

УДК 539.3, 539.3

№ держреєстрації 0119U100787

Інв. №

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

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової роботи

д-р фіз.-мат.наук, професор

_____ А.М. Черноус

ЗВІТ

**ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ
ІМПЛАНТАЦІЯ ІОНІВ НИЗЬКИХ ТА ВИСОКИХ ЕНЕРГІЙ У
БАГАТОКОМПОНЕНТНІ ТА БАГАТОШАРОВІ ПОКРИТТЯ:
МІКРОСТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ
(проміжний)**

Керівник НДР

д-р фіз.-мат. наук, професор

О.Д. Погребняк

2020

Рукопис закінчено 22 грудня 2020 р.

Результати роботи розглянуто науковою радою СумДУ протокол від 23 грудня 2020 р. № 6

СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР д-р фіз.-мат. наук, професор	_____	О.Д. Погребняк
	(22.12.2020)	(вступ, висновки)
Відповідальний виконавець д-р фіз.-мат. наук, доц.	_____	О.В. Бондар
	(22.12.2020)	(розділ 1)
Виконавці: Провідн. наук. співроб.	_____	О.А. Гончаров
	(22.12.2020)	(підрозділ 2.1)
Мол. наук. співроб.	_____	О.В. Максакова
	(22.12.2020)	(розділ 3)
Мол. наук. співроб.	_____	Я.О. Кравченко
	(22.12.2020)	(підрозділ 2.2)
Студент	_____	Р.О. Мельніков
	(22.12.2020)	(підрозділ 2.3)

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 34 с., 1 табл., 15 рис., 43 джерела.

БАГАТОШАРОВІ ПОКРИТТЯ, ОПОМІНЕННЯ ДОЗАМИ ВИСОКИХ ЕНЕРГІЙ ВИСОКИХ ЕНЕРГІЙ, СТРУКТУРА І ВЛАСТИВОСТІ.

Об'єкт дослідження – фізико-хімічні процеси утворення радіаційних дефектів у покриттях, процеси радіаційно-пришвидженої дифузії, процеси фазоутворення, формування внутрішніх напружень та фізико-механічних властивостей у наноструктурних багатошарових покриттях на основі нітридів перехідних металів.

Мета роботи – встановлення закономірностей впливу умов осадження та дози і енергії імплантованих іонів на структурно-фазовий стан та фізико-механічні властивості багатошарових наноструктурних покриттів на основі нітридів перехідних металів..

Предмет дослідження – структура та комплекс фізико-механічних властивостей багатошарових наноструктурних покриттів на основі нітридів перехідних металів при імплантації іонами Si різних доз та енергій.

Методи дослідження: растрова та просвічуюча електронна мікроскопія з високою розподільчою здатністю (РЕМ та ПЕМ-ВР) для дослідження поверхні та поперечного перерізу; вторинна іонна мас-спектрометрія (ВІМС), для вивчення розподілу елементів та імплантованих іонів по глибині; рентгеноструктурний аналіз (РСА) та мікродифракція електронів для дослідження фазової структури, тести на знос для визначення трибологічних властивостей покриттів, розрахунки із перших принципів.

У даному звіті, який є проміжним по темі «Імплантація іонів низьких та високих енергій у багатокомпонентні та багатошарові покриття: мікроструктура та властивості», основна частина складається з 3-х розділів. У них відображені результати роботи над науковою темою протягом одного календарного року.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	5
ВСТУП.....	6
1 ВПЛИВ ІОННОЇ ІМПЛАНТАЦІЇ НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НІТРИДНИХ ПОКРИТТІВ.....	8
2 МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ.....	10
2.1 Матеріали і обладнання для одержання покриттів	10
2.2 Методи дослідження структури, складу та властивостей покриттів	10
2.3 Розрахунки із перших принципів	12
3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	15
3.1 Результати моделювання імплантації іонів Si ⁺ у багатошарові покриття ZrN/CrN	15
3.2 Структура та фізико-механічні властивості багатошарових покриттів ZrN/CrN.....	16
3.3 Вплив іонної імплантації на трибологічні властивості багатошарових покриттів ZrN/CrN	24
3.4 Результати теоретичний розрахунків.....	26
ВИСНОВКИ.....	29
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ.....	30

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ПЕМ-ВР – просвічуючий електронний мікроскоп високої роздільної здатності;

СПЕМ – скануючий просвічуючий електронний мікроскоп;

РСА – рентгеноструктурний аналіз;

$T_{\text{п}}$ – температура підкладки під час осадження;

$I_{\text{д}}$ – струм дуги;

P_{N} – тиск азоту в камері під час осадження;

$U_{\text{п}}$ – напруга на підкладці під час осадження;

ВСТУП

Фундаментальні дослідження радіаційної стійкості, особливо при роботі з багат шаровими структурами, представляють актуальну проблему матеріалознавства та радіаційної фізики твердого тіла. При створенні наноструктурних матеріалів питання, що стосуються радіаційної стабільності, часто ігноруються, однак даний тип стійкості і являє собою вкрай важливий параметр, який необхідно застосовувати на практиці. Сучасні пристрої, механізми та прилади часто вимагають високої стійкості до радіаційного впливу. У першу чергу це відноситься до пристроїв і устаткування космічних станцій, супутників, радіообладнання та телекомунікаційних пристроїв далеких дистанцій. Із застосуванням радіаційно-стійких покриттів зникає необхідність використання додаткових технічних етапів [1, 2]. Також перспективним є їх застосування в діяльності персоналу, що працює з джерелами ядерного випромінювання для підвищення рівня безпеки проведення робіт [3].

Особливістю багат шарових бінарних нітридних покриттів є формування великого числа меж поділу між шарами, при зменшенні товщини окремого моношару, що дозволяє сповільнити рух дислокацій (при деформації) і знизити схильність такого покриття до руйнування при деформації, шляхом підбору шару металу і наступного шару карбїду або нітриду. Більш того вже є безліч прикладів використання бінарних багат шарових покриттів для конкретних виробів, деталей і вузлів з метою поліпшення їх функціональних характеристик [4, 5].

Серед хімічних елементів, які демонструють хороші перспективи як окремо так і в бінарних з'єднаннях науковці виділяються Zr і Cr, перш за все через те, що їх використання в масивному вигляді вже зарекомендувало себе в металургії і машинобудуванні, а ось у якості покриттів вони цікаві цілим комплексом властивостей, серед яких варто відзначити механічно-трибологічні параметри [6-9], зносостійкість [10, 11], температурну

стабільність [12], корозійну стійкість [13], хороша узгодженість (когерентність) між шарами [14, 15], а найголовніше, що власне і спонукало до проведення даного дослідження – це хороша абсорбція і поглинання радіаційного випромінювання [16, 17].

Однак, незважаючи на довгий період досліджень і відповідно, велику кількість опублікованих робіт в цьому напрямку, є ряд невирішених питань, які потребують пояснення [18-20]. Наприклад, авторами роботи [20], з'ясовано, що при зменшенні товщини шару (моношару) до 1–3 нм в наноструктурному покритті Ti-TiN-(Ti,Al,Cr,Si)N, на межі поділу кожного із моношарів відбувається процес дифузії (розмиття), що істотно впливає на фізичні властивості і механічні характеристики цих покриттів, однак, що саме є причиною такого дифузійного процесу авторами до кінця не встановлено.

1 ВПЛИВ ІОННОЇ ІМПЛАНТАЦІЇ НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НІТРИДНИХ ПОКРИТТІВ

Слід зазначити, що іонна імплантація є одним із способів створення нових фаз і структур в тонких шарах при впливі іонів різного складу та не змінює геометричних розмірів поверхні. Вона характеризується високим відсотком повторюваності і відтворюваності процесів, які залежать від використовуваних енергій і доз. У порівнянні з іншими методами обробки, модифіковані шари поверхні мають відмінну адгезію, зносостійкість, термічну стабільність, тощо. Слід зазначити, що для зміни властивостей і фазового складу в різних матеріалах необхідна різна доза іонів, наприклад, для напівпровідників доза складає $(10^{13} - 10^{15}) \text{ cm}^{-2}$, для кераміки, полімерів, сплавів необхідні більш високі дози імплантації $(10^{17} - 10^{18}) \text{ cm}^{-2}$. При цьому в процесі «іонного перемішування» дуже тонких шарів з різних нітридів, наприклад, необхідні дози на 2 порядки менше $(10^{15} - 10^{16}) \text{ cm}^{-2}$, проте в більшості випадків для досягнення цих цілей використовуються іони інертних газів [21].

Дослідження [22, 23] свідчать, що імплантація іонів N^+ сприяє зменшенню коефіцієнта тертя, який продовжує зменшуватися з ростом дози легування. Крім того, імплантація азоту викликає зміна механізму зношування з абразивного – для вихідних зразків, на нормальний окислювальний – для опромінених.

Імплантація важких іонів Xe^- в поверхню покриття призводить до зміщення меж зерен обумовлених радіаційно стимульованої релаксацією напружень [24].

Імплантація металевими іонами Cu^+ веде до збільшення втомної міцності і мікротвердості опроміненого покриття та зменшення його зносу майже в 2-3 рази [25].

Імплантація важких іонів Au^- дозволяє одержати високу щільність областей формування локальних дефектів у результаті проникнення іонів і їх

взаємодії, а також подальшої радіаційно-прискореної дифузії [26].

Імплантація іонів Si (неметалевих іонів) є одним з факторів, який підсилює процес «розмиття» меж поділу за рахунок процесу іонного перемішування [27, 28], в результаті чого очікується покращення фізико-механічних характеристик опроміненого покриття..

2 МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Матеріали і обладнання для одержання покриттів

Багатошарові покриття наносилися на шліфовані підкладки із нержавіючої сталі SUS321 з розміром $22 \times 20 \times 2$ мм³. Перед осадженням поверхня зразків очищувалася у вакуумі тліючим розрядом з потенціалом до 300 В. Осадження відбувалося вакуумно-дуговим випаровуванням двох металевих катодів Zr ~ 99,98 і Cr ~ 99,98 за напуску азоту (чистотою 99,9 %) в якості реакційного газу. Деталі процесу осадження покриттів ZrN/CrN представлені в таблиці 1.

Таблиця 1 - Параметри осадження ZrN/CrN покриттів

Струм дуги, I_d , А	100
Напруга на підкладці, U_p , В	-150
Температура на підкладці T_p , °С	250
Тиск реакційного газу, P_N , Па	0,16
Швидкість обертання тримача підкладок, об/хв	8
Час осадження, хв	90

2.2 Методи дослідження структури, складу та властивостей покриттів

Моделювання імплантації іонів Si^+ у багатошарові покриття проведено на основі моделі Кінчіна – Піза за допомогою пакету програм SRIM-2008, який є стандартною програмою моделювання пошкодження та глибини імплантації методом Монте-Карло [29, 30, 31].

Імплантація покриттів іонами Si^+ проведена за допомогою прискорювача Nisin High Voltage Co Ltd. Енергія прискорення іонів становила 60 кеВ,

щільність струму іонного пучка складала 1,36 мА/см².

Мікроструктура покриттів була досліджена за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії високої роздільної здатності (ПЕМ-ВР) та скануючої просвічуючої електронної мікроскопії (СПЕМ) на мікроскопі JEOL F 2100, що оснащений кремнієвим дрейфовим детектором для проведення енергодисперсійного аналізу (ЕДА). Зразки для ТЕМ та СТЕМ аналізу спочатку добувалися з використанням мікроскопа з фокусованим іонним пучком FEI Хе-PFIB, потім стоншувалися до необхідного розміру на системі локального травлення зразків для ПЕМ з детектором вторинних іонів Fischione Model 1040 Nanomill.

Дослідження розподілу елементів за глибиною проводилося методом вторинної іонної мас-спектроскопії (ВІМС). Мас-спектрометр Hiden SIMS оснащена іонною гарматою IG20 і 9-мм квадрупольним мас-аналізатором Maxim HAL7. Енергія пучка іонів O²⁺ перебувала у змінному режимі (2 та 5 кеВ), а додатковий кисень подавався у вакуумну камеру під тиском 1·10⁻⁸ Тор.

Фазовий склад покриттів проаналізовано методом рентгеноструктурного аналізу (РСА), використовуючи дифрактометр RINT 2500 MDG (Rigaku, Japan). Зразки рентгенівського випромінювання були взяті в режимі точка-точка сканування з кроком сканування $2\theta = (0,02 - 0,2)^\circ$ у діапазоні кутів (25 – 90)°. Напруга на рентгенівській трубці складала 40 кВ, а струм – 15 мА. Розмір нанокристалітів розраховано за формулою Шеррера з коригуванням на інструментальне розширення 0,05°.

Вивчення трибологічних характеристик проводилось на нано-трибометрі Anton-Paar Nano Tribometer (NTR2) за схемою «шарик-диск» в умовах сухого тертя. У якості контр-тіла використовували кремнієву кульку Si₃N₄ діаметром 0,5 мм. Прикладене навантаження складало 0,3 та 0,5 Н. Ступінь зношування виміряний як поверхня поперечного перерізу колії тертя, яка була зафіксована за допомогою профілографа Intra Form Talysurf.

2.3 Розрахунки із перших принципів

Розрахунки із перших принципів здійснені на основі гетероструктури CrN/ZrN (001) представленої 128-атомними суперкомірками, побудованими із двох 64-атомних кубічних комірок B1 (NaCl)-CrN и B1-ZrN, вирівняних в z-напрямку. Для моделювання магнітного безпорядку парамагнетика $\text{Cr}^{\uparrow}_{0.5}\text{Cr}^{\downarrow}_{0.5}\text{N}$ (далі CrN) була використана спеціальна 64-атомна квазівипадкова структура (SQS) [32]. Додатково було розраховано 2-атомні структури ГЦК-Si, ОЦК-Cr, ГЦП-Zr та N₂ для оцінки енергії формування та заміщення гетероструктур и об'ємних CrN и ZrN. Розрахунки проводилися з використанням псевдопотенціального коду з перших принципів «Quantum ESPRESSO» [33] з періодично граничними умовами. Використовувалися функціонал у наближенні узагальненого градієнта (GGA) в параметризації Пердюю, Бурке і Ернцерхофа для обмінно-кореляційної енергії та потенціалу [34], а також більш точніші псевдопотенціали Вандербільта. Енергія відсікання становила 500 еВ. Інтегрування зон Бріллюена проводилося з використанням спеціальних сіток Монкхорста-Пака (2×2×2), (2×2×1) та (8×8×8) для 64-, 128- і 2-атомних структур відповідно. Всі початкові суперкомірки були оптимізовані з допомогою алгоритму Бройдена-Флетчера-Гольдфарба-Шанно [35]. Така процедура дозволяє одночасну релаксацію атомних базисних векторів та атомних координат.

Міжфазова енергія на площу поверхні межі поділу (E_I) розраховувалася наступним чином. Спочатку була оптимізована геометрія вихідної 128-атомної гетероструктури. Потім 128-атомні суперкомірки CrN и ZrN релаксувалися з фіксованими параметрами решітки a та b, які були рівні параметрам оптимізованої гетероструктури. Величина E_I визначена за [36]:

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

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

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

Енергія формування на одиницю площі CrN/ZrN(001) гетероструктури може бути вираженою як:

$$E_{Form} = E_{Str} + E_I, \quad (2)$$

де E_{Str} – енергія деформації розраховується як:

$$E_{Str} = \frac{\frac{1}{2}(E_T^{CrN^*} - E_T^{CrN} + E_T^{ZrN^*} - E_T^{ZrN})}{2S}, \quad (3)$$

Енергія формування може бути позитивною чи негативною, що означає, що гетероструктура CrN/ZrN (001) може бути з термодинамічної точки зору не такою стабільною як відповідні об'ємні матеріали. Енергія межі поділу визначається хімічним зв'язком між CrN та ZrN, які формують межу поділу, що дозволяє контролювати адгезійні властивості. Енергія деформації визначається невідповідністю решіток: чим більша невідповідність решітки, тим більшим є внесок позитивної деформації E_{Str} в енергію формування.

Енергія заміщення пов'язана з заміщенням одного атому Cr чи Zr атомом одним атомом Si визначається за формулами:

для об'ємного матеріалу [$n = 32$] та:

$$E_{Si} = \frac{E_T^{M_{n-1}Si_1N_n} - E_T^{M_nN_n} - E_T^{Si} + E_T^M}{2n}, \quad (4)$$

для гетероструктур [$n = 32$].

$$E_{Si} = \frac{E_T^{M_1n-1Si_1N_n/M_2nN_n} - E_T^{M_1nN_n/M_2nN_n} - E_T^{Si} + E_T^{M_1}}{2n}. \quad (5)$$

У формулах (3) та (4) $M, M_1, M_2 = Cr, Zr$; E_T – загальна енергія для гетероструктур, об'ємного Si і M та M-N структур.

Для CrN та ZrN розраховані параметри решітки $a(CrN) = 4,110 \text{ \AA}$ і $a(ZrN) = 4,595 \text{ \AA}$ добре узгоджуються з відповідними експериментальними значеннями $4,135 \text{ \AA}$ [PDF 076-2494] та $4,60 \text{ \AA}$ [PDF

085-0961]. Розраховані енергії формування CrN та ZrN складають 1,734 еВ/атом та 0,518 еВ/атом та збігаються з відповідними експериментальними значеннями 1,836 еВ/атом та 0,586 еВ/атом [37]. Розраховані параметри решітки та енергії формування наведені у роботі [38] відповідно склали 4.146 Å та 0.441 еВ/атом для CrN і 4.618 Å та 1,686 еВ/атом для ZrN. Очевидно, що розраховані нами характеристики добре узгоджуються з наявними у літературі експериментальними та теоретичними значеннями інших дослідницьких груп, що підтверджує надійність обраного нами підходу.

3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

3.1 Результати моделювання імплантації іонів Si^+ у багатошарові покриття ZrN/CrN

Порогові енергії зміщення іонів визначаються рівнянням граничної енергії E_{max} , яка при пружних зіткненнях передається атому у вузлі решітки падаючим іоном, що має енергію E [39]:

$$E_{max} = \frac{4m_{ion}M}{(m_{ion}+M)^2} \times E, \quad (6)$$

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

Таким чином, для отримання порогової енергії, наприклад, утворення вакансії Zr при опроміненні покриття ZrN/CrN іонами Si з енергією E , необхідно замінити енергію заміщення E_d , необхідну для витіснення атома Zr від його вузла решітки в ZrN в результаті пружних зіткнень в рівнянні (6) замість E_{max} . Те саме стосується Cr та N .

Результати моделювання імплантації іонів Si^+ у багатошарові покриття ZrN/CrN показані на рисунку 1.

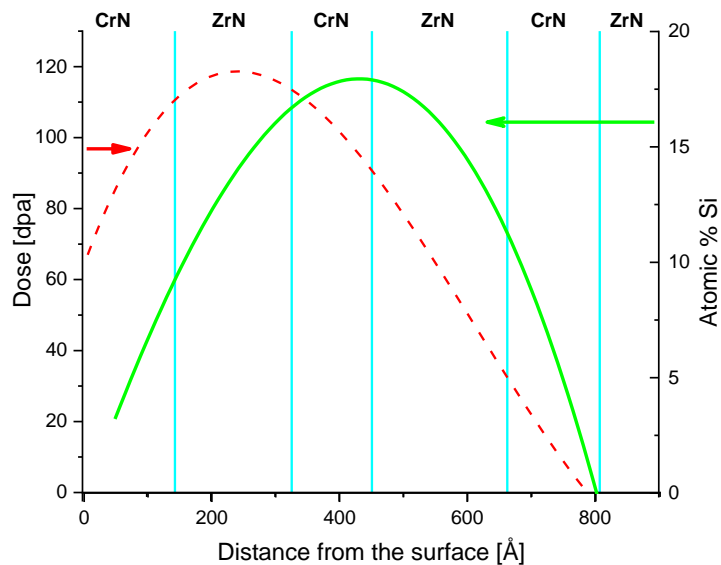


Рисунок 1 – Результати моделювання імплантації іонів Si^+ у багатошарові покриття ZrN/CrN на основі моделі Кінчіна-Піза

За даними моделювання встановлено, що проникнення іонів кремнію до покриття починає сповільнюватися через 42 нм. Ця глибина є приблизно межею поділу нітридних шарів, ближче до CrN. Максимальна концентрація атомів Si становить трохи менше 15 ат. % та велика кількість зміщень на атом (dpa) > 100 свідчить про явне переважання обширних радіаційних процесів у багатошарових покриттях при дозі опромінення 10^{17} см⁻². Отримані результати підтверджені вже існуючими теоретичними розрахунками, представленими у роботах [40, 41], у яких авторами було встановлено, що покриття на основі нітридних сполук можуть витримувати радіаційні пошкодження, що перевищують сотні зміщень на атом (dpa) до їх аморфізації.

3.2 Структура та фізико-механічні властивості багатошарових покриттів ZrN/CrN

На рисунку 2 показані рентгенограми від багатошарових покриттів ZrN/CrN до та після їх опромінення іонами Si⁺. У покриттях ідентифіковано фази ZrN та CrN з гранецентрованою кубічною решіткою.

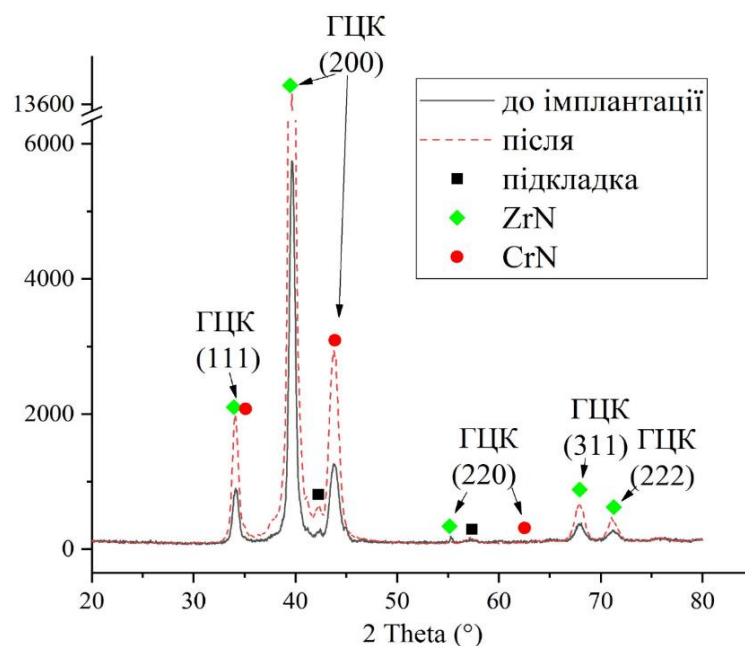


Рисунок 2 – Рентгенограми від багатошарових покриттів ZrN/CrN до та після їх опромінення іонами Si⁺

Для обох рентгенограм домінуючим є дифракційні піки від (200) площини ZrN та CrN. Також сформовані піки середньої інтенсивності від площин (111) і (220) ZrN та CrN та (311) і (222) ZrN. Формування домінуючого піку від площини (200) вказує на орієнтоване зростання нанокристалітів. Із рисунку очевидно, що імплантація іонів Si^+ призводить до розширення дифракційних піків та підвищення їх інтенсивності майже у 2 рази. Такі зміни призводять до зменшення середнього розміру кристалітів у покриттях: 10 ± 5 нм (до імплантації) та 8 ± 4 нм (після імплантації іонів Si^+). Оскільки щільність дислокацій є обернено-пропорційною середньому розміру кристалітів ($\sim 1/D$), можна припустити, що у імплантованих покриттях спостерігається зменшення частки двовимірних дефектів.

На рисунку 3 показані електроннограми від багат шарових покриттів ZrN/CrN до та після їх опромінення іонами Si^+ . Отримано два види електроннограм: у випадку свіже сконденсованих покриттів чітко спостерігаються розмиті кільця слабкої інтенсивності, у той час як для опромінених зразків отримані тонкі кільця кращої інтенсивності, які вказують на формування у покриттях дрібної полікристалічної фази. Найбільш яскраві кільця відповідають дифракційним лініям (200) ZrN і CrN та вказують на (200) переважну орієнтацію кристалітів.

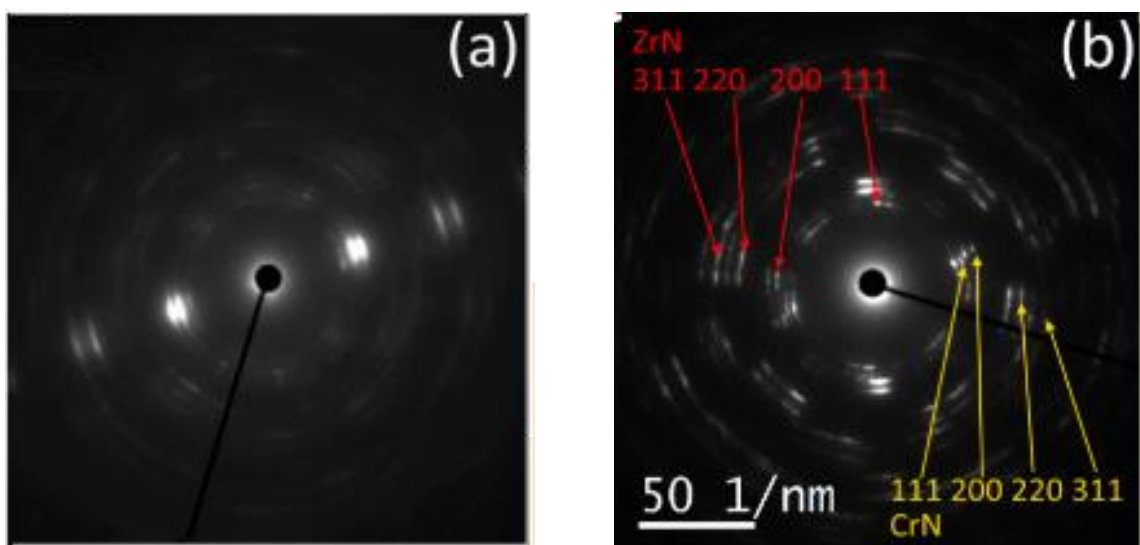


Рисунок 3 – Електроннограми від багат шарових покриттів ZrN/CrN до (а) та після (б) їх опромінення іонами Si^+ .

Зображення поверхні багат шарових покриттів ZrN/CrN отримане методом растрової електронної мікроскопії показане на рисунку 4 (зліва). Очевидно, що структура поверхні конденсатів має достатньо малу шорсткість, виражену комірчастим мікрорельєфом. Основним дефектом поверхні є крапельна фаза, представлена у вигляді напівсферичних мікроутворень. Функція розподілу кількості крапель за розмірами представлена на рисунку 4 (справа)). Встановлено, що найбільшу кількість на поверхні зразків мають краплі діаметром 1 – 2 мкм, максимальний розмір крапельної фази становить 14 мкм.

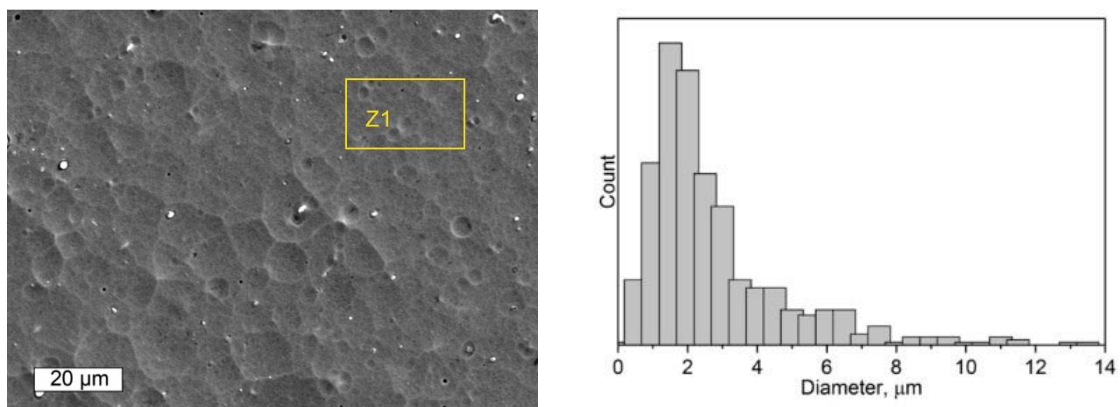


Рисунок 4 – Мікроструктура поверхні (зліва) та діаграма розподілу кількості крапель за їх розміром (справа) у багат шарових покриттях ZrN/CrN

На рисунку 5 показані електронно-мікроскопічні зображення багат шарових покриттів ZrN/CrN у поперечному перерізі до (зліва) та після (справа) їх опромінення іонами Si⁺ отримані методом ПЕМ. У випадку свіже сконденсованих покриттів обидва шари CrN та ZrN мають достатньо чіткі межі, що вказує на те, що дані шари пройшли процес релаксації. Темно-сірі шари відповідають ZrN, їх товщина складає ~(16 – 17) нм. Світло сірі шари є шарами CrN, а їх товщина становить ~(9 – 10) нм. Тобто товщина шарів у періоді (товщина бішару) складає ~(22 – 27) нм.

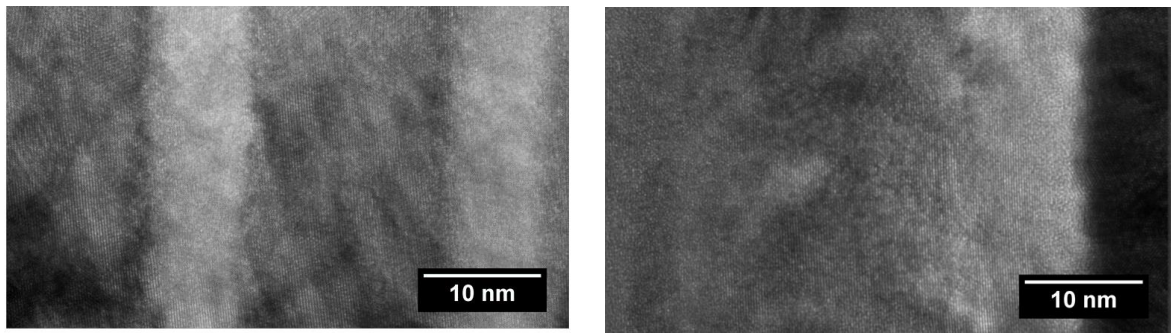


Рисунок 5 – Електронно-мікроскопічні зображення багатошарових покриттів ZrN/CrN у поперечному перерізі до (зліва) та після (справа) їх опромінення іонами Si^+ отримані методом ПЕМ.

На електронно-мікроскопічному зображенні опромінених зразків межі між шарами стають розмитими, втрачається і їх чітке визначення за кольором. Ідентифікації піддається лише перший поверхневий шар CrN, товщина якого становить 9,7 нм. Наступний за ним шар темно-сірого кольору є ZrN, він має товщину ~ 25 нм. Очевидними є значні структурні зміни у покриттях після їх опромінення, що призводять до розмиття меж поділу між шарами покриттів в результаті часткового перемішування атомів Zr та Cr.

Фур'є дифрактограми отримані від перших поверхневих шарів ZrN (зліва) та CrN (справа) показані на рисунку 6. За результатами встановлено, що кристалічна структура поверхневих шарів відповідає кубічній сингонії, а найбільш інтенсивні дифракційні рефлекси індексовані як (200).

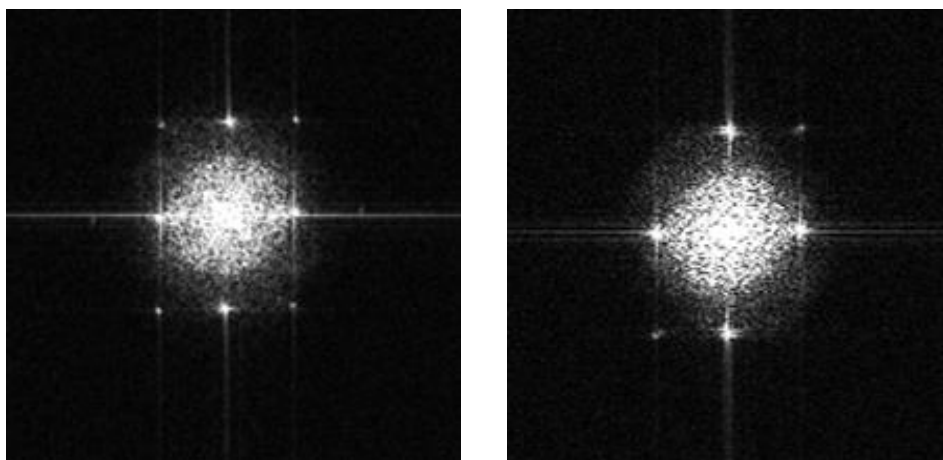


Рисунок 6 – Фур'є дифрактограми від шарів ZrN (зліва) та CrN (справа) багатошарових покриттів ZrN/CrN після їх опромінення іонами Si^+

У ході детального аналізу фазового складу шарів CrN було з'ясовано, що окрім кубічної фази ці шари містять області із аморфною фазою. Частка аморфної фази є відносно незначною та утворена в результаті імплантації іонів Si та формуванням зон іонного перемішування.

Аналіз результатів елементного складу перших шарів багат шарових покриттів ZrN/CrN після імплантації іонів Si (рисунок 7) показав, що відбулися значні зміни в стехіометрії перших шарів за рахунок таких процесів як дифузія, розчинення кремнію в решітці CrN і мікросегрегація.

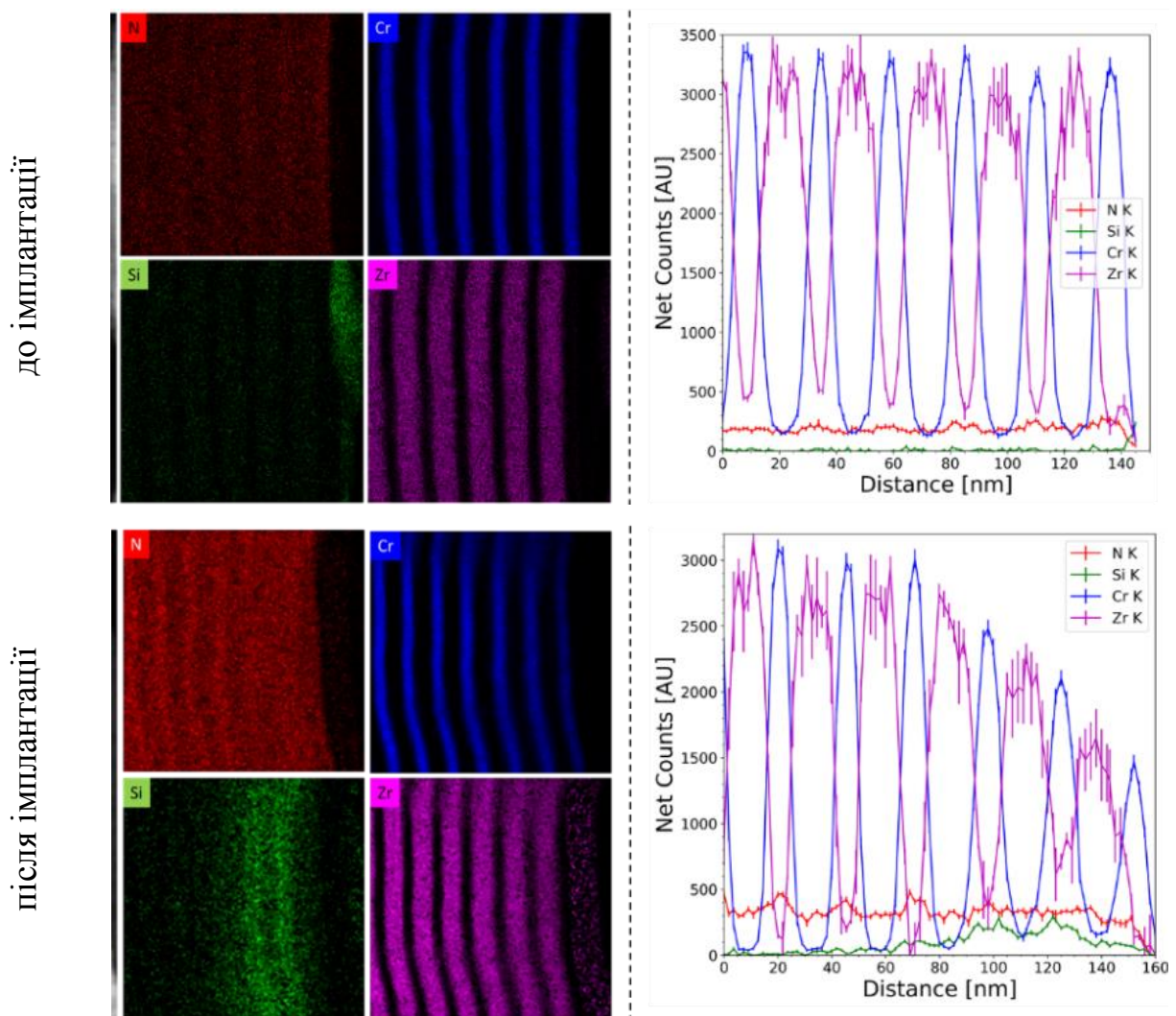


Рисунок 7 – Карти розподілу елементів у багат шарових покриттів ZrN/CrN до (зліва) та після (справа) їх опромінення іонами Si^+ та відповідні їм профілі розподілу елементів покриття за глибиною отримані методом СПЕМ-ЕДС.

У результаті формування твердого розчину Cr-Si-N і оточенні нанозерна фазою Si_xN_y у верхніх шарах, а саме в 2-му і 3-му шарах CrN, елементний склад становить $(\text{Cr}_{20}\text{Si}_{10}\text{Zr}_{28})\text{N}$, в той же час в шарі ZrN, що розташовується між 2-м та 3-м шарами CrN, склад буде помітно відрізнятися і становитиме $(\text{Cr}_{20}\text{Si}_6\text{Zr}_{25})\text{N}$ приріст. Необхідно відзначити, що у вихідному стані (до опромінення) товщина шару CrN становить до $(16,5 \div 17,2)$ нм, а ZrN ~ 26 нм). Встановлено, що у результаті імплантації відбуваються зміни не лише в елементному складі шарів, а й і їх мікроструктурі, а саме, зафіксовано збільшення товщини шару ZrN до $(35 \div 36)$ нм у результаті каскадів зіткнень атомів Zr вибитих іонами Si (а також частково іонів N).

На рисунку 8 показано електронно-мікроскопічне зображення багатошарових покриттів ZrN/CrN у поперечному перерізі та результати енергодисперсійного аналізу приповерхневих шарів після їх опромінення іонами Si^+ .

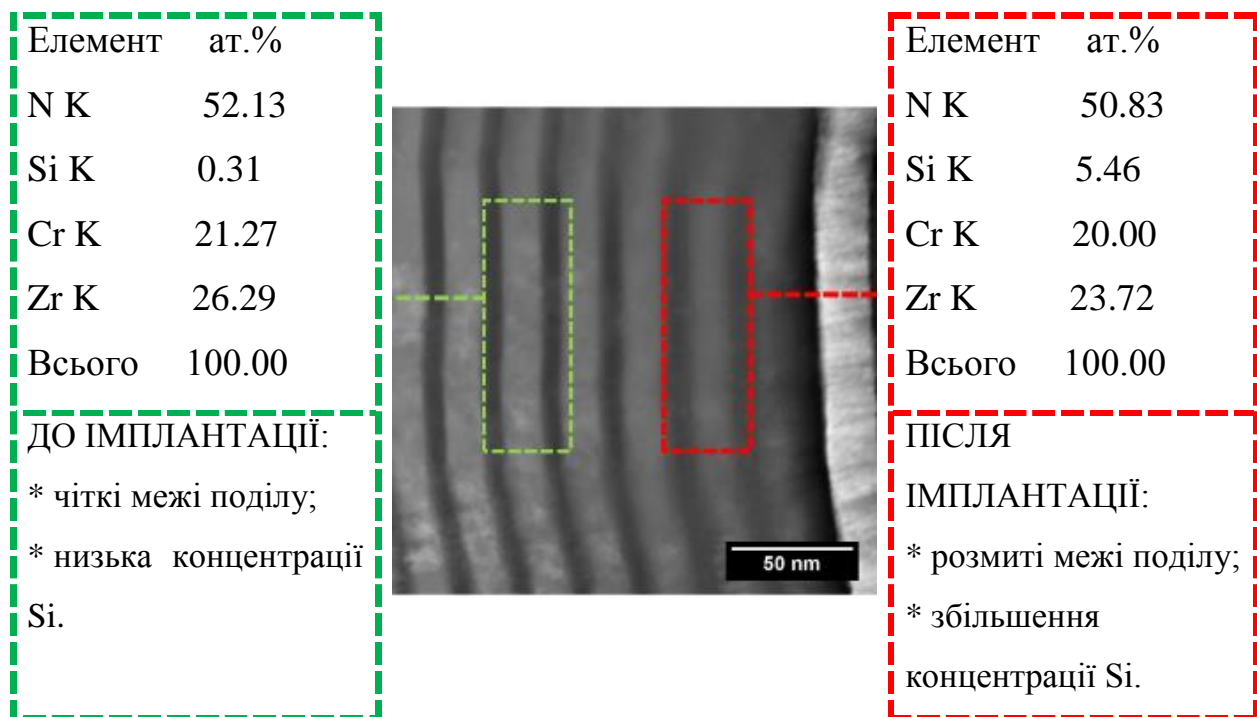


Рисунок 8 – Електронно-мікроскопічне зображення багатошарових покриттів ZrN/CrN у поперечному перерізі після їх опромінення іонами Si^+ та результати енергодисперсійного аналізу приповерхневих шарів отримані методом СПЕМ-ЕДС.

У виділених областях (жовта і зелена) з точністю до 0.3 % було пораховано концентрації складових елементів покриття у атомних відсотках. Встановлено, що концентрація атомів Si у перших поверхневих шарах становить 5.46 ат. %, однак далі від поверхні у глиб покриття його концентрація поступово зменшується до Si ~0.31 ат. %.

На рисунку 9 представлений профіль розподілу складових елементів багат шарових покриттів ZrN/CrN після їх опромінення іонами Si⁺ отриманий методом ЕДС. За отриманими даними виявлено, що азот перерозподіляється на поверхні опромінених покриттів, а його концентрація варіюється в межах (2 – 2,5) % порівняно з неопроміненими зразками. Насамперед перерозподіл атомів N пов'язаний з різницею у енергії розпилення Zr та Cr, адже на представленому профілі піки від Zr майже у 2 рази ширші піків від Cr. Тобто відбувається так званий процес «іонного змішування». Також на профілі зафіксовано хороше розчинення атомів Si у CrN шарах (до 10 ат.%), що корелюється із даними діаграми стану системи Si-Cr, відповідно до якої при кімнатній температурі розчинення атомів Si у Cr становить ~10 ат. %.

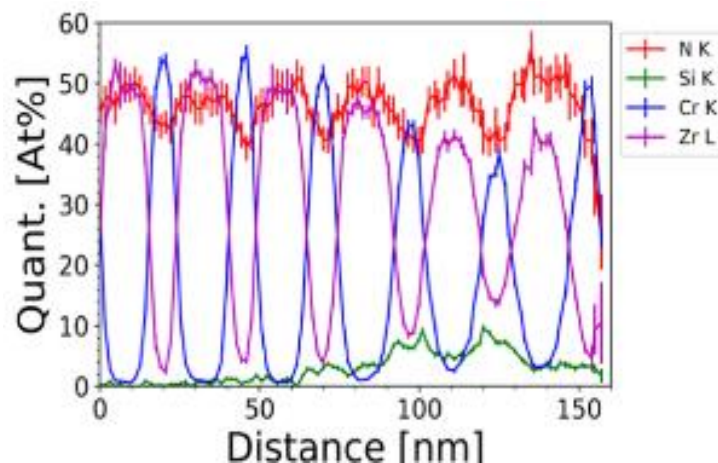


Рисунок 9 – Профіль розподілу складових елементів багат шарових покриттів ZrN/CrN після їх опромінення іонами Si⁺ отриманий методом ЕДА

Для підтвердження припущення про концентрацію атомів Si 10 ат. % у шарах Cr додатково було проведено елементний аналіз покриттів методом ВІМС. Дослідження проводилися у кількох зонах розміром яких становив 300 × 300 мкм (іонний струм 12 нА) та 450 × 450 мкм (іонний струм 55 нА). На

рисунку 9 показано типові ВІМС-профілі розподілу елементів покриття по кожній зоні. Виявлено, що сигнал від Si^+ коливається по глибині: більшу інтенсивність мають сигнали від Si в шарах CrN, ніж у ZrN. Однак найвище значення концентрації атомів кремнію було отримано не в середині шару CrN, а ближче до межі поділу CrN/ZrN. Як бачимо, глибина на якій отримані профілі ВІМС (150 нм) більша, ніж глибина сканування СПЕМ-ЕДС (120 нм), тобто отримані дані справджуються для покриттів в цілому.

Подальша обробка сигналів з використанням даних СТЕМ-ЕДС (рисунку 9) дозволила врегулювати профілі сигналів від атомів Si (рисунку 10) та побудувати «нормалізований» ВІМС-профіль (рисунку 11), за яким підтверджено концентрацію атомів кремнію у покритті (~10 ат. %).

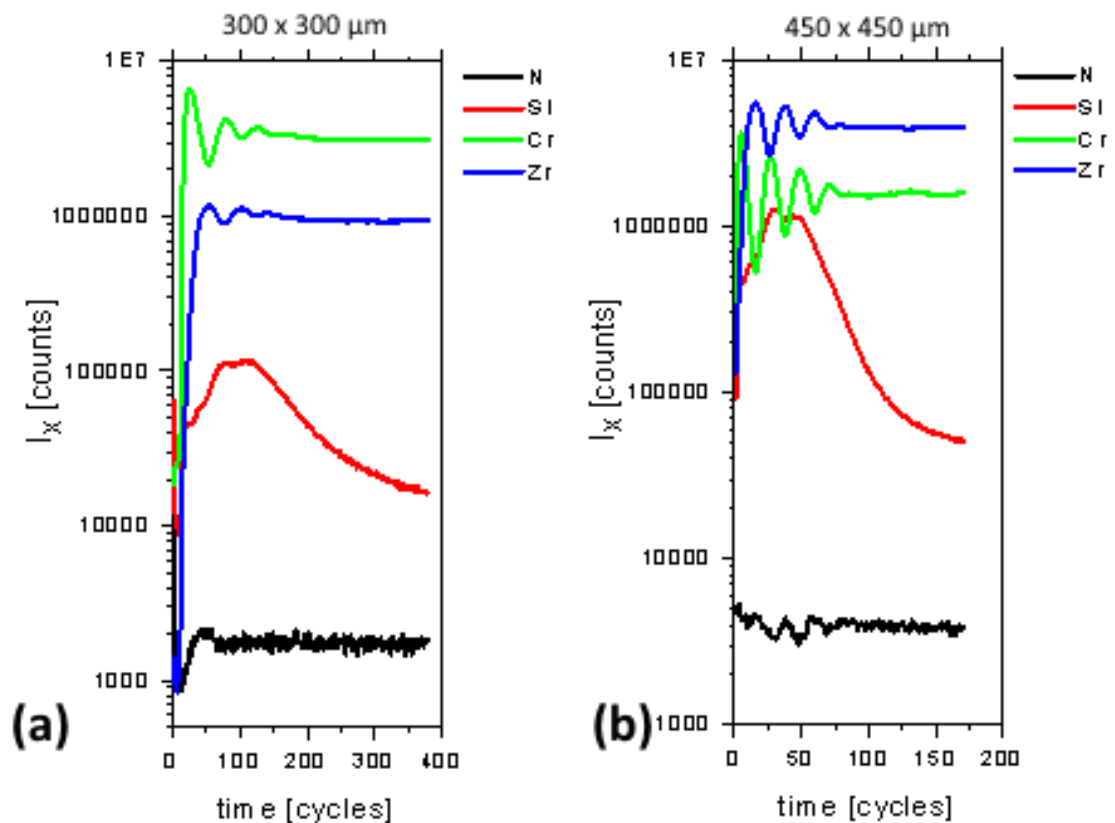


Рисунок 10 – Профілі розподілу складових елементів багатшарових покриттів ZrN/CrN після їх опромінення іонами Si^+ отримані методом ВІМС

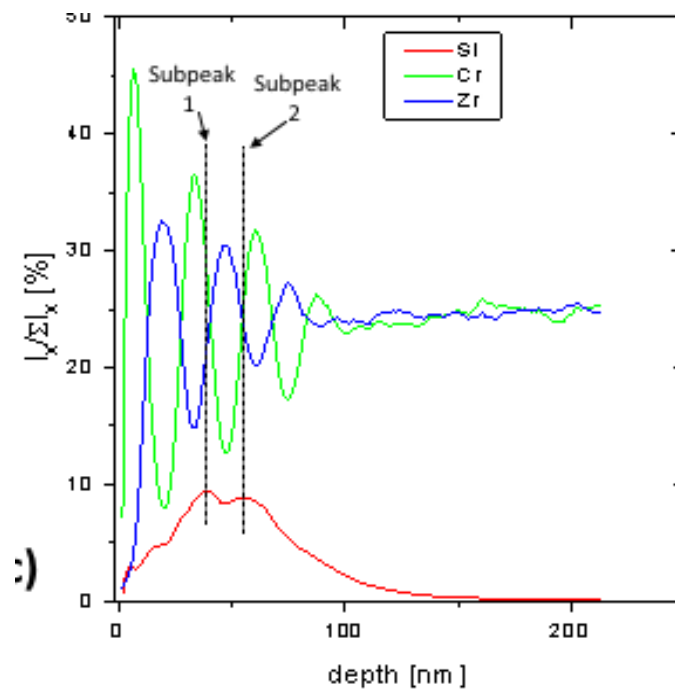


Рисунок 11 – Врегульований ВІМС профіль розподілу складових елементів багат шарових покриттів ZrN/CrN після їх опромінення іонами Si⁺

За сигналом від Si, який має форму дублету, встановлено, що вершини його піків відповідають межам поділу шарів покриття, тобто у досліджених покриттях максимальна концентрація атомів кремнію спостерігається саме на межі поділу шарів ZrN та CrN.

3.3 Вплив іонної імплантації на трибологічні властивості багат шарових покриттів ZrN/CrN

На рисунку 12 представлені результати трибологічного тестування багат шарових покриттів ZrN/CrN після їх опромінення іонами Si⁺. Після першого етапу випробування (після 35000 циклів) площа зносу покриттів становила 24,7 мкм², а для другого етапу (після 10000 циклів) – 12,9 мкм². На зношених ділянках покриттів, які можна спостерігати на рисунку 11 у формі доріжок, суттєвих пошкоджень у напрямку ковзання не виявлено.

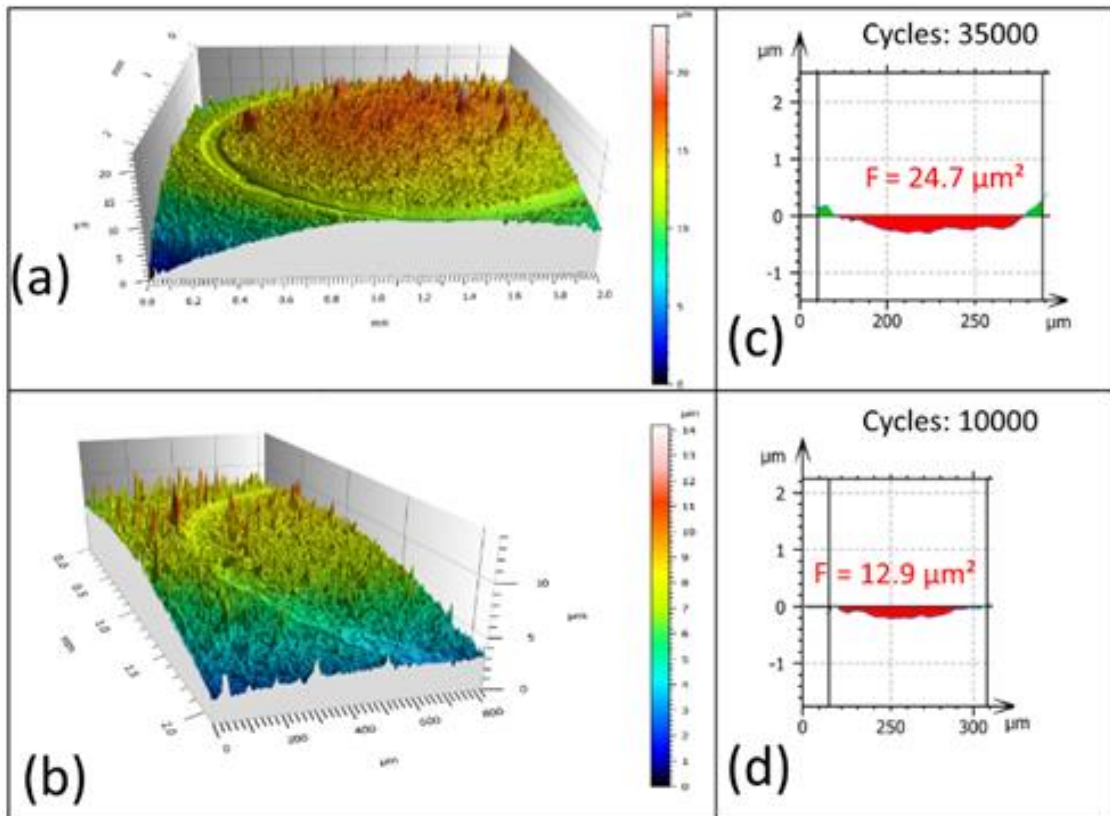


Рисунок 12 – Тривимірне зображення доріжок зносу багатошарових покриттів ZrN/CrN, опромінених іонами Si⁺, після 35 000 та 10 000 циклів та відповідні їм профілі.

Подальше вивчення профілів зносу виявило, що домінуючим механізмом зносу є стирання контртіла Si₃N₄ об покриття. Авторами роботи [42] повідомляється, що механізм зносу багатошарових покриттів CrN/ZrN залежить від товщини шарів у періоді. Товщина бішару досліджених нами покриттів становить 35 нм, та не є підставою для ефекту підвищеної зносостійкості CrN. Навпаки, частинки Si можуть виступати як третє тіло та спричиняти передачу енергії від контакту контртіла та нітридних шарів. Імплантація багатошарового покриття ZrN/CrN іонами Si⁺ дозою 10¹⁷ см⁻² зменшує швидкість зносу покриття і, як наслідок, змінює характер зносу на межі поділу шарів. Під дією циклічного напруження частинки, які відірвалися, викидаються на поверхню покриття або занурюються в його цільні шари. Подібні результати були отримані для покриттів CrSiN/ZrN, а саме коефіцієнт тертя постійно коливався після кожного взаємодії Si [43].

3.4 Результати теоретичний розрахунків

Розрахунки із перших принципів об'ємних структур CrN та ZrN, а також надрешіток на основі CrN/ZrN (001) були проведені для більш детального вивчення властивостей на межі поділу осаджених покриттів. Ми виділили надрешітки з такою орієнтацією, враховуючи той факт, що нанесені покриття текстуровані з (001) переважною орієнтацією кристалітів. На рисунку 13 показано розташування атомів у суперкомірці CrN/ZrN(001) надрешітки та атомні конфігурації навколо одного атома кремнію в $\text{Cr}_{32}\text{Si}_1\text{N}_{32}$ та $\text{Zr}_{32}\text{Si}_1\text{N}_{32}$ після структурної оптимізації.

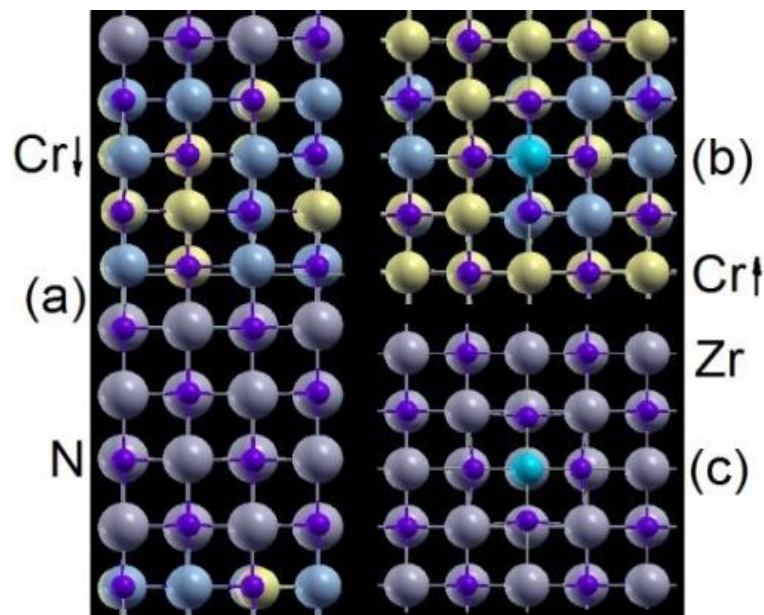


Рисунок 13 – Суперкомірці CrN/ZrN(001) надрешітки (а) та атомні конфігурації навколо атомів кремнію (сині атоми) в CrN (б) та ZrN (в) комірках гетероструктури

Встановлено, що Cr^\uparrow та Cr^\downarrow атоми випадково розповсюджені і обоє присутні на межі поділу. Їх магнітні моменти варіюються в діапазоні 2.0 – 2.2 μB в залежності від оточуючого середовища. Оскільки $a(\text{CrN}) < a(\text{ZrN})$, решітка ZrN буде зменшуватися, а CrN розширюватися побічній а–b площині (100), якщо ZrN/ CrN формують когерентну надрешітку. Це очевидно з рисунку 14, де показано зміни в міжшаровій відстані (h) вздовж напрямку [001] в гетероструктурі CrN/ZrN(001): в середині CrN та ZrN суб-одиниць $h < h(\text{CrN})$

та $h > h(\text{ZrN})$ відповідно.

Значення h на CrN/ZrN(001) переході менше середньої міжшарової відстані об'ємних CrN та ZrN (див. рисунок 15), що вказує на сильний хімічний зв'язок поблизу межі поділу. Дійсно, розрахована енергія намежіподілу для надрешітки CrN/ZrN(001) становить $-0,269 \text{ Дж/м}^2$ (формула (2)).

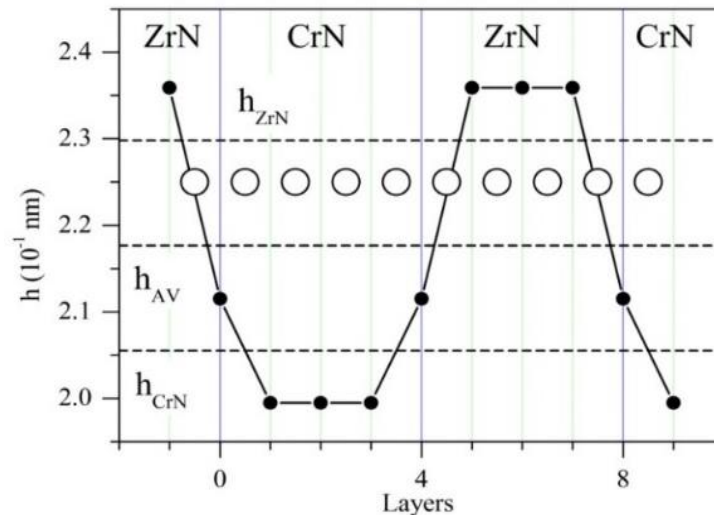


Рисунок 14 – Міжшарова відстань h в [001] напрямку. Білими колами позначено ланцюжок атомів вздовж напрямку [001]. Пунктирними горизонтальними лініями позначено міжшарову відстань в об'ємному CrN h_{CrN} , ZrN (h_{ZrN}) та $h_{\text{AV}} = \frac{1}{2} (h_{\text{CrN}} + h_{\text{ZrN}})$.

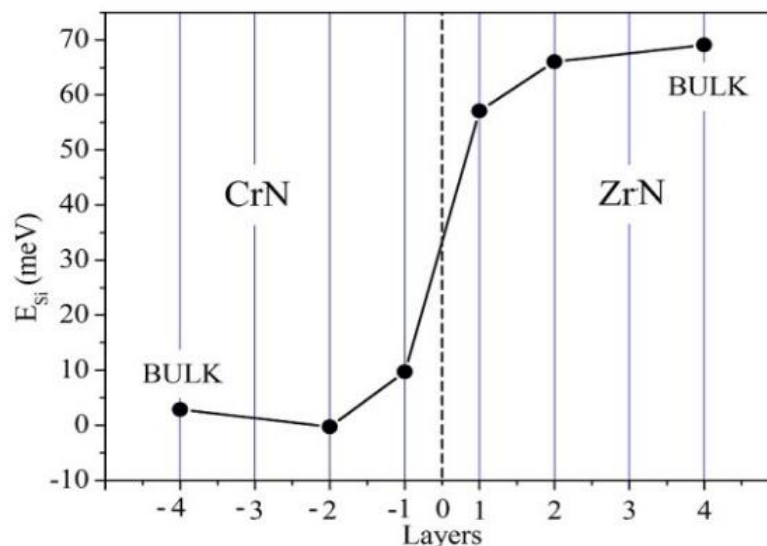


Рисунок 15 – Енергія заміщення атома металу атомом кремнію (E_{Si}) у різних шарах, вирівняних перпендикулярно напрямку [001] в гетероструктурах CrN/ZrN (001) 128-атомів. Пунктирна вертикальна лінія

позначає межу поділу. Значення E_{Si} для об'ємних CrN та ZrN були отримані для 64-атомної суперкомірки.

Негативна енергія показує, що формування межі поділу інтерфейс енергетично вигідніше у порівнянні з напруженими об'ємними CrN* та ZrN*. Однак енергія утворення розраховується згідно з рівняннями (1) - (3), $E_{Form} = 0,745$ Дж/м², є позитивною через велике значення енергії деформації $E_{Str} = 1,014$ Дж/м². Звідси випливає, що CrN/ZrN(001) надрешітка є метастабільною внаслідок великого накопичення енергії деформації, що виникає внаслідок невідповідності решіток. Оцінена енергія змішування твердого розчину Cr₁₆Zr₁₆N₃₂ складає близько 0,063 еВ/атом, що вказує на термодинамічну рушійну силу для поділу фаз на його бінарні складові. Ці висновки чітко показують, що нанесені наночарові покриття CrN/ZrN повинні мати не чіткі межі поділу.

ВИСНОВКИ

Покриття CrN/ZrN, що має багаторівневу наноархітектуру, були осаджені вакуумно-дуговим методом на сталеві підкладки та опромінені іонами Si⁺ дозою 10¹⁷ см⁻² з метою встановлення структурно-фізичних змін, які відбулися у покритті після імплантації.

За даними теоретичного моделювання та експериментальними результатами СПЕМ-ЕДС та ВІМС методів встановлено, що ефективний діапазон опромінення перевищує 120 нм при максимальній концентрації Si ~ 10 ат. %, яка досягається на межі поділу між 2-м і 3-м бішарами.

Розрахунки із перших принципів енергії формування гетероструктури CrN/ZrN(001) показали, що формувати межу поділу порівняно енергетично вигідніше з тетрагонально деформованими об'ємними нітридами CrN та ZrN. Однак енергія межіподілу має позитивну величину, що вказує на те, що надрешітка CrN/ZrN(001) повинна бути метастабільною через велике накопичення енергії деформації, що виникає внаслідок невідповідності решіток CrN та ZrN. Розрахунок енергії заміщення атомів металів атомами кремнію в різних шарах навколо межі поділу в надрешітці вказує на те, що кремній буде мати більшу концентрацію в шарах CrN поблизу межі поділу, що узгоджується із результатами ЕДС та ВІМС методів.

Отримані дані та обґрунтовані на їх основі твердження дають практичне розуміння еволюції CrN/ZrN структури та розширюють сфери застосування CrN/ZrN покриттів.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

- [1] M. Arif Sazali, N.K. Alang Md Rashid, K. Hamzah, A review on multilayer radiation shielding, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 555 (2019). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/555/1/012008>.
- [2] P. Leroux, Radiation tolerant electronics, *Electron.* 8 (2019) 10–12. <https://doi.org/10.3390/electronics8070730>.
- [3] S.J. Zinkle, G.S. Was, Materials challenges in nuclear energy, *Acta Mater.* 61 (2013) 735–758. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.11.004>.
- [4] A.D. Pogrebnyak, A.P. Shpak, N.A. Azarenkov, V.M. Beresnev, Structures and properties of hard and superhard nanocomposite coatings, *Physics-Uspekhi.* 52 (2009) 29–54. <https://doi.org/10.3367/UFNe.0179.200901b.0035>.
- [5] S.A. Barnett, A. Madan, Hardness and stability of metal–nitride nanoscale multilayers, *Scr. Mater.* 50 (2004) 739–744. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2003.11.042>.
- [6] M.A. Auger, J.J. Araiza, C. Falcony, O. Sánchez, J.M. Albella, Hardness and tribology measurements on ZrN coatings deposited by reactive sputtering technique, *Vacuum.* 81 (2007) 1462–1465. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2007.04.009>.
- [7] 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, Mechanical and tribological properties evaluation of cathodic arc deposited CrN/ZrN multilayer coatings, *Surf. Coatings Technol.* 206 (2011) 1744–1752. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.10.029>.
- [8] S.-F. Chen, Y.-C. Kuo, C.-J. Wang, S.-H. Huang, J.-W. Lee, Y.-C. Chan, H.-W. Chen, J.-G. Duh, T.-E. Hsieh, The effect of Cr/Zr chemical composition ratios on the mechanical properties of CrN/ZrN multilayered coatings deposited by cathodic arc deposition system, *Surf. Coatings Technol.* 231 (2013) 247–252. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.03.002>.
- [9] J.J. Zhang, M.X. Wang, J. Yang, Q.X. Liu, D.J. Li, Enhancing mechanical and tribological performance of multilayered CrN/ZrN coatings, *Surf. Coatings Technol.* 201 (2007) 5186–5189. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.07.093>.
- [10] S. Kumar Singh, S. Chattopadhyaya, A. Pramanik, S. Kumar,

Experimental investigation of CrN coating deposited by PVD Process, IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 691 (2019). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/691/1/012042>.

[11] M.-K. Kim, Synthesis and Characterization of Multilayer CrN/ZrN Coatings, *Met. Mater. Int.* 14 (2008) 465–470. <https://doi.org/10.3365/met.mat.2008.08.465>.

[12] J. Tang, M. Hong, Y. Wang, W. Qin, F. Ren, L. Dong, H. Wang, L. Hu, G. Cai, C. Jiang, Microstructural evolution of nanochannel CrN films under ion irradiation at elevated temperature and post-irradiation annealing, *J. Nucl. Mater.* 500 (2018) 242–251. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.12.040>.

[13] P. Mohamadian Samim, A. Fattah-alhosseini, H. Elmkhah, O. Imantalab, A study on the corrosion resistance of ZrN/CrN multilayer nanostructured coating applied on AISI 304 stainless steel using Arc-PVD method in 3.5 wt% NaCl solution, *Mater. Res. Express.* 6 (2019) 126426. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab5ab6>.

[14] M.X. Wang, J.J. Zhang, Q.X. Liu, D.J. Li, Magnetron sputtering deposition of polycrystalline CrN/ZrN superlattice coatings, *Surf. Rev. Lett.* 13 (2006) 173–177. <https://doi.org/10.1142/S0218625X06008177>.

[15] Z.G. Zhang, O. Rapaud, N. Allain, D. Merics, M. Baraket, C. Dong, C. Coddet, Microstructures and tribological properties of CrN/ZrN nanoscale multilayer coatings, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 4020–4026. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.10.075>.

[16] L. Jiao, K.Y. Yu, D. Chen, C. Jacob, L. Shao, X. Zhang, H. Wang, Radiation tolerant nanocrystalline ZrN films under high dose heavy-ion irradiations, *J. Appl. Phys.* 117 (2015). <https://doi.org/10.1063/1.4917381>.

[17] Z. Wu, Y. Wu, Q. Wang, A comparative investigation on structure evolution of ZrN and CrN coatings against ion irradiation, *Heliyon.* 5 (2019) e01370. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01370>.

[18] O. V. Maksakova, A.D. Pogrebnjak, G. Yerbolatova, V.M. Beresnev, A.I. Kupchishin, L.S. Baymoldanova, Triple sandwich design of multilayered (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) hard coating with nanoscale architecture: microstructure and composition, *Mater. Res. Express.* 6 (2019) 106438. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab4018>.

[19] 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, Nanoscale architecture of (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) nanocomposite coatings: Microstructure, composition, mechanical properties and first-principles calculations, *J. Alloys Compd.* 831 (2020) 154808. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154808>.

[20] A.A. Vereschaka, S. Grigoriev, N.N. Sitnikov, J.I. Bublikov, A.D.L. Batako, Effect produced by thickness of nanolayers of multilayer composite wear-resistant coating on tool life of metal-cutting tool in turning of steel AISI 321, *Procedia CIRP.* 77 (2018) 549–552. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2018.08.236>.

[21] Arif Sazali, M.; Alang Md Rashid, N. K.; Hamzah, K. A Review on Multilayer Radiation Shielding. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2019, 555 (1). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/555/1/012008>.

[22] Vredenberg A.M., Saris F.W., Pers N.M. et. al. Residual stress and microstructure of Fe and Ti surface layers after 1 MeV N⁺ implantation of high dose//*MRS.*– 1990.– Vol. 157. – P. 853-858.

[23] Моисеев В.Ф., Фукс-Рабинович Г.С., Досбаева Г.К. и др. Влияние азота на структуру и свойства упрочняющих поверхностных покрытий на основе титана//*ФХОМ.* – 1991. – № 2. – С. 118-121.

[24] Tyurin Yu.N., Pogrebnjak A.D. Advances in the development of detonation technologies and equipment for coating deposition//*Surf. and Coat. Technol.* – 1999. – Vol. 111. – P. 269-275.

[25] Pogrebnjak A.D., Proskurovskii D.I. Modification of metal surface layer properties using pulsed electron beams//*Phys. Stat. Sol. A.* – 1994. – Vol. 145, No. 9. – P. 9-49.

[26] 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, Antibacterial Effect of Au Implantation in Ductile Nanocomposite Multilayer (TiAlSiY)N/CrN Coatings, *ACS Appl. Mater. & Interfaces.* 11 (2019) 48540–48550. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b16328>.

[27] Kaikai Li, Shuang Yu, Changsheng Ma, Fei Lu, Kaijing Liu, Yuhang Xu, Changdong Ma. Near-infrared emission in Er:ZnO thin films with embedded Si nanoparticles synthesized by ion implantation. *Materials Research Express* 2020, 7 (6), 066402. <https://doi.org/10.1088/2053->

1591/ab9858

[28] S. Matteson, M.A. Nicolet, Ion Mixing, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 13 (1983) 339–362. <https://doi.org/10.1146/annurev.ms.13.080183.002011>.

[29] Stoller, R. E.; Toloczko, M. B.; Was, G. S.; Certain, A. G.; Dwaraknath, S.; Garner, F. A. On the Use of SRIM for Computing Radiation Damage Exposure. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* 2013, 310, 75–80. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2013.05.008>.

[30] Ziegler, J. F.; Ziegler, M. D.; Biersack, J. P. SRIM – The Stopping and Range of Ions in Matter (2010). *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* 2010, 268 (11–12), 1818–1823. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.02.091>.

[31] Metropolis N., Ulam S. The Monte Carlo method // *Journal of American Statistical Association.* 1949. V. 44. № 249. P. 335–341.

[32] Holec, D.; Tasnádi, F.; Wagner, P.; Friák, M.; Neugebauer, J.; Mayrhofer, P. H.; Keckes, J. Macroscopic Elastic Properties of Textured ZrN-AlN Polycrystalline Aggregates: From Ab Initio Calculations to Grain-Scale Interactions. *Phys. Rev. B* 2014, 90 (18), 184106. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.184106>.

[33] Giannozzi, P.; Baroni, S.; Bonini, N.; Calandra, M.; Car, R.; Cavazzoni, C.; Ceresoli, D.; Chiarotti, G. L.; Cococcioni, M.; Dabo, I.; Dal Corso, A.; De Gironcoli, S.; Fabris, S.; Fratesi, G.; Gebauer, R.; Gerstmann, U.; Gougoussis, C.; Kokalj, A.; Lazzeri, M.; Martin-Samos, L.; Marzari, N.; Mauri, F.; Mazzarello, R.; Paolini, S.; Pasquarello, A.; Paulatto, L.; Sbraccia, C.; Scandolo, S.; Sclauzero, G.; Seitsonen, A. P.; Smogunov, A.; Umari, P.; Wentzcovitch, R. M. QUANTUM ESPRESSO: A Modular and Open-Source Software Project for Quantum Simulations of Materials. *J. Phys. Condens. Matter* 2009, 21 (39). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>.

[34] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* 1996, 77 (18), 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.

[35] Billeter, S. R.; Curioni, A.; Andreoni, W. Efficient Linear Scaling Geometry Optimization and Transition-State Search for Direct Wavefunction Optimization Schemes in Density Functional Theory Using a Plane-Wave Basis. *Comput. Mater. Sci.* 2003, 27 (4), 437–445.

[https://doi.org/10.1016/S0927-0256\(03\)00043-0](https://doi.org/10.1016/S0927-0256(03)00043-0).

[36] Horstemeyer, M. F. *Integrated Computational Materials Engineering (ICME) for Metals: Concepts and Case Studies*; John Wiley & Sons, Inc., 2018.

[37] 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. 2003.

[38] Zhou, L.; Holec, D.; Mayrhofer, P. H. Ab Initio Study of the Alloying Effect of Transition Metals on Structure, Stability and Ductility of CrN. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2013, 46 (36), 365301. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/36/365301>.

[39] Uglov, V. V.; Kvasov, N. T.; Remnev, G. E.; Polikarpov, R. V. On the Physical Nature of the Threshold Displacement Energy in Radiation Physics. *J. Surf. Investig.* 2015, 9 (6), 1206–1212. <https://doi.org/10.1134/S102745101506021X>

[40] Konstantinov, S. V.; Wendler, E.; Komarov, F. F.; Zaikov, V. A. Radiation Tolerance of Nanostructured TiAlN Coatings under Ar⁺ Ion Irradiation. *Surf. Coatings Technol.* 2020, 386, 125493. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125493>.

[41] Hong, M.; Ren, F.; Zhang, H.; Xiao, X.; Yang, B.; Tian, C.; Fu, D.; Wang, Y.; Jiang, C. Enhanced Radiation Tolerance in Nitride Multilayered Nanofilms with Small Period-Thicknesses. *Appl. Phys. Lett.* 2012, 101 (15). <https://doi.org/10.1063/1.4759004>.

[42] Chen, S.-F.; Kuo, Y.-C.; Wang, C.-J.; Huang, S.-H.; Lee, J.-W.; Chan, Y.-C.; Chen, H.-W.; Duh, J.-G.; Hsieh, T.-E. The Effect of Cr/Zr Chemical Composition Ratios on the Mechanical Properties of CrN/ZrN Multilayered Coatings Deposited by Cathodic Arc Deposition System. *Surf. Coatings Technol.* 2013, 231, 247–252. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.03.002>.

[43] Zhang, Z.; Rapaud, O.; Allain, N.; Mercs, D.; Baraket, M.; Dong, C.; Coddet, C. Characterizations of Magnetron Sputtered CrSiN/ZrN Multilayer Coatings-from Structure to Tribological Behaviors. *Adv. Eng. Mater.* 2009, 11 (8), 667–673. <https://doi.org/10.1002/adem.200900051>.