$  ГПа за потенціалом зсуву -280 В.

Але модулі пружності і твердості не єдині характеристики захисних покриттів, маючи рішуче значення; трибологічні параметри важливі також, а саме коефіцієнт тертя (дуже низький) і швидкість зносу (низька). Автори [132] дослідили поведінку високочастотно розпорошені (AlCrTaTiZr)N. Коефіцієнт тертя не змінюється від зсуву підкладки та сягає дуже стійкого стану наі значенні у 0,76. Проте швидкість зносу варіюється в залежності від  $U_{sb}$ .  $33,66 \times 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/Н·м ( $U_{sb} = -150$  В) до  $6,5 \times 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/Н·м ( $U_{sb} = 0$  В). Аналогічні результати у системи (AlCrMoTaTiZr)N, осаджуваної магнетронним високочастотним розпорошенням [88].

Витривалі коефіцієнти тертя та швидкості зносу нітридів плівок осаджених при  $R_N = 40-50\%$  становлять 0,74-0,80, та  $2,8-2,9 \times 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/Н·м. З нашої точки зору, стійкість до зносу обумовлена ефектом елементів Та, Сг та Мо, які по своїй природі більш стійкі до механічної деформації. Автори[94] дослідили поведінку AlCrMnMoNiZr)N<sub>x</sub> плівок (високочастотне магнетронне розпилення). Плівки, при режимі  $R_N = 0-0,2$  характеризуються зниженими коефіцієнтами тертя 0,14 - 0,16. Але при подальшому зменшені  $R_N$  тертя погіршується внаслідок шорсткості покриття. Погребняк та ін. [110] нанесли дуговим методом ВЕСН (TiHfZrVNb)N. Було виявлено, що покриття за зсувом  $U_{sb} = 230$  В і тиском робочої атмосфери  $P_N = 0,2$  Ра отримують погіршений трибологічний стан: високий коефіцієнт тертя (1,19) та швидкість зносу ( $0,039 \times 10^{-5}$  мм<sup>3</sup>/Н·мм). Автори вважають, що це зумовлено крапельною фракцією на поверхні осаджених плівок.

## 1.9 Майбутні перспективи та нові ідеї

Структура нанокompозиту все ще зостається проблемою. Визначальною думкою у проектуванні ВЕСН з нанокompозитними будовами є утворення багатофазних та твердих матеріалів, у яких властивості залежатимуть від

взаємодії двох відмінних областей: м'яких складників та твердих зерен. Для отримання подібних матеріалів слід докласти більше напружень.

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

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

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

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

## 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

### 2.1 Отримання ВЕСН покриттів

#### 2.1.1 Осадження одношарових покриттів (TiZrHfNbV)N

Католи з високоентропійного сплаву складу  $Ti_{35}Zr_{25}Hf_{15}Nb_{20}V_5$  виготовлені методом катодно-дугового осадження із парової фази у атмосфері аргону високої чистоти. Для забезпечення хімічної однорідності сплави переплавляли не менше 7 разів зі швидкістю охолодження 50 К/с. Нітридні покриття на основі ВЕС синтезовано на фіксованих сталевих підкладках (сталь 12X18H9T – C  $\leq 0,12$  мас. %; Si  $\leq 0,8$  мас. %; Mn  $\leq 2,0$  мас. %; Cr – 17÷20 мас. %; Ni – 8÷11 мас. %; Ti < 0,8 мас. %) у вакуумно-дуговій системі Булат-3Т при загальному тиску робочого газу 0,5 Па і струмі дуги – 85 А. Далі в тексті зразок 531 відноситься до (TiZrHfNbV)N покриттів, нанесених при потенціалі зсува підкладки -200 В, 532 – при -100 В і 533 – -45 В відповідно. Товщина покриття варіювалася від 5,5 мкм для 531 зразка, 7 мкм для 532 і до 11 мкм для 533. Покриття (TiZrHfNbV)N додатково опромінювали високоенергетичними іонами  $He^+$  200 МеВ з різними флюенсами:  $5 \times 10^{11}$  (5E11),  $5 \times 10^{12}$  (5E12) та  $5 \times 10^{13}$  (5E13) іонів/см<sup>2</sup>.

#### 2.1.2 Синтез багат шарових покриттів TiAlSiYN/CrN

У якості підкладки було обрано SUS321 нержавіючу сталь, яка має високу твердість, стійкість до тепла та корозії. Деталі процесу підготовки покриттів представлені в таблиці 2.1. Перед нанесенням покриттів підкладки механічно полірували алмазною пастою з шорсткістю 1 мкм, після чого проводили ультразвукову очистку в етанолі. Для однієї групи зразків проводили додаткову обробку поверхні підкладки з метою додаткового очищення та підвищення адгезії шляхом травлення іонами Ag або Cr. Наступним етапом було осадження на половині підкладок проміжного шару Cr, що мало на меті більш детальне вивчення його впливу на кінцеві властивості осаджених покриттів. Після такої обробки підкладки мали наступні значення шорсткості: 46,59 нм (S1), 48,9 нм (S2), 28,19 нм (S3) і 30,23 нм (S4). Для безпосереднього осадження нітридних багат шарових

покриттів було обрано катодно-дугове осадження на установці Булат-6. У якості мішеней використовувалися катод з чистого Cr (99,98 ат. % чистоти) та композит TiAlSiY (Ti = 19,37 ат %, Al = 7,18 ат.%, Si = 0,39 – 0,85 ат.%, Y = 0,25 – 0,97 ат.%). Тиск азоту у вакуумній камері становив 54,35 – 54,84 ат.%. Детальний опис установки представлений в роботах [133, 134].

Таблиця 2.1 — Умови осадження досліджуваних багат шарових покриттів.

№	TiAlSiY струм дуги ( $I_{a1}$ ) [A]	Cr струм дуги ( $I_{a2}$ ) [A]	Напруга дуги ( $U_a$ ) [В]	Попередня обробка поверхні
S1	90	90	280	Травлення Ag 30 хв. U = 1000 В. Без Cr прошарку.
S2			$H = 41$ $E = 360$	Травлення Cr 30 хв. U = 1000 В. Без Cr прошарку
S3			$H = 21,28$ $E = 253,8$	Травлення Ag 30 хв. U = 1000 В. Проміжний шар Cr 5 хв.
S4			$H = 19,6$ $E = 231,5$	Травлення Cr 30 хв. U = 1000 В. Проміжний шар Cr 5 хв.

## 2.2 Методика аналізу ВЕСН покриттів

### 2.2.1 Методи дослідження покриттів (TiZrHfNbV)N

Для дослідження структурних дефектів покриттів проводили звичайні вимірювання часу життя позитронів (LT). Використовували спектрометр LT на основі фотопомножувачів Hamamatsu H3378-50 зі сцинтиляторами BaF<sub>2</sub>, цифровий блок живлення APU 8002 виробництва TechnoAP Co. Ltd. (Японія). Часова роздільна здатність дорівнює 180 пс. Джерелом позитронів був ізотоп <sup>22</sup>Na з активністю 27 мкКі, огорнутий двома титановими фольгами товщиною 5 мкм. Спектр LT, що містить 106 відліків, реєстрували та аналізували за допомогою програми LT [135]. Для розрахунку профілів імплантації покриттів (TiZrHfNbV)N



використано програмний пакет «Зупинка та діапазон іонів у речовині» (SRIM) [28].

XRD-вимірювання з фіксованим кутом падіння в конфігурації Брегга-Брентано з випромінюванням Cr-K $\alpha$  проводили за допомогою техніки Rigaku Smartlab, оснащеної 2D-детектором HyPix-400.

Для оцінки механічних (твердості ( $H$ ) і модуля ( $E$ )) і трибологічних властивостей покриттів до і після опромінення проводили випробування наноіндентування та скретч за допомогою Micro Combi Tester (MCT) в режимі контролю навантаження при кімнатній температурі ( $22,5 \pm 1$  °C). Щоб уникнути ефекту підкладки, глибина вдавнення була менше 1/10 товщини покриття.

Морфологію та склад поверхні аналізували за допомогою скануючого електронного мікроскопа (PEM) JEOL JSM-7001FTTLS, змонтованого з енергодисперсійним аналізатором у режимах вторинного електронного зображення (SEI) та контрасту за атомним номером (COMPO). Модифікований тримач зразка у мікроскопі дозволяє отримувати корисні дані про топографію поверхні шляхом побудови профілів висоти відповідно до елементної яскравості [136].

### 2.2.2 Методи дослідження TiAlSiYN/MoN покриттів

Рентгенодифракційні дослідження (XRD) проводили на дифрактометрії PANalytical (випромінювання Cu-K $\alpha$ ) з PIXcel 3D детектором у геометрії Брегга–Брентано. Розрахунок субструктурних параметрів проводили за допомогою програмного забезпечення PANalytical X'Pert. Розмір кристалітів  $D$  оцінили за допомогою відомого рівняння Шеррера [137]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta},$$

де  $k$  – коефіцієнт форми (0,89),  $\lambda$  – довжина хвилі рентгенівського випромінювання (0,154 нм),  $\beta$  – лінія, що розширюється на половину максимальної інтенсивності,  $\theta$  – кут Брегга.

Деформація решітки  $\varepsilon$  оцінювалась за графіком Вільямсона–Холла [137]:

$$\beta \frac{\cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{D} + 4\varepsilon \frac{\sin \theta}{\lambda}.$$

Значення мікродеформації  $\zeta$  та щільності дислокацій  $\delta$  були розраховані за такими співвідношеннями [138]:

$$\zeta = \frac{\beta}{4 \tan \theta},$$

$$\delta = \frac{1}{D^2}.$$

Товщину шару, фазову структуру та елементний розподіл у поперечному перерізі досліджували за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) на JEOL ARM 200F при робочій напрузі 200 кеВ. Ламелі для TEM готували методом фокусованого іонного пучка Ga<sup>+</sup> (FIB). Загальну і бішарову товщину розраховували за допомогою програмного забезпечення Digimizer Image Analysis.

Рентгенівську фотоелектронну спектроскопію (РФЕС) проводили за допомогою приладу SES 2002 в монохроматичному випромінюванні Al-K $\alpha$  (Omicron-Scienta) в умовах надвисокого вакууму. Енергія зв'язку була калібрована за допомогою піку C1s при 284,8 еВ. РФЕС-спектри аналізували за допомогою програмного забезпечення CasaXPS 2.3.22 (тип фону Ширлі). Позиції ліній були визначені шляхом перевірки експериментальних значень енергії зв'язку в стандартних довідкових таблицях [139]. Після встановлення піки були нанесені на графік за допомогою програмного забезпечення OriginPro2019.

Вимірювання мікротвердості за Віккерсом (HV) проводили за допомогою мікротвердомера за Віккерсом серії HNV-G, оснащеного тетраедричним алмазним наконечником з кутом 136° між протилежними гранями. Використано навантаження 980,7 мН, 4,903, 9,807 і 19,61 Н. Взято та усереднено до 10 поглиблень, орієнтованих в одну лінію з інтервалом 50 мкм. Твердість оцінювали, визначаючи площу залишкового вдавнення відбитків. Морфологію тріщин досліджували методом довжини тріщини вдавнення [140]. В'язкість руйнування K<sub>IC</sub> була отримана з наступного рівняння:

$$K_{IC} = \delta \left( \frac{E}{H} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{P}{c^2} \right),$$

де  $\delta$  – геометрична константа індентора (0,016 для піраміди Віккерса),  $E$  і  $H$  – модуль пружності та твердість плівки,  $P$  – прикладене навантаження,  $c$  – радіальна довжина тріщини.

Трибологічні характеристики оцінювали в сухих умовах за схемою «куля на диску» на трибометрі CSM Instruments. В якості контрматеріалу було обрано кульку  $Al_2O_3$  діаметром 6 мм через її високу корозійну стійкість та гнучкий діапазон температур (до більш високих температур). При експериментальному навантаженні 6 Н загальна відстань ковзання досягла 120 м при лінійній швидкості 15 см/с. Подальше отримання 2D-профілів було проведено за допомогою програмного забезпечення Talysrofile Silver Analysis.

### **2.2.3 Методи дослідження багат шарових покриттів TiAlSiY**

Фазовий склад досліджували за допомогою рентгеноструктурного аналізу дифрактометром ДРОН 4-07 з джерелом випромінювання  $Cu-K\alpha$  ( $\lambda = 0,15406$  нм) за схемою Брага-Брентано ( $U = 40$  кВ,  $I = 15$  мА). Для розрахунку розміру зерен використовували метод Вільямсона-Холла [141]. Інструментальне розширення дифракційних піків визначали за еталоном Si з розміром частинок приблизно 40 мкм. Залишкові напруження визначали з використанням  $\sin^2\psi$  методу [142].

Для досліджень методом просвічуючої електронної мікроскопії покриття розрізали та стоншували за допомогою плазмового сфокусованого іонного променя FEI Helios G4 з ксеноновою плазмою. Іонами Ar з енергією 500 еВ стоншували отримані фольги з використанням Fischione 1040 Nanomill. Дослідження мікроструктури проводили за допомогою растрового просвічуючого електронного мікроскопу JEOL F200 з робочою напругою близько 200 кВ. Елементний склад вивчали методом енерго-дисперсійної спектроскопії (ЕДС) з використанням JEOL 100 мм<sup>2</sup>, фонове та гальмівне випромінювання було відфільтроване.

Морфологію поверхні покриттів визначали за допомогою атомно-

силової мікроскопії (АСМ) за допомогою мікроскопа SmartSPM (AIST-NT) у напівконтактному режимі.

Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФЕС) була застосована для визначення хімічних зв'язків на поверхні осаджених TiAlN/CrN покриттів. В електронному аналізаторі SES 2002 у якості монохроматизованого джерела використовували Al-K $\alpha$  випромінювання. Основний рівень C 1s ( $E_b = 284,8$  eV) був обраний опорною лінією. Параметри сканування були наступними: енергія 500 eV, крок 0,2 eV, тривалість 200 мс і площа аналізу  $1 \times 3$  мм<sup>2</sup>, тиск  $6 \times 10^{-8}$  Па. Зібрані РФЕС дані обробляли за допомогою програмного забезпечення CasaXPS [139, 143, 144]. Фон спектрів віднімали за типами Shirley та U3 Tougaard залежно від пікової асиметрії та інтенсивності шуму. Підгонку піку проводили за допомогою кривих Гауса-Лоренца з використанням мінімально можливого стандартного відхилення як вирішального фактора.

Для вивчення трибологічних властивостей багат шарових покриттів використовували трибометр CSM Instruments за схемою «кулька на диску», в атмосфері повітря при кімнатній температурі. У якості контртіла використовували Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> у формі кульки з радіусом 3 мм. Діаметр і товщина зразків становили 50 мм і 5 мм відповідно. Триботести проводилися при навантаженні 6 Н, швидкість і відстань ковзання становили 15 см/с та 600 м відповідно. Параметри для експерименту були обрані відповідно до міжнародних стандартів: DIN50324, ASTM G99-959 та ISO 20808.

Твердість покриттів вимірювали методом мікро-Віккерса за допомогою твердомера ДМ-8. Прикладене навантаження на індентор становило 0,2 – 1 Н. Результати усереднювали по десяти відбитках для кожного зразка.

Тестер для подряпин Revetest CSM Instruments (тест на подряпини) використовувався для визначення адгезійно-когезійної міцності та механізму руйнування. Оптичний мікроскоп використовували для визначення моменту руйнування осадженого покриття. При проведенні тесту на подряпини паралельно записували коефіцієнт тертя та акустичну емісію. Адгезію

покриття до підкладки аналізували за величиною критичного навантаження ( $L_C$ ), при якому почалося руйнування зразка. Тести проводили 3-5 разів для всіх покриттів для отримання достовірних результатів. Вимірювали 5 значень критичних навантажень ( $L_{C1} - L_{C5}$ ) за зміною графіків акустичної емісії та коефіцієнта тертя.  $L_{C1}$  – навантаження, при якому з'явилася перша тріщина на подряпині,  $L_{C2}$  – навантаження, при якому відбулося поширення першої тріщини,  $L_{C3}$  – момент виникнення руйнування когезивно-адгезивного характеру,  $L_{C4}$  – локальне відшарування покриття;  $L_{C5}$  – навантаження, при якому відбулася втрата адгезії, тобто покриття стерлося до підкладки.

Силу адгезії оцінювали за допомогою точіння різців із загартованих сталей із HRC близько 52-54, 60-62, 62 і 86. Для різання фреза була виготовлена без фаски із PCBN. У залежності від інструментального матеріалу підбирали оптимальну швидкість різання. Основні параметри різання були наступними: швидкість  $v = 60 - 150$  м/хв, передній кут інструменту  $\gamma = -10^\circ$  і глибина зрізу  $DOC = 0,20$  мм, подача  $F = 0,06 - 0,10$  мм/об. Розмір фаски зносу вздовж бокової сторони інструменту вимірювали з використанням мікроскопу, вмонтованого у станину токарного верстата.

## **2.3 Теоретичні методи дослідження ВЕСН покриттів**

### **2.3.1 Засоби розробки та особливості алгоритмів штучного інтелекту для проведення дослідження**

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

Для кодування були використані стандартні загальнодоступні бібліотеки, які присутні у вільному доступі. Також важливою ознакою є

можливість доповнення та розширення коду фрагментами з інших мов, наприклад C# або C++ або пов'язані з мовою C інші мови програмування.

Можна виокремити такі пункти як критерії для обрання мови програмування:

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

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

### **2.3.2 Принцип роботи алгоритмів штучного інтелекту**

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

- Matminer – модуль для Python, який дозволяє вилучати дані про властивості кожного атому заданого матеріалу. Він містить підпрограми у базовому кодї, що дозволяють отримувати дані із заданих баз даних, таких як «Materials Project», включаючи комплексні властивості матеріалів (ентальпію змішування, кристалічну структуру, ентропію та інші). Модуль не містить у собі елементів реалізації машинного навчання, проте він надає можливість підготувати/перетворити набір даних на його основі для можливості подальшого аналізу чи обміну даними [145].

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

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

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

Для заміни використання масивних формул був використаний цей плагін, що дозволяє не застосовувати інші готові рішення, такі як MatLab. Слід відзначити що вони схожі між собою місткістю алгоритмів.

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

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

### **2.3.3 Хід роботи алгоритмів машинного навчання**

Машинне навчання використовували для вивчення складів основних тугоплавких металів, а саме Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Ta, Hf, W. Загалом

розраховано було 126 цільових комбінацій для тепломеханічних властивостей: Твердість, Еластичний модуль, Модуль всебічного тиску, теплопровідність, коефіцієнт теплового лінійного розширення та питома теплоємність. Re, Rh, Os та Ir виключені, оскільки їх рідкість і відсутність розрахунків теорії функціональної щільності (DFT) вилучає можливість формування надійного набору даних.

Машинне навчання було використано у дві спроби: підгонка моделі та перехресна перевірка. Для останнього застосовано перехресний валідатор K-Folds із 20 складаннями (розбито увесь набір даних на 95% - 5%). Загалом, 13172 модельованих DFT матеріалів було вибрано із бази даних Materials Project з механічними характеристиками (модуль всебічного тиску, модуль пружності, модуль зсуву, щільність, об'єм решітки та кількість атомів на клітинку). Теоретичну твердість за Віккерсом розраховували для кожного з цих матеріалів за допомогою емпіричної моделі, детально описаної в [146]. Подібним чином, з бази даних Aflowlib для теплових характеристик було обрано 5534 модельованих DFT матеріалів. Для кожного із згаданих вище статистичних даних ('мінімум', 'максимум', 'діапазон', 'сер\_відх', і т.д.) для подальших дескрипторів ('Номер', 'МасаАтому', 'ТемператураПлавлення', 'КовалентнийРадіус', 'Електронегативність', 'Валентність', і т.п.) з бази Magpie [14]. Ці дані необхідні для ініціалізації складу цих матеріалів. Додатково оцінювали об'єм на атом (v<sub>ра</sub>) та щільність кристалічної решітки (загалом 134 критерії).

Було використано три різні моделі регресії: лінійна регресія (LR), випадковий ліс (RF) та градієнтний підсилюючий регресор (GBR). Google colab, використовувався як обчислювальна міць [146]. Для RF кількість оцінювачів становила 100, а критерієм вибору була середньоквадратична помилка (*RMSE*). Для вибору ознак було використано лише 3/4 усіх критеріїв. Для GBR 500 було обрано оцінювачі та *RMSE* з оцінкою покращення за Фрідманом [147] для вибору критеріїв. І лише 40% критеріїв було використано для вибору об'єкта. В результаті перевірки моделі було визначено коефіцієнт



детермінації ( $R^2$ ) та  $RMSE$ .

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

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

### **2.3.4 Моделювання перших принципів для оптимізації ВЕСН**

Зразки високоентропійних сплавів отримувалися шляхом псевдохаотичного розташування атомів по вузлах об'ємноцентрованої кубічної ґратки з подальшою оптимізацією отриманих структур. Розміщення атомів проводилося методом Монте Карло [148]. Вибір моделювальної комірки з 100 вузлами ОЦК ґратки та розміщення по них атомів виконувалися за допомогою спеціальних програм з пакету АТАТ [149]. Для пошуку оптимального псевдохаотичного розташування атомів на тиждень запускалось 48 незалежних процедур пошуку такого розташування. Серед знайдених розташувань вибиралось найкраще.

Оптимізація параметрів отриманої моделювальної комірки та положень атомів у ній проводилося з використанням однієї з програм пакету Quantum ESPRESSO [150]. Параметри розрахунків такі: енергія обрізання плоских хвиль була рівною 400 еВ; при інтегрування по зоні Бріллюена розмиття власних

значень гамільтоніана становило 0,27 eV і використовувалася сітка k-точок  $2 \times 2 \times 2$ . Оптимізація завершувалась, коли сили, які діють на атоми ставали меншими  $27 \text{ meV}/\text{\AA}$ , зміна повної енергії ставала меншою  $1,36 \text{ meV}$ , а напруження в зразку ставали меншими  $0,05 \text{ ГПа}$ .

Розрахунок пружних констант та модулів сплавів виконувався за допомогою програми ElaStic [151].

### **2.3.5 Моделювання перших принципів для розрахунку $\text{TiAlSiYN/CrN}$ структури**

Ми використовували суперкомірки з 48 атомами для  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N/B1-CrN}(111)$  гетероструктур (надграток) типу NaCl (B1), що склалися з B1-TiN, B1-CrN, B1-AlN та B1- $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  з 24 атомами. Комірки  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  з гексагональною структурою були вирівняні вздовж осі c, для моделювання багат шарових покриттів B1- $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N/B1-CrN}$  з (111) текстурою. Для моделювання магнітного безладу парамагнітного  $\text{Cr}^{\uparrow 0.5}\text{Cr}^{\downarrow 0.5}\text{N}$  (CrN) та структурного безладу випадкових твердих розчинів B1- $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  ( $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ , де  $x = 0,25$  і  $0,5$ ) використовували метод спеціальної квазівипадкової структури (SQS) [152]. Ми використовували ATAT код, щоб згенерувати 12-атомні гексагональних SQS [153]. Тобто через те, що підгратка азоту неактивна, було вивчено 24-атомні суперкомірки SQS.

Першопринципні розрахунки проводились за допомогою методу псевдопотенціалу, реалізованого в квантовому коді ESPRESSO [150] з урахуванням періодичних граничних умов. Опис електрон-іонної взаємодії проводили з використанням надм'яких псевдопотенціалів Вандербільта, а дослідження обмінно-кореляційної енергії та потенціалу застосовували узагальнене градієнтне наближення (GGA) Пердю, Берка та Ернзерхофа [154]. Критерій збіжності для повної енергії був приблизно  $1,36 \cdot 10^{-5} \text{ eV/формульна одиниця}$ . Усі початкові структури були оптимізовані шляхом одночасного розслаблення атомних базисних векторів і позицій атомів всередині елементарних комірок за допомогою алгоритму Бройдена-

Флетчера-Голдфарба-Шанно (BFGS) [155]. Кожне власне значення було згорнуто за допомогою Гаусса шириною 0,272 еВ. При атомних силах менше за 25,7 меВ/Å, напругах менших за 0,1 ГПа і зміні повної енергії менше за 1,36 меВ релаксація вважалась повною.

Енергія змішування,  $E_{mix}$ , для випадкових сплавів  $Ti_{1-x}Al_xN$  отримували з використанням співвідношення:

$$E_{mix}(x) = \frac{1}{N} \{E_T(Ti_{1-x}Al_xN) - (1-x)E_T(TiN) - xE_T(AlN)\},$$

а енергію змішування  $Ti_{1-x}Al_xN/CrN(111)$  структур розраховували як:

$$E_{mix}(x) = \frac{1}{N} \{E_T(Ti_{1-x}Al_xN/CrN) - (1-x)E_T(TiN/CrN) - xE_T(AlN/CrN)\},$$

де  $N$  — кількість атомів у твердому розчині  $Ti_{1-x}Al_xN$ ,  $E_T(M)$  — повна енергія сплавів  $AlN$ ,  $TiN$ ,  $TiN-AlN$  і (111) багат шарових структур. При отриманні негативного значення енергії змішування можна зробити висновок про те, що досліджуваний сплав стабільний, а позитивні значення вказують на нестабільність сплаву, тобто він буде розкладатися на складові елементи ( $AlN/CrN(111)$ ,  $TiN/CrN(111)$  для  $Ti_{1-x}Al_xN/CrN(111)$  та  $TiN$  і  $AlN$  для  $Ti_{1-x}Al_xN$  сплавів).

Параметри кристалічних ґраток ГЦК  $CrN$ ,  $AlN$  та  $TiN$  отримані під час розрахунків, були наступними: 4,100 Å, 4,054 Å і 4,231 Å відповідно. Ці значення добре корелюють з раніше отриманими теоретичними (4,29 Å [156], 4,256 [157] ( $TiN$ ); 4,1 Å [156]. 4,07 Å [157] ( $AlN$ ); 4,206 Å [156], 4,145 Å [158] ( $CrN$ )) та експериментальними результатами (4,135 Å, PDF [065-2899] ( $CrN$ ), 4,045 Å, PDF [046-1200]) ( $AlN$ ) та 4,241 Å, PDF [065-0565] ( $TiN$ )). Таким чином можна стверджувати, що розрахункові схеми та умови підібрані вірно.

### 3. ОТРИМАНІ РЕЗУЛЬТАТИ

#### 3.1 Прогнозування властивостей та оптимізація складу ВЕСН

##### 3.1.1 Прогнозування тепло-механічних властивостей

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

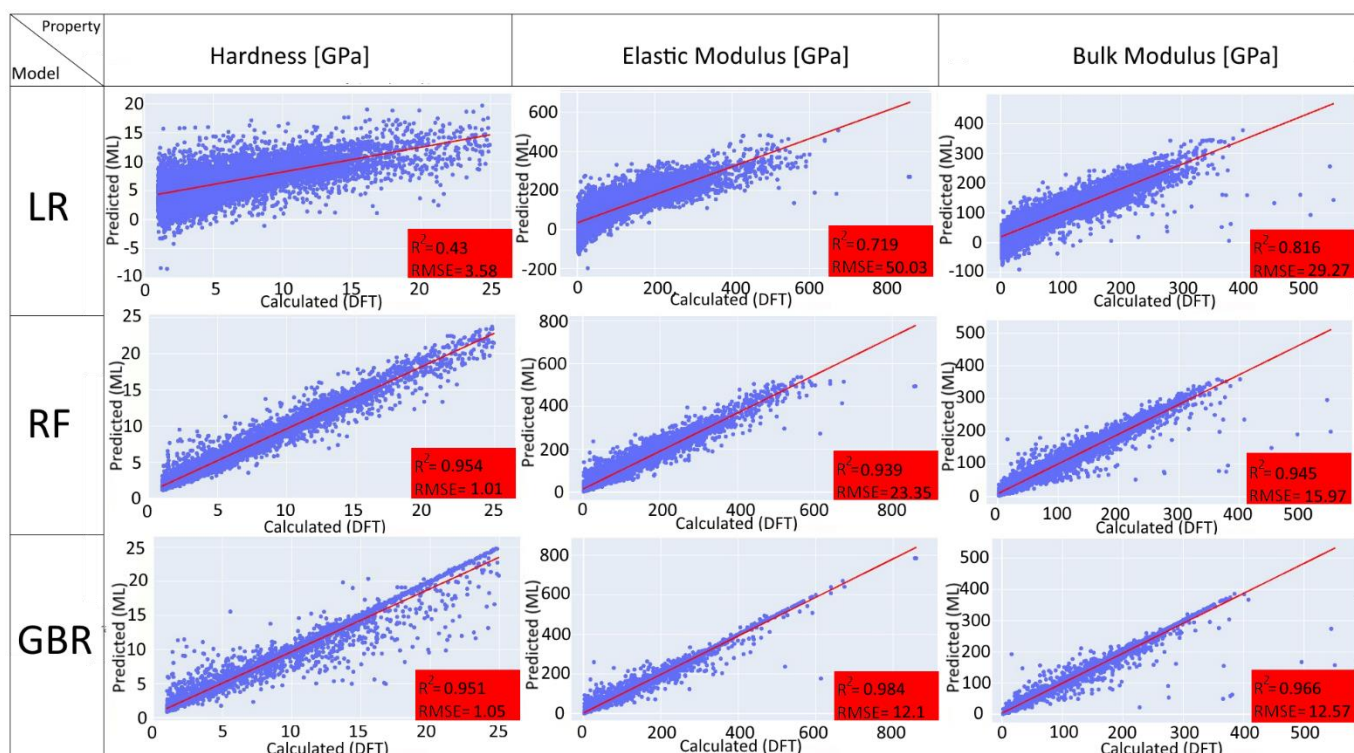


Рис. 3.1 — Прогнозовані та розрахункові механічні властивості для регресійних моделей

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

Отримані результати показують очевидний вплив елементного складу на отримані властивості. Щоб вказати найкращі результати, ми порівняли всі отримані набори даних (із моделі GBR) з кожною найвищою властивістю.

Потім дані були поділені на найвищі значення кожного набору і підсумовані як загальні механічні та теплові властивості від 0 (найгірші) до 1 (найкращі). Це дозволяє розташувати комбінації порівняно з кожною з шести змінних, що впливають на загальну суму.

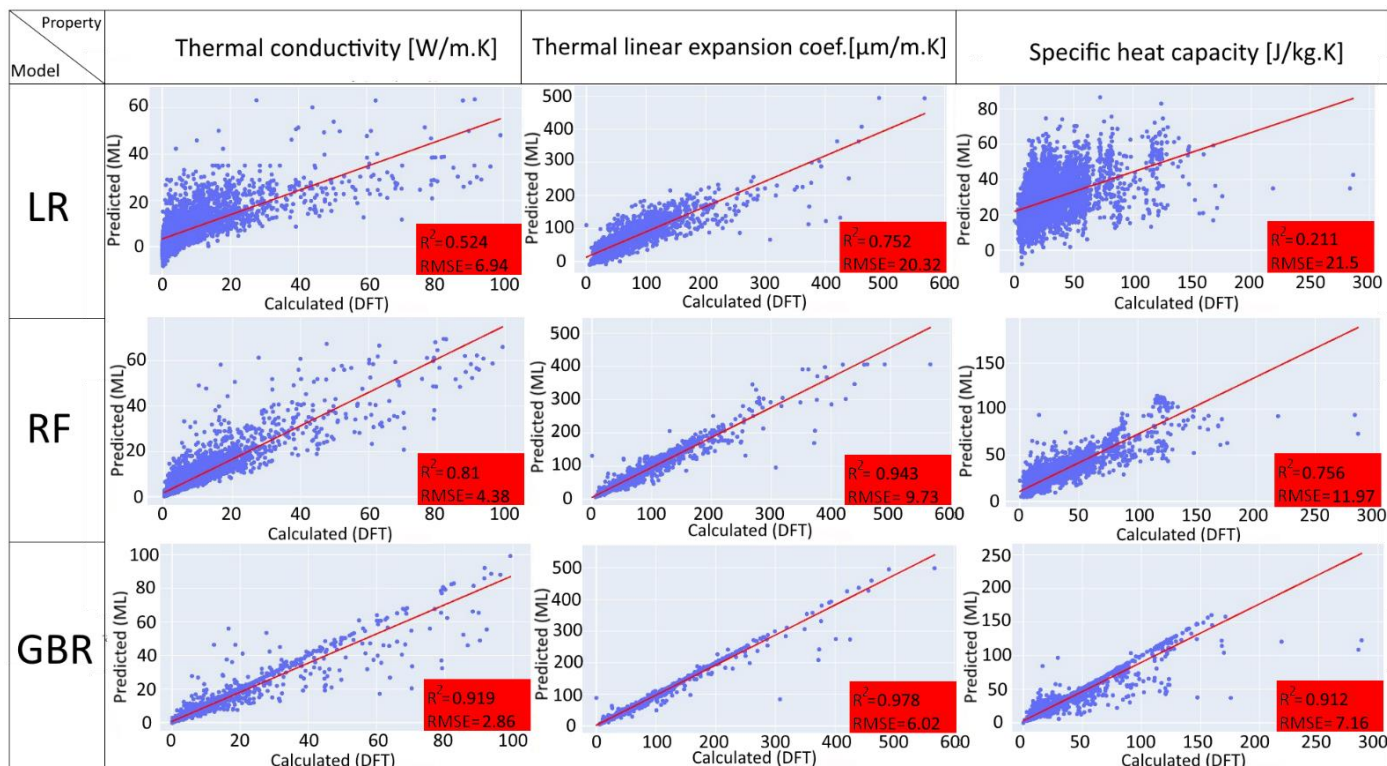


Рис. 3.2 — Прогнозовані та розрахункові теплові властивості для регресійних моделей

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

Твердість та модуль пружності, розраховані за допомогою лінійної регресійної моделі, демонструють найменшу влучність (43 та 71,9% відповідно) для цієї оцінки. Така низька точність, пов'язана з тим що LR дає кращі результати у прогнозуванні атомних та структурних характеристик,

таких як стала решітки, спорідненість до електронів та енергія зв'язку [159]. Тут ми маємо справу зі змінними, вимірними за допомогою різних моделей. Насправді, наявність багатьох відхилень також негативно впливає на коефіцієнт детермінації ( $R^2$ ) та середньоквадратичну помилку ( $RMSE$ ).

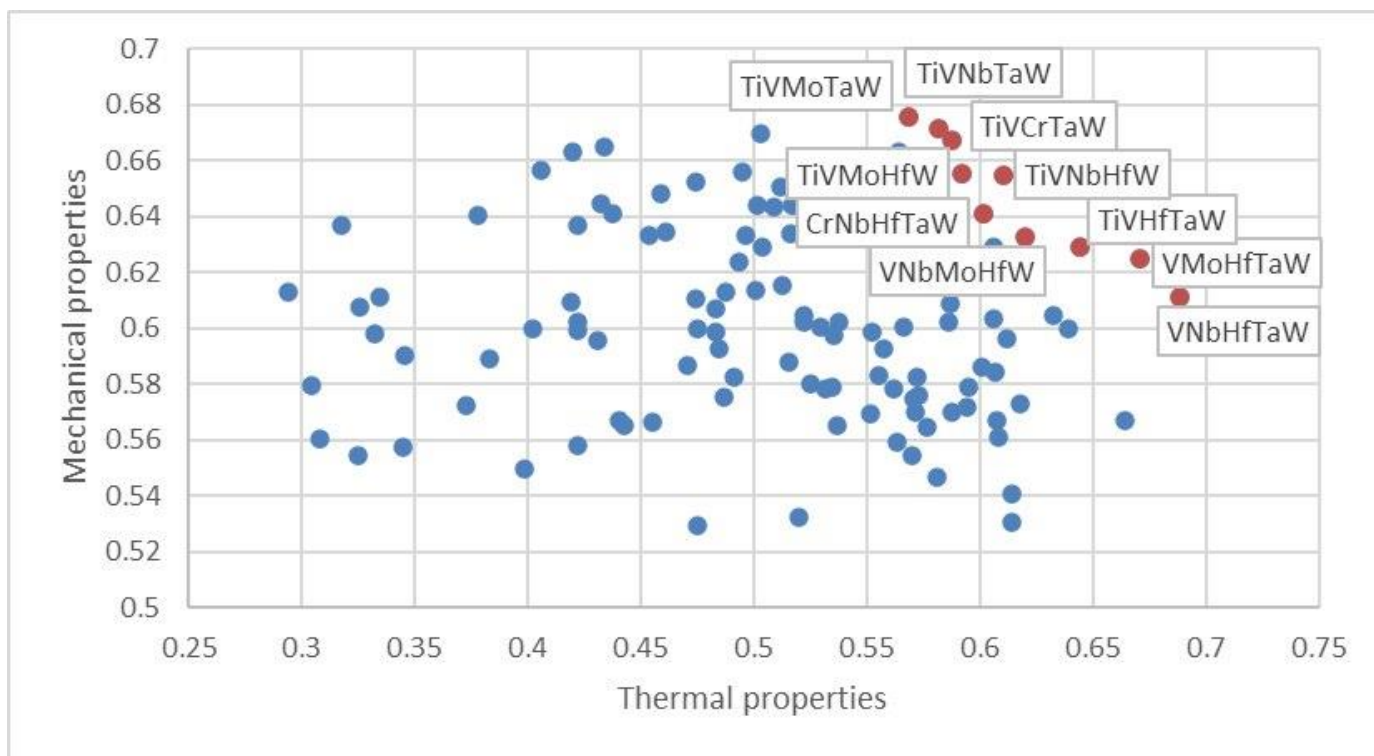


Рис. 3.3 — Порівняння механічних та теплових властивостей розрахованих за алгоритмом GBR. Змінні представляють відносні коефіцієнти, позначені довільними одиницями від 0 до 1

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

Ці ВЕС в основному складаються з одного легкого (Ti, V або Cr) та чотирьох важчих елементів. Враховуючи ймовірну розчинність компонента низької щільності в матриці, що складається з важчих компонентів, він міг

стати рушійною силою для індукування механізму зміцнення і може бути контрольованим шляхом зміни елементного складу при подальшому виробництві. Прогнозовані сплави мають співвідношення  $H/E \sim 0,03-0,04$ , виявляючи їх стійкість до пружних деформацій та пластичну природу щодо кераміки. Прогнозований коефіцієнт лінійного розширення був збільшений вдесятеро в порівнянні з чистими тугоплавкими металами. Згідно проведеного аналізу, не усі базові властивості були задовільними. Значення питомої теплоємності ВЕС (14 - 37 Дж / (кг.К)) були на порядок нижчі за значення вихідних елементів сплаву (120 - 140 Дж / (кг.К)). Величина теплопровідності була схожа на величину для нікелевих-сплавів (17 Вт / (м.К)), яка також є досить посередньою. Узагальненні властивості десяти кращих комбінацій наведені у таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 — Прогнозовані властивості обраних тугоплавких ВЕСів

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

Аналізуючи результати було отримано інформацію про більш розповсюджені елементи при утворенні ефективних функціональних властивостей. Беручи до уваги вплив кожного елементу, що формує ВЕС можна дійти до висновку, що певні компоненти дають більшу ефективність, і тому потрібно ретельно дослідити також вплив елементної концентрації у ВЕСі. Оскільки більшість механічних властивостей проявляють широку анізотропію необхідно було проводити моделювання. До того ж моделювання дає змогу отримати дані про властивості матеріалу у шаровому стані. Саме тому наступним етапом роботи стало здобуття інформації щодо властивостей решітки ВЕСу сформованого з елементів (Ti, V, Nb, Mo, W) за принципами молекулярної динаміки. Слід також зазначити що для цієї комбінації також характерна одна з найвищих значень ентропії та прогнозованої вірогідності утворення однофазної структури.

### 3.1.2 Результати цільового моделювання системи TiVNbMoW

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

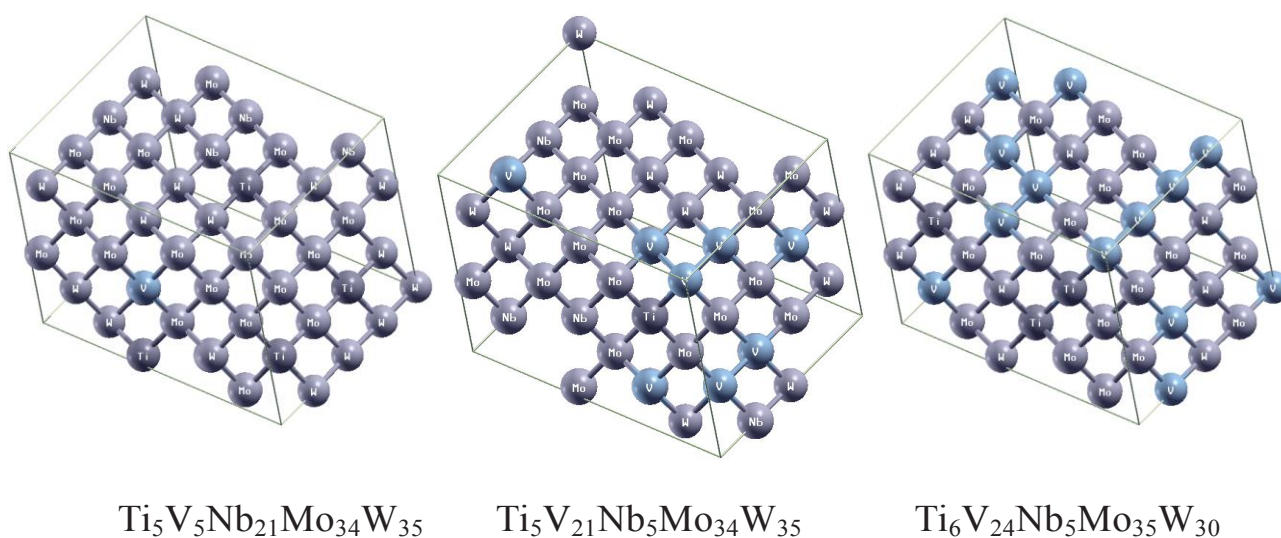


Рис. 3.4 — Кульково-стержневі моделі високоентропійних сплавів.



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

Таблиця 3.2 — Пружні константи високоентропійних сплавів (в ГПа)

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

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

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

Розглянувши різницю у отриманих значеннях зрозуміло що не тільки роль окремих елементів а й їх елементна концентрація впливає на будову структури і як наслідок механічних властивостей. Кубічна решітка зазнає розширення або стискання на основі радіусів атомів що входять до її складу. Це викликає внутрішні напруження та призводить до зменшення орієнтованості структури по відношенню до кристалічних площин. На основі отриманих пружних констант, а саме різниці між константами  $C_{11}$ ,  $C_{13}$  та  $C_{33}$ , можна зробити висновок о достатньо суттєвій анізотропії даного ВЕСу. Значення еластичних модулів змінюються неоднозначно, тоді як коефіцієнт Пуассона майже незмінний (0,33 – 0,32). Треба також звернути увагу на те що значення модулів пружності відносно однаково відрізняються, що

відсилає нас до факту що ефекти високої ентропії працюють у всіх модельованих зразках, як і було прогнозовано. Подальша адаптація результатів у вигляді орієнтури при виготовленні масиву, або конденсуванні плівок на базі елементного складу ВЕС TiVNbMoW дозволяють вибрати сплав зі збільшеною ефективністю.

## **3.2 Структура та хімічний склад одношарових та багатшарових покриттів на базі ВЕС**

### **3.2.1 Одношарові ВЕСН (TiZrHfNbV)N покриття**

Гранецентрована кубічна (ГЦК) структура нітридних покриттів (TiZrHfNbV)N, нанесених при різних потенціалах зсуву підкладки, підтверджується рентгенограмами на рис. 3.4а. Усі покриття мають сильну бажану (111) та (200), (220), (222) орієнтацію росту. Помітно, що інтенсивність основного піку (111) зростає разом зі збільшенням потенціалу зсуву підкладки. На відміну від цього спостерігалася асиметрична поведінка піків (200), (220) і (311), центри цих піків були зміщені до нижніх кутів, що, імовірно, пов'язано з різною ймовірністю зв'язування атомів на різні площини. Загалом, еволюція бажаної орієнтації залежить від «кінетичних» ефектів, які пов'язані з самим процесом росту. Істотних структурних змін після опромінення не виявлено, зокрема не спостерігається утворення інтерметалевої та аморфної фаз, що свідчить про структурну стабільність покриттів при опроміненні високоенергійними іонами  $\text{Xe}^{14}$  200 MeV з різними флюенсами. Навіть за рахунок збільшення дози Хе до  $5 \times 10^{13}$  іонів. На перший погляд, більшість спостережуваних відображень відноситься до осаджених покриттів. Проте спостерігається незначне зміщення основних піків у бік великих кутів, особливо для опромінених покриттів (5E13), що означає зменшення параметра ґратки. З певною впевненістю можна зробити висновок, що опромінення Хе розслабляє викривлення решітки внаслідок міграції або перерозподілу напружено-активних дефектів решітки.

Зменшення розміру зерна від 13,5 до 10 нм із збільшенням потенціалу зсуву на підкладці запобігає міграції меж зерен через збільшення кількості випадків

переважного зародження [40]. Параметри решітки для зразків після осадження, які оцінюються за рентгенограмами, дещо збільшені з 4,467 (533) до 4,496 (532) і 4,497 (531) Å. Розширення параметрів решітки зі збільшенням потенціалу зсуву, очевидно, пов'язане з пошкодженням решітки, викликаним імплантацією. Навіть при збільшенні дози Хе до  $5 \times 10^{13}$  іонів/см<sup>2</sup> не було виявлено нових піків у рентгенограмах. Як правило, це означає, що імпантовані атоми Хе не мають здатності змінювати стан хімічного зв'язку в решітці покриттів (TiZrHfNbV)N. На перший погляд, більшість спостережуваних відображень відноситься до наплавлених покриттів. Проте спостерігається незначне зміщення основних піків у бік великих кутів, особливо для опромінених покриттів (5E13), що означає зменшення параметра ґратки (таблиця 3.1). З певною впевненістю можна зробити висновок, що опромінення Хе ослаблює викривлення решітки внаслідок міграції або перерозподілу напружено-активних дефектів решітки.

На рис. 3.5 показані змодельовані профілі глибини іонів Хе 200 MeV з найвищим флюенсом іонів  $5 \times 10^{13}$  іонів/см<sup>2</sup>, опромінених у покриття (TiZrHfNbV)N. При товщині покриття 6,5-6,9 мкм розрахована глибина була розширена до 12 мкм, щоб показати, що майже всі іони Хе не залишаються всередині покриття. Очевидно, що опромінення іонами Хе призводить до втрат енергії електронів в діапазоні від поверхні до приблизно 10,3 мкм, а іони Хе зупиняються в діапазоні 9,5 мкм. Розрахована концентрація вакансій  $\sim 10^{22}$  вакансій/см<sup>3</sup>. Однак така висока концентрація вакансій незабаром зменшується через рекомбінацію вакансій і проміжних елементів або міграцію до поглинання.

Результати вимірювань часів життя позитронів ( $\tau_i$ ) з відповідними інтенсивностями ( $I_i$ ) наведені в таблиці 3.2. Майже в усіх спектрах зразків 531 і 532 було розгорнуто три компоненти LT, а у випадку групи 533 виявлено лише дві. У кожній процедурі підгонки  $\chi^2$  завжди був близький до 1. Як правило, різні значення часу життя позитронів відображають різні типи дефектів із заданою часткою, представленою інтенсивністю.

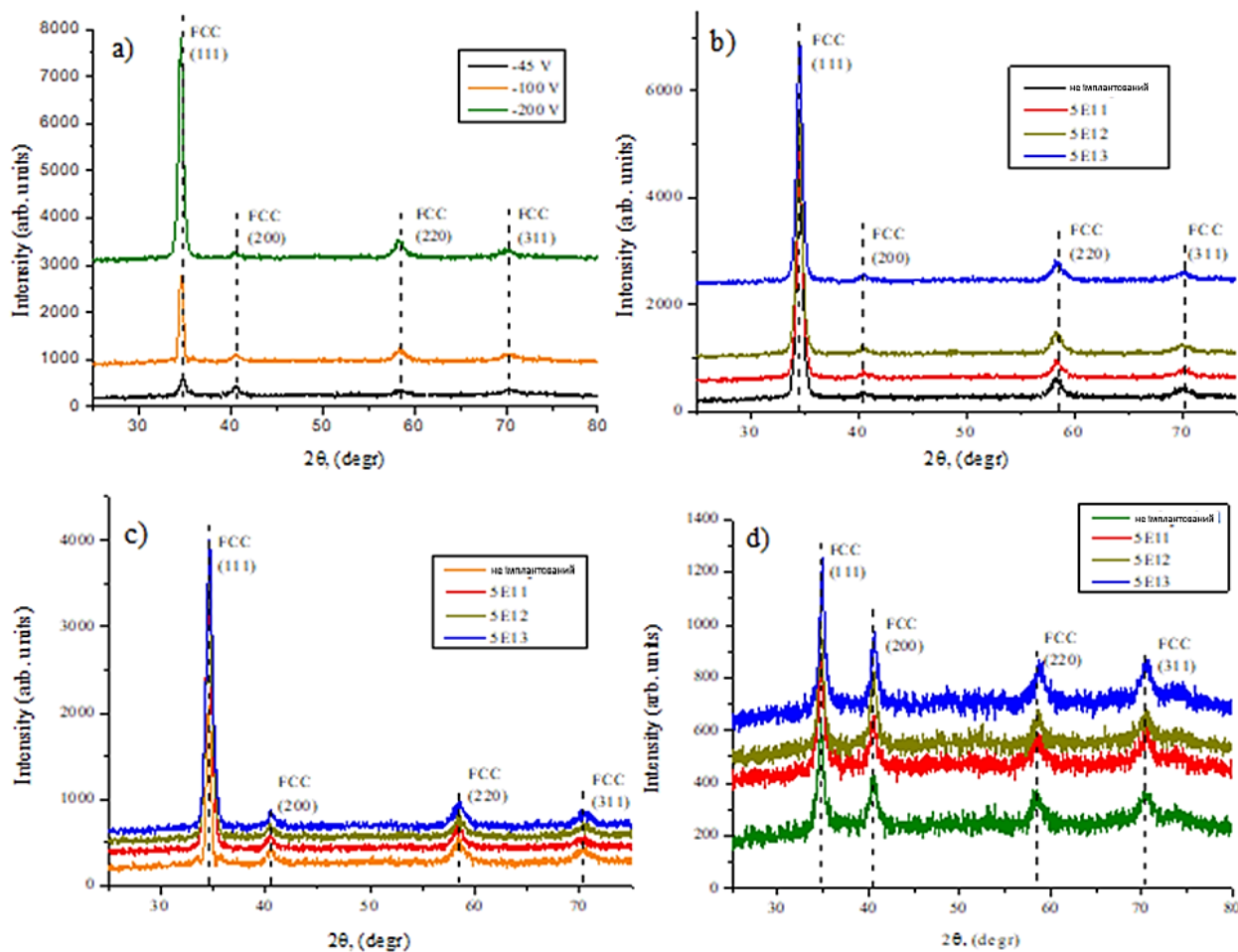


Рис. 3.4 — Рентгенограми нітридних (TiZrHfNbV)N покриттів при різних потенціалах зсуву підкладки до та після опромінення іонами  $\text{Xe}^{14+}$ : (а) — неопромінені зразки; (б) - 200 В; (с) – -100 В; (г) – -50 В

Таблиця 3.4 — Субструктурні параметри осаджених покриттів

Зразок	Параметр решітки, $a$ Å	Розмір зерна, $D$ [нм]	Густина дислокацій, $1/D^2$ [(ліній/нм <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$ ]	Мікродоформація $\varepsilon = (d_0 - d_{exp})/d_{exp}$	Відношення інтенсивностей (200) та (111)
531(5E11)	4,498	$13,5 \pm 0,7$	5,48	0,005	0,139
531 (5E12)	4,503	$13 \pm 0,7$	5,85	0,011	0,142
531 (5E13)	4,498	$13,6 \pm 0,7$	5,4	0,015	0,147

531 (не опромінений)	4,497	$14 \pm 0.7$	5,12	0,006	0,144
532 (5E11)	4,491	$11,6 \pm 0.5$	7,49	0,007	0,247
532 (5E12)	4,491	$11,4 \pm 0.5$	7,73	0,003	0,249
532 (5E13)	4,482	$12 \pm 0.5$	6,99	0,004	0,253
532 (не опромінений)	4,496	$14,6 \pm 0.8$	4,66	0,006	0,247
533 (5E11)	4,461	$9,2 \pm 0.4$	11,77	0,007	0,707
533 (5E12)	4,467	$10,9 \pm 0.5$	8,36	0,011	0,735
533 (5E13)	4,456	$14,7 \pm 0.8$	4,62	0,011	0,717
533 (не опромінений)	4,467	$10 \pm 0.4$	9,90	0,008	0,729

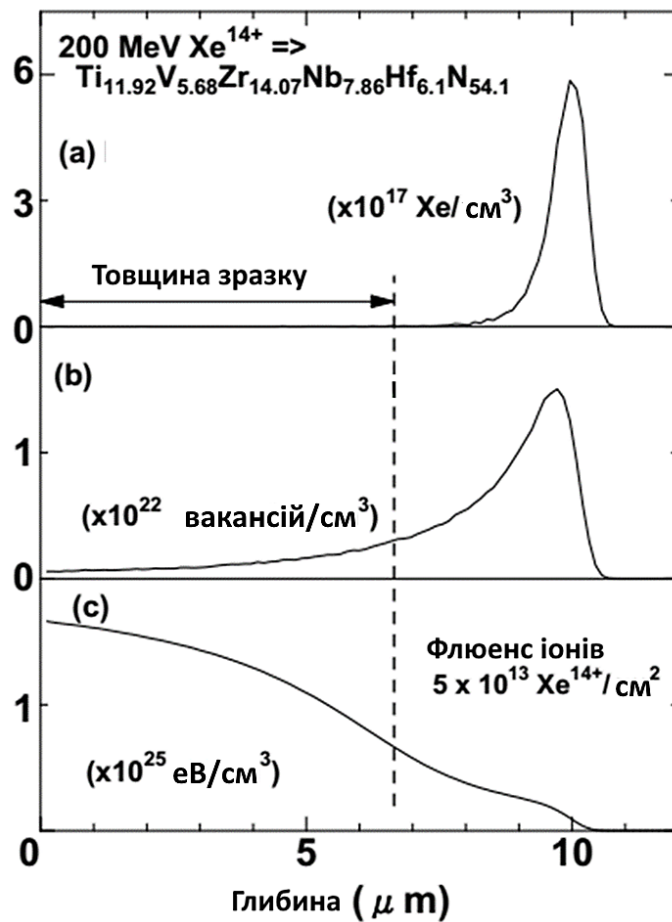


Рис. 3.5 — (а) опромінений профіль Хе, (б) пошкодження зсувом і (с) енергія, що осідає у вигляді іонізації в зразку, розрахована за кодом SRIM

У випадку зразків 531 і 532 значення  $\tau_1$  нижчі за 100 пс і нижчі за час життя позитронів для бездефектної структури. Лукач та ін. Повідомляли про 146 пс для сплаву HfNbTaTiZr, відпаленого при 1000°C протягом 2 год [160]. Ці низькі значення відомі як зменшені часи життя позитронів і добре передбачені моделлю захоплення позитронів, яка враховує можливість анігіляції позитронів у вільному та зв'язаному стані. Спостереження за скороченими часами життя позитронів інформує про існування деяких об'ємних (недефектних) ділянок, які вільно проходять позитронами. Ці ділянки не виявлені в зразку 532, опромінену найвищою використаною дозою, і в усіх зразках з групи 533.

Таблиця 3.5 — Субструктурні параметри осаджених покриттів

		5E11	5E12	5E13
531	$\tau_1, I1$	170 пс, 74 %	178 пс, 74 %	180 пс, 72 %
	$\tau_2, I2$	460 пс, 4 %	460 пс, 4 %	490 пс, 3 %
	$\tau_3, I3$	74 пс, 22 %	75 пс, 22 %	84 пс, 25 %
	$\tau_{сер}$	161 пс	167 пс	165 пс
532	$\tau_1, I1$	179 пс, 74 %	191 пс, 73 %	170 пс, 95 %
	$\tau_2, I2$	500 пс, 4 %	470 пс, 5 %	460 пс, 5 %
	$\tau_3, I3$	72 пс, 22 %	73 пс, 22 %	---
	$\tau_{сер}$	168 пс	184 пс	193 пс
533	$\tau_1, I1$	---	---	---
	$\tau_2, I2$	138 пс, 77 %	150 пс, 84 %	155 пс, 82 %
	$\tau_3, I3$	242 пс, 23 %	282 пс, 16 %	244 пс, 18 %
	$\tau_{сер}$	162 пс	171 пс	171 пс

Інші компоненти часу життя позитронів  $\tau_2$  і  $\tau_3$  пов'язані з наявністю структурних дефектів. Виходячи з даних таблиці 3.2 для зразків 531 і 532 значення

цих компонентів є подібними.  $\tau_2$  змінюється від 170 пс до 191 пс з інтенсивністю від 72 % до 95 %. У свою чергу,  $\tau_3$  в діапазоні від 460 пс до 500 пс з'являється з відносно низькою інтенсивністю - близько 3-5 %. Однак значення  $\tau_2$  і  $\tau_3$  для зразка 533, безумовно, нижчі в порівнянні з розглянутими вище.  $\tau_2$  знаходиться в діапазоні 138 пс - 155 пс з інтенсивністю 77 % - 84 %, тоді як  $\tau_2$  змінюється від 242 пс до 282 пс з інтенсивністю від 16 % до 23 %. Слід зазначити, що будь-яка залежність між часом життя позитронів і дозою опромінення не показана.

Простіше кажучи, час життя позитронів збільшується зі збільшенням об'єму пастки. Наприклад, час життя позитронів у бездефектній структурі чистого Fe становить 110 пс. Часи життя в цьому металі на рівні 120 пс свідчать про наявність дислокацій, значення близько 160 пс свідчать про наявність вакансій на лініях дислокацій, а 175 пс – про появу одиничних вакансій. Подальше збільшення часу життя позитронів означає розвиток і зростання вакансійних кластерів (наприклад, 410 пс для кластера з близько 30 вакансій) [161]. Беручи до уваги дуже лімітовану літературу, пов'язану з дослідженнями позитронної анігіляції ВЕС, подібна аналогія може бути використана для інтерпретації результатів LT.

Лукач та ін. спостерігали 189 пс для сплава HfNbTaTiZr, підданого деформації кручення під високим тиском (НРТ), що було віднесено до вакансійних дефектів. Це значення часу життя позитронів подібне до значень, зареєстрованих як  $\tau_2$  для зразків 531 і 532, і може бути пов'язане з порівнянним типом позитронної пастки. У свою чергу, значення  $\tau_3$ , близькі до 500 пс, відображають скоріше деяку малу частку пустот або величезні вакансійні кластери. У випадку 533 вибірок  $\tau_3$  може представляти невеликі кластери вакансій. Проте компонент часу життя позитронів  $\tau_2$  є досить нижчим порівняно з вищезазначеним і може бути пов'язаний з наявністю дислокацій або вакансій на дислокаційних лініях. Насправді дислокація — це неглибока пастка для позитронів. Позитрон спочатку слабо локалізований в лінії дислокації, і такий попередньо захоплений позитрон швидко дифундує вздовж лінії дислокації, поки в решті не буде захоплений у вакансію, пов'язану з дислокацією [162]. Кінцева ділянка анігіляції позитронів являє собою вакансію, стиснуту стискаючим пружним полем дислокації. Час життя позитронів для

анігіляції на дислокаціях дещо менший, ніж для звичайних вакансій.

Для усіх досліджуваних зразків спостерігається збільшення середнього часу життя позитронів до флюенсу  $5 \times 10^{12}$  іонів/см<sup>2</sup>. Це свідчить про збільшення концентрації вакансій-дефектів, які, швидше за все, мають негативний заряд. При збільшенні дози опромінення до  $\times 10^{12}$  іонів/см<sup>2</sup> відбувається часткове відновлення радіаційних дефектів, що характеризується зменшенням середнього часу життя. Однак у випадку середньоенергетичного осадження (532 зразок, -100 В) середній час життя має значно більшу величину (193 пс), що означає, що зародження дефектів переважає над процесами рекомбінації.

Результати випробування наноіндентування для нітридних покриттів (TiZrHfNbV)N наведені на рис. 3.6 Коли потенціал зсуву підкладки збільшується від -45 до -200 В, твердість і модуль пружності збільшуються з 21,5 до 32,6 ГПа і з 407 до 469 ГПа за рахунок до ущільнення структури та подрібнення зерна. Проте було виявлено, що твердість покриттів у неопромінених умовах зменшується з флюенсами  $5 \times 10^{11}$  та  $5 \times 10^{12}$  іонів/см<sup>2</sup>.

Подальше збільшення флюенсу до  $5 \times 10^{13}$  іонів/см<sup>2</sup> призводить до підвищення твердості. Зміна твердості, очевидно, пов'язана з радіаційним ефектом відновлення. Іншими словами, різного типу дефекти перерозподіляються на більш енергетично вигідні ділянки.

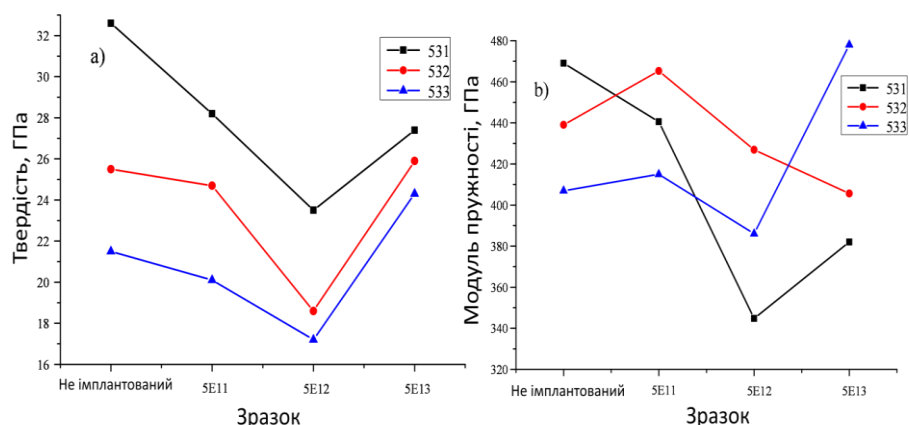


Рис. 3.6 — Твердість (а) і модуль пружності (б) осаджених і опромінених покриттів (TiZrHfNbV)N. Кожна точка даних представляє середнє значення з десяти вимірів



На рис. 3.7 показано порівняння кривих коефіцієнта тертя  $\mu$  для осаджених та опромінених (TiZrHfNbV)N покриттів у залежності від кількості циклів. Для тільки осадженого покриття  $\mu$  збільшується до значення 0,48 протягом раннього періоду випробування, після чого створюється область низького тертя і згодом досягає стабільного значення 0,49. Для зразка, імпантованого до  $5 \times 10^{11}$  іонів/см<sup>2</sup>, крива  $\mu$  випадково коливається з невеликими змінами і досягає значення 0,63 у стаціонарній області. Коли доза імпантованих іонів Хе збільшується до  $5 \times 10^{12}$  іонів/см<sup>2</sup>, поведінка кривої  $\mu$  дуже близька до випадку неопромінених зразків, але з більшим значенням стійкого  $\mu$  0,6. Покриття 5E13 демонструє різкі коливання високої частоти протягом раннього періоду випробування, за якими слідує плавна крива  $\mu$ , яка монотонно зменшується до низького постійного значення 0,49.

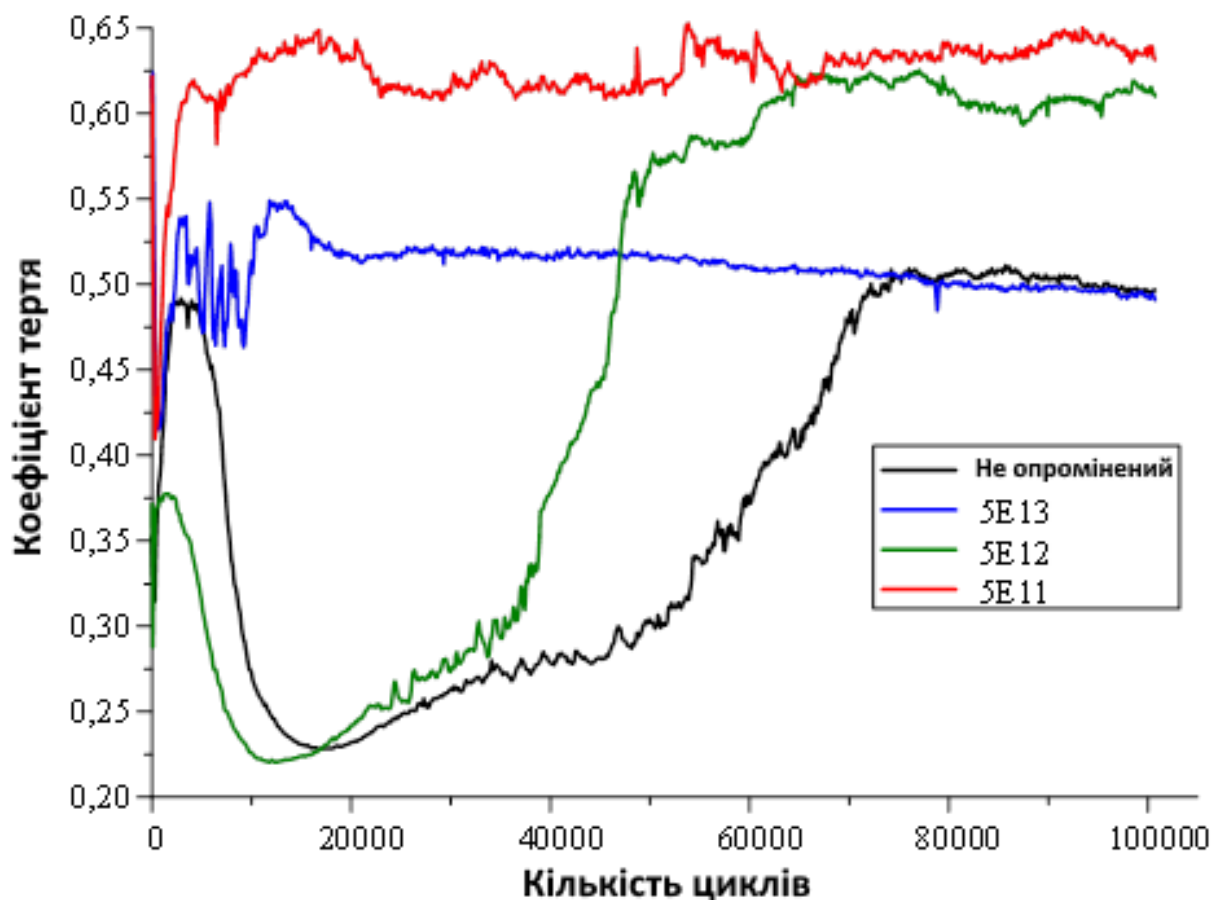


Рис. 3.7 — Коефіцієнт тертя  $\mu$  для осаджених та опромінених покриттів (TiZrHfNbV)N (532 зразок)

На рис. 3.8 показаний коефіцієнт зносу покриттів (TiZrHfNbV)N до та після імплантації іонів  $\text{Xe}^{14+}$ . Осаджений зразок має коефіцієнт зносу  $9,71 \times 10^{-6} \text{ мм}^3 \text{ м}^{-1} \text{ Н}^{-1}$ . Після імплантації іонів  $\text{Xe}^{14+}$  при  $5 \times 10^{11}$  іонів/см<sup>2</sup> коефіцієнт зносу збільшується більш ніж у 4 рази ( $4,82 \times 10^{-5} \text{ мм}^3 \text{ м}^{-1} \text{ Н}^{-1}$ ). При подальшому збільшенні дози імплантації коефіцієнт зношування значно знижується до  $2,41 \times 10^{-5} \text{ мм}^3 \text{ м}^{-1} \text{ Н}^{-1}$  при  $5 \times 10^{12}$  іонів/см<sup>2</sup> і  $2,66 \times 10^{-5} \text{ мм}^3 \text{ м}^{-1} \text{ Н}^{-1}$  при  $5 \times 10^{13}$  іонів/см<sup>2</sup>. Наведені вище результати свідчать про те, що в нашому випадку імплантація іонами Хе згубно впливає на зносостійкість.

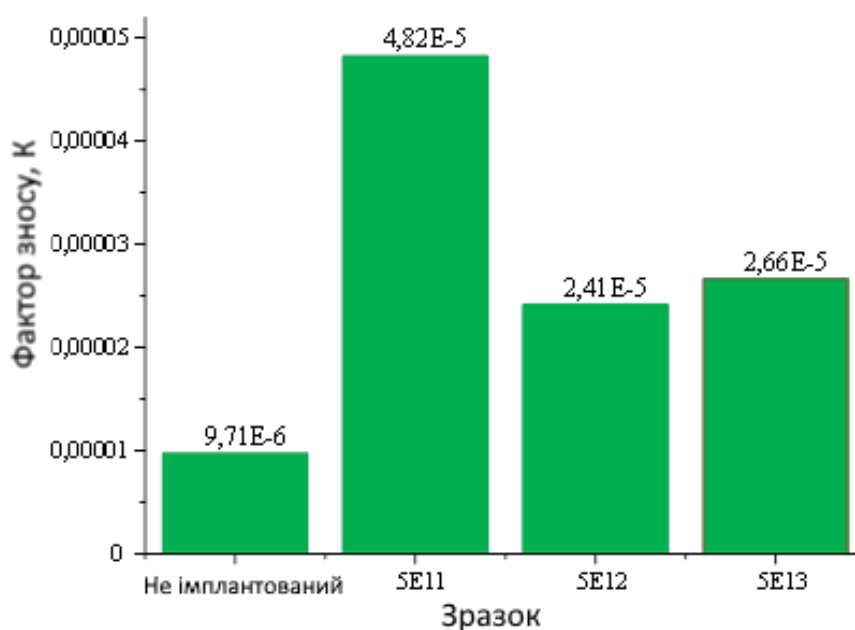


Рис. 3.8 — Коефіцієнт зносу покриттів після наплавлення та опромінення (TiZrHfNbV)N (532 зразка)

### 3.2.2 Багатошарові BECH (TiAlSiY)N/MoN покриття

Зображення РЕМ (рис. 3.9) представляють морфологію поверхні наплавлених покриттів (TiAlSiY)N/MoN. Вимірювання шорсткості поверхні виявило середню шорсткість приблизно 0,27 мкм, тоді як співвідношення сторін текстури (анізотропія шорсткості) становило 0,86. Такі високі значення пов'язані з наявністю великої кількості крапельних компонентів (мікрокрапель). Ці похідні є поширеним результатом нефільтрованого процесу СА–PVD [163] внаслідок викиду рідких частинок із матеріалу мішені,

часткового затвердіння підкладки та поверхонь розділу. Мікрокраплі характеризуються високою температурою плавлення, тому вони тривалий час залишаються в твердій фазі і погано інтегруються в зростаючу плівку. Максимальна висота крапельних складових досягла 8 мкм із сумарним покриттям площі поверхні  $\sim 14\%$ .

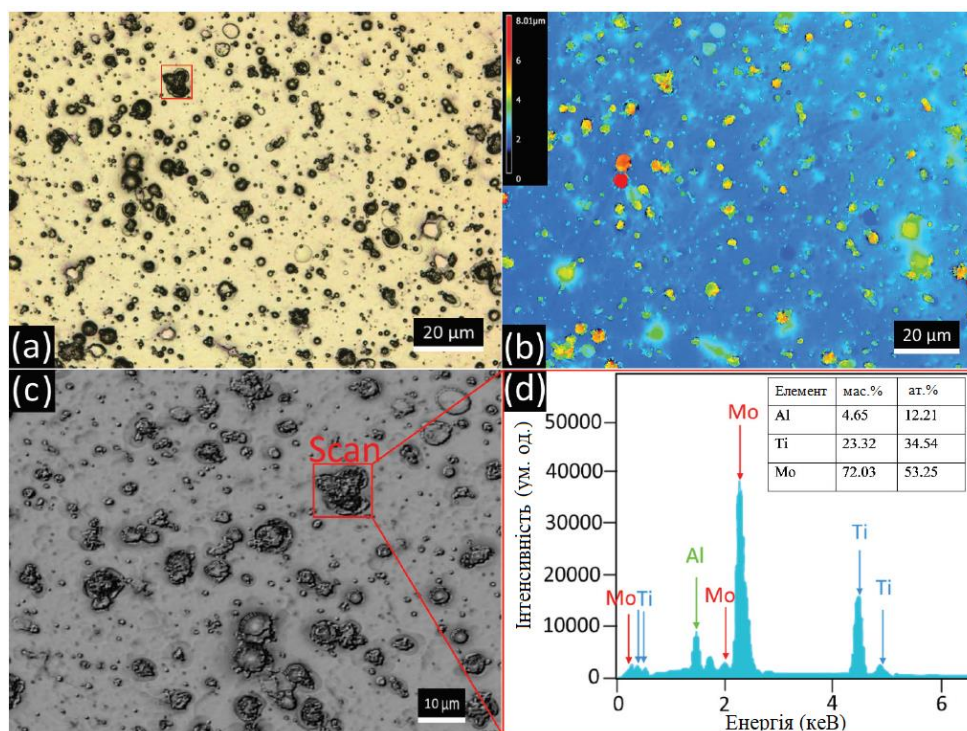


Рис. 3.9 — РЕМ-профілі мікрорельєфу поверхні швидкорізальної сталі з покриттям: (а) основне зображення (лазер + оптичне уточнення), (б) репрезентативний розподіл крапель по висоті на поверхні, (с) збільшене зображення (С-лазер + DIC) (d) елементний спектр ЕДС з вибраної області

Аналіз ЕДС з мікрокрапель виявив хімічний склад переважно атомів молібдену. Незважаючи на грубу текстуру, фактор поверхневих крапель можна було знизити за допомогою іонного травлення. Поперечний переріз архітектури наночарів ПЕМ представлений на рис. 3.7. Шари  $\text{TiAlSiYN}$  мають темне забарвлення і  $\text{MoN}$  показані світлими ділянками, вони добре впізнавані та роздільні. Лінійні сканування додавалися пропорційно до  $Z^2$  (рис. 3.10). Розподіл товщини не є рівномірним на межі розділу, із

збільшенням середнього  $Z$  через створення сильно неупорядкованого металевого буферного шару ( $\sim 70$  нм). На певних ділянках покриття (позначено червоним кольором) відзначена неоднорідність товщини. Середнє значення періоду бішару становить  $\Lambda = 27,4$  нм, яке зменшується від верхньої області до низу покриття (див. рис. 3.10) з розбіжністю 3–7 нм. Така аперіодичність повторюється кожні 33–40 шарів і, здається, не пов'язана з жодним із типових дефектів росту. Таким чином, це було викликано або симетрією обертання [164] підкладки, або тепловою нестабільністю плазми. Перше твердження також підтверджується тим, що шари були нахилені в однаковому напрямку. Все-таки, принаймні частково, це може бути пов'язано з утворенням внутрішніх дефектів та процесами релаксації теплових напружень.

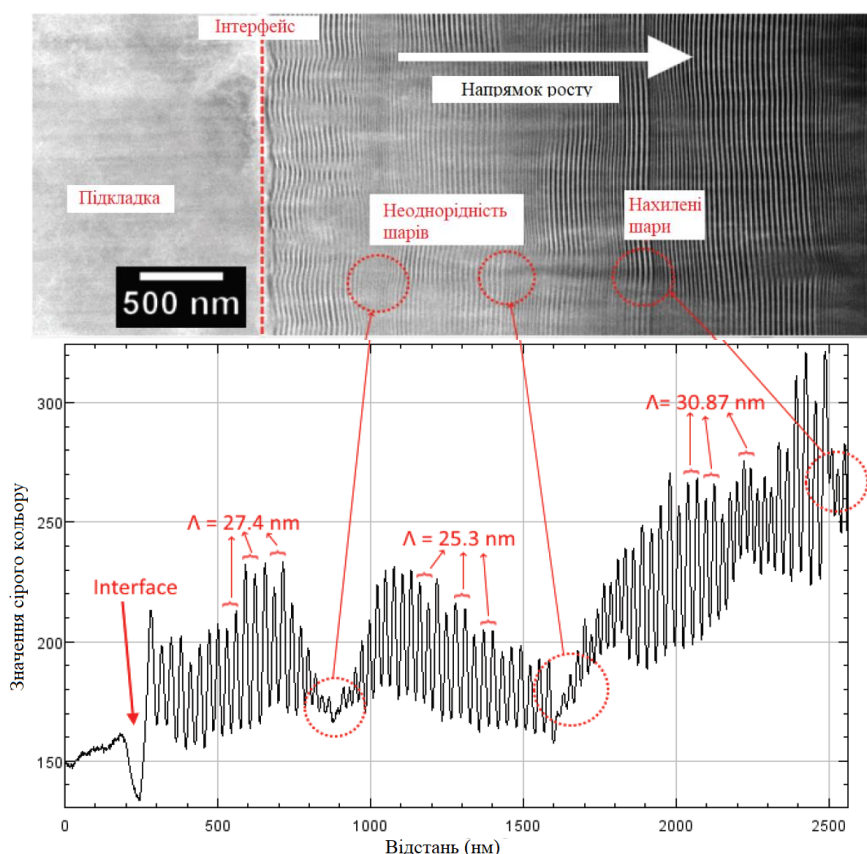


Рис. 3.10 — ПЕМ-зображення поперечного перерізу багат шарової структури TiAlSiYN/MoN після осадження та відповідні лінійні сканування, що показують, як змінюється товщина шарів уздовж поперечного перерізу покриття

На рис. 3.11 показані рентгенограми структури TiAlSiYN/MoN після осадження. Було виявлено переважне зростання фази ГЦК-TiAlN вздовж осі (200) [ $2\theta = 42,946$ ] з позиціонуванням відповідно до стандартної картки ICDD (PDF# 01-080-4072) та літературних даних [165, 166]. Також ідентифіковано низькоінтенсивне пікове поєднання гранецентрованих кубічних (111) + (220) + (311) площин. Піки мають асиметричну форму через накладення фаз кубічного нітриду титану алюмінію (TiAlN) і нітриду молібдену ( $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N), які, ймовірно, утворюються за встановлених умов осадження ( $P_N \geq 0,5$  Па,  $U_S = -110$  В і  $T = 400^\circ\text{C}$ ). На вставці на рис. 3.11 представлено деконволюцію (200) піку фаз TiAlN та  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N з рентгеноструктурного аналізу за допомогою моделі псевдо-Войгта. ГЦК-структура нітриду  $\gamma$ -молібдену також може містити невеликі об'ємно-центровані тетрагональні зерна  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>N, але їх форму та орієнтацію важко розрізнити через сильні піки. Особливо у випадку нанорозмірних складних шарів їх правильна деконволюція методом XRD неможлива. Припущення про наявність тетрагональної фази  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>N було зроблено з точки зору того, що встановлені температура та тиск азоту були достатніми для термодинамічного переходу системи в ( $\beta + \gamma$ ) область Mo<sub>2</sub>N на фазовій діаграмі Mo-N.  $\gamma$ - і  $\beta$ -фази номінально мають однаковий діапазон елементного складу. Також у Бул та ін. [167] повідомляли, що під час процесу PVD Mo<sub>2</sub>N<sub>x</sub> в термодинамічній рівновазі, де  $x > 1$ , утворення фракцій бета-фази є високоймовірним, особливо в процесі CA-PVD. Можливу фазову еволюцію шару MoN можна описати так:  $\delta$ -MoN  $\rightarrow$   $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N  $\rightarrow$   $\beta$ -Mo<sub>2</sub>N. У діапазоні  $43,2$ – $43,7^\circ$  відбиття від площин (200)  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>N і (200)  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N можуть повністю перекриватися. Деякі рефлекси полікристалічної фази можна віднести до мікрокрапель Mo на поверхні, таких як (111) Mo (ICDD PDF# 00-042-1120). Будь-яка присутність в покритті третьої термодинамічно стабільної фази — гексагонального  $\delta$ -MoN (ICDD PDF# 01-025-1367), а також вюрциту- AlN (ICDD PDF# 01-085-1327) — не виявлено. Тим не менш, вони потенційно можуть існувати у вигляді невеликих рентгеноаморфних кристалів. Розраховані структурні параметри для фаз TiAlN і Mo<sub>2</sub>N наведені в

таблиці 3.3. Площини (111) і (200) TiAlN зміщені в бік більших кутів внаслідок спотворення ґратки та утворення твердого розчину. Параметр решітки  $a = 0,4227$  нм значно нижчий за табличне значення для об'ємного TiN (0,427 нм [168]), що вказує на утворення фази TiAlN, багаті на Al. Це також було підтверджено РФЕС-дослідженнями поверхні, які наведені нижче. Середній розмір кристалітів Шеррера, оцінений за піками (111) і (200), становить близько 7 нм.

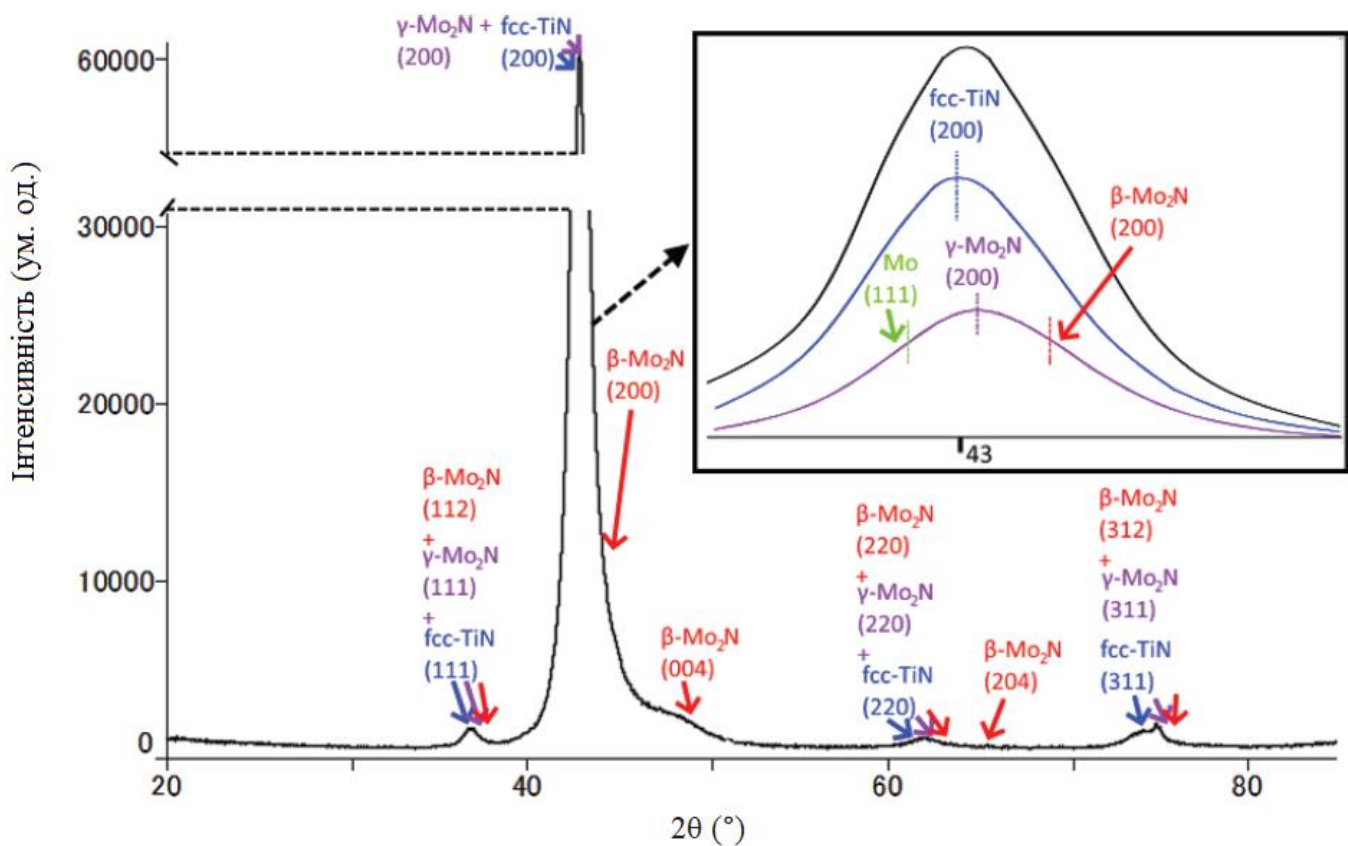


Рис. 3.11 — XRD-спектр ( $\theta/2\theta$ , режим паралельного променя) структури TiAlSiYN/MoN після осадженн, фази розділені кольорами. На вставці представлені розгорнуті піки площини (200). Наведені пов'язані характеристичні площини фаз на основі довідкових даних ICDD:  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>N (PDF № 02-025-1368; червона стрілка) і  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N (PDF № 02-025-1366; фіолетова стрілка), fcc-TiN (PDF № 04-015-0336; синя стрілка)

Для дослідження мікроструктури поверхонь розділу були проведені ПЕМ дослідження поперечних перерізів зразків. На рис. 3.12 представлений вид збоку гетероструктури TiAlSiYN/MoN/сталь. Кубічна дифрактограма від надгратки поблизу [110] напрямку показана на вставці А. Кільця від дифракційної плями В (межа між сталеву підкладкою і плівкою) виявляють полікристалічну природу зразка під час початку росту. Асиметричні смуги як ефект вигину шарів вказують на переважання внутрішніх напружень на нанорозмірі. Загалом спостерігається типова монокристалічна картина, що відповідає площинам решітки ГЦК-структурованих кристалів NaCl. Виміряні міжплощинні відстані були віднесені до структур с-TiAlN або  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N, що добре корелює з результатами XRD. Дифракційних кілець, що відповідають гексагональній решітці, виявлено не було. Таким чином, можна зробити висновок, що шари демонструють кубічну когерентність решіток.

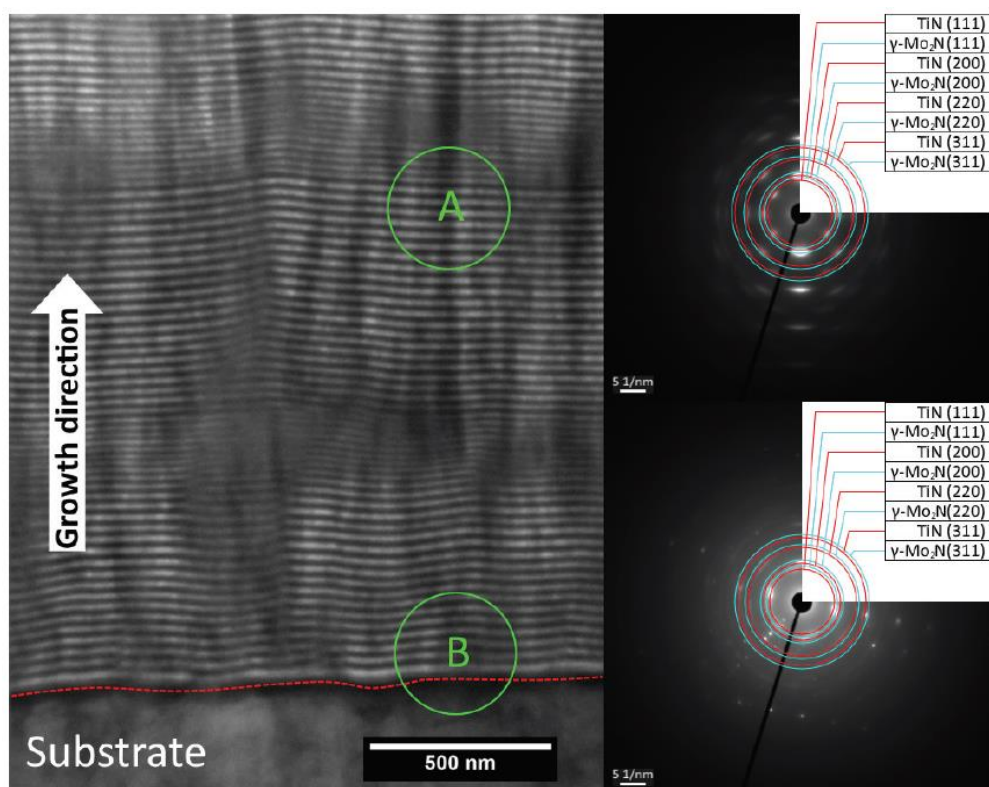


Рис. 3.12 — ПЕМ зображення поперечного перерізу та відповідні SAED дифрактограми (вставки), отримані з областей: (А) TiAlSiYN/MoN та (В) інтерфейс плівка-підкладка

Таблиця 3.6. Розраховані параметри кристалічної структури багатошарового покриття TiAlSiYN/MoN, нанесеного методом CA-PVD.

Фаза та площина відбиття	$2\theta$ (°)	Міжплощинна відстань, $d$ (Å)	Середній параметр решітки, $a$ (Å)
(Ti, Al)N (111)	36,77	2,4426	4,227
(Ti, Al)N (200)	42,946	2,1043	
(Ti, Al)N (220)	61,76	1,5009	
$\gamma$ -Mo <sub>2</sub> N (111)	-	-	4,239
$\gamma$ -Mo <sub>2</sub> N (200)	43,261	2,1197	
$\gamma$ -Mo <sub>2</sub> N (220)	61,85	1,503	

Декілька локалізованих дефектів всередині покриття, у формі нанокристала, пов'язані з внутрішніми мікрокраплями. На рис. 3.13 показано їх типове зображення, дифракція електронів та карта ЕДС з елементним розподілом. Атомний склад, отриманий із відображеної області, представлений у таблиці 3.7. Мо розподілений по шарах чітко, а сферичні краплі утворені з мігрованих атомів Ti, Si та N. Сфера Ti в процесі формування вбудовується в шар TiAlSiYN. Враховуючи швидкість осадження, мікрокрапля утворилася досить швидко, що також пов'язано з високою ймовірністю сегрегації Si при низьких концентраціях [169]. Подальші структурні дослідження вказують на полікристалічну структуру мікрокрапель. На основі лінійного розподілу Ti, Si та N всередині дефектів, окрім добре впізнаваного ГЦК-відбиття TiAlN, інші дифракційні кільця були викликані низькодисперсними політипами, такими як  $Ti_xSi_yN_z$ ,  $SiN_x$  та  $Ti_3Si$ . Єдиною рівноважною структурою цих компонентів є метастабільний тетрагональний  $Ti_3Si_6N_{11}$  (за матеріалами Project Database mp-1247366 [170]), який розкладається на нанокристалічний TiN і  $Si_3N_4$ . Варто зазначити, що нанокристалічна фаза TiN може бути джерелом підвищення інтенсивності супутникових піків при рентгенівському скануванні. Оскільки  $Si_3N_4$  не



спостерігалася ні на рентгенограмах, ні на електронних дифрактограмах, його можна вважати рентгеноаморфним. Зниження параметра ґратки TiAlN у порівнянні з TiN також має бути пов'язане з флуктуацією складу та підвищеною концентрацією Al у шарах TiAlSiYN, оскільки міграція Al у мікрокраплі не виявлена. Крім того, підвищений вміст Al може призвести або до утворення твердого розчину TiAlN, або до розкладання до кубічного Ti та AlN. Елементарний перерозподіл послужив рушійною силою для організації поверхонь без напружень з подальшим когерентним зростанням. Рафаджа та ін. [171] у своєму порівняльному дослідженні нанокompatитів TiAlSiN пов'язують закон Вегарда зі збільшеною щільністю дефектів до сегрегації Si та подальшого утворення нітриду кремнію. Так само і в нашому випадку рентгеноструктурний аналіз не вказав на наявність структурних площин Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Таблиця 3.7. Елементний склад, отриманий на основі безеталонного ЕДС аналізу із ZAF корекцією.

Елемент	Мас.%		Ат.%	
	Поверхня зовнішнього шару	Всередині сфери	Поверхня зовнішнього шару	Всередині сфери
N	19,26	16,31	52,88	17,83
Al	5,37	0	7,65	0
Si*	0,23	15,37	0,32	20,69
Ti	22,50	65,52	18,06	59,72
Y*	0,30	2,8	0,13	1,76
Mo	52,34	0	20,97	0
Всього	100,00	100,00	100,00	100,00

Примітка: \* позначає елементи, сигнал яких був змодельований через низьку концентрацію елементів.

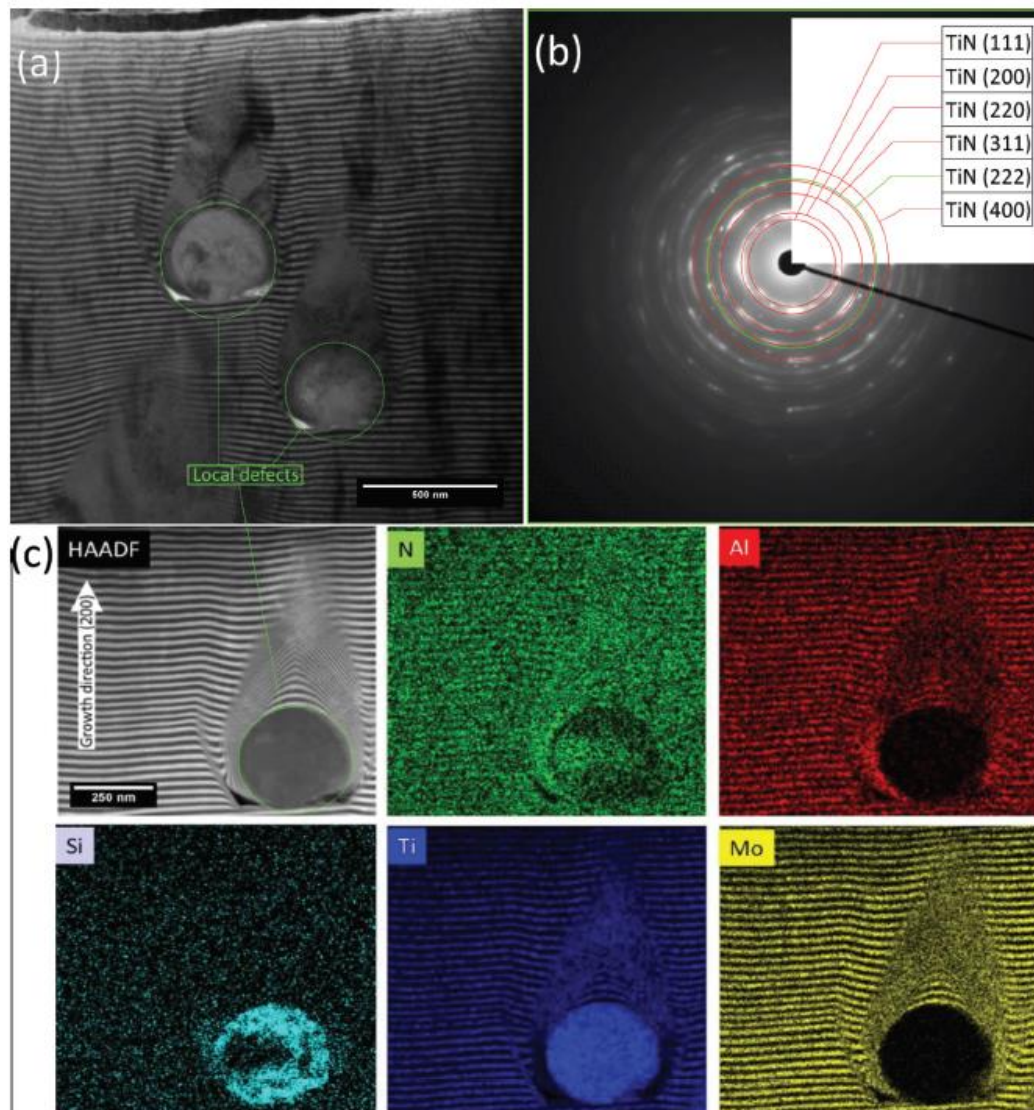


Рис. 3.13 — Зображення ПЕМ поперечного перерізу зони утворення дифузії (а), SAED зображення із зеленої пунктирної області (b) та відповідні ЕДС карти елементних розподілів (c) покриття осадженого на сталь

Для подальшого контролю гіпотези про флуктуацію складу в нанесеній гетероструктурі було проведено рентгенівську фотоелектронну спектроскопію. Техніка РФЕС забезпечує ідентифікацію елементів та їх хімічних станів з  $\sim 5$  нм поверхні зразка. На рис. 3.14 показані отримані РФЕС-спектри для осадженого зразка. Найбільш інтенсивні сигнали від Ti, Al, Mo та N, що відповідає основному атомному складу покриття  $(\text{TiAlSiY})\text{N}/\text{MoN}$ . Тим не менш, верхній шар є  $(\text{TiAlSiY})\text{N}$ , як було визначено раніше, отже, Mo надходить із мікрокрапель на поверхні.

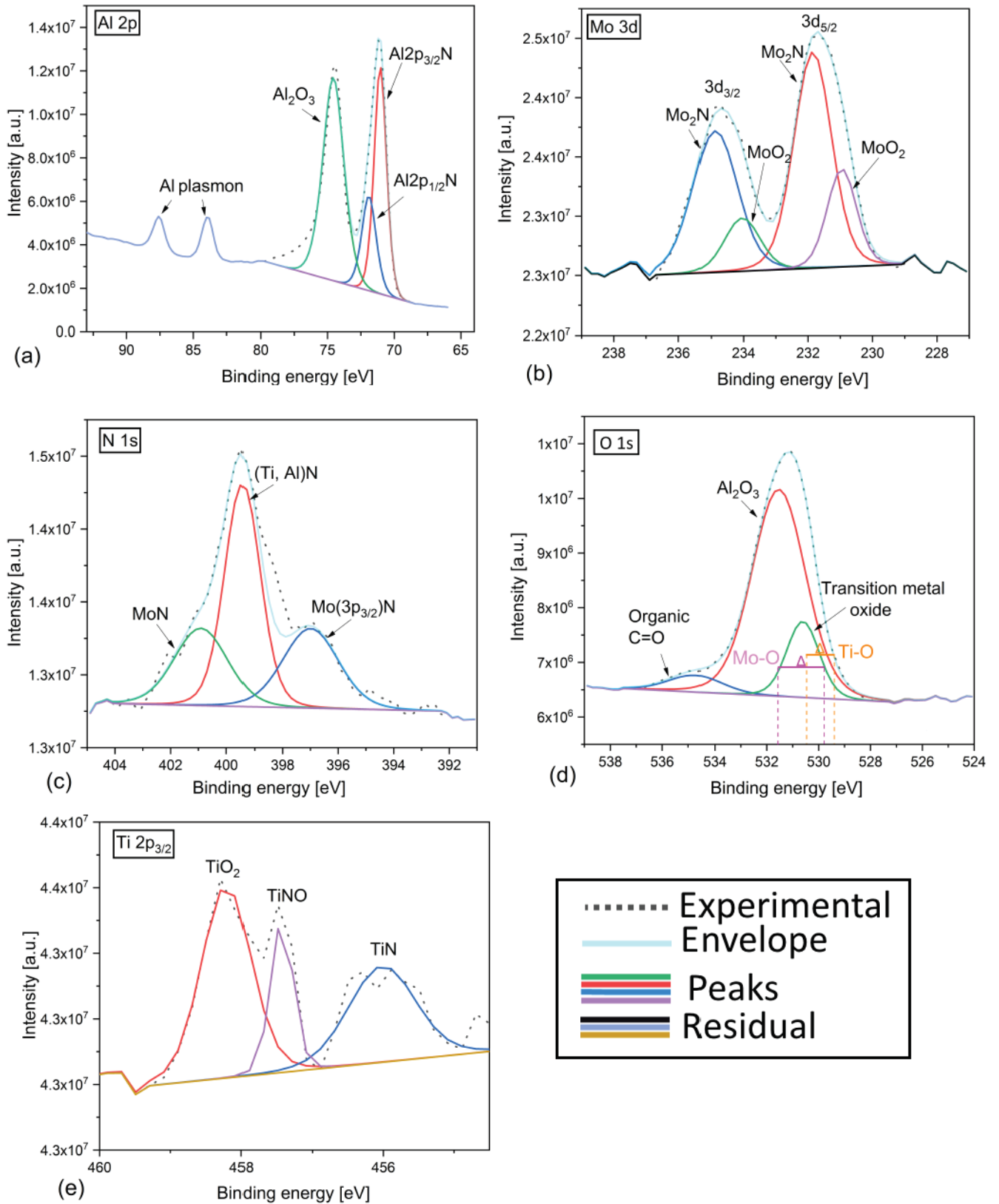


Рис. 3.14 — РФЕС-спектри багатощарового  $\text{TiAlSiYN}/\text{MoN}$  покриття, нанесеного при 1 об/хв: (а) Al 2p, (б) Mo 3d, (с) N 1s, (д) O 1s, (е) Ti  $2p_{3/2}$

Спектри основного рівня Al 2p піку показані на рис. 3.14а. Найбільш інтенсивний спектр представляє смуги, які відповідають різним хімічним формам алюмінію. У цьому випадку смугу в області 74,56 еВ можна віднести до оксиду  $Al_2O_3$ , тоді як два розгорнуті піки 71,04 еВ і 71,9 еВ можуть бути пов'язані з нітридом  $Al(2p_{3/2})N$  і  $Al(2p_{1/2})N$  відповідно [166]. Алюміній демонструє збудження втрат енергії, які виражаються у двох плазмонних піках, що виникають при 84,6 і 88,2 еВ. Енергетична область між 230 і 238 еВ заповнена двома піками, які були розгорнуті до двох пар спін-орбітальних розщеплених підпиків, що відповідають  $Mo3d_{3/2}$  і  $Mo3d_{5/2}$  (рис. 3.14b). Згідно з результатами рентгеноструктурного аналізу, за допомогою РФЕС можна було виявити лише фази  $\beta$ - та  $\gamma$ - $Mo_2N$ ; Таким чином,  $Mo(VI)$  і  $Mo(V)$  є аморфними фазами. Як було зазначено вище, верхнім шаром є  $(TiAlSiY)N$ , при цьому зрозуміло, що основним джерелом сигналу Mo є фракція мікрокрапель. Зв'язки Mo–N займають більшу частину площі (231,85 та 234,88 еВ), незалежно від того, меншою частиною є Mo–O при 230,95 та 234,04 еВ [172]. Про природу різних нітридних фаз, що утворюються під час осадження, можна зробити висновок із розгорнутих компонентів, наведених на рис. 3.14с. Комплексний пік складається з трьох компонентів, найінтенсивнішим з яких є Al–Ti–N з енергією зв'язку 399,43 еВ, далі йде MoN з енергією 397,4 еВ і  $Mo3p_{3/2}N$  з енергії 401,7 еВ [172, 173]. Помітне збільшення інтенсивності експерименту в діапазоні значень енергії зв'язку від 398 до 399 еВ можна віднести до фракції сполук  $Si_3N_4$  [174]. Це можна з'ясувати за малим атомним відсотком кремнію всередині шару  $(TiAlSiY)N$  та частинок Ti–Si–N [39], так само це було припущено з дифракційних досліджень. Дані РФЕС не показують будь-яких розчинних ковалентних або металевих зв'язків з Y (тут не показано), що, супроводжуючись дослідженнями ЕДС, може вказувати на рівномірний розподіл ітрію на поверхні. Для оцінки утворення форм кисню на поверхні було знято спектр O1s (рис. 3.14d). Пік O1s був представлений у вигляді трьох субпиків з різними формами ліній. Субпік з більшою інтенсивністю при 531,54 еВ позначений як  $Al_2O_3$  із кореляцією з рівнем ядра

Al<sub>2</sub>p. Другий компонент при 530,61 eV може бути підданий впливу поверхні оксиду молібдену (MoO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>) або титану (TiO<sub>2</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), оскільки ця смуга знаходиться в межах молібдену (531,6–530,2 eV) і титану (530,40 – 5 В) згідно з базою даних NIST XPS [175]. Енергія зв'язку 534,74 eV є типовою для сполук карбонільної групи (C=O), які є поверхневими забрудненнями. Ці результати ілюструють помірне окислення поверхні під час процесу осадження CA–PVD. Спектри рівня ядра Ti<sub>2</sub>p (рис. 3.14e) показують низьку інтенсивність, що вказує на заміну титану нітридами алюмінію та кремнію. Таким чином, важко розгорнути основні піки Ti. У діапазоні спін-орбітального сигналу Ti<sub>2</sub>p<sub>3/2</sub> виявлено піки TiO<sub>2</sub> (458,21 eV), TiON або Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (457,43 eV) і TiN (456,02 eV) [172].

РФЕС-аналіз вказує на домінування зв'язків Al–N та Al–O через високу інтенсивність піків та широкий дублет на лінії Al<sub>2</sub>p. Враховуючи утворення кубічної фази TiAlN як основної структури для аморфних Si та Y, можна запропонувати можливий механізм взаємодії надграток. Як було зазначено в численних теоретичних та експериментальних дослідженнях щодо утворення твердого розчину TiAlN [165], термодинамічно стабільна кубічна структура утворюється лише в спінодальній області області змішуваності, після перетину якої (при підвищеній фракції Al) гексагональні кристали починають рости. Спінодальною областю можна маніпулювати, змінюючи співвідношення елементів між Ti та Al. Роль вмісту Y та Si нехтують через те, що його вміст у шарах (TiAlSiY)N дуже низький, за результатами аналізів ЕДС та РФЕС. Фазовий перехід від гексагонального до кубічного TiAlN для більшої концентрації Al супроводжується сегрегацією Si та зсувом параметрів ґратки. У Рафая та ін. [171], для CA–PVD TiAlSiN покриття максимальна твердість спостерігалася в області з подібним параметром решітки  $a \sim 4,227 \text{ \AA}$ , тоді як відношення Al:Ti досягло 0,69 згідно з розрахунками закону Вегарда. Збільшення твердості з'ясовували фазовим переходом і зростанням вмісту Al. Цей перехід відбувається, коли об'ємна концентрація Al достатня, переважна орієнтація вирівняна в напрямку [200], і генерація гексагональних кристалів

вюрциту  $\text{TiAlN}$  енергетично не вигідна. Під час росту гетероструктура формується таким чином, щоб мінімізувати повну вільну енергію, яка залежить від співвідношення внеску поверхневої та пружної деформації. Якщо енергія пружної деформації покриття відносно низька, тобто не має високих внутрішніх напружень, то основний внесок у збільшення вільної енергії в процесі утворення покриття визначається його поверхневою енергією. Площини (100) і (111) мають мінімальну поверхневу енергію,  $2,3 \cdot 10^{-4}$  і  $4 \cdot 10^{-4}$  Дж/см<sup>2</sup> відповідно [136], тоді як (200) вказує на релаксацію внутрішніх напружень у покритті під час росту. Як було помічено раніше, тепловий ефект локального тепла може діяти на внутрішні напруження, що виникають у зростаючих шарах. Збільшення текстури  $\langle 200 \rangle$ , що виражається у зменшенні відношення інтенсивностей піків  $I_{111}/I_{200}$ , призводить до значного збільшення твердості нанокристалічних покриттів.

Для стабілізації індукованих напружень на нанорозмірі сформовано шаблонний шар  $\text{MoN}$  ізоструктурної форми до  $\text{Mo}_2\text{N}_{1+x}$  з розширеною постійною кристалічної ґратки  $a = 4,239$  Å. Як було зазначено вище, внутрішня структура шару  $\text{MoN}$  в основному складається з  $\gamma$ -фази. Припустимо, що фазова стабілізація забезпечується лише початковим розладом у вузлах решітки  $\text{MoN}$ , коли фазові переходи з  $\beta$  в  $\gamma$  або  $\gamma + \beta$  області відсутні. За цих обставин мікроструктура має достатню кількість зв'язування азоту, щоб утворити гексагональні кристали  $\delta$ - $\text{MoN}$ , присутність яких ще не була підтверджена XRD і ПЕМ. Тоді метастабільність під час фазової еволюції є більш правильним аргументом. Цю стабільність можна пояснити використанням заповнення вакансій незайнятих ділянок решітки [176]. Н-збагачені межі стабілізують напруження між поверхнями розділу і призводять до утворення когерентних меж розділу. Додатковий азот у шарах  $\text{MoN}$  порушує структурну стабільність та індукує перетворення від кубічної ( $\gamma$ ) до тетрагональної ( $\beta$ ) решітки нітриду молібдену, що супроводжується утворенням вакансій [176]. У цьому випадку необхідно враховувати взаємодію між вакансіями як металу (катіон), так і азоту (аніон) всередині

достехіометричного  $\text{Mo}_2\text{N}_{1+x}$ . Як було виявлено Озсдолаєм та ін. [177], відхилення від стехіометрії  $\text{MoN}$  реалізуються шляхом заповнення катіонних або аніонних вакансій, що збільшує їх вміст до 75%. Таким чином, рух генеруючих дефектів блокує термодинамічний перехід до гексагонального  $\delta$ - $\text{MoN}$  і тетрагонального  $\beta$ - $\text{Mo}_2\text{N}$  і сприяє зменшенню або розширенню решітки. Крім того, власна концентрація вакансій з дрібними зернами (6–7 нм) інтенсифікує упакування азоту в октаедричні проміжки, що позитивно впливає на результуючу твердість. Теоретичні дослідження [178, 179] показали, що твердість зростає із збільшенням вмісту азоту. Ця точка також узгоджується з найвищою твердістю (32,5 ГПа), що спостерігається в одношаровому  $\text{MoN}_x$  [173], перенасиченому кристалами  $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$ .

Результати вимірювання твердості продемонстрували покращені механічні характеристики нанесеної багатшарової структури з нанокompозиту. Щоб окреслити проведені експерименти та додати репрезентативності, дані були порівнянні з результатами останніх років [180, 181] на зразках, призначених для промислових різальних інструментів і свердел: одношаровий шар  $\text{TiN}$ , орієнтований вздовж (111), багатшаровий (200)  $\text{TiN/MoN}$ , отриманий методом магнетронного розпорошення, та (111)-орієнтований  $\text{TiAlN/MoN}$  ( $\Lambda = 8,2$  нм і  $\Lambda = 11,2$  нм відповідно) з вираженою стовпчастою структурою. Як видно з рис. 3.15, осаджене покриття має виняткову твердість (32,5 ГПа), не поступаючись бездефектним поверхням, отриманих магнетронним напиленням. Як було описано вище, висока твердість є результатом впливу орієнтованої текстури зростання  $\langle 200 \rangle$ , високої двошарової когерентності та зміцнення кордонів зерен Холла–Петча через дисперсні зерна. Розрахункова в'язкість руйнування багатшарового покриття становить  $3,2 \text{ МПа м}^{1/2}$ , що є дуже високим показником для керамічного матеріалу. Як правило,  $K_{IC}$  обернено пропорційний  $H$ , але ефект розділу поверхні має великий вплив на переміщення, розподіл та відхилення дислокації (поширення тріщин) [140]. Крім того, фазове перетворення в нанокompозитному шарі  $\text{TiAlSiYN}$  через флуктуації концентрації  $\text{Al}$  може

бути джерелом зміцнення та локального перемикання еластичність-пластичність [182].

Зносостійкість TiAlSiYN/MoN досліджували за допомогою поршневого трибометра за схемою «куля на диску». На рис. 3.16а зображено зміни коефіцієнта тертя, температури печі, температури зразка та глибини проникнення зразка з часом і відстанню. Середнє значення коефіцієнта тертя (COF) дорівнює 0,42. Вимірювання COF розділилося на дві частини: різке збільшення сили тертя (перші 25 м), викликане взаємодією з дефектами, такими як мікрочастинки та ямки на поверхні, які призводять до більш високого контактного тиску між ковзаючою кулькою і поверхнею. Через 200 с відбувається лінійне зношування і COF стає стабільним. Експеримент показує майже лінійне зношення шляхом тертя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> кульки.

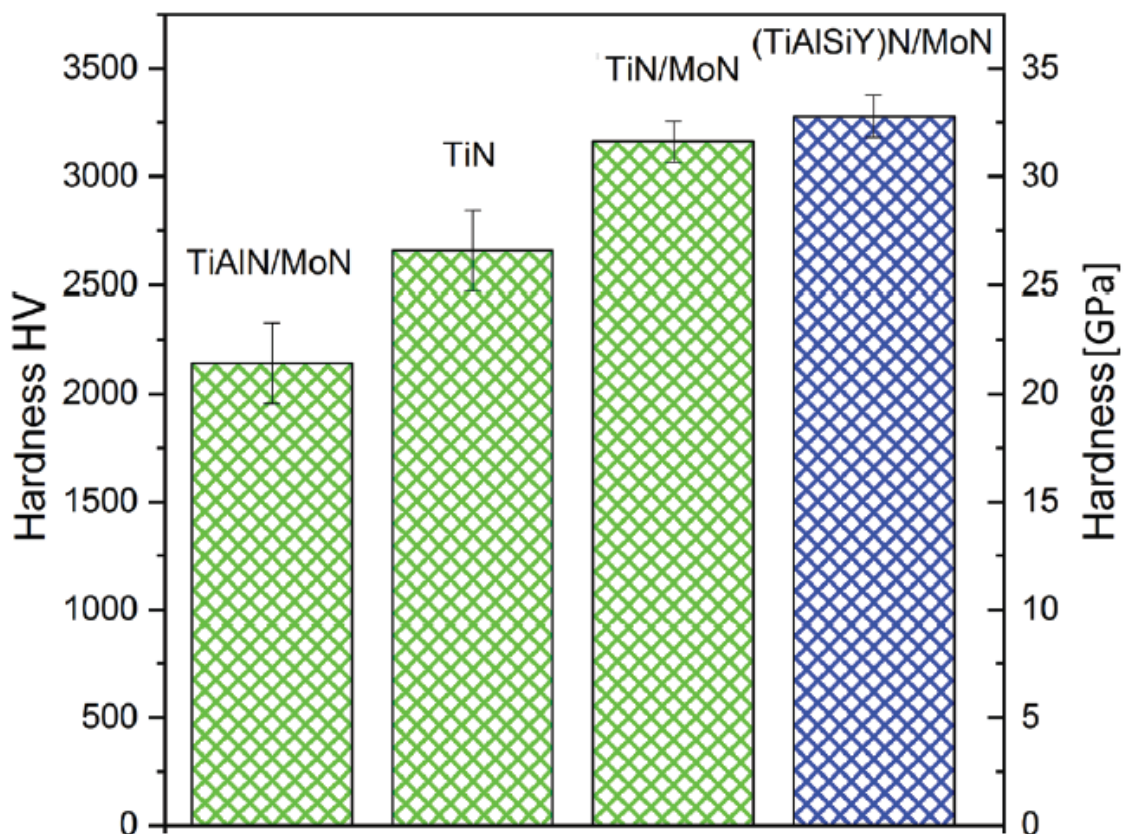


Рис. 3.15 — Значення мікротвердості експериментальних багатосарових (TiAlSiY)N/MoN покриттів та складових елементів (TiAlN/MoN, TiN і TiN/MoN) [180, 181]



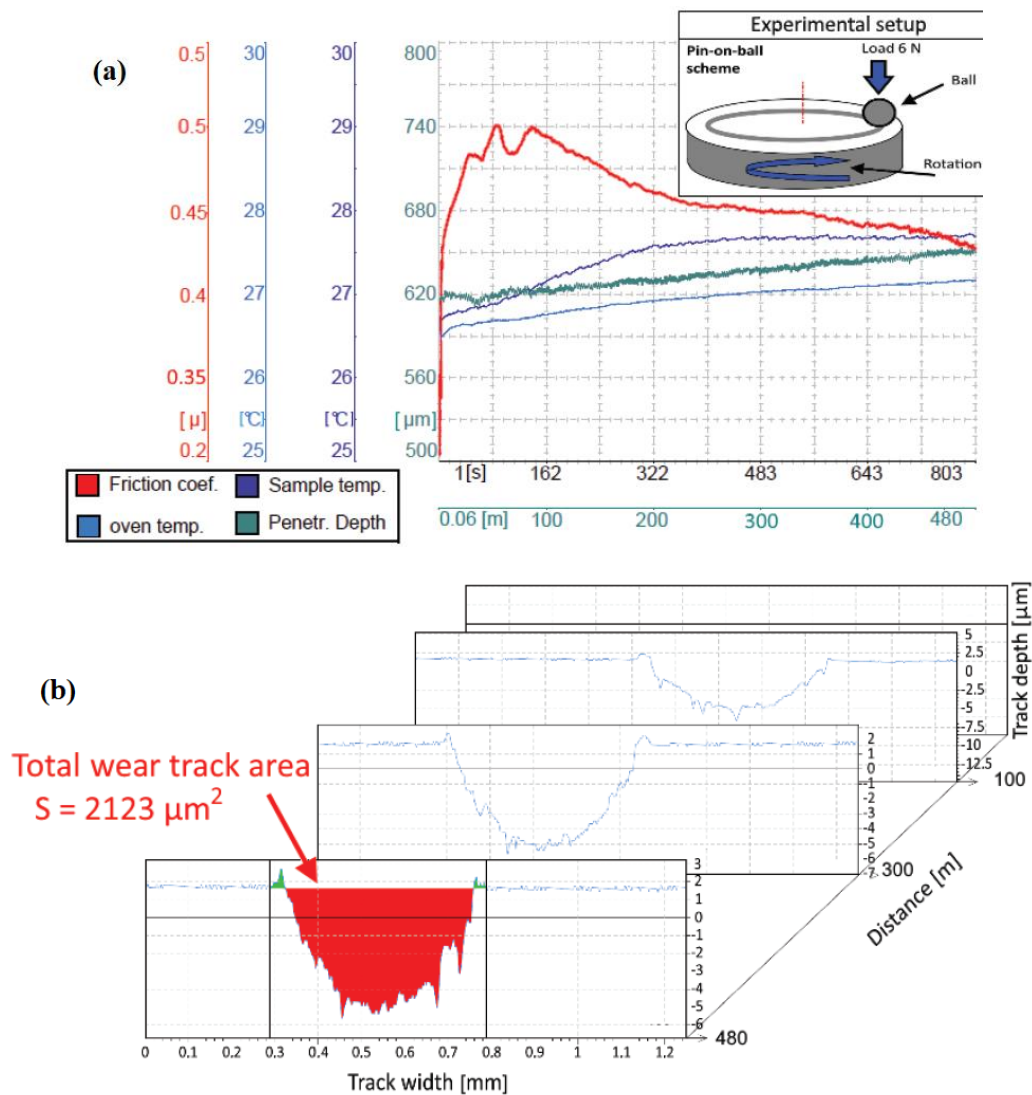


Рис. 3.16 — Зміни коефіцієнта тертя, температури зразка, температури печі та глибини проникнення з часом і відстанню для покриття  $(\text{TiAlSiY})\text{N}/\text{MoN}$  на сталевій підкладці проти кульки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при кімнатній температурі (a) і відповідні 2D профілі глибини зносу залежно від відстані ковзання (b)

Під час всього експерименту спостерігалось незначне підвищення температури в межах  $1^{\circ}$ . При різкому збільшенні коефіцієнта тертя до 0,5 швидкого підвищення температури не спостерігалось, що сприятливо позначається на низькому окисленні частинок. Профілі зносу на рис. 3.16b характеризуються помірною стабільністю під час стирання. Розрахункова швидкість зношування  $2,183 \times 10^{-5} \text{ мм}^3 \cdot (\text{Н} \cdot \text{м})^{-1}$  свідчить про помірну стійкість

поверхні до пластичної деформації. Погіршення трибологічних властивостей TiAlSiYN/MoN імовірно викликано відсутністю частинок Si для ефекту самозмащування в шарі TiAlSiYN [169]. Незважаючи на це, зовнішня дифузія Al і Si (розподілених у верхній частині зразка за даними РФЕС) призводить до створення тонкої плівки  $Al_2O_3 + SiO_2$ , що підвищує термостійкість поверхні. Крім того, частинки Si та Y пригнічують дифузію кисню під час теплових реакцій. Виявлені мікроструктурні ефекти та властивості наночарової архітектури визначають перспективи подальшого застосування системи TiAlSiYN/MoN.

### 3.2.3 Багаточарові TiAlSiYN/CrN покриття

Дифракційні спектри від осаджених TiAlSiYN/CrN покриттів представлені на рис. 3.17. Структура покриття S1 була представлена трьома фазами: гранецентрований (ГЦК) CrN (PDF [065-2899]), гранецентрований TiN (PDF [065-0565]) і тетрагональний  $Ti_2N$  (PDF [17-0386], № 136). Також на рис.2.1а було помітно низькоінтенсивні піки від підкладки. Зразок S1 демонстрував сильну текстуру (111) в нітридах титану та хрому, що означає переважну орієнтацію кристалітів цих фаз у напрямку (111). Розраховані параметрів кристалічних решіток різних фаз мали наступні значення:  $a_{CrN} = 4,161 \text{ \AA}$ ,  $a_{TiN} = 4,241 \text{ \AA}$ ,  $a_{Ti_2N} = 4,94 \text{ \AA}$  і  $c_{Ti_2N} = 2,98 \text{ \AA}$ . Також у покритті були присутні стискаючі залишкові напруги  $\sigma_\varphi = -5,39 \text{ ГПа}$ . Методом Вільямсона-Холла (WH) було визначено розмір області когерентного розсіювання (ОКР), який становив  $D = 14,6 \text{ нм}$  при мікродеформації  $\varepsilon = 5,81 \cdot 10^{-3}$ .

Зразок S2, який був осаджений з проміжним шаром (рис. 3.17b), складався з чотирьох фаз: ГЦК CrN, ГЦК TiN, тетрагональний  $Ti_2N$  і Cr з наявними (110) і (211) дифракційними піками. Аналіз інтенсивності рефлексів дозволяє зробити висновок про наявність сильної переважної орієнтації (111) в шарах TiN і CrN. Параметри кристалічної решітки були наступними:  $a_{CrN} = 4,126 \text{ \AA}$ ,  $a_{TiN} = 4,243 \text{ \AA}$ ,  $a_{Cr} = 2,872 \text{ \AA}$ , проте кількість піків від  $Ti_2N$  фази була недостатньою для проведення розрахунків. На відміну від зразка S1, покриття S2 мало більші значення залишкової напруги, розміру

ОКР та мікродеформації:  $\sigma_\phi = -5,47$  ГПа,  $D = 26,7$  нм і  $\varepsilon = 1,09 \cdot 10^{-2}$  відповідно. Було визначено, що шар TiAlSiYN продемонстрував метастабільну нанокompatитну структуру, що підтверджується відсутністю дифракційних піків, що належать вюрциту. Накладання сусідніх кількох піків призвело до того, що найбільша інтенсивність спостерігалася для площини (111), що вказує на когерентне зростання покриття. Процес осадження методом катодно-дугового випаровування призвів до значної релаксації внутрішньої напруги, що відобразилось у ширині піку (111). Усе вищезазначене вказує на підвищену рухливість азоту, що було представлено у роботі [183].

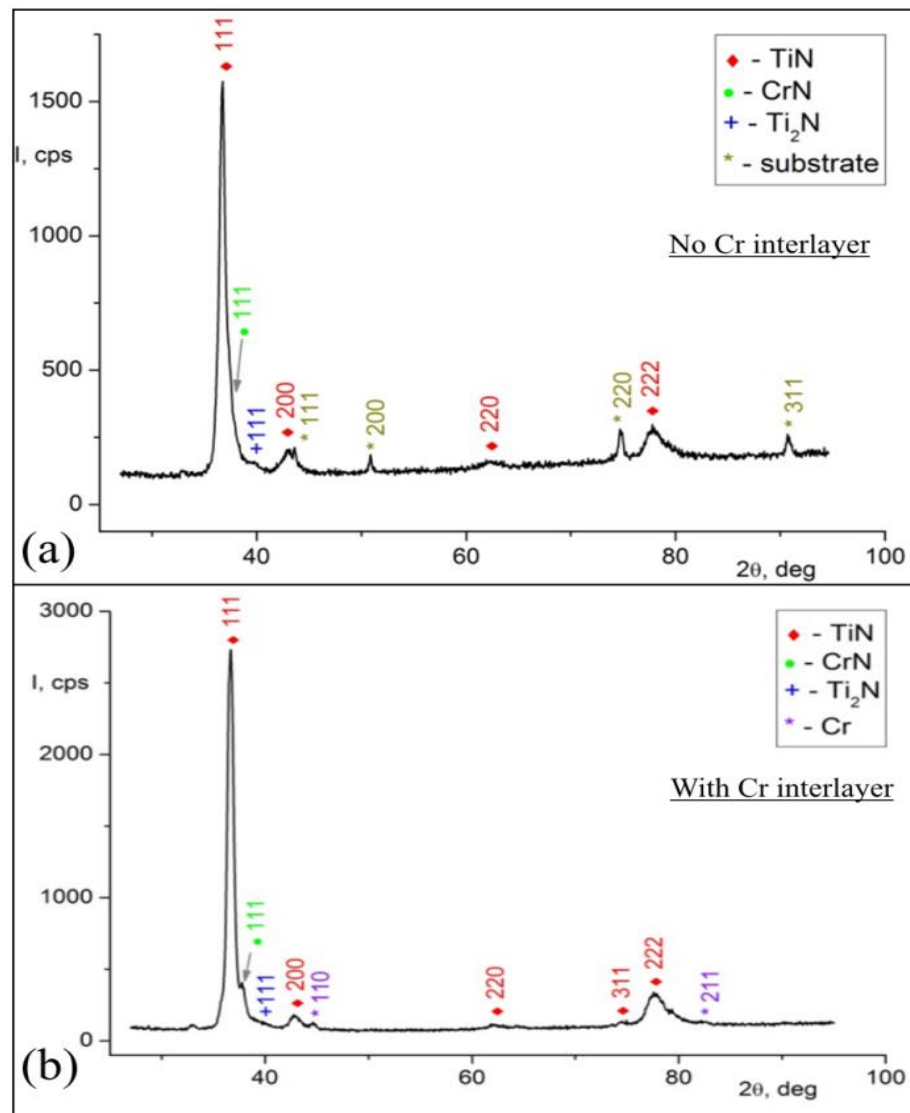


Рисунок 3.17 — Дифракційні рентгенограми від TiAlSiYN/CrN покриттів на сталевих підкладках: (a) – без прошарку Cr та (b) із прошарком Cr

Після осадження товщина покриття становила приблизно 16 – 17 мкм (Рис. 3.18а). Тривимірний АСМ-морфологічний аналіз вказав на досить гладку поверхню покриттів, без істотної різниці в середньоквадратичній шорсткості: S1 – 13,9 нм, S2 – 12,3 нм (рис. 2.2b), S3 – 12,1 нм, S4 – 14,3 нм. Здебільшого це тому, що всі плівки були нанесені з використанням однакового потоку азоту та зміщення підкладки. Більш детальні дослідження покриттів методами РПЕМ-ЕДС та РФЕС не продемонстрували відмінностей у складі верхніх шарів. Тому для демонстрації особливостей мікроструктури та хімічного складу було обрано результати для S2 зразка. РПЕМ-зображення поперечного перерізу та відповідна картина дифракції електронів обраної області від (TiAlSiY)N/CrN покриттів (SAED) наведені на Рис. 3.18. Результати мікроскопічних досліджень підтверджують когерентний ріст в напрямку (111), так як спостерігалися чітко розділені нанорозмірні стовпчики орієнтовані паралельно до (111) напрямку, які розділені межами/дислокаціями зерен. Товщина бішару була приблизно 18,6 нм, при цьому (TiAlSiY)N був верхнім шаром, а CrN — нижнім.

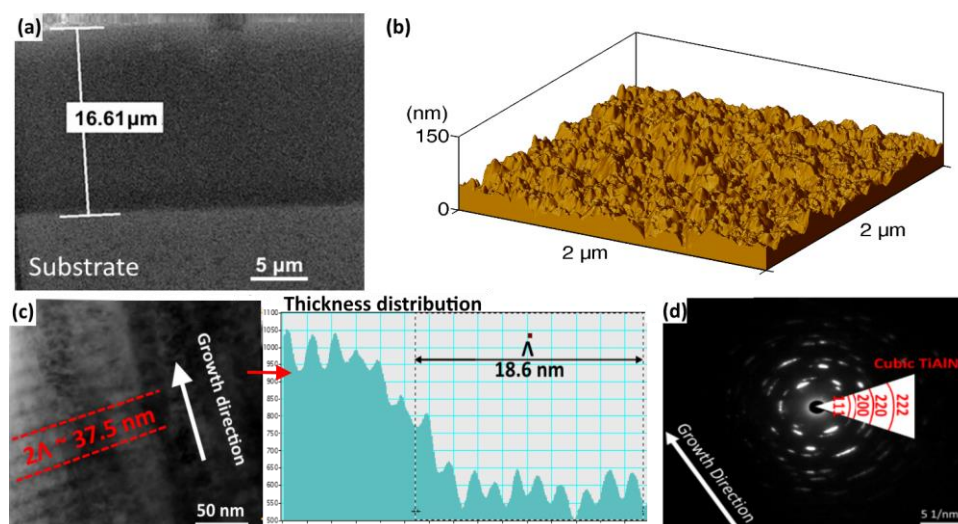


Рисунок 3.18 — РПЕМ-зображення поперечного перерізу (TiAlSiY)N/CrN покриття (S2) (a), зображення поверхні, отримане методом АСМ (b), збільшене РПЕМ-зображення з частини покриття з лінією сканування (c) і відповідна картина дифракції електронів обраної області (d)

На рис. 3.19 показано розподіл елементів по глибині в багатошаровому TiAlSiYN/CrN покритті з обраної ділянки. Чітко простежується розділення ліній атомів титану і хрому, які знаходяться у протилежних фазах з товщиною кожного шару 7-8 нм, їх концентрація складала приблизно 28-32%. Однак вміст атомів N досягав 50%. Можна зробити висновок, що слабкі сигнали від Si та Y спостерігалися через значний перерозподіл їх у об'ємі без локалізації всередині покриття. Також спостерігалось зменшення концентрації Al у 1,5 рази у порівнянні з його концентрацією у катоді, який використовували для осадження покриття. Це вказує на його нелінійний розподіл у надрешітці в результаті процесів масових потоків, до яких відносять розсіювання, повторне розпилення і часткове випаровування елементів мішені. Проте зміни елементного складу повинні менше залежати від цих ефектів.

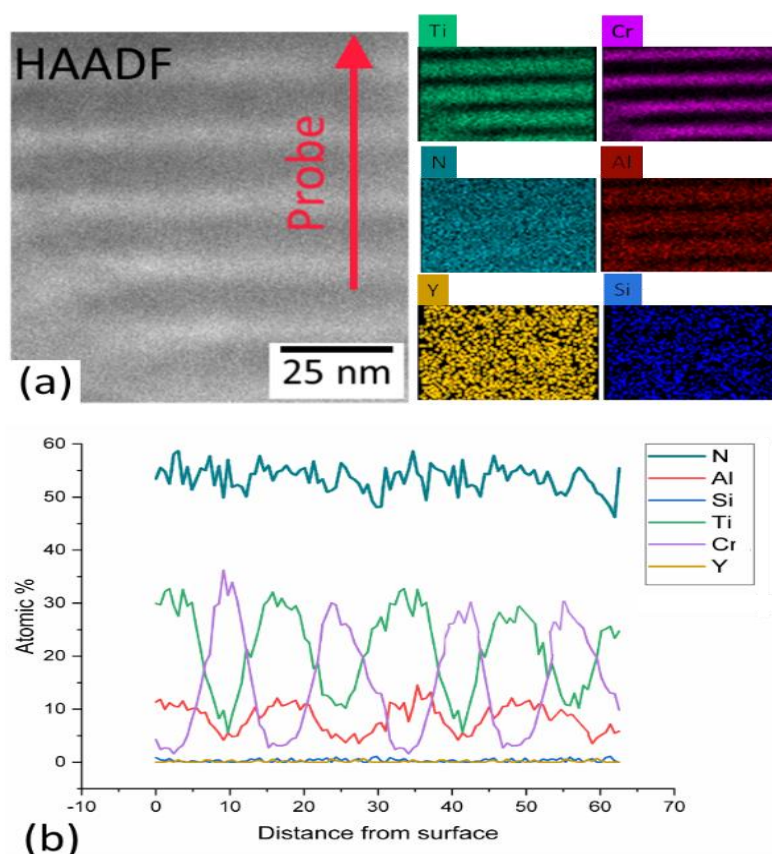


Рисунок 3.19 — РПЕМ-зображення поперечного перерізу і мапи розподілу елементів (a), а також результати лінійного ЕДС сканування (b) для багатошарового (TiAlSiY)N/CrN покриття. Шлях електронного променя під час сканування показаний червоною стрілкою

Для вивчення елементного складу, хімічних зв'язків та аморфних фаз, наявних у покриттях, було використано метод РФЕС. На рис. 3.20 представлено загальний РФЕС-спектр поверхні від (TiAlNSiY)N/CrN багатошарових покриттів. Чітко видно наявність великої кількості піків від 70 еВ до 1230 еВ. Пік близько 90 еВ відповідає за Al 2s, який вказує на насиченість поверхні (~50 %) оксидом алюмінію як в окисленій, так і в металевій (нітридній) формі [39]. Дублет Pt 4d (близько 320 еВ) можна пояснити залишками платинової плівки, яку наносили для РПЕМ досліджень. У діапазоні 155 – 152 еВ було визначено чітко виражені лінії Y 3d. Забрудненість вуглецем та киснем необробленої поверхні покриттів були в межах норми.

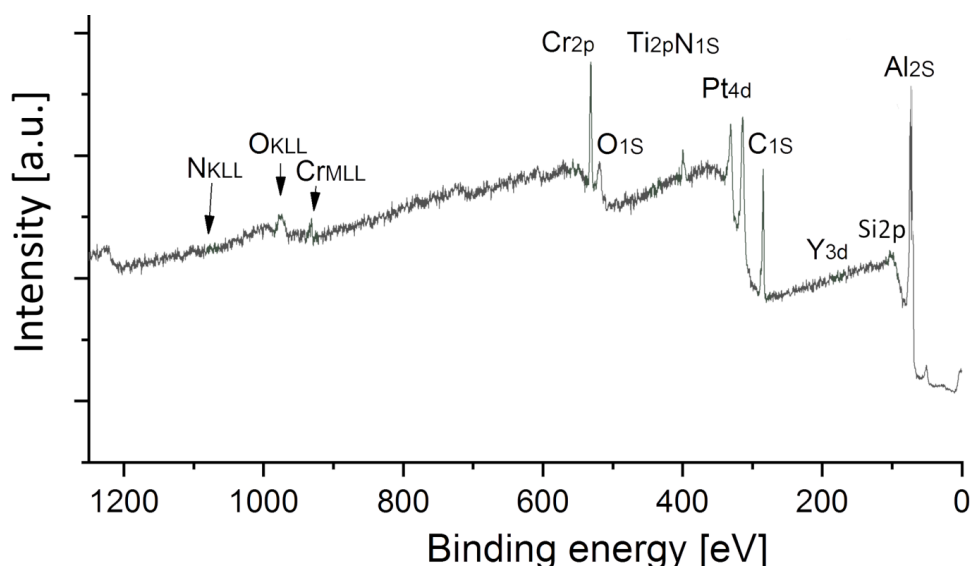


Рисунок 3.20 — РФЕС-спектри нанокompозитного TiAlSiYN/CrN покриття з позначеннями основних рівнів ядер

На рис. 3.21 показано комплексні спектри для Ti 2p, Y 3d, O 1s, N 1s, Si 2p, Al 2p. Деконволюція піку титану виявила три складових компоненти, з максимумами енергії зв'язку при 458,3 еВ, 457,65 еВ і 456,81 еВ, що вказує на «shake-up» TiO<sub>2</sub>, TiN і TiO<sub>2</sub> відповідно. На лінії Y 3d можна виділити дві спин-орбітальні компоненти Y 3d<sub>3/2</sub> при 154,38 еВ та Y 3d<sub>5/2</sub> при 152,74 еВ, що відповідає за зв'язки чистого металу Y [175, 184].

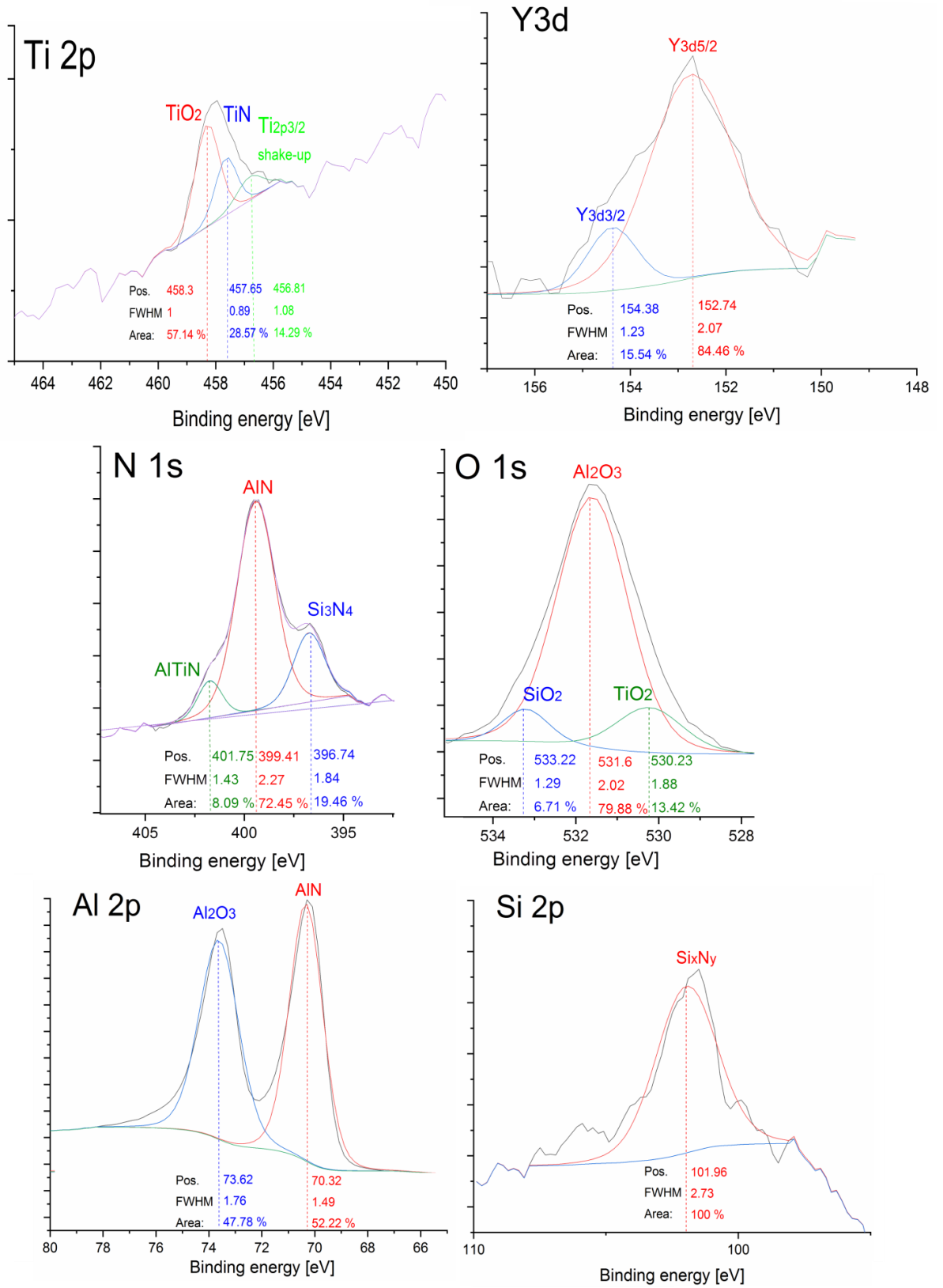


Рисунок 3.21 — РФЕС-спектри з високою роздільною здатністю основних рівнів Ti 2p, Y 3d, O 1s, N 1s, Si 2p, Al 2p від багат шарового TiAlSiYN/CrN покриття

Зі спектрів Si 2p і N 1s можна зробити висновок про присутність у покритті  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , що добре узгоджується з літературними даними [185, 186]. Обробка лінії Ti2p продемонструвала наявність трьох складових піків з центрами на енергіях 458,3 eV, 457,65 eV і 456,81 eV, що вказує на  $\text{TiO}_2$  [187], TiN і його «shake-up» [188, 189]. Аналізуючи результати деконволюції піку N 1s, можна зробити висновок про три складові по аналогії з лінією Ti 2p. Наприклад, піки при 399,41 eV та 401,75 eV очевидно відносяться до AlN і нерівноважного розчину Al-Ti-N відповідно. Таким чином, отримані результати вказують на міцний зв'язок N з алюмінієм та кремнієм, що виражається в формуванні гексагональних і кубічних фаз AlN, а також аморфної фази  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (порошкових кластерів в твердій матриці). Згідно спектру O 1s, на поверхні TiAlSiYN/CrN покриттів були помічені оксиди. А саме  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (531,6 eV), Si-O (533,22 eV) та Ti-O (530,23 eV) [190]. На спектрі Al 2p два піки при 70,32 eV і 73,62 eV можна пояснити зв'язками Al-N і Al-O (орбітальне розщеплення 2p<sub>1/2</sub> і 2p<sub>3/2</sub>) [191–193]. Виявлено єдиний пік на лінії Si 2p з енергією 101,96 eV. Він більше підходить для фази нітриду кремнію ( $\text{Si}_x\text{N}_x$ ) і може бути накладений сигналами SiN,  $\text{SiN}_{1.1}$  і  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [194, 195].

### 3.2.4 Моделювання перших принципів для TiAlN/CrN

Відомо, що зміцнення  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  твердого розчину (сплаву) відбувається за механізмом спінодального розпаду. Разом з тим встановлення впливу поверхонь розділу та неузгодженості в параметрах кристалічних ґраток шарів, що складають багат шарові систем з  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ , на причину розпаду таких сплавів лише починають вивчати. Враховуючи це, дослідження термодинамічного змішування  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  сплавів у  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}/\text{CrN}(111)$  надґратці є актуальним завданням. Структура  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}/\text{CrN}(111)$  надґратки практично повторює структуру отриманих багат шарових покриттів, у яких переважною орієнтацією зростання зерен-кристалітів є площина (111). У розрахунках ми припускаємо, що чергування  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  та CrN шарів в експериментальних багат шарових плівках переважно впливає на міцнісні характеристики, так як концентраційний вміст кремнію та ітрію



є низьким ( $< 0,6$  ат. %).

Нис. 3.22 демонструє графіки залежності енергії змішування  $E_{mix}$  від складу випадкових  $Ti_{1-x}Al_xN$  сплавів розраховані в даному дослідженні та в інших теоретичних дослідженнях для 48-ми атомних [156] і 36-ти атомних [157] СКС даних сплавів. Виявлено, що отримані величини енергії  $E_{mix}$  близькі за значеннями до величин, розрахованих для 48-ми атомних СКС у роботі [156]. Очевидно, що максимум залежності енергії змішування близький за значенням до  $E_{mix}$  для  $AlN$ . Однак розрахована нами інтенсивність максимуму є вищою інтенсивності, що отримана в роботі [156], оскільки кількість атомів надкомірки, використана в обох підходах, є різною.

На рис. 3.23 показано атомну конфігурацію надгратки  $Ti_{0,25}Al_{0,75}N/CrN(111)$ . Оскільки кристалічні структури, що належать до структурного типу  $NaCl$ , виявляють «полярність» в кристалографічному напрямку (111) (мається на увазі напрямок  $z$  на рис. 3.2), межа розділу в надгратці складається з двох шарів  $Ti_{1-x}Al_xN$  та  $Cr$ . Разом із старими зв'язками в обох шарах на межі розділу формуються  $Ti-N-Cr$  та  $Al-N-Cr$  зв'язки. Для парамагнітного шару нітриду хрому локальні магнітні моменти хрому становили 2,0 мкБ в залежності від середовища атомів.

На рис. 3.24 показано графіки залежності енергії змішування  $E_{mix}$  від складу для  $Ti_{1-x}Al_xN/CrN(111)$  гетероструктур та  $Ti_{1-x}Al_xN$  сплавів. Очевидно, що значення енергії змішування в обох випадках мають позитивні значення, що свідчить про існування розділу фаз. Залежність енергії змішування  $E_{mix}$  від складу демонструє асиметричний нахил у бік збагачення елементного складу  $x$  на  $AlN$ , як для гетероструктури, так і для сплаву. Значення енергії змішування гетероструктури приймає тенденцію до зниження у порівнянні з  $E_{mix}$  для сплаву, що пов'язано зі структурною стабілізацією багат шарової архітектури. Останнє ймовірно зумовлене формуванням кластерів на межі фазового розділу, що характерно сплавам на основі хрому з невеликими позитивними значеннями енергії змішування. Оцінка  $E_{mix}$   $Cr_{0,5}Al_{0,5}N$  і  $Cr_{0,5}Ti_{0,5}N$  сплавів показала, що по відношенню до  $Ti_{0,5}Al_{0,5}N$  сплаву її значення складає 20 %.

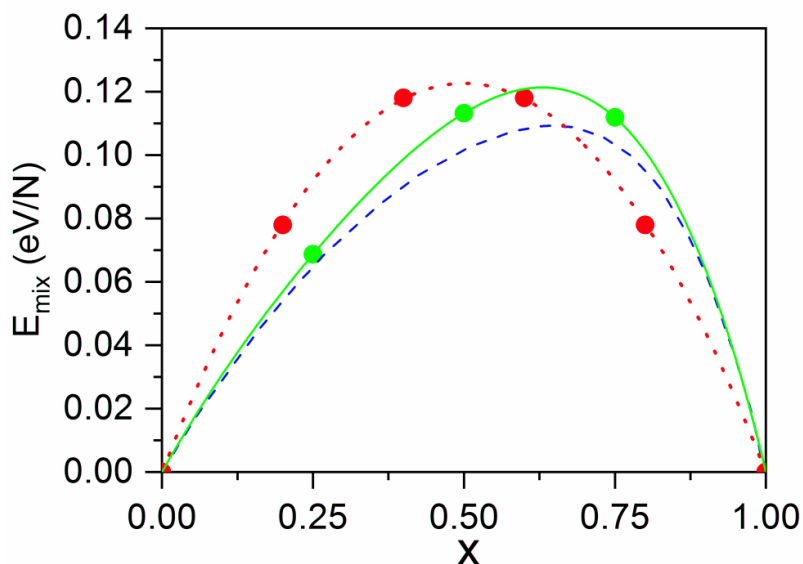


Рисунок 3.22 — Графік залежності енергії змішування ( $E_{mix}$ ) від складу ( $x$ ) для СКС  $Ti_{1-x}Al_xN$ , отриманий у: даній роботі (суцільна лінія зеленого кольору), у роботі [34] (пунктирна лінія синього кольору) і роботі [35] (пунктирна лінія червоного кольору). На цьому рисунку та на наступних лінії графіку є кривими підгонки до точок даних за допомогою поліноміальної функції, а величина  $N$  представляє кількість атомів у  $Ti_{1-x}Al_xN$

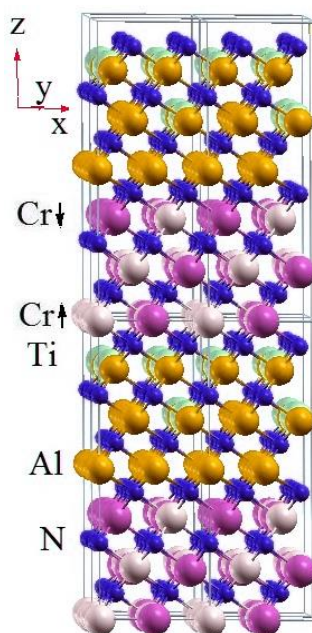


Рисунок 3.23 — Конфігурація атомів  $(2 \times 2 \times 2)$   $Ti_{0,25}Al_{0,75}N/CrN$  надгратки у площині (111)

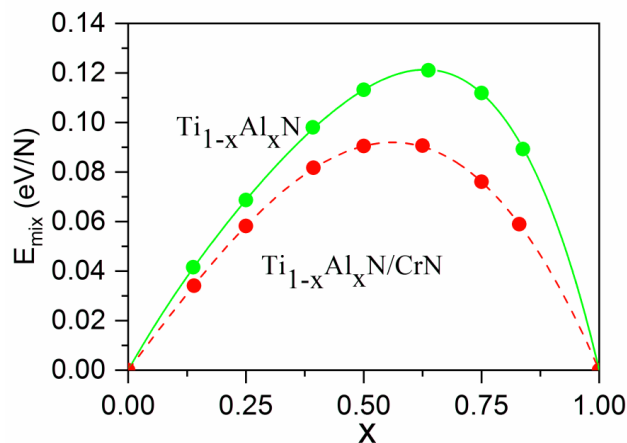


Рисунок 3.24 — Енергії змішування для випадкового твердого  $Ti_{1-x}Al_xN$  розчину і  $Ti_{1-x}Al_xN/CrN(111)$  гетероструктури

Стійкість гетероструктури оцінювалася за величиною її енергії формування  $E_f$  за допомогою наступного виразу:

$$E_f(x) = \frac{1}{N} \{E_T(Ti_{1-x}Al_xN/CrN) - E_T(Ti_{1-x}Al_xN) - E_T(CrN)\} \quad (3)$$

Графік залежності енергії формування  $E_f$  та параметра ґратки  $a$  від складу для  $Ti_{1-x}Al_xN$  сплаву представлено на рис. 3.25. Наведені на рис. 3.25 результати вказують, що формування гетероструктур збагачених на AlN є енергетично вигідним явищем.

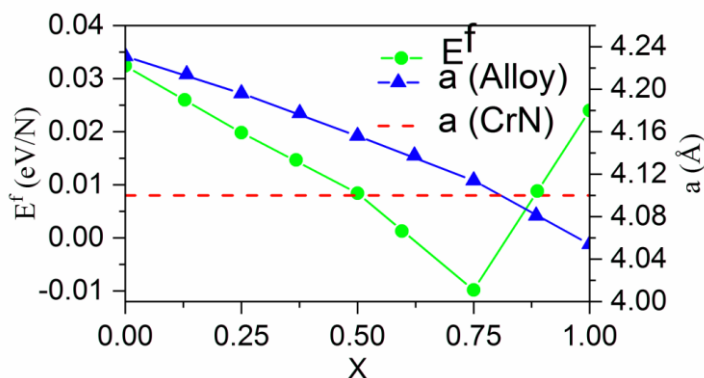


Рисунок 3.25 — Графік залежності енергії утворення гетероструктури і параметру ґратки сплаву  $Ti_{1-x}Al_xN$  ( $a$ ) залежно від складу. Пунктирна лінія червоного кольору відповідає значенню параметра ґратки для CrN

### 3.2.5 Механічні та трибологічні властивості TiAlSiYN/CrN

Твердість зразків оцінювали після наплавлення. Найбільше значення має S1 – 36,5 ГПа, S2 – 34,7 ГПа, S3 – 33,2 ГПа і S4 – 31,6 ГПа. Беручи до уваги неоднозначність вимірювань мікротвердості за Віккерсом, усі вони можуть вважатися надтвердими. Швидкість зносу, виміряна для зразків, становила  $7,5 \times 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/мН,  $8,73 \times 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/мН,  $9,38 \times 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/мН та  $8,98 \times 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/мН для S1, S2, S3 і S4 відповідно.

Варіація коефіцієнта тертя (COF) від відстані ковзання для зразка SS1 наведено на рис. 3.26а. Виявлено, що значення COF стрімко збільшується на початковому етапі тестування та стабілізується, коли відстань ковзання досягає значення в  $\sim 130$  м. Причиною коливань кривої COF є ефект «застрягання» зношених частинок між контактуючими тілами [196]. Результати представлені на рис. 3.27б, с показують, що зразки, покриті TiAlSiYN/CrN, чинять відносно хороший опір до зношування, оскільки їх коефіцієнт тертя варіюється в межах  $(0,87 \div 1,05)$ , а площа ерозії не перевищує 1600 квадратних мікрон. Доріжка зношування має рівні краї без тріщин, всередині доріжки є незначні відшарування матеріалу. Елементний склад зразків до випробування аналогічний складу ламелей, тим не менше, після випробування композиція покриття відрізняється вздовж ширини доріжки зношування та поблизу неї (рис. 3.26d). Концентрація титану знижується від 68 до 4 ат. %, а хрому зростає відповідно від 1,47 до 30 ат. %. Атомна концентрація заліза також зростає від 0,17 до 2,39 ат. %. Гіпотетично хімічний зв'язок системи Ti-N є слабкішим, аніж зв'язок системи AlN, принаймні на поверхні зразка (на основі аналізу результатів РФЕС). Припускаючи, що бінарні нітрид алюмінію та титану були розкладені на окремі домени, нітрид алюмінію можна вважати своєрідним проміжним шаром, який з'єднує домени CrN і TiN, тоді зміна елементного складу відбувається в результаті релаксації термічних і механічних (внутрішніх) напружень у покритті.

Адгезійна сила між покриттями та сталеву підкладкою визначалася за допомогою тесту на подряпини, результати якого представлені на рис. 3.27. При навантаженнях до 18 Н спостерігається незначне коливання ліній акустичної емісії

(AE) та коефіцієнта тертя (COF), що відповідає стадії встановлення щільного контакту індентора з поверхнею покриття. Збільшення сили тертя та поява перших сигналів акустичної емісії (навантаження до 25 Н) вказує на стабілізацію контакту.

Серед покриттів, для зразка S2 фіксується найвище значення критичного навантаження, за якого відбувається одночасне адгезійне та когезійне руйнування, що відповідає навантаженню в діапазоні  $L_{C1}$ - $L_{C3}$ . Із РЕМ зображень очевидно, що перше ледве помітне розтріскування покриття відбувається за навантаження 31,3 Н. Зі збільшенням сили навантаження відбувається конформне утворення тріщин.

При досягненні максимального навантаження в 150,1 Н, за якого відбувається часткове відколювання матеріалу, частина покриття залишалася на підкладці. Відколювання на краях канавки були виявлені в для зразків S2 і S4, тоді як покриття на межі розділу виявлені для зразків S1 і S3. Дані спостереження добре корелюються з результатами трибологічних випробувань для покриттів TiAlN, що представлені у роботах [197, 198]

Очевидно, що механізм руйнування покриття частково пов'язаний з бомбардування різними іонами плазми матеріалу покриття, що відбувається безпосередньо перед його осадженням. Покриття, отримані за аналогічних технологічних умов, були нанесено на твердосплавні фрези на основі кубічного нітриду бору PCBN. Результати тесту на зношування для покриттів на PCBN показано на рис. 3.28. Для зразків, виготовлених за умовами зразків S1 і S3 (на сталі), адгезійна міцність покриття з основою PCBN виявляється недостатньою щоб протистояти дотичним контактним напруженням, тому відносно велика частина покриття відшаровується з поверхні фрези вже на початковому етапі випробування (відстань 100 – 115 мікрон). Для зразків, що осаджені на попередньо оброблені хромом підкладки, зношування відбувалося помітно повільніше (відстань 50–70 мікрон). На рис. 3.76 представлена фронтальна поверхня зразка S2 пластина (1), зворотній бік (2) і канавка (3). На межі розділу фрези PCBN з покриттям слідів сколів не виявлено, тому твердження про його високу адгезійну міцність є справедливим та практично підтвердженим фактом.

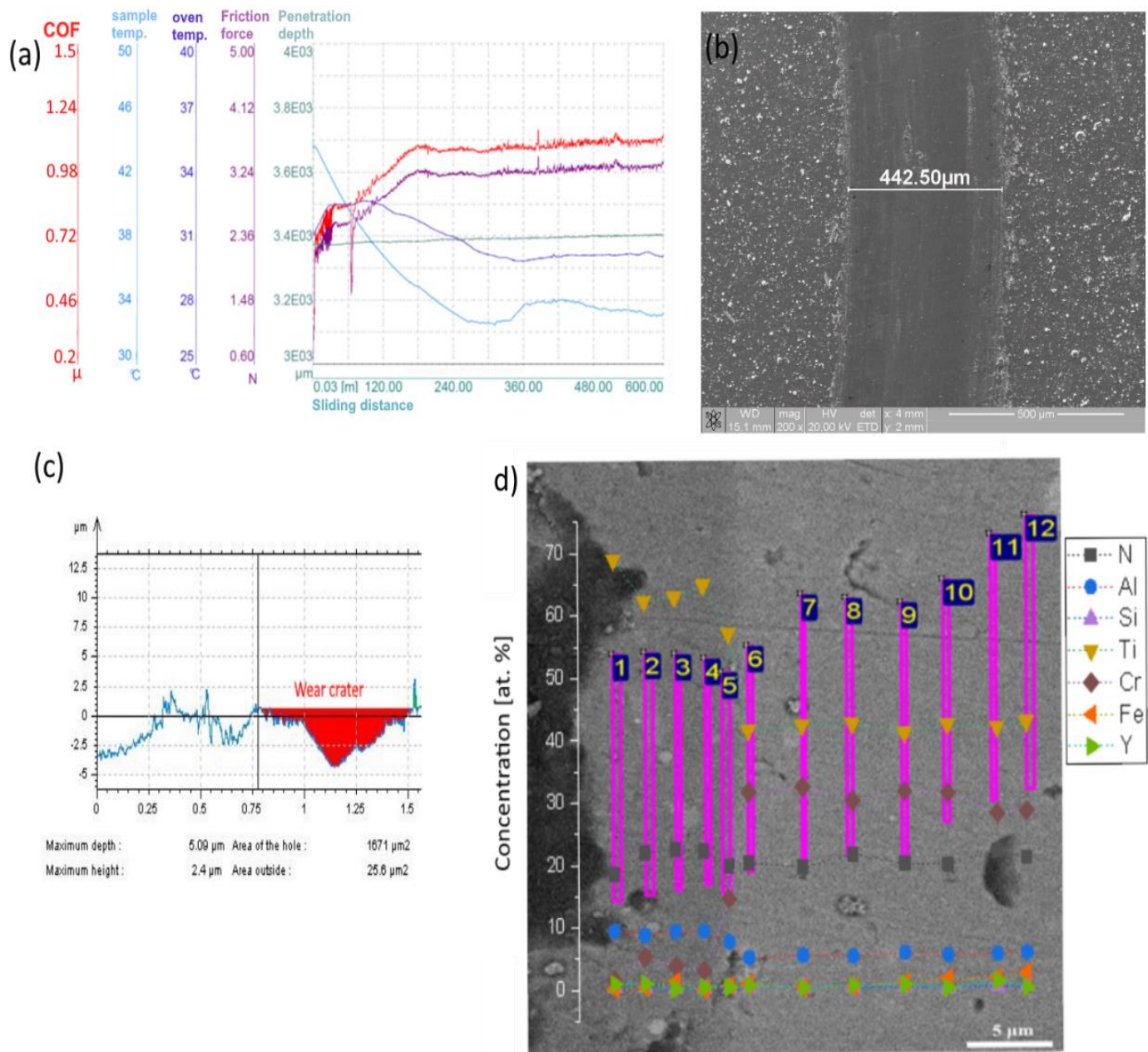


Рисунок 3.26 — Зміна температури зразка та печі, коефіцієнта та сили тертя, а також глибини проникнення як функція відстані ковзання для (TiAlSiY)N/CrN покриття, осадженого на сталевій підкладці (контртіло – кулька Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, температура випробування – кімнатна) (а), РЕМ зображення сліду зношування (б) і відповідний двовимірний профіль глибини зношування залежно від відстань ковзання (с). Результати вимірювання елементного складу після випробування отримане методом ЕДС (d)

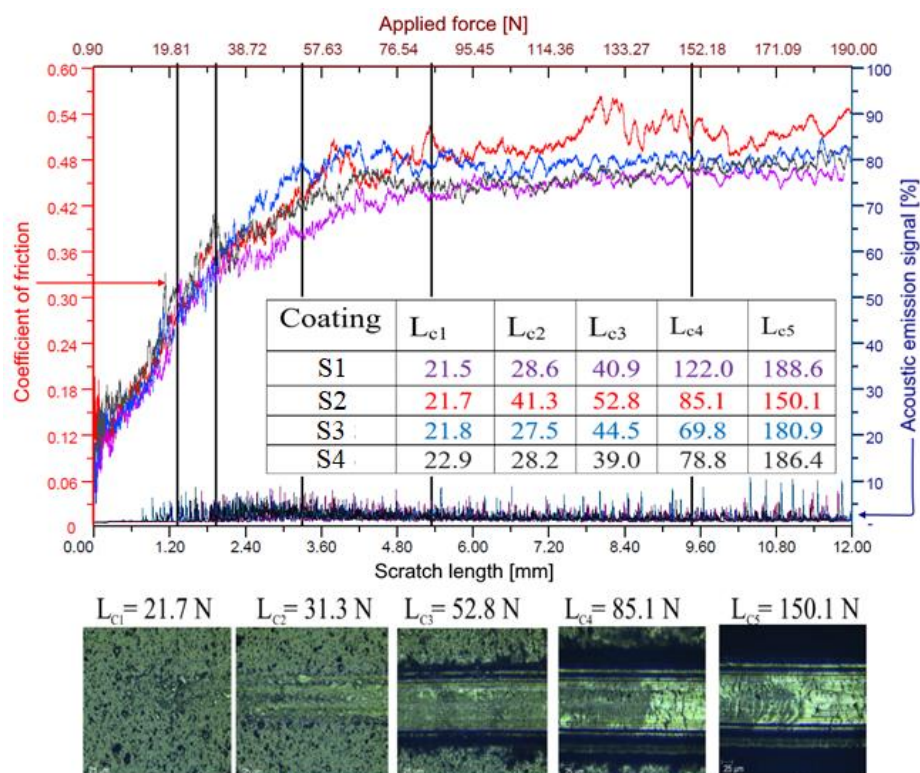


Рисунок 3.27 — Репрезентативні результати тесту на подряпини: графіки залежності акустичної емісії та коефіцієнту тертя в залежності від прикладеного навантаження та довжини подряпини для TiAlSiYN/CrN покриттів. РЕМ зображення фіксують навантаження та розвиток тріщин у зразку S2

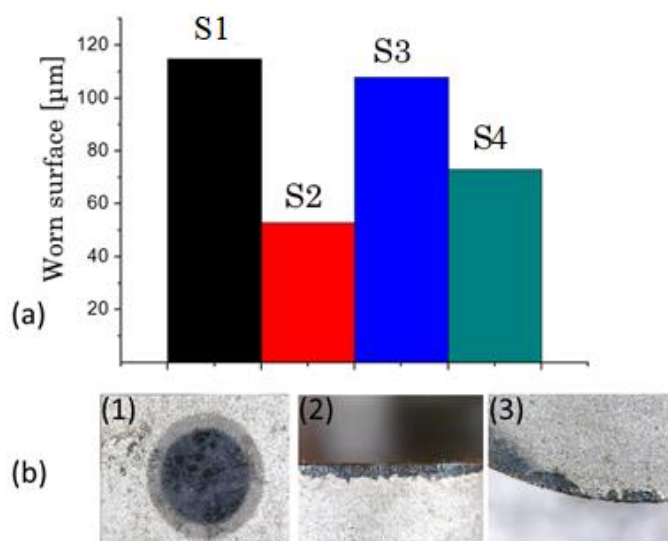


Рисунок 3.28 — Графік величини зносу поверхні покриття після різання протягом 9 хв (а) та зображення площі контакту фрез з поверхнею покриття (b)

### 3.2.6 Обговорення результатів

За результатами попередніх досліджень [39, 199] встановлено, що осадження TiAlSiYN/CrN покриття на підкладки зі сталі, призводить до підвищення нанотвердості, стійкості до окислення і навіть радіаційної стійкості матеріалу-основи. Дане дослідження спрямоване на наукове обґрунтування впливу меж розділу у TiAlSiYN/CrN. Пояснення процесів, що відбуваються, їх ролі у проектуванні функціональних властивостей та взаємозв'язок з отриманими експериментальними даними, поділено на дві частини.

Розглянемо твердження, що ріст твердості викликаний зміцненням за рахунок формування в шарі TiAlSiYN фази твердого розчину. Оскільки елементи Si та Y мають низьку концентрацію, ними можна знехтувати у конкретному випадку. Дані рентгеноструктурного аналізу та дифракції електронів виділеного поля вказуються, що формування метастабільного твердого  $Ti_{x-1}Al_xN$  супроводжується формуванням зерна розміром 10 нм і орієнтованого зростання (111). Відповідно до початкових розрахунків, що представлені у роботі [200], утворення метастабільної фази для  $Ti_{x-1}Al_xN$  покриттів безпосередньо пов'язане з розміром кристалітів (зерен). На відміну від термодинамічно стабільних фаз, таких як TiN, AlN і CrN, TiAlN, утворення метастабільної фаз ймовірно, відбувається, коли поверхнева енергія є достатньою по величині, щоб впливати на критичну межу розчинності. У такому випадку межа розчинності має ефект на нелінійний розподіл атомів алюмінію, котрий заміщує Ti у ГЦК решітці, бо атоми Al (0,143 нм) менші за радіусом за атоми Ti (0,147 нм), що зменшує параметр ґратки нітриду титану ( $a_{експ} = 4,241 - 4,243 \text{ \AA} < a_{табл}$ ). При заміщенні титану меншими за розмірами атомами Al звужує ґцк ґратку, та збільшує ширину забороненої зони ковалентних кристалів відповідно до виразу  $E_h = kd^{2.5}$ , де  $d$  – міжатомна відстань,  $k$  – константа, викликаючи пружне напруження текучості [190]. Відомо, що формування напружень текучості ускладнює переміщення дислокації, чим підвищує твердість і пластичність матеріалу відповідно до відомого зворотного закону Холла-Петча [59].

З іншого боку, за результатами рентгеноструктурного аналізу було виявлено



розділ фаз, виражений уширенням дифракційних піків, за рахунок значної невідповідності у параметрах ґраток TiN і AlN. Чисельні розрахунки стабільності фаз у сплаві ґрунтуються на стабілізаційному ефекті CrN та TiAlN на межі розділу, що експериментально було підтверджено результатами скануючої просвічуючої мікроскопії, таким чином, основною причиною фазового розділу є кристалічна будова сплаву  $Ti_{x-1}Al_xN$ . Відповідно до вимірювань елементного складу методом фолоелетронної спектроскопії, було встановлено, що шари  $Ti_{x-1}Al_xN$  збагачені на AlN не у всьому об'ємі покриття, а лише на його поверхні. Висока концентрація алюмінію на межі розділу підвищує опір матеріалу до окислення та добре корелює з хімічними елементами Si та Y. Міцний ковалентний характер хімічного зв'язку між атомами кремнію та азоту сприяє формуванню щільних аморфних зв'язків  $SiN_x$ , які зазвичай хімічно інертні та забезпечують антидифузійні властивості при підвищених температурах. У характерному дослідженні системи TiAlN/CrN [183], осажденої за високого потоку азоту 2,5 ссм, повідомляється, що така багатошарова архітектура демонструє кращу стійкість до окислення та твердість у порівнянні з моношаровим TiAlN. Збільшення вмісту азоту та додавання кремнію спричиняє зниження вмісту аморфної фази  $SiN_x$  і збільшення вмісту кристалічної фази  $CrN_x$  у багатошарових структурах TiAlSiN/CrN [201], що спостерігалось і для наших систем покриттів. Проте незрозуміло механізм впливу підвищення концентрації азоту на метастабільність TiAlN. Деяке пояснення було зроблено в роботі [202] на прикладі наноламінатної TiN/AlN системи. Автори припустили, що когерентність наноламінату TiN/AlN виникає в результаті дефіциту азоту в багатій на титан зоні (субламелі) та надлишку азоту в зоні багатій на алюміній.

Аналіз отриманих нами експериментальних і теоретичних даних дозволяє висловити припущення про те, які процеси в багатошаровому покритті є переважаючими. Зношуваність, адгезійна міцність і стійкість до розтріскування є обов'язковими для ефективного протистояння матеріалу циклічним навантаженням. Як правило, зношування залежить від міцності (твердість, модуль пружності) плівки, проте механізм зносу багатошарової архітектури значно відрізняється від одношарової через значний вплив адгезійної міцності між

складовими шарами [203, 204]. Наявність інтерфейсів між зернами та шарами створює умови для перешкоджання розповсюдження тріщин і розсіювання енергії. Такий механізм підвищення стійкості багатошарової плівки збільшує терміну експлуатації, що було продемонстровано на прикладі досліджених в рамках цього проекту покриттів (рис. 3.28).

Існує багато робіт про дослідження ударної в'язкості нанокompозитних покриттів, отриманих вакуумно-дуговим випаровуванням [205, 206]. Напруги можуть концентруватися на невеликих дефектах, недосконалостях структури та мікрокраплях, при цьому енергія буде розсіюватися на інтерфейсах, призводячи до релаксації напружень. У багатошаровому покритті виникає бічне ковзання дислокацій невідповідності між шарами, що знижує напруження і зменшує вірогідність розтріскування [207]. Аналіз отриманих результатів демонструє, що нанесення хромового прошарку знижує когезійне руйнування за рахунок додаткового очищення сталеві підкладки та модифікації її поверхні. При цьому фазовий аналіз показав підвищений рівень залишкових напружень у покриттях з хромовим проміжним шаром, що проявлялось у зміщенні рентгенівських рефлексів від нітридів титану і хрому. Останнє викликає чітке розділення складових шарів і знижує орієнтований ріст покриття. Подібні результати були опубліковані у статті [208], де було представлено, що збільшення товщини хромового прошарку призводило до підвищення міцності покриття. Було показано, що стабілізація гексагональної структури  $\text{TiSiN}/\text{AlTiSiN}$  на кубічній границі нітриду титану покращує міцність зчеплення та знижує поверхневу енергію при осадженні покриттів з шарами із різними кристалічними структурами решіток [209].

Дослідження продемонстрували наявність кореляції між зносом бокової поверхні фрез із PBCN та впливом підкладки, хоча такої залежності для твердості не спостерігалось, що можна пояснити різницею модулів Юнга. Співвідношення  $H/E^2$  обумовлює абразивне та ерозійне зношування [210] і характеризує здатність матеріалу протистояти пластичному проникненню. Найкращі загальні характеристики демонструють покриття без прошарку (зразки S1, S2), які потенційно пов'язані зі змінами в обробленій підкладці: підвищена шорсткість,

(111) переважна орієнтація та нижчий рівень залишкового напруження.

Таким чином, багатошарова архітектура, навіть з урахуванням термодинамічних процесів (енергії змішування), характеризується процесами покращеної адгезії та спрямованого росту. Осадження плівки на підкладку з прошарком хрому допомагає нанозернам мати хороше зчеплення до поверхні підкладки та зростати не порушуючи орієнтацію кристала. Саме за таких умов у покритті будуть досягнуті прийнятні експлуатаційні властивості, зокрема висока твердість, зносостійкість і сильна адгезія, що корелюють між собою.

## ВИСНОВКИ

Описані основні механізми структурного та фазового утворення у нітридних покриттях, що створені на базі ВЕС. Більшість дослідів вказують на формування ВЕСН як неупорядкованого твердого розчину із звичайною кристалічною ГЦК будовою. Проте цей тренд варіюється із атомним номером металу для плівок, складених із м'яких нітридів, що можуть утворювати ГЦК + ОЦК або аморфну будову. Проведене комп'ютерне моделювання за методів молекулярної динаміки високоентропійної системи TiVNbMoW показало суттєву анізотропію механічних властивостей, та їх залежність від компонентів сплаву.

Було експериментально досліджено нітридні покриття на основі високоентропійних сплавів тугоплавких металів (Ti, Zr, Hf, Nb, V) до та після опромінення іонами  $\text{Xe}^{14+}$  високої енергії 200 MeV. Проведені експерименти дозволили більш детально вивчити питання щодо природи механізмів утворення радіаційних дефектів та впливу опромінення на дефектну структуру багатоелементних захисних покриттів. Досліджені покриття продемонстрували, що опромінення швидкими важкими іонами Хе різними дозами не спричиняє серйозних радіаційних пошкоджень без жодних ознак утворення вторинної фази або аморфізації, що свідчить про їх стійкість до опромінення. Високі значення твердості (33 ГПа), модуля пружності (469 ГПа), низькі коефіцієнт тертя (0,49) та швидкість зносу ( $9,71 \times 10^{-6} \text{ мм}^3 \text{ м}^{-1} \text{ Н}^{-1}$ ) дозволяють зробити висновок, що осаджені нітридні плівки можуть бути ефективними у якості захисних покриттів для підвищення експлуатаційних характеристик та довговічності матеріалів, що дозволить значно зменшити їх ціну.

Було детально проаналізовано структуру, склад та функціональні властивості нанорозмірного покриття TiAlSiYN/MoN, осаджених методом катодно-дугового випаровування на підкладці з нержавіючої сталі. Морфологія поверхні осадженого покриття має досить високу шорсткість

через вміст мікрокрапельних фракцій молібдену. Спостерігали добре помітні прямокутні наночастиці із середньою товщиною двошару 27,4 нм з неоднорідністю 3–7 нм. Ця невідповідність пояснюється еволюцією внутрішніх дефектів, таких як Ti–Si–N, утворених із мікрокрапель Ti та відокремлених складових шару TiAlSiYN. Подальші структурні дослідження довели (200) когерентне зростання ГЦК TiAlSiYN на ГЦК  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N. Стабілізація напружень когерентності пояснюється утворенням твердого розчину через збільшення вмісту Al у шарах TiAlSiYN та низьку невідповідність параметрів кристалічної ґратки. Додаткові дослідження РФЕС підтвердили гіпотезу про насичення Al і відсутність Ti у верхніх шарах. Перетворення решітки MoN в  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N пов'язано з притаманним заповненням вакансій вільних просторів ґратки. Трибологічні та механічні випробування показують підвищені значення твердості (32,5 ГПа) і ударної в'язкості (3,4 МПа·м<sup>1/2</sup>), але середню стійкість до стирання в умовах сухого зносу.

Під час проведення досліджень у рамках проекту було синтезовано та комплексно досліджено багатошарове BECN покриття на основі Ti, Al, Si, Y, Cr. Шар TiAlSiYN продемонстрував метастабільну нанокompatитну структуру. Морфологічний аналіз вказав на досить гладку поверхню покриттів. Результати РФЕС аналізу вказують на міцний зв'язок N з алюмінієм та кремнієм, що виражається в формуванні гексагональних і кубічних фаз AlN, а також аморфної фази Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (порошкових кластерів в твердій матриці). Найбільші значення твердості різних мерій зразків були наступними: S1– 36,5 ГПа, S2 – 34,7 ГПа, S3 – 33,2 ГПа і S4 – 31,6 ГПа. Усі вони можуть вважатися надтвердими. Швидкість зносу становила  $7,5 \times 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/мН,  $8,73 \times 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/мН,  $9,38 \times 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/мН та  $8,98 \times 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/мН для S1, S2, S3 і S4 відповідно.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ**

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

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

- Chen, S. J. Lin, S. K. Chen // *Materials Science Forum*. — 2007. — Vol. 560. — P. 1–9. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.560.1>
17. Miracle D. B. A critical review of high entropy alloys and related concepts / D. B. Miracle, O. N. Senkov // *Acta Materialia*. — 2017. — Vol. 122. — P. 448–511. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>
18. Pogrebnjak A. D. The structure and properties of high-entropy alloys and nitride coatings based on them / A. D. Pogrebnjak, A. A. Bagdasaryan, I. V. Yakushchenko, V. M. Beresnev // *Russian Chemical Reviews*. — 2014. — Vol. 83, No. 11. — P. 1027–1061. <https://doi.org/10.1070/RCR4407>
19. Li W. Microstructures and properties of high-entropy alloy films and coatings: A review / W. Li, P. Liu, P. K. Liaw // *Materials Research Letters*. — 2018. — Vol. 6, No. 4. — P. 199–229. <https://doi.org/10.1080/21663831.2018.1434248>
20. Xia S. Irradiation Behavior in High Entropy Alloys / S. Xia, Z. Wang, T. Yang, Y. Zhang // *Journal of Iron and Steel Research International*. — 2015. — Vol. 22, No. 10. — P. 879–884. [https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(15\)30084-4](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(15)30084-4)
21. Lu Y. A promising new class of irradiation tolerant materials: Ti<sub>2</sub>ZrHfV<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.2</sub> high-entropy alloy / Y. Lu, H. Huang, X. Gao, C. Ren, J. Gao, H. Zhang, S. Zheng, Q. Jin, Y. Zhao, C. Lu, T. Wang, T. Li // *Journal of Materials Science and Technology*. — 2019. — Vol. 35, No. 3. — P. 369–373. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.09.034>
22. Xia S. Phase stability and microstructures of high entropy alloys ion irradiated to high doses / S. Xia, M. C. Gao, T. Yang, P. K. Liaw, Y. Zhang // *Journal of Nuclear Materials*. — 2016. — Vol. 480. — P. 100–108. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.08.017>
23. Granberg F. Mechanism of Radiation Damage Reduction in Equiatomic Multicomponent Single Phase Alloys / F. Granberg, K. Nordlund, M. W. Ullah, K. Jin, C. Lu, H. Bei, L. M. Wang, F. Djurabekova, W. J. Weber, Y. Zhang // *Physical Review Letters*. — 2016. — Vol. 116, No. 13. — P. 135504. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.116.135504>
24. Zhang Y. Influence of chemical disorder on energy dissipation and defect evolution



- in concentrated solid solution alloys / Y. Zhang, G. M. Stocks, K. Jin, C. Lu, H. Bei, B. C. Sales, L. Wang, L. K. Béland, R. E. Stoller, G. D. Samolyuk, M. Caro, A. Caro, W. J. Weber // *Nature Communications*. — 2015. — Vol. 6, No. 1. — P. 8736.<https://doi.org/10.1038/ncomms9736>
25. Hugenschmidt C. Positrons in surface physics / C. Hugenschmidt // *Surface Science Reports*. — 2016. — Vol. 71, No. 4. — P. 547–594.<https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2016.09.002>
26. Pogrebnjak A. D. Irradiation resistance, microstructure and mechanical properties of nanostructured (TiZrHfVNbTa)N coatings / A. D. Pogrebnjak, I. V. Yakushchenko, O. V. Bondar, V. M. Beresnev, K. Oyoshi, O. M. Ivasishin, H. Amekura, Y. Takeda, M. Opielak, C. Kozak // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2016. — Vol. 679. — P. 155–163.<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.064>
27. Zhang W. Interface stability, mechanical and corrosion properties of AlCrMoNbZr/(AlCrMoNbZr)N high-entropy alloy multilayer coatings under helium ion irradiation / W. Zhang, M. Wang, L. Wang, C. H. Liu, H. Chang, J. J. Yang, J. L. Liao, Y. Y. Yang, N. Liu // *Applied Surface Science*. — 2019. — Vol. 485. — P. 108–118.<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.04.192>
28. Ziegler J. F. SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010) / J. F. Ziegler, M. D. Ziegler, J. P. Biersack // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. — 2010. — Vol. 268, No. 11–12. — P. 1818–1823.<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.02.091>
29. Lu E. Effect of interstitial carbon on the evolution of early-stage irradiation damage in equi-atomic FeMnNiCoCr high-entropy alloys / E. Lu, I. Makkonen, K. Mizohata, Z. Li, J. Räisänen, F. Tuomisto // *Journal of Applied Physics*. — 2020. — Vol. 127, No. 2.<https://doi.org/10.1063/1.5130748>
30. Kong M. Crystallization of amorphous SiC and superhardness effect in TiN/SiC nanomultilayers / M. Kong, J. Dai, J. Lao, G. Li // *Applied Surface Science*. — 2007. — Vol. 253, No. 10. — P. 4734–4739.<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.10.050>
31. Pogrebnjak A. D. Experimental and theoretical studies of the physicochemical and

- mechanical properties of multi-layered TiN/SiC films: Temperature effects on the nanocomposite structure / A. D. Pogrebnjak, V. I. Ivashchenko, P. L. Skrynskyy, O. V. Bondar, P. Konarski, K. Załęski, S. Jurga, E. Coy // *Composites Part B: Engineering*. — 2018. — Vol. 142. — P. 85–94.<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.01.004>
32. Pu Y. Microstructure and tribological properties of in situ synthesized TiC, TiN, and SiC reinforced Ti<sub>3</sub>Al intermetallic matrix composite coatings on pure Ti by laser cladding / Y. Pu, B. Guo, J. Zhou, S. Zhang, H. Zhou, J. Chen // *Applied Surface Science*. — 2008. — Vol. 255, No. 5. — P. 2697–2703.<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.07.180>
33. Zhou Q. Grain and interface boundaries governed strengthening mechanisms in metallic multilayers / Q. Zhou, P. Huang, M. Liu, F. Wang, K. Xu, T. Lu // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2017. — Vol. 698. — P. 906–912.<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.254>
34. Musil J. Flexible hard nanocomposite coatings / J. Musil // *RSC Advances*. — 2015. — Vol. 5, No. 74. — P. 60482–60495.<https://doi.org/10.1039/C5RA09586G>
35. Pogrebnjak A. D. Protective coatings with nanoscale multilayer architecture: current state and main trends / A. D. Pogrebnjak, M. A. Lisovenko, A. Turlybekuly, V. V. Buranich // *Physics-Uspekhi*. — 2021. — Vol. 64, No. 3. — P. 253–279.<https://doi.org/10.3367/UFNe.2020.08.038823>
36. Musil J. Hard amorphous nanocomposite coatings with oxidation resistance above 1000°C / J. Musil, J. Vlček, P. Zeman // *Advances in Applied Ceramics*. — 2008. — Vol. 107, No. 3. — P. 148–154.<https://doi.org/10.1179/174367508X306460>
37. Pemmasani S. P. Effect of microstructure and phase constitution on mechanical properties of Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N coatings / S. P. Pemmasani, K. Valleti, R. C. Gundakaram, K. V. Rajulapati, R. Mantripragada, S. Koppoju, S. V. Joshi // *Applied Surface Science*. — 2014. — Vol. 313. — P. 936–946.<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.06.112>
38. Wang Q. Evaluating mechanical properties and crack resistance of CrN, CrTiN, CrAlN and CrTiAlN coatings by nanoindentation and scratch tests / Q. Wang, F.

- Zhou, J. Yan // *Surface and Coatings Technology*. — 2016. — Vol. 285. — P. 203–213. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.11.040>
39. Kravchenko Y. O. Nano-multilayered coatings of (TiAlSiY)N/MeN (Me=Mo, Cr and Zr): Influence of composition of the alternating layer on their structural and mechanical properties / Y. O. Kravchenko, L. E. Coy, B. Peplińska, I. Iatsunskyi, K. Załęski, M. Kempniński, V. M. Beresnev, P. Konarski, S. Jurga, A. D. Pogrebnjak // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2018. — Vol. 767. — P. 483–495. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.07.090>
40. Pogrebnjak A. D. The effects of Cr and Si additions and deposition conditions on the structure and properties of the (Zr-Ti-Nb)N coatings / A. D. Pogrebnjak, A. A. Bagdasaryan, V. M. Beresnev, U. S. Nyemchenko, V. I. Ivashchenko, Y. O. Kravchenko, Z. K. Shaimardanov, S. V. Plotnikov, O. Maksakova // *Ceramics International*. — 2017. — Vol. 43, No. 1. — P. 771–782. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.008>
41. Knuyt G. A quantitative model for the evolution from random orientation to a unique texture in PVD thin film growth / G. Knuyt, C. Quaeyhaegens, J. D'Haen, L. M. Stals // *Thin Solid Films*. — 1995. — Vol. 258, No. 1–2. — P. 159–169. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(94\)06353-2](https://doi.org/10.1016/0040-6090(94)06353-2)
42. Şimşek B. Difficulties in Thin Film Synthesis / B. Şimşek, Ö. B. Ceran, O. N. Şara // *Handbook of Nanomaterials and Nanocomposites for Energy and Environmental Applications*. — Cham : Springer International Publishing, 2020. — P. 1–23. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-11155-7\\_84-1](https://doi.org/10.1007/978-3-030-11155-7_84-1)
43. Anders A. A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching / A. Anders // *Thin Solid Films*. — 2010. — Vol. 518, No. 15. — P. 4087–4090. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.10.145>
44. Thornton J. A. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings / J. A. Thornton // *Journal of Vacuum Science and Technology*. — 1974. — Vol. 11, No. 4. — P. 666–670. <https://doi.org/10.1116/1.1312732>
45. Vook R. W. Structure and growth of thin films / R. W. Vook // *International Metals*

- Reviews. — 1982. — Vol. 27, No. 1. — P. 209–245.<https://doi.org/10.1179/imr.1982.27.1.209>
46. Stearns D. G. Localized defects in multilayer coatings / D. G. Stearns, P. B. Mirkarimi, E. Spiller // *Thin Solid Films*. — 2004. — Vol. 446, No. 1. — P. 37–49.[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)01285-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)01285-9)
47. Gubicza J. Lattice Defects in Nanocrystalline Films and Multilayers / J. Gubicza // *Defect Structure and Properties of Nanomaterials*. — In *Defect Structure and Properties of Nanomaterials*; pp 155-173 : Elsevier, 2017. — P. 155–173.<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101917-7.00006-2>
48. Zhang Y.-M. Internal stress analysis for single and multilayered coating systems using the boundary element method / Y.-M. Zhang, Y. Gu, J.-T. Chen // *Engineering Analysis with Boundary Elements*. — 2011. — Vol. 35, No. 4. — P. 708–717.<https://doi.org/10.1016/j.enganabound.2010.12.002>
49. Barnett S. A. Hardness and stability of metal–nitride nanoscale multilayers / S. A. Barnett, A. Madan // *Scripta Materialia*. — 2004. — Vol. 50, No. 6. — P. 739–744.<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2003.11.042>
50. Musil J. Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness / J. Musil // *Surface and Coatings Technology*. — 2012. — Vol. 207. — P. 50–65.<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.05.073>
51. Valvoda V. Structure of TiN coatings deposited at relatively high rates and low temperatures by magnetron sputtering / V. Valvoda, R. Kužel, R. Černý, J. Musil // *Thin Solid Films*. — 1988. — Vol. 156, No. 1. — P. 53–64.[https://doi.org/10.1016/0040-6090\(88\)90282-9](https://doi.org/10.1016/0040-6090(88)90282-9)
52. Maksakova O. V. Features of Investigations of Multilayer Nitride Coatings Based on Cr and Zr / O. V. Maksakova, O. D. Pogrebnjak, V. M. Beresnev // *Uspehi Fiziki Metallov*. — 2018. — Vol. 19, No. 1. — P. 25–48.<https://doi.org/10.15407/ufm.19.01.025>
53. Pogrebnjak A. D. Adaptive multicomponent nanocomposite coatings in surface engineering / A. D. Pogrebnjak, A. A. Bagdasaryan, A. Pshyk, K. Dyadyura // *Physics-Uspekhi*. — 2017. — Vol. 60, No. 6. — P. 586–

- 607.<https://doi.org/10.3367/UFNe.2016.12.038018>
54. Chen W. Preparation and characterization of CrAlN/TiAlSiN nano-multilayers by cathodic vacuum arc / W. Chen, Y. Lin, J. Zheng, S. Zhang, S. Liu, S. C. Kwon // *Surface and Coatings Technology*. — 2015. — Vol. 265. — P. 205–211.<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.01.023>
55. Holleck H. Multilayer PVD coatings for wear protection / H. Holleck, V. Schier // *Surface and Coatings Technology*. — 1995. — Vol. 76–77. — P. 328–336.[https://doi.org/10.1016/0257-8972\(95\)02555-3](https://doi.org/10.1016/0257-8972(95)02555-3)
56. Çölmekçi S. Total film thickness controlled structural and related magnetic properties of sputtered Ni/Cu multilayer thin films / S. Çölmekçi, A. Karpuz, H. Köçkar // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2019. — Vol. 478. — P. 48–54.<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.01.086>
57. Liu Y. Influence of modulation period on structure and mechanical properties of WB<sub>2</sub>/CrN films deposited by direct-current magnetron sputtering / Y. Liu, W. Shi, L. Tian, T. Li, C. Wang, F. Liu, Z. Pei, D. Fan // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2019. — Vol. 788. — P. 729–738.<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.188>
58. Wang T. Structure and properties of NbN/MoN nano-multilayer coatings deposited by magnetron sputtering / T. Wang, Y. Jin, L. Bai, G. Zhang // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2017. — Vol. 729. — P. 942–948.<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.218>
59. Carlton C. E. What is behind the inverse Hall–Petch effect in nanocrystalline materials? / C. E. Carlton, P. J. Ferreira // *Acta Materialia*. — 2007. — Vol. 55, No. 11. — P. 3749–3756.<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.02.021>
60. Contreras E. CrVN/TiN nanoscale multilayer coatings deposited by DC unbalanced magnetron sputtering / E. Contreras, Y. Galindez, M. A. Rodas, G. Bejarano, M. A. Gómez // *Surface and Coatings Technology*. — 2017. — Vol. 332. — P. 214–222.<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.07.086>
61. Wolf D. Origin of the supermodulus effect in metallic superlattices / D. Wolf, J. F. Lutsko // *Journal of Applied Physics*. — 1989. — Vol. 66, No. 5. — P. 1961–1964.<https://doi.org/10.1063/1.344332>

62. Vepřek S. A concept for the design of novel superhard coatings / S. Vepřek, S. Reiprich // *Thin Solid Films*. — 1995. — Vol. 268, No. 1–2. — P. 64–71. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(95\)06695-0](https://doi.org/10.1016/0040-6090(95)06695-0)
63. Pogrebnjak A. D. Hard and superhard nanostructured and nanocomposite coatings / A. D. Pogrebnjak // *Nanomaterials-Based Coatings*. — Elsevier, 2019. — P. 237–337. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815884-5.00009-0>
64. Stueber M. Concepts for the design of advanced nanoscale PVD multilayer protective thin films / M. Stueber, H. Holleck, H. Leiste, K. Seemann, S. Ulrich, C. Ziebert // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2009. — Vol. 483, No. 1–2. — P. 321–333. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.08.133>
65. Chen L. Influence of interfacial structure on the mechanical and thermal properties of CrAlN/ZrN multilayer coatings / L. Chen, Y. X. Xu // *Materials & Design*. — 2016. — Vol. 106. — P. 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.05.082>
66. Xu Y. X. Effect of the modulation ratio on the interface structure of TiAlN/TiN and TiAlN/ZrN multilayers: First-principles and experimental investigations / Y. X. Xu, L. Chen, F. Pei, K. K. Chang, Y. Du // *Acta Materialia*. — 2017. — Vol. 130. — P. 281–288. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.03.053>
67. Li D. J. Growth responses of ultrathin CN<sub>x</sub> overcoats to process parameters / D. J. Li, Y.-W. Chung // *Thin Solid Films*. — 2006. — Vol. 506–507. — P. 207–211. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.013>
68. Huang S.-H. Mechanical and tribological properties evaluation of cathodic arc deposited CrN/ZrN multilayer coatings / S.-H. Huang, S.-F. Chen, Y.-C. Kuo, C.-J. Wang, J.-W. Lee, Y.-C. Chan, H.-W. Chen, J.-G. Duh, T.-E. Hsieh // *Surface and Coatings Technology*. — 2011. — Vol. 206, No. 7. — P. 1744–1752. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.10.029>
69. Buchinger J. Toughness enhancement in TiN/WN superlattice thin films / J. Buchinger, N. Koutná, Z. Chen, Z. Zhang, P. H. Mayrhofer, D. Holec, M. Bartosik // *Acta Materialia*. — 2019. — Vol. 172. — P. 18–29. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.04.028>
70. Adams D. P. Reactive multilayers fabricated by vapor deposition: A critical review /

- D. P. Adams // *Thin Solid Films*. — 2015. — Vol. 576. — P. 98–128. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.09.042>
71. Abadias G. Real-time stress evolution during early growth stages of sputter-deposited metal films: Influence of adatom mobility / G. Abadias, A. Fillon, J. J. Colin, A. Michel, C. Jaouen // *Vacuum*. — 2014. — Vol. 100. — P. 36–40. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2013.07.041>
72. Zhou X. A molecular dynamics study on stress generation during thin film growth / X. Zhou, X. Yu, D. Jacobson, G. B. Thompson // *Applied Surface Science*. — 2019. — Vol. 469. — P. 537–552. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.09.253>
73. Musil J. Evolution of microstructure and macrostress in sputtered hard Ti(Al,V)N films with increasing energy delivered during their growth by bombarding ions / J. Musil, M. Jaroš, R. Čerstvý, S. Haviar // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. — 2017. — Vol. 35, No. 2. — P. 020601. <https://doi.org/10.1116/1.4967935>
74. Jena S. Influence of oxygen partial pressure on microstructure, optical properties, residual stress and laser induced damage threshold of amorphous HfO<sub>2</sub> thin films / S. Jena, R. B. Tokas, S. Tripathi, K. D. Rao, D. V. Udupa, S. Thakur, N. K. Sahoo // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2019. — Vol. 771. — P. 373–381. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.327>
75. Chen T. K. Nanostructured nitride films of multi-element high-entropy alloys by reactive DC sputtering / T. K. Chen, T. T. Shun, J. W. Yeh, M. S. Wong // *Surface and Coatings Technology*. — 2004. — Vol. 188–189. — P. 193–200. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.08.023>
76. Hsu C.-Y. Wear resistance and high-temperature compression strength of Fcc CuCoNiCrAl<sub>0.5</sub>Fe alloy with boron addition / C.-Y. Hsu, J.-W. Yeh, S.-K. Chen, T.-T. Shun // *Metallurgical and Materials Transactions A*. — 2004. — Vol. 35, No. 5. — P. 1465–1469. <https://doi.org/10.1007/s11661-004-0254-x>
77. Huang P.-K. Multi-Principal-Element Alloys with Improved Oxidation and Wear Resistance for Thermal Spray Coating / P.-K. Huang, J.-W. Yeh, T.-T. Shun, S.-K. Chen // *Advanced Engineering Materials*. — 2004. — Vol. 6, No. 12. — P. 74–

78. <https://doi.org/10.1002/adem.200300507>
78. Yeh J.-W. Formation of simple crystal structures in Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V alloys with multiprincipal metallic elements / J.-W. Yeh, S.-J. Lin, T.-S. Chin, J.-Y. Gan, S.-K. Chen, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, S.-Y. Chou // *Metallurgical and Materials Transactions A*. — 2004. — Vol. 35, No. 8. — P. 2533–2536. <https://doi.org/10.1007/s11661-006-0234-4>
79. Yeh J.-W. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes / J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-Y. Gan, T.-S. Chin, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, S.-Y. Chang // *Advanced Engineering Materials*. — 2004. — Vol. 6, No. 5. — P. 299–303. <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>
80. Tomilin I. A. ‘High entropy alloys’—‘semi-impossible’ regular solid solutions? / I. A. Tomilin, S. D. Kaloshkin // *Materials Science and Technology*. — 2015. — Vol. 31, No. 10. — P. 1231–1234. <https://doi.org/10.1179/1743284715Y.0000000028>
81. Zhang F. An understanding of high entropy alloys from phase diagram calculations / F. Zhang, C. Zhang, S. L. Chen, J. Zhu, W. S. Cao, U. R. Kattner // *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. — 2014. — Vol. 45. — P. 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2013.10.006>
82. Takeuchi A. Mixing enthalpy of liquid phase calculated by miedema’s scheme and approximated with sub-regular solution model for assessing forming ability of amorphous and glassy alloys / A. Takeuchi, A. Inoue // *Intermetallics*. — 2010. — Vol. 18, No. 9. — P. 1779–1789. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.06.003>
83. Lengauer W. Nitrides: Transition Metal Solid-State Chemistry Based in part on the article Nitrides: Transition Metal Solid State Chemistry by Peter Ettmayer & Walter Lengauer which appeared in the Encyclopedia of Inorganic Chemistry, First Edition . / W. Lengauer, A. Eder // *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*. — Chichester, UK : John Wiley & Sons, Ltd, 2011. <https://doi.org/10.1002/9781119951438.eibc0146>
84. Huang P.-K. Effects of substrate temperature and post-annealing on microstructure and properties of (AlCrNbSiTiV)N coatings / P.-K. Huang, J.-W. Yeh // *Thin Solid*



- Films. — 2009. — Vol. 518, No. 1. — P. 180–184. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.06.020>
85. Zhang Y. Effects of nitrogen content on the structure and mechanical properties of  $(Al_{0.5}CrFeNiTi_{0.25})N_x$  high-entropy films by reactive sputtering / Y. Zhang, X. H. Yan, W. B. Liao, K. Zhao // *Entropy*. — 2018. — Vol. 20, No. 9. <https://doi.org/10.3390/e20090624>
86. Hsueh H.-T. Effect of nitrogen content and substrate bias on mechanical and corrosion properties of high-entropy films  $(AlCrSiTiZr)_{100-x}N_x$  / H.-T. Hsueh, W.-J. Shen, M.-H. Tsai, J.-W. Yeh // *Surface and Coatings Technology*. — 2012. — Vol. 206, No. 19–20. — P. 4106–4112. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.03.096>
87. Tsai D.-C. Effects of silicon content on the structure and properties of  $(AlCrMoTaTi)N$  coatings by reactive magnetron sputtering / D.-C. Tsai, Z.-C. Chang, B.-H. Kuo, S.-Y. Chang, F.-S. Shieu // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2014. — Vol. 616. — P. 646–651. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.07.095>
88. Cheng K.-H. Structural and mechanical properties of multi-element  $(AlCrMoTaTiZr)N_x$  coatings by reactive magnetron sputtering / K.-H. Cheng, C.-H. Lai, S.-J. Lin, J.-W. Yeh // *Thin Solid Films*. — 2011. — Vol. 519, No. 10. — P. 3185–3190. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.11.034>
89. Chang H.-W. Influence of substrate bias, deposition temperature and post-deposition annealing on the structure and properties of multi-principal-component  $(AlCrMoSiTi)N$  coatings / H.-W. Chang, P.-K. Huang, J.-W. Yeh, A. Davison, C.-H. Tsau, C.-C. Yang // *Surface and Coatings Technology*. — 2008. — Vol. 202, No. 14. — P. 3360–3366. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.12.014>
90. Shen W.-J. Effects of substrate bias on the structure and mechanical properties of  $(Al_{1.5}CrNb_{0.5}Si_{0.5}Ti)N_x$  coatings / W.-J. Shen, M.-H. Tsai, Y.-S. Chang, J.-W. Yeh // *Thin Solid Films*. — 2012. — Vol. 520, No. 19. — P. 6183–6188. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.06.002>
91. Lai C.-H. Influence of substrate temperature on structure and mechanical, properties of multi-element  $(AlCrTaTiZr)N$  coatings / C.-H. Lai, M.-H. Tsai, S.-J. Lin, J.-W.

- Yeh // *Surface and Coatings Technology*. — 2007. — Vol. 201, No. 16–17. — P. 6993–6998. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.01.001>
92. Zhang W. Preparation, structure, and properties of high-entropy alloy multilayer coatings for nuclear fuel cladding: A case study of AlCrMoNbZr/(AlCrMoNbZr)N / W. Zhang, R. Tang, Z. B. Yang, C. H. Liu, H. Chang, J. J. Yang, J. L. Liao, Y. Y. Yang, N. Liu // *Journal of Nuclear Materials*. — 2018. — Vol. 512. — P. 15–24. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.10.001>
93. Ren B. Structure and properties of (AlCrMnMoNiZrB 0.1 )N<sub>x</sub> coatings prepared by reactive DC sputtering / B. Ren, Z. X. Liu, L. Shi, B. Cai, M. X. Wang // *Applied Surface Science*. — 2011. — Vol. 257, No. 16. — P. 7172–7178. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.03.083>
94. Ren B. Structure and mechanical properties of multi-element (AlCrMnMoNiZr)N<sub>x</sub> coatings by reactive magnetron sputtering / B. Ren, Z. Shen, Z. Liu // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2013. — Vol. 560. — P. 171–176. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.01.148>
95. Tsai M.-H. Thermally stable amorphous (AlMoNbSiTaTiVZr)<sub>50</sub>N<sub>50</sub> nitride film as diffusion barrier in copper metallization / M.-H. Tsai, C.-W. Wang, C.-H. Lai, J.-W. Yeh, J.-Y. Gan // *Applied Physics Letters*. — 2008. — Vol. 92, No. 5. — P. 052109. <https://doi.org/10.1063/1.2841810>
96. Chang S.-Y. Microstructures and mechanical properties of multi-component (AlCrTaTiZr)N<sub>x</sub>C<sub>y</sub> nanocomposite coatings / S.-Y. Chang, S.-Y. Lin, Y.-C. Huang // *Thin Solid Films*. — 2011. — Vol. 519, No. 15. — P. 4865–4869. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.01.043>
97. Chang Z.-C. Structure and characteristics of reactive magnetron sputtered (CrTaTiVZr)N coatings / Z.-C. Chang, D.-C. Tsai, E.-C. Chen // *Materials Science in Semiconductor Processing*. — 2015. — Vol. 39. — P. 30–39. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.04.045>
98. Chen W. Microstructural change and phase transformation in each individual layer of a nano-multilayered AlCrTiSiN high-entropy alloy nitride coating upon annealing / W. Chen, A. Yan, X. Meng, D. Wu, D. Yao, D. Zhang // *Applied*

- Surface Science. — 2018. — Vol. 462. — P. 1017–1028.<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.106>
99. Liu L. Dense and smooth amorphous films of multicomponent FeCoNiCuVZrAl high-entropy alloy deposited by direct current magnetron sputtering / L. Liu, J. B. Zhu, C. Hou, J. C. Li, Q. Jiang // *Materials and Design*. — 2013. — Vol. 46. — P. 675–679.<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.11.001>
100. Braic V. Nanostructured multi-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C hard coatings / V. Braic, A. Vladescu, M. Balaceanu, C. R. Luculescu, M. Braic // *Surface and Coatings Technology*. — 2012. — Vol. 211. — P. 117–121.<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.09.033>
101. Liang S.-C. Effects of substrate temperature on the structure and mechanical properties of (TiVCrZrHf)N coatings / S.-C. Liang, Z.-C. Chang, D.-C. Tsai, Y.-C. Lin, H.-S. Sung, M.-J. Deng, F.-S. Shieu // *Applied Surface Science*. — 2011. — Vol. 257, No. 17. — P. 7709–7713.<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.04.014>
102. Chang Z.-C. Structure and properties of duodenary (TiVCrZrNbMoHfTaWAlSi)N coatings by reactive magnetron sputtering / Z.-C. Chang // *Materials Chemistry and Physics*. — 2018. — Vol. 220. — P. 98–110.<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.08.068>
103. Lin C. H. Multi-component nitride coatings derived from Ti–Al–Cr–Si–V target in RF magnetron sputter / C. H. Lin, J. G. Duh, J. W. Yeh // *Surface and Coatings Technology*. — 2007. — Vol. 201, No. 14. — P. 6304–6308.<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.11.041>
104. Chang S.-Y. Improved Diffusion-Resistant Ability of Multicomponent Nitrides: From Unitary TiN to Senary High-Entropy (TiTaCrZrAlRu)N / S.-Y. Chang, Y.-C. Huang, C.-E. Li, H.-F. Hsu, J.-W. Yeh, S.-J. Lin // *JOM*. — 2013. — Vol. 65, No. 12. — P. 1790–1796.<https://doi.org/10.1007/s11837-013-0676-2>
105. Tsai D.-C. Effect of nitrogen flow ratios on the structure and mechanical properties of (TiVCrZrY)N coatings prepared by reactive magnetron sputtering / D.-C. Tsai, Y.-L. Huang, S.-R. Lin, S.-C. Liang, F.-S. Shieu // *Applied Surface Science*. — 2010. — Vol. 257, No. 4. — P. 1361–

- 1367.<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.08.078>
106. Feng X. Characteristics of multi-element (ZrTaNbTiW)N films prepared by magnetron sputtering and plasma based ion implantation / X. Feng, G. Tang, X. Ma, M. Sun, L. Wang // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. — 2013. — Vol. 301. — P. 29–35.<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2013.03.001>
107. Pogrebnjak A. D. The influence of nitrogen pressure on the fabrication of the two-phase superhard nanocomposite (TiZrNbAlYCr)N coatings / A. D. Pogrebnjak, V. M. Beresnev, K. V. Smyrnova, Y. O. Kravchenko, P. V. Zukowski, G. G. Bondarenko // Materials Letters. — 2018. — Vol. 211. — P. 316–318.<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.09.121>
108. Nyemchenko U. S. Comparing the Tribological Properties of the Coatings (Ti-Hf-Zr-V-Nb-Ta)N and (Ti-Hf-Zr-V-Nb-Ta)N + DLC / U. S. Nyemchenko, V. M. Beresnev, V. F. Gorban, V. J. Novikov, O. Yaremenko // 2015. — Vol. 7, No. 3. — P. 1–4.
109. Pogrebnjak A. D. Nanostructured multielement (TiHfZrNbVTa)N coatings before and after implantation of N<sup>+</sup> ions (10<sup>18</sup> cm<sup>-2</sup>): Their structure and mechanical properties / A. D. Pogrebnjak, O. V. Bondar, S. O. Borba, G. Abadias, P. Konarski, S. V. Plotnikov, V. M. Beresnev, L. G. Kassenova, P. Drodziel // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. — 2016. — Vol. 385. — P. 74–83.<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2016.09.002>
110. Blinkov I. V. Phase composition and properties of wear resistant Ti-Al-Cr-Zr-Nb-N coatings manufactured by the arc-physical deposition method / I. V. Blinkov, A. O. Volkhonskii, V. N. Anikin, M. I. Petrzhik, D. E. Derevtsova // Inorganic Materials: Applied Research. — 2011. — Vol. 2, No. 3. — P. 261–267.<https://doi.org/10.1134/S2075113311030038>
111. Yu R.-S. Synthesis and characterization of multi-element oxynitride semiconductor film prepared by reactive sputtering deposition / R.-S. Yu, R.-H. Huang, C.-M. Lee, F.-S. Shieu // Applied Surface Science. — 2012. — Vol. 263. — P. 58–

61. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.08.109>
112. Gorban' V. F. Comparative friction characteristics of high-entropy mononitride coatings / V. F. Gorban', I. M. Zakiev, G. F. Sarzhan // *Journal of Friction and Wear*. — 2016. — Vol. 37, No. 3. — P. 263–267. <https://doi.org/10.3103/S1068366616030077>
113. Huang P.-K. Effects of nitrogen content on structure and mechanical properties of multi-element (AlCrNbSiTiV)N coating / P.-K. Huang, J.-W. Yeh // *Surface and Coatings Technology*. — 2009. — Vol. 203, No. 13. — P. 1891–1896. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.01.016>
114. Niu J. Effects of Silicon Content on the Microstructures and Mechanical Properties of (AlCrTiZrV)-Six-N High-Entropy Alloy Films / J. Niu, W. Li, P. Liu, K. Zhang, F. Ma, X. Chen, R. Feng, P. Liaw // *Entropy*. — 2019. — Vol. 21, No. 1. — P. 75. <https://doi.org/10.3390/e21010075>
115. Pelleg J. Reactive-sputter-deposited TiN films on glass substrates / J. Pelleg, L. Z. Zevin, S. Lungu, N. Croitoru // *Thin Solid Films*. — 1991. — Vol. 197, No. 1–2. — P. 117–128. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(91\)90225-M](https://doi.org/10.1016/0040-6090(91)90225-M)
116. Je J. H. Preferred orientation of TiN films studied by a real time synchrotron x-ray scattering / J. H. Je, D. Y. Noh, H. K. Kim, K. S. Liang // *Journal of Applied Physics*. — 1997. — Vol. 81, No. 9. — P. 6126–6133. <https://doi.org/10.1063/1.364394>
117. Gall D. Pathways of atomistic processes on TiN(001) and (111) surfaces during film growth: an ab initio study / D. Gall, S. Kodambaka, M. A. Wall, I. Petrov, J. E. Greene // *Journal of Applied Physics*. — 2003. — Vol. 93, No. 11. — P. 9086–9094. <https://doi.org/10.1063/1.1567797>
118. Patsalas P. Surface kinetics and subplantation phenomena affecting the texture, morphology, stress, and growth evolution of titanium nitride films / P. Patsalas, C. Gravalidis, S. Logothetidis // *Journal of Applied Physics*. — 2004. — Vol. 96, No. 11. — P. 6234–6246. <https://doi.org/10.1063/1.1811389>
119. Schell N. Development of texture in TiN films by use of in situ synchrotron x-ray scattering / N. Schell, W. Matz, J. Böttiger, J. Chevallier, P. Kringhøj // *Journal of*

- Applied Physics. — 2002. — Vol. 91, No. 4. — P. 2037–2044.<https://doi.org/10.1063/1.1436558>
120. Messier R. Revised structure zone model for thin film physical structure / R. Messier, A. P. Giri, R. A. Roy // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. — 1984. — Vol. 2, No. 2. — P. 500–503.<https://doi.org/10.1116/1.572604>
121. Tsai D.-C. Interfacial reactions and characterization of (TiVCrZrHf)N thin films during thermal treatment / D.-C. Tsai, Z.-C. Chang, B.-H. Kuo, T.-N. Lin, M.-H. Shiao, F.-S. Shieu // *Surface and Coatings Technology*. — 2014. — Vol. 240. — P. 160–166.<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.12.034>
122. Huang P.-K. Inhibition of grain coarsening up to 1000°C in (AlCrNbSiTiV)N superhard coatings / P.-K. Huang, J.-W. Yeh // *Scripta Materialia*. — 2010. — Vol. 62, No. 2. — P. 105–108.<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.09.015>
123. Tsai D.-C. Oxidation resistance and structural evolution of (TiVCrZrHf)N coatings / D.-C. Tsai, Z.-C. Chang, L.-Y. Kuo, T.-J. Lin, T.-N. Lin, M.-H. Shiao, F.-S. Shieu // *Thin Solid Films*. — 2013. — Vol. 544. — P. 580–587.<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.12.064>
124. Tsai D.-C. Oxidation resistance and characterization of (AlCrMoTaTi)-Six-N coating deposited via magnetron sputtering / D.-C. Tsai, M.-J. Deng, Z.-C. Chang, B.-H. Kuo, E.-C. Chen, S.-Y. Chang, F.-S. Shieu // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2015. — Vol. 647. — P. 179–188.<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.06.025>
125. Hsieh M. H. Structure and properties of two Al-Cr-Nb-Si-Ti high-entropy nitride coatings / M. H. Hsieh, M. H. Tsai, W. J. Shen, J. W. Yeh // *Surface and Coatings Technology*. — 2013. — Vol. 221. — P. 118–123.<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.01.036>
126. Li R. Thermal stability of AlCrTaTiZrMo-nitride high entropy film as a diffusion barrier for Cu metallization / R. Li, M. Li, C. Jiang, B. Qiao, W. Zhang, J. Xu // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2019. — Vol. 773. — P. 482–489.<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.283>

127. Liang S.-C. Thermally Stable TiVCrZrHf Nitride Films as Diffusion Barriers in Copper Metallization / S.-C. Liang, D.-C. Tsai, Z.-C. Chang, T.-N. Lin, M.-H. Shiao, F.-S. Shieu // *Electrochemical and Solid-State Letters*. — 2012. — Vol. 15, No. 1. — P. H5.<https://doi.org/10.1149/2.012201esl>
128. Chen D.-S. Multiprincipal-Element AlCrTaTiZr-Nitride Nanocomposite Film of Extremely High Thermal Stability as Diffusion Barrier for Cu Metallization / D.-S. Chen, M.-K. Chen, S.-Y. Chang // *ECS Transactions*. — 2019. — Vol. 19, No. 2. — P. 751–762.<https://doi.org/10.1149/1.3122130>
129. Tsai D.-C. Effects of substrate bias on structure and mechanical properties of (TiVCrZrHf)N coatings / D.-C. Tsai, S.-C. Liang, Z.-C. Chang, T.-N. Lin, M.-H. Shiao, F.-S. Shieu // *Surface and Coatings Technology*. — 2012. — Vol. 207. — P. 293–299.<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.07.004>
130. Bagdasaryan A. A. A new type of (TiZrNbTaHf)N/MoN nanocomposite coating: Microstructure and properties depending on energy of incident ions / A. A. Bagdasaryan, A. V. Pshyk, L. E. Coy, P. Konarski, M. Misnik, V. I. Ivashchenko, M. Kempniński, N. R. Mediukh, A. D. Pogrebnjak, V. M. Beresnev, S. Jurga // *Composites Part B: Engineering*. — 2018. — Vol. 146. — P. 132–144.<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.04.015>
131. Bagdasaryan A. A. Structural and mechanical characterization of (TiZrNbHfTa)N/WN multilayered nitride coatings / A. A. Bagdasaryan, A. V. Pshyk, L. E. Coy, M. Kempniński, A. D. Pogrebnjak, V. M. Beresnev, S. Jurga // *Materials Letters*. — 2018. — Vol. 229. — P. 364–367.<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.07.048>
132. Lai C.-H. Mechanical and tribological properties of multi-element (AlCrTaTiZr)N coatings / C.-H. Lai, K.-H. Cheng, S.-J. Lin, J.-W. Yeh // *Surface and Coatings Technology*. — 2008. — Vol. 202, No. 15. — P. 3732–3738.<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.01.014>
133. Pogrebnjak A. D. Superhard CrN/MoN coatings with multilayer architecture / A. D. Pogrebnjak, V. M. Beresnev, O. V. Bondar, B. O. Postolnyi, K. Zaleski, E. Coy, S. Jurga, M. O. Lisovenko, P. Konarski, L. Rebouta, J. P. Araujo // *Materials &*

- Design. — 2018. — Vol. 153. — P. 47–59.<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.05.001>
134. Maksakova O. V. Nanoscale architecture of (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) nanocomposite coatings: Microstructure, composition, mechanical properties and first-principles calculations / O. V. Maksakova, R. F. Webster, R. D. Tilley, V. I. Ivashchenko, B. O. Postolnyi, O. V. Bondar, Y. Takeda, V. M. Rogoz, R. E. Sakenova, P. V. Zukowski, M. Opielak, V. M. Beresnev, A. D. Pogrebnjak // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2020. — Vol. 831. — P. 154808.<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154808>
135. Kansy J. Microcomputer program for analysis of positron annihilation lifetime spectra / J. Kansy // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. — 1996. — Vol. 374, No. 2. — P. 235–244.[https://doi.org/10.1016/0168-9002\(96\)00075-7](https://doi.org/10.1016/0168-9002(96)00075-7)
136. Buranich V. V. EFFECT OF COMPOSITION AND GROWTH MECHANISM ON THE STRUCTURE FORMATION AND FUNCTIONAL PROPERTIES OF TiAlSiYN/MoN NANOLAYER-THICK COATING / V. V. Buranich, P. S. Tsyganok, A. D. Pogrebnjak, L. G. Kassenova, A. I. Kupchishin, R. F. Webster, R. D. Tilley, O. V. Bondar, K. Rokosz, S. Raaen, V. M. Beresnev, S. V. Lytovchenko, B. K. Rakhadilov // *High Temperature Material Processes An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes*. — 2021. — Vol. 25, No. 2. — P. 31–51.<https://doi.org/10.1615/HighTempMatProc.2021039053>
137. Uvarov V. Metrological characterization of X-ray diffraction methods at different acquisition geometries for determination of crystallite size in nano-scale materials / V. Uvarov, I. Popov // *Materials Characterization*. — 2013. — Vol. 85. — P. 111–123.<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2013.09.002>
138. Boukhachem A. Physical investigations on MoO<sub>3</sub> sprayed thin film for selective sensitivity applications / A. Boukhachem, C. Bouzidi, R. Boughalmi, R. Ouerteni, M. Kahlaoui, B. Ouni, H. Elhouichet, M. Amlouk // *Ceramics International*. — 2014. — Vol. 40, No. 8. — P. 13427–13435.<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.05.062>



139. Biesinger M. C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn / M. C. Biesinger, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, R. S. C. Smart // *Applied Surface Science*. — 2010. — Vol. 257, No. 3. — P. 887–898.<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.086>
140. Sui X. Improved toughness of layered architecture TiAlN/CrN coatings for titanium high speed cutting / X. Sui, G. Li, C. Jiang, K. Wang, Y. Zhang, J. Hao, Q. Wang // *Ceramics International*. — 2018. — Vol. 44, No. 5. — P. 5629–5635.<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.210>
141. Mote V. Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles / V. Mote, Y. Purushotham, B. Dole // *Journal of Theoretical and Applied Physics*. — 2012. — Vol. 6, No. 1. — P. 6.<https://doi.org/10.1186/2251-7235-6-6>
142. Haase A. The generalized  $\sin^2 \psi$  method: An advanced solution for X-ray stress analysis in textured materials / A. Haase, M. Klatt, A. Schafmeister, R. Stabenow, B. Ortner // *Powder Diffraction*. — 2014. — Vol. 29, No. 2. — P. 133–136.<https://doi.org/10.1017/S088571561400030X>
143. CasaXPS: Processing Software for XPS, AES, SIMS and More / 2009. Retrieved from [www.casaxps.com](http://www.casaxps.com)
144. Wagner C. D. Auger and photoelectron line energy relationships in Al-O and Si-O compounds / C. D. Wagner, D. E. Passoja, H. F. Hillery, T. G. Kinisky, H. A. Six, W. T. Jansen, J. A. Taylor. — 1982.
145. Ward L. Matminer: An open source toolkit for materials data mining / L. Ward, A. Dunn, A. Faghaninia, N. E. R. Zimmermann, S. Bajaj, Q. Wang, J. Montoya, J. Chen, K. Bystrom, M. Dylla, K. Chard, M. Asta, K. A. Persson, G. J. Snyder, I. Foster, A. Jain // *Computational Materials Science*. — 2018. — Vol. 152, No. May. — P. 60–69.<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.05.018>
146. Chen X.-Q. Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses / X.-Q. Chen, H. Niu, D. Li, Y. Li // *Intermetallics*. — 2011. — Vol. 19, No. 9. — P. 1275–1281.<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.03.026>
147. Friedman J. H. Greedy Function Approximation: A Gradient Boosting Machine / J.

- H. Friedman // *The Annals of Statistics*. — 2001. — Vol. 29, No. 5. — P. 1189–1232. Retrieved from <http://www.jstor.org/stable/2699986>
148. Walle A. van de Efficient stochastic generation of special quasirandom structures / A. van de Walle, P. Tiwary, M. de Jong, D. L. Olmsted, M. Asta, A. Dick, D. Shin, Y. Wang, L.-Q. Chen, Z.-K. Liu // *Calphad*. — 2013. — Vol. 42. — P. 13–18. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2013.06.006>
149. Walle A. Van De Alloy Theoretic Automated Toolkit (ATAT) / A. Van De Walle. Retrieved from <https://www.brown.edu/Departments/Engineering/Labs/avdw/atat/>
150. Giannozzi P. QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials / P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. De Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj[et al.] // *Journal of Physics Condensed Matter*. — 2009. — Vol. 21, No. 39. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>
151. Golesorkhtabar R. ElaStic: A tool for calculating second-order elastic constants from first principles / R. Golesorkhtabar, P. Pavone, J. Spitaler, P. Puschnig, C. Draxl // *Computer Physics Communications*. — 2013. — Vol. 184, No. 8. — P. 1861–1873. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2013.03.010>
152. Zunger A. Special quasirandom structures / A. Zunger, S.-H. Wei, L. G. Ferreira, J. E. Bernard // *Phys. Rev. Lett.* — 1990. — Vol. 65, No. 3. — P. 353–356. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.65.353>
153. Walle A. van de Software tools for high-throughput CALPHAD from first-principles data / A. van de Walle, R. Sun, Q. J. Hong, S. Kadkhodaei // *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. — 2017. — Vol. 58, No. March. — P. 70–81. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2017.05.005>
154. Perdew J. P. Generalized gradient approximation made simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Physical Review Letters*. — 1996. — Vol. 77, No. 18. — P. 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>

155. Billeter S. R. Efficient linear scaling geometry optimization and transition-state search for direct wavefunction optimization schemes in density functional theory using a plane-wave basis / S. R. Billeter, A. Curioni, W. Andreoni // *Computational Materials Science*. — 2003. — Vol. 27, No. 4. — P. 437–445. [https://doi.org/10.1016/S0927-0256\(03\)00043-0](https://doi.org/10.1016/S0927-0256(03)00043-0)
156. Alling B. 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 / B. Alling, T. Marten, I. A. Abrikosov, A. Karimi // *Journal of Applied Physics*. — 2007. — Vol. 102, No. 4. <https://doi.org/10.1063/1.2773625>
157. Holec D. Alloying-related trends from first principles: An application to the Ti-Al-X-N system / D. Holec, L. Zhou, R. Rachbauer, P. H. Mayrhofer // *Journal of Applied Physics*. — 2013. — Vol. 113, No. 11. <https://doi.org/10.1063/1.4795590>
158. Zhou L. First-principles study of elastic properties of cubic  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  alloys / L. Zhou, D. Holec, P. H. Mayrhofer // *Journal of Applied Physics*. — 2013. — Vol. 113, No. 4. <https://doi.org/10.1063/1.4789378>
159. Liu Y. Materials discovery and design using machine learning / Y. Liu, T. Zhao, W. Ju, S. Shi // *Journal of Materiomics*. — 2017. — Vol. 3, No. 3. — P. 159–177. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2017.08.002>
160. Lukáč F. Defects in High Entropy Alloy HfNbTaTiZr Prepared by High Pressure Torsion / F. Lukáč, M. Dudr, J. Čížek, P. Hrcuba, T. Vlasák, M. Janeček, J. Kuriplach, J. Moon, H. S. Kim, J. Zýka, J. Málek // *Acta Physica Polonica A*. — 2018. — Vol. 134, No. 3. — P. 891–894. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.134.891>
161. Hori F. Investigation of lattice defects in the early stage of fatigue in iron by positron annihilation techniques / F. Hori, K. Koike, R. Oshima // *Applied Surface Science*. — 2005. — Vol. 242, No. 3–4. — P. 304–312. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.08.025>
162. Smedskjaer L. C. An alternative interpretation of positron annihilation in dislocations / L. C. Smedskjaer, M. Manninen, M. J. Fluss // *Journal of Physics F: Metal Physics*. — 1980. — Vol. 10, No. 10. — P. 2237–

- 2249.<https://doi.org/10.1088/0305-4608/10/10/019>
163. Panarin V. Y. The behavior dynamics of a droplet phase in vacuum arc discharge plasma in chemically active gas nitrogen / V. Y. Panarin, N. Y. Svavil'ny, A. I. Khominich // *Journal of Materials Research and Technology*. — 2017. — Vol. 6, No. 3. — P. 284–288.<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2017.04.004>
164. Panjan M. Simulation of a multilayer structure in coatings prepared by magnetron sputtering / M. Panjan, T. Peterman, M. Čekada, P. Panjan // *Surface and Coatings Technology*. — 2009. — Vol. 204, No. 6–7. — P. 850–853.<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.08.026>
165. Rachbauer R. Decomposition pathways in age hardening of Ti-Al-N films / R. Rachbauer, S. Massl, E. Stergar, D. Holec, D. Kiener, J. Keckes, J. Patscheider, M. Stiefel, H. Leitner, P. H. Mayrhofer // *Journal of Applied Physics*. — 2011. — Vol. 110, No. 2.<https://doi.org/10.1063/1.3610451>
166. Yousaf M. I. Effect of bilayer period on structural and mechanical properties of nanocomposite TiAlN/MoN multilayer films synthesized by cathodic arc ion-plating / M. I. Yousaf, V. O. Pelenovich, B. Yang, C. S. Liu, D. J. Fu // *Surface and Coatings Technology*. — 2015. — Vol. 282. — P. 94–102.<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.10.018>
167. Bull C. L. Crystal structure and high-pressure properties of  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N determined by neutron powder diffraction and X-ray diffraction / C. L. Bull, T. Kawashima, P. F. McMillan, D. Machon, O. Shebanova, D. Daisenberger, E. Soignard, E. Takayama-Muromachi, L. C. Chapon // *Journal of Solid State Chemistry*. — 2006. — Vol. 179, No. 6. — P. 1762–1767.<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.03.011>
168. Fu J. Morphology, orientation relationships and formation mechanism of TiN in Fe-17Cr steel during solidification / J. Fu, Q. Nie, W. Qiu, J. Liu, Y. Wu // *Materials Characterization*. — 2017. — Vol. 133. — P. 176–184.<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.10.001>
169. Pei F. Improved properties of TiAlN coating by combined Si-addition and multilayer architecture / F. Pei, H. J. Liu, L. Chen, Y. X. Xu, Y. Du // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2019. — Vol. 790. — P. 909–

- 916.<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.248>
170. Jain A. Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation / A. Jain, S. P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W. D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, K. A. Persson // *APL Materials*. — 2013. — Vol. 1, No. 1. — P. 011002.<https://doi.org/10.1063/1.4812323>
171. Rafaja D. Formation of defect structures in hard nanocomposites / D. Rafaja, C. Wüstefeld, M. Dopita, V. Klemm, D. Heger, G. Schreiber, M. Šíma // *Surface and Coatings Technology*. — 2008. — Vol. 203, No. 5–7. — P. 572–578.<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.04.073>
172. Bertóti I. Characterization of nitride coatings by XPS / I. Bertóti // *Surface and Coatings Technology*. — 2002. — Vol. 151–152. — P. 194–203.[https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01619-X](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01619-X)
173. Wang T. Effect of nitrogen flow rate on structure and properties of MoN<sub>x</sub> coatings deposited by facing target sputtering / T. Wang, G. Zhang, S. Ren, B. Jiang // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2017. — Vol. 701. — P. 1–8.<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.077>
174. Zhu Y. Wear failure mechanism of TiSiN coating at elevated temperatures / Y. Zhu, M. Dong, J. Li, L. Wang // *Applied Surface Science*. — 2019. — Vol. 487. — P. 349–355.<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.120>
175. Wagner C.D., Naumkin A.V., Kraut-Vass A., Allison J.W., Powell C.J. R. J. R. J. NIST Standard Reference Database 20, Version 3.4 / R. J. R. J. Wagner C.D., Naumkin A.V., Kraut-Vass A., Allison J.W., Powell C.J. // 2003.
176. Postolnyi B. O. Multilayer design of CrN/MoN protective coatings for enhanced hardness and toughness / B. O. Postolnyi, V. M. Beresnev, G. Abadias, O. V. Bondar, L. Rebouta, J. P. Araujo, A. D. Pogrebnjak // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2017. — Vol. 725. — P. 1188–1198.<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.010>
177. Ozsdolay B. D. Cation and anion vacancies in cubic molybdenum nitride / B. D. Ozsdolay, K. Balasubramanian, D. Gall // *Journal of Alloys and Compounds*. —

2017. — Vol. 705. — P. 631–637.<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.072>
178. Balasubramanian K. Phase stability and mechanical properties of Mo<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> with  $0 \leq x \leq 1$  / K. Balasubramanian, L. Huang, D. Gall // *Journal of Applied Physics*. — 2017. — Vol. 122, No. 19. — P. 195101.<https://doi.org/10.1063/1.4998686>
179. Koutná N. Point-defect engineering of MoN/TaN superlattice films: A first-principles and experimental study / N. Koutná, R. Hahn, J. Zálešák, M. Friák, M. Bartosik, J. Keckes, M. Šob, P. H. Mayrhofer, D. Holec // *Materials & Design*. — 2020. — Vol. 186. — P. 108211.<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108211>
180. Wang T. Self-lubricating TiN/MoN and TiAlN/MoN nano-multilayer coatings for drilling of austenitic stainless steel / T. Wang, J. Zhang, Y. Li, F. Gao, G. Zhang // *Ceramics International*. — 2019. — Vol. 45, No. 18. — P. 24248–24253.<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.136>
181. Vettivel S. C. Surface characteristics and wear depth profile of the TiN, TiAlN and AlCrN coated stainless steel in dry sliding wear condition / S. C. Vettivel, R. Jegan, J. Vignesh, S. Suresh // *Surfaces and Interfaces*. — 2017. — Vol. 6. — P. 1–10.<https://doi.org/10.1016/j.surfin.2016.10.008>
182. Sangiovanni D. G. Strength, transformation toughening, and fracture dynamics of rocksalt-structure Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N ( $0 \leq x \leq 0.75$ ) alloys / D. G. Sangiovanni, F. Tasnádi, L. J. S. Johnson, M. Odén, I. A. Abrikosov // *Physical Review Materials*. — 2020. — Vol. 4, No. 3. — P. 033605.<https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.4.033605>
183. Barshilia H. C. Structure, hardness and thermal stability of TiAlN and nanolayered TiAlN/CrN multilayer films / H. C. Barshilia, M. S. Prakash, A. Jain, K. S. Rajam // *Vacuum*. — 2005. — Vol. 77, No. 2. — P. 169–179.<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2004.08.020>
184. Lin T.-K. Characteristics of yttrium fluoride and yttrium oxide coatings for plasma process equipment prepared by atmospheric plasma spraying / T.-K. Lin, D.-S. Wu, S.-Y. Huang, W.-K. Wang // *Japanese Journal of Applied Physics*. — 2016. — Vol. 55, No. 12. — P. 126201.<https://doi.org/10.7567/JJAP.55.126201>
185. Wan Q. Ion irradiation tolerance of Ti—Si—N nanocomposite coating / Q. Wan, B. Yang, H. D. Liu, Q. S. Mei, Y. M. Chen // *Surface and Coatings Technology*. —

2016. — Vol. 305. — P. 165–169.<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.08.044>
186. Chen T. Correlation between microstructure evolution and high temperature properties of TiAlSiN hard coatings with different Si and Al content / T. Chen, Z. Xie, F. Gong, Z. Luo, Z. Yang // *Applied Surface Science*. — 2014. — Vol. 314. — P. 735–745.<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.06.057>
187. Kurtz R. L. Comparison of Ti 2p Core-Level Peaks from TiO<sub>2</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Ti Metal, by XPS / R. L. Kurtz, V. E. Henrich // *Surface Science Spectra*. — 1998. — Vol. 5, No. 3. — P. 179–181.<https://doi.org/10.1116/1.1247874>
188. Chaliyawala H. A. Improved thermal stability, mechanical and tribological properties of reactively sputtered Si doped TiAlC nanostructured hard coatings / H. A. Chaliyawala, G. Srinivas, P. Bera, Siju, P. Kumar, J. Khan, H. C. Barshilia // *Surface and Coatings Technology*. — 2016. — Vol. 288. — P. 95–104.<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.01.019>
189. Zhu L. H. Effect of 10% Si addition on cathodic arc evaporated TiAlSiN coatings / L. H. Zhu, C. Song, W. Y. Ni, Y. X. Liu // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*. — 2016. — Vol. 26, No. 6. — P. 1638–1646.[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(16\)64273-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(16)64273-5)
190. Rahman M. M. Chemical bonding states and solar selective characteristics of unbalanced magnetron sputtered Ti<sub>x</sub>M<sub>1-x</sub>Y<sub>y</sub>N<sub>y</sub> films / M. M. Rahman, Z. T. Jiang, P. Munroe, L. S. Chuah, Z. F. Zhou, Z. Xie, C. Y. Yin, K. Ibrahim, A. Amri, H. Kabir, M. M. Haque, N. Mondinos, M. Altarawneh, B. Z. Dlugogorski // *RSC Advances*. — 2016. — Vol. 6, No. 43. — P. 36373–36383.<https://doi.org/10.1039/c6ra02550a>
191. Kamenetskih A. S. Characterization of TiAlSiON coatings deposited by plasma enhanced magnetron sputtering: XRD, XPS, and DFT studies / A. S. Kamenetskih, A. I. Kukharenko, E. Z. Kurmaev, N. A. Skorikov, N. V. Gavrilov, S. O. Cholakh, A. V. Chukin, V. M. Zainullina, M. A. Korotin // *Surface and Coatings Technology*. — 2015. — Vol. 278. — P. 87–91.<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.08.007>
192. Chen H. Flexible hard TiAlSiN nanocomposite coatings deposited by modulated pulsed power magnetron sputtering with controllable peak power / H. Chen, B. C.

- Zheng, Y. G. Li, Z. L. Wu, M. K. Lei // *Thin Solid Films*. — 2019. — Vol. 669, No. October. — P. 377–386.<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.10.031>
193. Xie Z. W. Influence of Si content on structure and mechanical properties of TiAlSiN coatings deposited by multi-plasma immersion ion implantation and deposition / Z. W. Xie, L. P. Wang, X. F. Wang, L. Huang, Y. Lu, J. C. Yan // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*. — 2011. — Vol. 21, No. SUPPL. 2. — P. s476–s482.[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61628-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61628-2)
194. Kolaklieva L. Mechanical and structural properties of nanocomposite CrAlSiN-AlSiN coating with periodically modulated composition / L. Kolaklieva, R. Kakanakov, P. Stefanov, D. Kovacheva, G. Atanasova, S. Russev, V. Chitanov, T. Cholakova, C. Bahchedjiev // *Coatings*. — 2020. — Vol. 10, No. 1.<https://doi.org/10.3390/coatings10010041>
195. Faga M. G. AlSiTiN and AlSiCrN multilayer coatings: Effects of structure and surface composition on tribological behavior under dry and lubricated conditions / M. G. Faga, G. Gautier, F. Cartasegna, P. C. Priarone, L. Settineri // *Applied Surface Science*. — 2016. — Vol. 365, No. 2016. — P. 218–226.<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.237>
196. Kara L. The effect of TiN, TiAlN, CrAlN, and TiAlN/TiSiN coatings on the wear properties of AISI H13 steel at room temperature / L. Kara, H. G. ASL, Ö. Karadayi // *Surface Review and Letters*. — 2019. — Vol. 26, No. 09. — P. 1950063.<https://doi.org/10.1142/S0218625X1950063X>
197. Shugurov A. R. Study of crack resistance of TiAlN coatings by scratch testing / A. R. Shugurov, A. A. Akulinkin, A. V. Panin, V. P. Sergeev, M. P. Kalashnikov, A. V. Voronov, C.-H. Cheng // *Physical Mesomechanics*. — 2017. — Vol. 20, No. 2. — P. 185–192.<https://doi.org/10.1134/S1029959917020084>
198. Shugurov A. R. Mechanical properties and tribological behavior of magnetron sputtered TiAlN/TiAl multilayer coatings / A. R. Shugurov, M. S. Kazachenok // *Surface and Coatings Technology*. — 2018. — Vol. 353. — P. 254–262.<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.09.001>



199. Pogrebnjak A. D. Antibacterial Effect of Au Implantation in Ductile Nanocomposite Multilayer (TiAlSiY)N/CrN Coatings / A. D. Pogrebnjak, C. H. Kong, R. F. Webster, R. D. Tilley, Y. Takeda, K. Oyoshi, O. V. Bondar, V. V. Buranich, S. V. Konstantinov, L. S. Baimoldanova, M. Opielak, P. Zukowski, P. Konarski // *ACS Applied Materials and Interfaces*. — 2019. — Vol. 11, No. 51. — P. 48540–48550. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b16328>
200. Hans M. Crystallite size-dependent metastable phase formation of TiAlN coatings / M. Hans, D. Music, Y. T. Chen, L. Patterer, A. O. Eriksson, D. Kurapov, J. Ramm, M. Arndt, H. Rudigier, J. M. Schneider // *Scientific Reports*. — 2017. — Vol. 7, No. 1. — P. 1–7. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-16567-z>
201. Liu H. Effects of nitrogen-argon flow ratio on the microstructural and mechanical properties of TiAlSiN/CrN multilayer coatings prepared using high power impulse magnetron sputtering / H. Liu, J.-F. Tang, X. Wang, W. Li, C.-L. Chang // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. — 2019. — Vol. 37, No. 5. — P. 051501. <https://doi.org/10.1116/1.5100340>
202. Zalesak J. Peculiarity of self-assembled cubic nanolamellae in the TiN/AlN system: Epitaxial self-stabilization by element deficiency/excess / J. Zalesak, D. Holec, I. Matko, M. Petrevec, B. Sartory, N. Koutná, R. Daniel, R. Pitonak, J. Keckes // *Acta Materialia*. — 2017. — Vol. 131. — P. 391–399. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.04.009>
203. Chang Y.-Y. Tribological and mechanical properties of multilayered TiVN/TiSiN coatings synthesized by cathodic arc evaporation / Y.-Y. Chang, H. Chang, L.-J. Jhao, C.-C. Chuang // *Surface and Coatings Technology*. — 2018. — Vol. 350. — P. 1071–1079. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.02.040>
204. Wang L. Improved Adhesion of TiAlSiN Nanocomposite Coatings on Cemented Carbide Substrate by Pre-Implantation / L. Wang, L. Li, G. Li, Q. Ma // *Coatings*. — 2019. — Vol. 9, No. 3. — P. 209. <https://doi.org/10.3390/coatings9030209>
205. Warcholinski B. Mechanical properties of multilayer TiAlN/CrN coatings deposited by cathodic arc evaporation / B. Warcholinski, A. Gilewicz // *Surface Engineering*. — 2011. — Vol. 27, No. 7. — P. 491–

- 497.<https://doi.org/10.1179/026708410X12786785573355>
206. Xu X. Tribological properties of nanostructured TiAlN/W<sub>2</sub>N multilayer coating produced by PVD / X. Xu, F. Su, Z. Li // *Wear*. — 2019. — Vol. 430–431. — P. 67–75.<https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.04.021>
207. Verma N. Micromechanisms of damage nucleation during contact deformation of columnar multilayer nitride coatings / N. Verma, S. Cadambi, V. Jayaram, S. K. Biswas // *Acta Materialia*. — 2012. — Vol. 60, No. 6–7. — P. 3063–3073.<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.02.011>
208. Hong Y. S. Effects of Cr interlayer on mechanical and tribological properties of Cr-Al-Si-N nanocomposite coating / Y. S. Hong, S. H. Kwon, T. Wang, D.-I. Kim, J. Choi, K. H. Kim // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. — 2011. — Vol. 21. — P. s62–s67.[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61062-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61062-5)
209. Özkan D. Effects of ceramic-based CrN, TiN, and AlCrN interlayers on wear and friction behaviors of AlTiSiN+TiSiN PVD coatings / D. Özkan, M. Alper Yılmaz, M. Szala, C. Türküz, D. Chocyk, C. Tunç, O. Göz, M. Walczak, K. Pasierbiewicz, M. Barış Yağcı // *Ceramics International*. — 2021. — Vol. 47, No. 14. — P. 20077–20089.<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.015>
210. Joslin D. L. A new method for analyzing data from continuous depth-sensing microindentation tests / D. L. Joslin, W. C. Oliver // *Journal of Materials Research*. — 1990. — Vol. 5, No. 1. — P. 123–126.<https://doi.org/10.1557/JMR.1990.0123>