

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.Чорноус

**ЗВІТ
ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ**

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

**ОДЕРЖАННЯ БАГАТОШАРОВИХ НІТРИДНИХ ПОКРИТТІВ
НА ОСНОВІ НІТРИДІВ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ
ПРИ РІЗНИХ УМОВАХ ОСАДЖЕННЯ
(проміжний)**

Керівник НДР
канд. фіз.-мат. наук

В.М.Рогоз

2021

Рукопис закінчено 22 грудня 2021 р.

Результати роботи розглянуто науковою радою СумДУ, протокол від 25 листопада 2021 р. № 5

СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР, п.н.с., канд.фіз.-мат. наук,старш. викл.	_____	В.М. Рогоз (вступ, підрозділ 1.1)
	22.12.2021 р.	
Відповідальний виконавець НДР, м.н.с., аспірантка	_____	К.В. Смирнова (підрозділи 1.3, 3.2)
	22.12.2021 р.	
Виконавці: с.н.с., канд. фіз.-мат. наук, старш. викл.	_____	А.А. Багдасарян (підрозділи 1.2.1, 2.2.2)
	22.12.2021 р.	
м.н.с., аспірант	_____	В.В. Буранич (підрозділи 1.2.3,3.1)
	22.12.2021 р.	
канд. фіз.-мат. наук	_____	Б.О. Постольний (підрозділи 2.1.2, 1.2.2)
	22.12.2021 р.	
студент	_____	В.В. Остольський (підрозділ 2.1.1)
	22.12.2021 р.	
студентка	_____	С.С. Шмакова (підрозділ 2.2.1)
	22.12.2021 р.	
студент	_____	В.В. Черненко (підрозділ 3.1.1)
	22.12.2021 р.	
студент	_____	М.А. Погорєлий (підрозділ 3.1.2)
	22.12.2021 р.	

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 63 с., 3 табл., 15 рис., 102 джерела.

ВАКУУМНО-ДУГОВЕ ОСАДЖЕННЯ, ВИСОКОЕНТРОПІЙНИЙ СПЛАВ, КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА, НІТРИДНІ ПОКРИТТЯ, ТВЕРДІСТЬ

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 експериментальних методів, а саме: 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.

Основним результатом, є те, що було проведено первинні розрахунки та дослідження структурних та субструктурних залежностей нітридних одно- та багат шарових плівок високоентропійних сплавів на основі Ti, Zr, Hf, Nb, V, Al, Y, Si та Mo. Було встановлено, що вакансійні дефекти є домінуючим типом дефектів у нітридних покриттях на основі високоентропійних сплавів.

Наукова новизна результатів полягає у тому, що було вперше досліджено нітридні покриття на основі високоентропійних сплавів тугоплавких металів до та після опромінення іонами Xe^{14+} високої енергії 200 MeV, які продемонстрували високу твердість (33 ГПа), низькі коефіцієнт тертя (0,49) та швидкість зносу

($9,71 \times 10^{-6} \text{ мм}^3 \text{ м}^{-1} \text{ Н}^{-1}$). Проведені експерименти дозволили більш детально вивчити питання щодо природи механізмів утворення радіаційних дефектів та впливу опромінення на дефектну структуру багатоелементних захисних покриттів.

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	6
ВСТУП.....	7
1 ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТОВСТЕЙ БАГАТОШАРОВИХ ПОКРИТТІВ	10
1.1 Кінетика процесу формування покриття.....	10
1.2 Особливості структури багат шарових покриттів	11
1.2.1 Вплив розміру нанозерен та меж розділу на характеристики покриттів	11
1.2.2 Перехід від мікрометрової товщини бішару до нанорозмірної	15
1.2.3 Вплив залишкового тиску на характеристики покриттів	16
1.3 Поняття терміну ВЕС	18
2 МЕТОДИКА СИНТЕЗУ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ПОКРИТТІВ	21
2.1 Дослідження одношарових ВЕСН покриттів	21
2.1.1 Осадження одношарових покриттів.....	21
2.1.2 Методи дослідження (TiZrHfNbV)N покриттів	21
2.2 Методика отримання і вивчення багат шарових покриттів	22
2.2.1 Осадження покриттів	22
2.2.2 Методи дослідження багат шарових покриттів	23
3 РЕЗУЛЬТАТИ	26
3.1 Одношарові ВЕСН покриття	26
3.1.1 Фазова та структурна стабільність опромінених покриттів (TiZrHfNbV)N.....	26
3.1.2 Вплив іонної імплантації на механічні та трибологічні властивості	32
3.2 Дослідження багат шарових покриттів	34
ВИСНОВКИ	51
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ	53

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ВЕС – високоентропійний сплав;

ВЕСН – нітрид високоентропійного сплаву;

СА–PVD – катодно-дугове осадження з парової фази;

ПЕМ – просвічуюча електронна мікроскопія;

– - ;

XRD – рентгенівська дифракція;

РФЕС – рентгенівська фотоелектронна спектроскопія;

SEM – растрова електронна мікроскопія;

SRIM – « »;

– ;

– ’ ;

ГЦК – гранецентрована кубічна гратка;

U_b – , ;

DC – постійний струм;

P_N – тиск робочого газу;

H – ;

E – () .

ВСТУП

Технології фізичного осадження з парової фази дозволяють виготовляти тверді та зносостійкі покриття нижче їх температур розм'якшення або відпуску [1]. Розвиток технологій осадження дає надійні орієнтири для проектування високоефективних виробів, а отже, викликає багато питань щодо їх застосування. Найбільш поширеними методами осадження захисних покриттів із твердих матеріалів визнано магнетронне напилення (MS) та катодно-дугове осадження з парової фази (CA-PVD). У той час як MS забезпечує кращий контроль стехіометрії покриття та меншу генерацію дефектів, техніка CA-PVD забезпечує більш стабільний процес при більш високих швидкостях осадження разом із гарною однорідністю навіть на об'єктах складної форми. Тугоплавкі метали (Ti, Cr і Zr), зокрема, характеризуються меншим виходом напилення [2], що, у свою чергу, зменшує експлуатаційну швидкість осадження. Така затримка ускладнює технологічний процес, коли потрібні товсті (понад 1 мкм) покриття. Прикладами таких продуктів є свердла, ріжучі інструменти, шестерні та інші [3–5]. Техніка CA-PVD забезпечує швидкість осадження 15–20 нм/с для нефільтрованого та 3–5 нм/с для фільтрованого дугового процесу, відповідно. Тому більш гнучкий процес CA-PVD частіше залучається в промислових застосуваннях [1].

Високоентропійні сплави (ВЕС), або сплави з концентрованим твердим розчином, або сплави з багатьма основними елементами представляють нове покоління класу матеріалів [6, 7]. Завдяки високій деформації решітки та складному хімічному середовищу більшість ВЕС демонструють багатообіцяючу радіаційну стійкість [8–10]. 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 1×10^{16} см⁻²) [9]. Дослідження, присвячені дослідженню радіаційної поведінки ОЦК-структурованого тугоплавкого ВЕС $Ti_2ZrHfV_{0.5}Mo_{0.2}$, показують чудову стійкість до опромінення [8]. Виявлено, що висока стійкість до радіаційного пошкодження

ВЕС пов'язана зі слабкою рухливістю дислокацій [11] та зміною процесу розсіювання енергії [12].

Складніша ситуація виникає при дослідженні механізмів радіаційної стійкості ВЕС з різними домішками, такими як вуглець (С) або азот (N), та захисних покриттів на їх основі [12–17]. Лу та ін. повідомляють, що присутність С у сплаві FeMnNiCoCr пригнічує утворення радіаційних дефектів за рахунок посилення рекомбінації пар Френкеля [13]. В експериментальному дослідженні [14] 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 [18–23].

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. Багат шарові нанокompозитні покриття становлять особливий інтерес, так як вони мають деякі спеціальні фізичні, хімічні та мікромеханічні властивості, такі як високотемпературна стабільність [24], твердість і покращені теплозахисні властивості, які найбільш підходять для роботи при екстремальних трибологічних умовах [25–28].

Незважаючи на зусилля досліджень, залишається неоднозначною природа механізмів утворення радіаційних дефектів та вплив опромінення на дефектну структуру багат елементних захисних покриттів. Було осаджено одно- та

багатошарові захисні нітридні покриття, проведено дослідження мікроструктури, фазового складу, фізико-механичних властивостей і трибологічної поведінки. Також було вивчено дефектну структуру ВЕСН, опромінених іонами Xe^{14+} високої енергії 200 MeV.

1 ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТОВСТЕЙ 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 зародкоутворення 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 [23, 29]. 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 зародкоутворення до початку зростання зерен [30], проте в [31, 32] вже розвинені певні підходи та моделі.

Залежно від різниці у міцності зв'язків адатом - підкладка та адатом - адатом можуть мати місце різні механізми зростання [33]. Якщо атоми пов'язані міцно, відбувається тривимірний острівцевий (зародковий) механізм зростання (Фольмера - Вебера), у цьому разі зароджуються невеликі стабільні кластери, які об'єднуються в острівці і зростаються в безперервну плівку. Такий механізм характерний для металевих плівок. Якщо ж зв'язок розпиленних 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 коалісценцію та пов'язані з рекристалізацією процеси. З іншого боку, потенціал зміщення на підкладці є одним з найважливіших контрольованих параметрів осадження, який впливає на рухливість атомів під час осадження покриття. Тому вивчення ролі напруги зміщення для усунення структурних дефектів представляє особливий науковий інтерес, оскільки різні дефекти значно погіршують властивості покриття. Наприклад, металеві краплі можуть збільшувати швидкість зносу покриття, що погіршує однорідність структури та створює неконтрольовані межі розділу із зародженням внутрішніх дефектів [34–36]. Недосконалі покриття за наявності таких дефектів, як пори, тріщини та порожнечі, які або присутні за своєю природою, або породжуються при видаленні мікрокрапель та вузлових дефектів, можуть піддаватися 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 міжкристалітну фазу (кінцева стадія) [37]. 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 [38–40]. 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 [41, 42].

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, ущільненні меж зерен та локалізації радіаційних дефектів, що призводить до змін властивостей покриттів [43, 44]. При цьому оптимальним

методом управління розмірами кристалітів у напрямку зростання покриття є формування багатошарової архітектури з нанорозмірними шарами. 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 [43].

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

При осадженні багатошарової структури відбувається збільшення частки міжфазних меж 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 [45, 46]. Тому дослідження фазового стану, структури та фізико-механічних властивостей даних нанорозмірних комплексів становлять особливий науковий та практичний інтерес.

Відповідно до зворотнього ефекту Холла - Петча [47] 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 [37, 38] 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 ґраток 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 [44, 48].

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 [49, 50], 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 [23]. 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 [51, 52].

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. Також 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 [53] вивчено розподіл структурних властивостей раніше отриманих твердих та надтвердих багатошарових PVD-покриттів залежно від обсягу міжфазних границь.. 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.

1.2.2 Перехід від мікрометрової товщини бішару до нанорозмірної

При дослідженні покриттів з багат шаровою архітектурою (рис. 1.1) основну роль відіграє товщина бішару обраної системи (період модуляції). В даному випадку періодичність та ефект багат шаровості сприятимуть поліпшенню якості покриттів, оскільки на міжфазних межах відбувається формування нових з'єднань, взаємозаміщення та перерозподіл дефектів при осадженні. При цьому особливо важливим фактором ефективності меж розділу є їх питомий обсяг щодо загальної товщини покриття, а також товщини окремих шарів [54, 55].

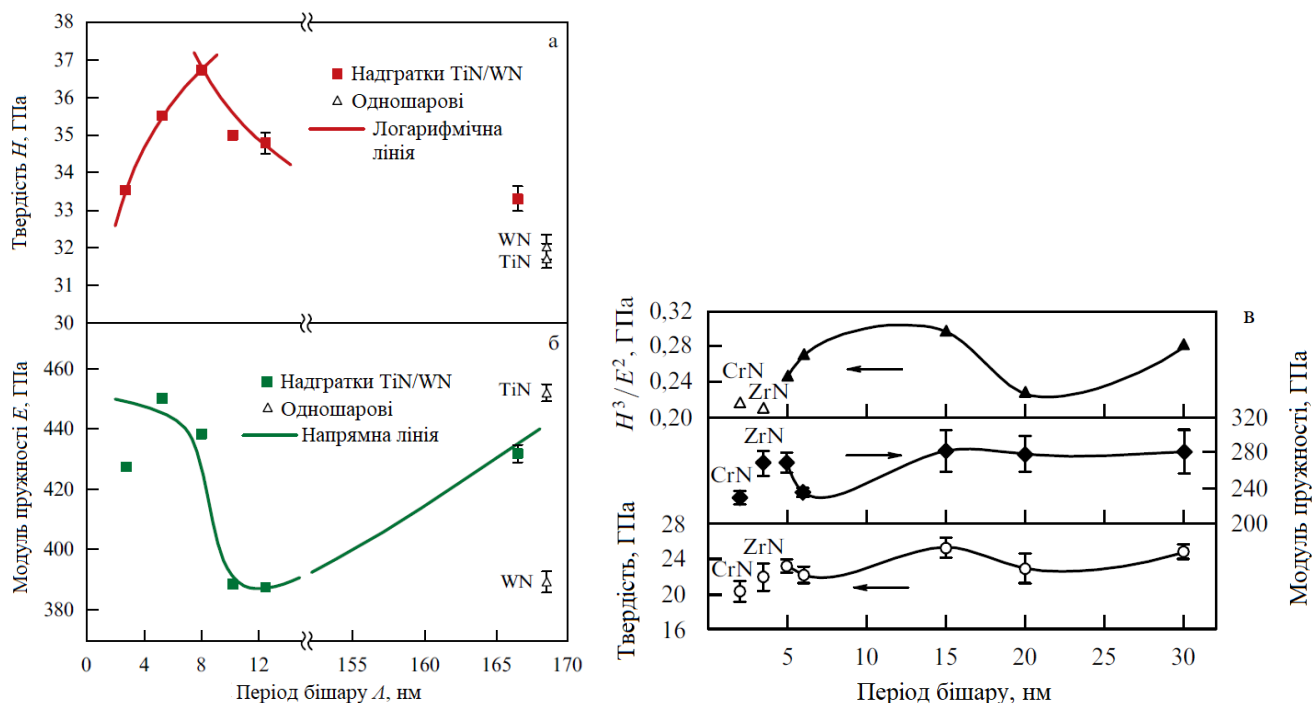


Рисунок 1.1 — Залежність твердості (а) і модуля пружності (б) від періоду бішару для надрешіток TiN/WN [58]. Твердість, модуль пружності та деформація в залежності від товщини бішару CrN/ZrN покриттів [57]

При розгляді публікацій різних авторів, які досліджували наноструктурні покриття ZrN/CrN із застосуванням фізичних методів осадження, товщина бішарів 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 [40, 56].

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 [57] та TiN/WN [58]. 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.

1.2.3 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. 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 [23, 59]. Аналізуючи дані, представлені в літературі, можна припустити, що при низьких температурах підкладки вплив об'ємної дифузії незначний і в динаміці процесу зростання основну роль грає рухливість адатомів на поверхні, що осаджується [60]. Таким чином, мікроструктура і внутрішні напруження тонкої плівки визначаються головним чином нормованим моментом, який надається зростаючій плівці:

$$P_n^* = \gamma(ME)^{1/2}, \quad (1.1)$$

де M - маса іона,

E - енергія іона,

γ - 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 Торнтон) [32]). В результаті міжатомних взаємодій в області зазорів між стовпчастими зернами слід очікувати також появи розтягуючих напружень [61]. 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, розтягуюче напруження досягає максимуму. Це супроводжується різким переходом від розтягуючої напруженості до напруженості стиснення, формується мікроструктура зони Т-типу, що складається з щільнопакованих колон. При таких значеннях P_n^* міжатомні сили, які в іншому випадку призводили б до розтягуючої напруженості, зменшуються, оскільки розмір і кількість порожнечі додатково знижуються в результаті великої рухливості адатомів. Залишкові напруження в плівці істотно впливають на її адгезію до підкладки і часто призводять до відшаровування [62]. 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 розпилених 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 [63]. 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 грати через домішкових атомів застосування, вплив домішкових атомів на рухливість адатомів) і вимагає подальшого вивчення.

1.3 Поняття терміну ВЕС

Перші результати дослідження багатокомпонентних та високоентропійних кристалічних сплавів [64–68] 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 [69].

Фраза «висока ентропія» мотивує визначення, засноване на величині ентропії. Таким чином, визначення відокремлює низько- ($S^{SS, \text{ідеал}} < 0,69R$, де $S^{SS, \text{ідеал}}$ — це загальна конфігураційна молярна ентропія в ідеальному твердому розчині, а R — газова постійна), середньо- ($0,69R < S^{SS, \text{ідеал}} < 1,61R$) і високоентропійні ($S^{SS, \text{ідеал}} > 1,61R$) сплави [69]. Рівняння Больцмана дає простий підхід до оцінки $S^{SS, \text{ідеал}}$ 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 [70]. 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 [71]. 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 [72] 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 $S^{SS, \text{ідеал}} > 1,36R$ або $S^{SS, \text{ідеал}} > 1,5R$. 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.

2 МЕТОДИКА СИНТЕЗУ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ПОКРИТТІВ

2.1 Дослідження одношарових ВЕСН покриттів

2.1.1 Осадження одношарових покриттів

Катооди з високоентропійного сплаву складу $Ti_{35}Zr_{25}Hf_{15}Hf_{20}V_5$ 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 12Х18Н9Т – С $\leq 0,12$ мас. %; Si $\leq 0,8$ мас. %; Mn $\leq 2,0$ мас. %; Cr $-17\div 20$ мас. %; Ni - $8\div 11$ 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: 5×10^{11} (5E11), 5×10^{12} (5E12) та 5×10^{13} (5E13) іонів/см².

2.1.2 Методи дослідження (TiZrHfNbV)N покриттів

Для дослідження структурних дефектів покриттів проводили звичайні вимірювання часу життя позитронів (LT). Використовували спектрометр LT на основі фотопомножувачів Hamamatsu H3378-50 зі сцинтиляторами BaF_2 , цифровий блок живлення APU 8002 виробництва TechnoAPCo. Ltd. (Японія). Часова роздільна здатність дорівнює 180 пс. Джерелом позитронів був ізотоп ^{22}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[73]. Для розрахунку профілів імплантації покриттів (TiZrHfNbV)N використано програмний пакет «Зупинка та діапазон іонів у речовині» (SRIM) [17].

XRD-вимірювання з фіксованим кутом падіння в конфігурації Бреґґа-Брентано з випромінюванням Cr-K α проводили за допомогою техніки RigakuSmartlab, 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 MicroCombiTester (МСТ) в режимі контролю навантаження при кімнатній температурі ($22,5\pm 1^\circ\text{C}$). Щоб уникнути ефекту підкладки, глибина вдавнення була менше 1/10 товщини покриття.

2.2 Методика отримання і вивчення багат шарових покриттів

2.2.1 Осадження покриттів

Для виготовлення покриття використано напівпромислову установку БУЛАТ-6 СА-PVD (рис. 2.1). Композитний іскровий плазмовий спечений катода TiAlSiY (Ti — 58 ат.%; Al — 38 ат.%; Si — 3 ат.%, Y — 1 ат.%) і чистий Mo (99,8%) катода працювали при струмі дуги 100 і 150 А відповідно.

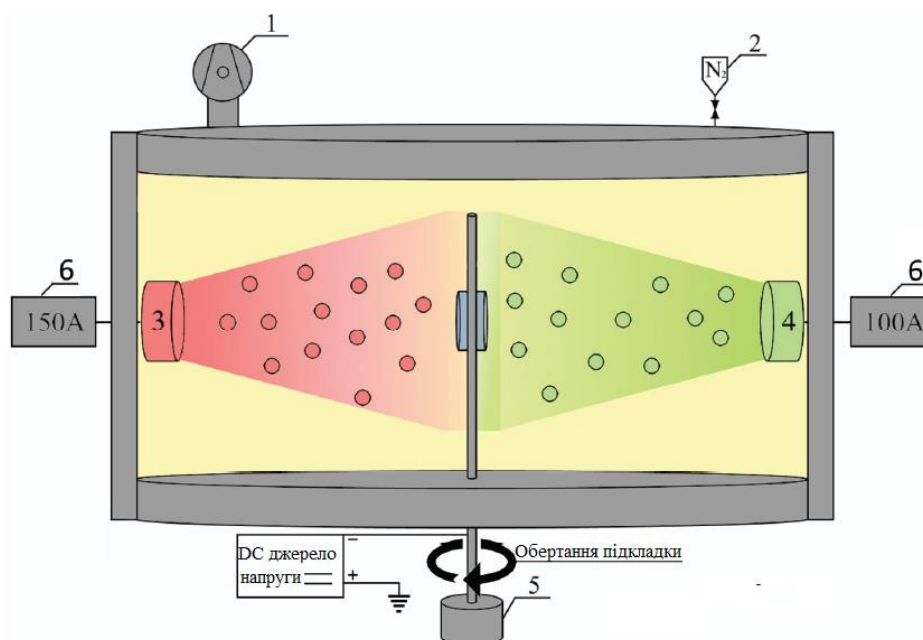


Рисунок 2.1 — Спрощена схема катодно-дугового осадження БУЛАТ-6:
 1) вакуумна камера, 2) система контролю тиску азоту, 3) мішень TiAlSiY,
 4) мішень Mo, 5) система автоматичного обертання, 6) джерела живлення дуги

Покриття наносили на механічно відполіровану та очищену ультразвуком підкладку 321S51 HSS (18 × 20 × 2 мм) при обертанні 1 об/хв. Технологічні параметри протягом 1-годинного процесу осадження були постійними: тиск азоту 0,53 Па, температура підкладки 400°C, обертання субстрату 1 об/хв. В результаті процесу осадження товщина наночару становила в середньому 4,14 мкм.

2.2.2 Методи дослідження багаточарових покриттів

Морфологію та склад поверхні аналізували за допомогою скануючого електронного мікроскопа (SEM) 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 [74].

Рентгенодифракційні дослідження (XRD) проводили на дифрактометрі PANalytical (випромінювання Cu-K α) 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 [75]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \Theta}, \quad (2.1)$$

де k – коефіцієнт форми (0,89),

λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання (0,154 нм),

β – лінія, що розширюється на половину максимальної інтенсивності,

Θ – кут Брегга.

Деформація решітки ϵ оцінювалась за графіком Вільямсона–Холла [75]:

$$\beta \frac{\cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{D} + 4\varepsilon \frac{\sin \theta}{\lambda}. \quad (2.2)$$

Значення мікродеформації ζ та щільності дислокацій δ були розраховані за такими співвідношеннями [76]:

$$\zeta = \frac{\beta}{4 \tan \theta}, \quad (2.3)$$

$$\delta = \frac{1}{D^2}. \quad (2.4)$$

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⁺ (FIB). Загальну і бішарову товщину розраховували за допомогою програмного забезпечення DigimizerImageAnalysis.

Рентгенівську фотоелектронну спектроскопію (РФЕС) проводили за допомогою приладу SES 2002 в монохроматичному випромінюванні Al-K α (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 [77]. 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 [78]. В'язкість руйнування K_{IC} була отримана з наступного рівняння:

$$K_{IC} = \delta \left(\frac{E}{H} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{P}{c^{\frac{3}{2}}} \right), \quad (2.5)$$

де δ – 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 TalyprofileSilverAnalysis.

3 РЕЗУЛЬТАТИ

3.1 Одношарові ВЕСН покриття

3.1.1 Фазова та структурна стабільність опромінених покриттів (TiZrHfNbV)N

Гранецентрована кубічна (ГЦК) структура нітридних покриттів (TiZrHfNbV)N, нанесених при різних потенціалах зсуву підкладки, підтверджується рентгенограмами на рис. 3.1а. 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 Xe^{14} 200 MeV з різними флюенсами. Навіть за рахунок збільшення дози Хе до 5×10^{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 [79]. 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 5×10^{13} іонів/см² 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.

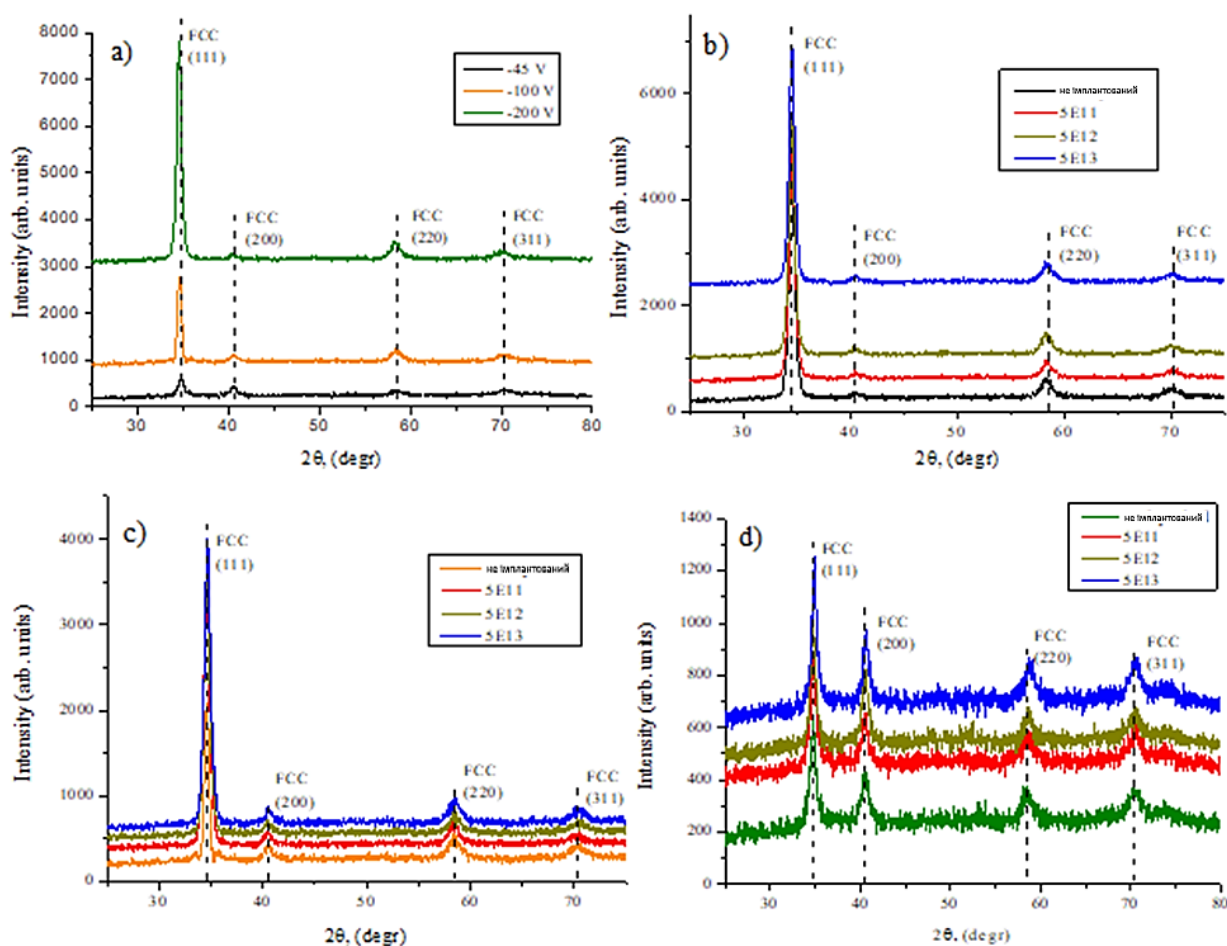


Рисунок 3.1 — Рентгенограми нітридних (TiZrHfNbV)N покриттів при різних потенціалах зсуву підкладки до та після опромінення іонами Хе¹⁴⁺: (а) – неопромінені зразки; (б) - 200 В; (с) – -100 В; (г) – -50 В

Таблиця 3.1 — Субструктурні параметри осаджених покриттів

Зразок	Параметр решітки, a Å	Розмір зерна, D [нм]	Густина дислокацій, $1/D^2$ [(ліній/нм ²) $\times 10^{-3}$]	Мікродеформація $\varepsilon = (d_0 - d_{exp})/d_{exp}$	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

На рис. 3.2 показані змодельовані профілі глибини іонів Хе 200 MeV з найвищим флюенсом іонів 5×10^{13} іонів/см², 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/см³. Однак така висока концентрація вакансій незабаром зменшується через рекомбінацію вакансій і проміжних елементів або міграцію до поглинання.

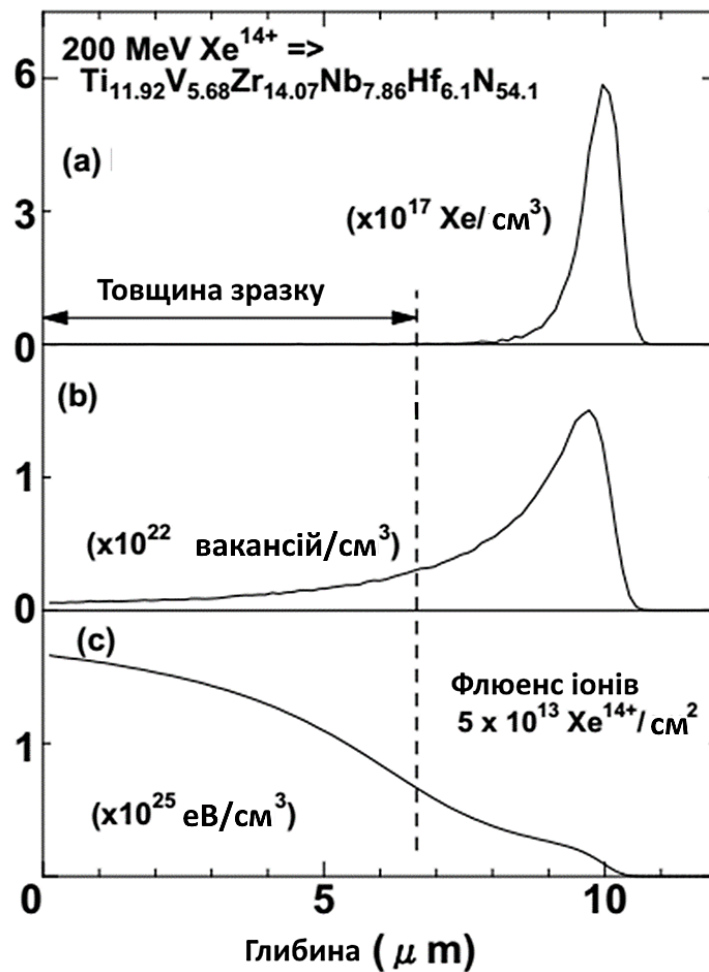


Рисунок 3.2 —(а) опромінений профіль Хе, (b) пошкодження зсувом і (c) енергія, що осідає у вигляді іонізації в зразку, розрахована за кодом SRIM

Результати вимірювань часів життя позитронів (τ_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 χ^2 завжди був близький до 1. Як правило, різні значення часу життя позитронів відображають різні типи дефектів із заданою часткою, представленою інтенсивністю.

У випадку зразків 531 і 532 значення τ_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 [80]. 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 3.2 — Субструктурні параметри осаджених покриттів

		5E11	5E12	5E13
531	τ_1, I_1	170 пс, 74 %	178 пс, 74 %	180 пс, 72 %
	τ_2, I_2	460 пс, 4 %	460 пс, 4 %	490 пс, 3 %
	τ_3, I_3	74 пс, 22 %	75 пс, 22 %	84 пс, 25 %
	$\tau_{\text{сер}}$	161 пс	167 пс	165 пс
532	τ_1, I_1	179 пс, 74 %	191 пс, 73 %	170 пс, 95 %
	τ_2, I_2	500 пс, 4 %	470 пс, 5 %	460 пс, 5 %
	τ_3, I_3	72 пс, 22 %	73 пс, 22 %	---
	$\tau_{\text{сер}}$	168 пс	184 пс	193 пс
533	τ_1, I_1	---	---	---
	τ_2, I_2	138 пс, 77 %	150 пс, 84 %	155 пс, 82 %
	τ_3, I_3	242 пс, 23 %	282 пс, 16 %	244 пс, 18 %
	$\tau_{\text{сер}}$	162 пс	171 пс	171 пс

Інші компоненти часу життя позитронів τ_2 і τ_3 пов'язані з наявністю структурних дефектів. Виходячи з даних таблиці 3.2 для зразків 531 і 532 значення цих компонентів є подібними. τ_2 змінюється від 170 пс до 191 пс з інтенсивністю від 72 % до 95 %. У свою чергу, τ_3 в діапазоні від 460 пс до 500 пс з'являється з відносно низькою інтенсивністю - близько 3-5 %. Однак значення τ_2 і τ_3 для зразка 533, безумовно, нижчі в порівнянні з розглянутими вище. τ_2 знаходиться в діапазоні 138 пс - 155 пс з інтенсивністю 77 % - 84 %, тоді як τ_3 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) [81]. 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 сплаву HfNbTaTiZr, підданого деформації кручення під високим тиском (НРТ), що було віднесено до вакансійних дефектів. Це значення часу життя позитронів подібне до значень, зареєстрованих як τ_2 для зразків 531 і 532, і може бути пов'язане з порівнянним типом позитронної пастки. У свою чергу, значення τ_3 , близькі до 500 пс, відображають скоріше деяку малу частку пустот або величезні вакансійні кластери. У випадку 533 вибірок τ_3 може представляти невеликі кластери вакансій. Проте компонент часу життя позитронів τ_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 врешті не буде захоплений у вакансію, пов'язану з дислокацією [82]. 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 5×10^{12} іонів/см². Це свідчить про збільшення

концентрації вакансій-дефектів, які, швидше за все, мають негативний заряд. При збільшенні дози опромінення до $\times 10^{12}$ іонів/см² 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.

3.1.2 Вплив іонної імплантації на механічні та трибологічні властивості

Результати випробування наноіндентування для нітридних покриттів (TiZrHfNbV)N наведені на рис. 3.3 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 5×10^{11} та 5×10^{12} іонів/см². Подальше збільшення флюенсу до 5×10^{13} іонів/см² призводить до підвищення твердості. Зміна твердості, очевидно, пов'язана з радіаційним ефектом відновлення. Іншими словами, різного типу дефекти перерозподіляються на більш енергетично вигідні ділянки.

На рис. 3.4 показано порівняння кривих коефіцієнта тертя μ для осаджених та опромінених (TiZrHfNbV)N покриттів у залежності від кількості циклів. Для тільки осадженого покриття μ збільшується до значення 0,48 протягом раннього періоду випробування, після чого створюється область низького тертя і згодом досягає стабільного значення 0,49. Для зразка, імплантованого до 5×10^{11} іонів/см², крива випадково коливається з невеликими змінами і досягає значення 0,63 у стаціонарній області. Коли доза імплантованих іонів Хе збільшується до 5×10^{12} іонів/см², поведінка кривої μ дуже близька до випадку неопромінених зразків, але з більшим значенням стійкого μ 0,6. Покриття 5E13 демонструє різкі коливання високої частоти протягом раннього періоду випробування, за якими слідує плавна крива μ , яка монотонно зменшується до низького постійного значення 0,49.

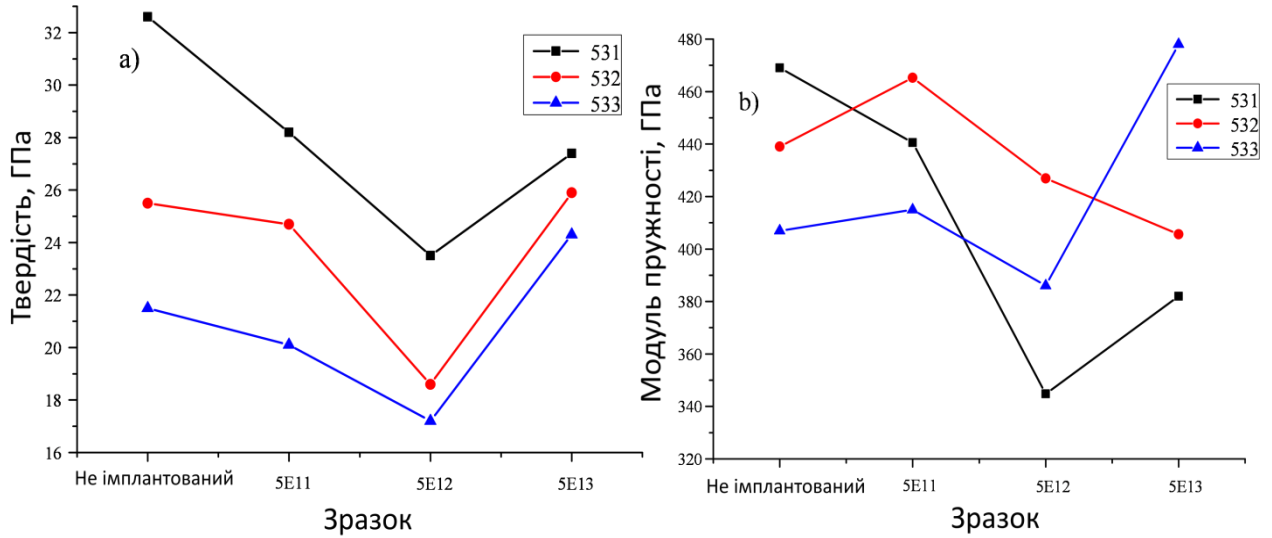


Рисунок 3.3 — Твердість (а) і модуль пружності (б) осаджених і опромінених покриттів (TiZrHfNbV)N. Кожна точка даних представляє середнє значення з десяти вимірів

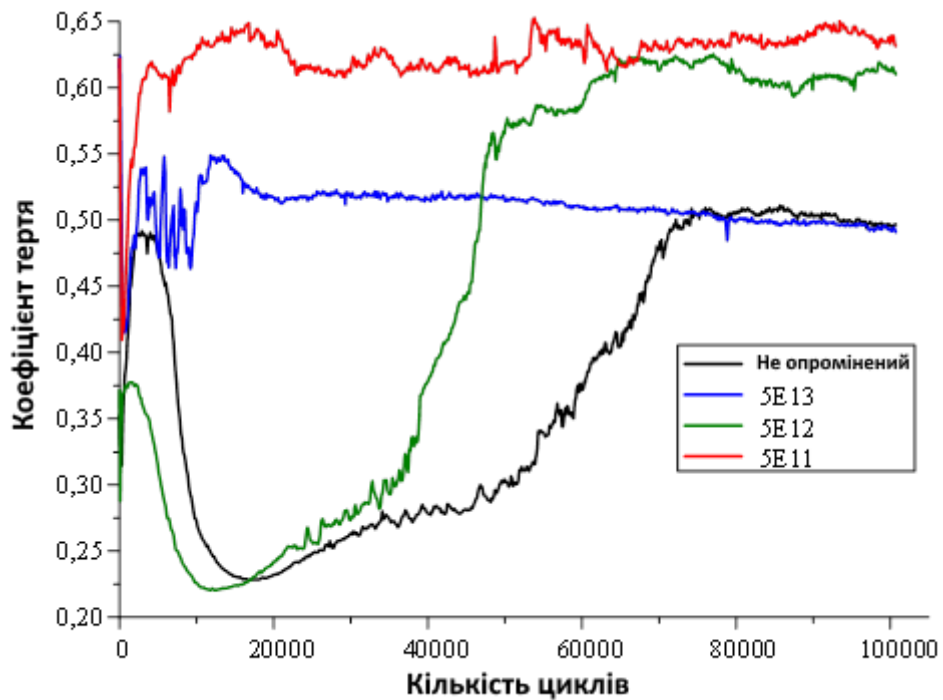


Рисунок 3.4 — Коефіцієнт тертя μ для осаджених та опромінених покриттів (TiZrHfNbV)N (532 зразок)

На рис. 3.5 показаний коефіцієнт зносу покриттів (TiZrHfNbV)N до та після імплантації іонів Xe^{14+} . Осаджений зразок має коефіцієнт зносу $9,71 \times 10^{-6} \text{ мм}^3 \text{ м}^{-1} \text{ Н}^{-1}$. Після імплантації іонів Xe^{14+} при 5×10^{11} іонів/см² 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 5×10^{12} іонів/см² і $2,66 \times 10^{-5} \text{ мм}^3 \text{ м}^{-1} \text{ Н}^{-1}$ при 5×10^{13} іонів/см². Наведені вище результати свідчать про те, що в нашому випадку імплантація іонами Хе згубно впливає на зносостійкість.

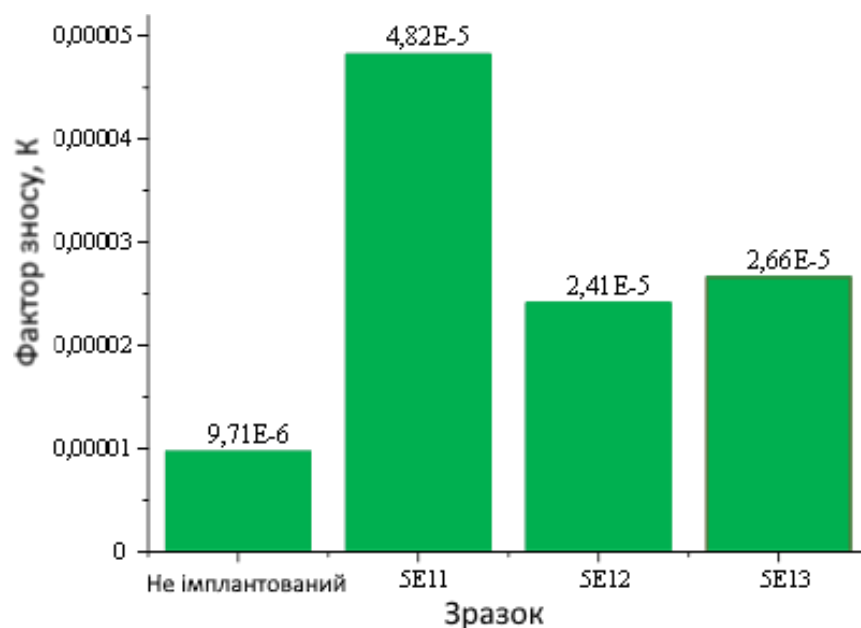


Рисунок 3.5 — Коефіцієнт зносу покриттів після наплавлення та опромінення (TiZrHfNbV)N (532 зразка)

3.2 Дослідження багат шарових покриттів

Зображення SEM (рис. 3.6) 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 [83] 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 $\sim 14\%$. Аналіз ЕДС з мікрокрапель виявив хімічний склад переважно атомів молібдену. Незважаючи на грубу текстуру, фактор поверхневих крапель можна було знизити за допомогою іонного травлення.

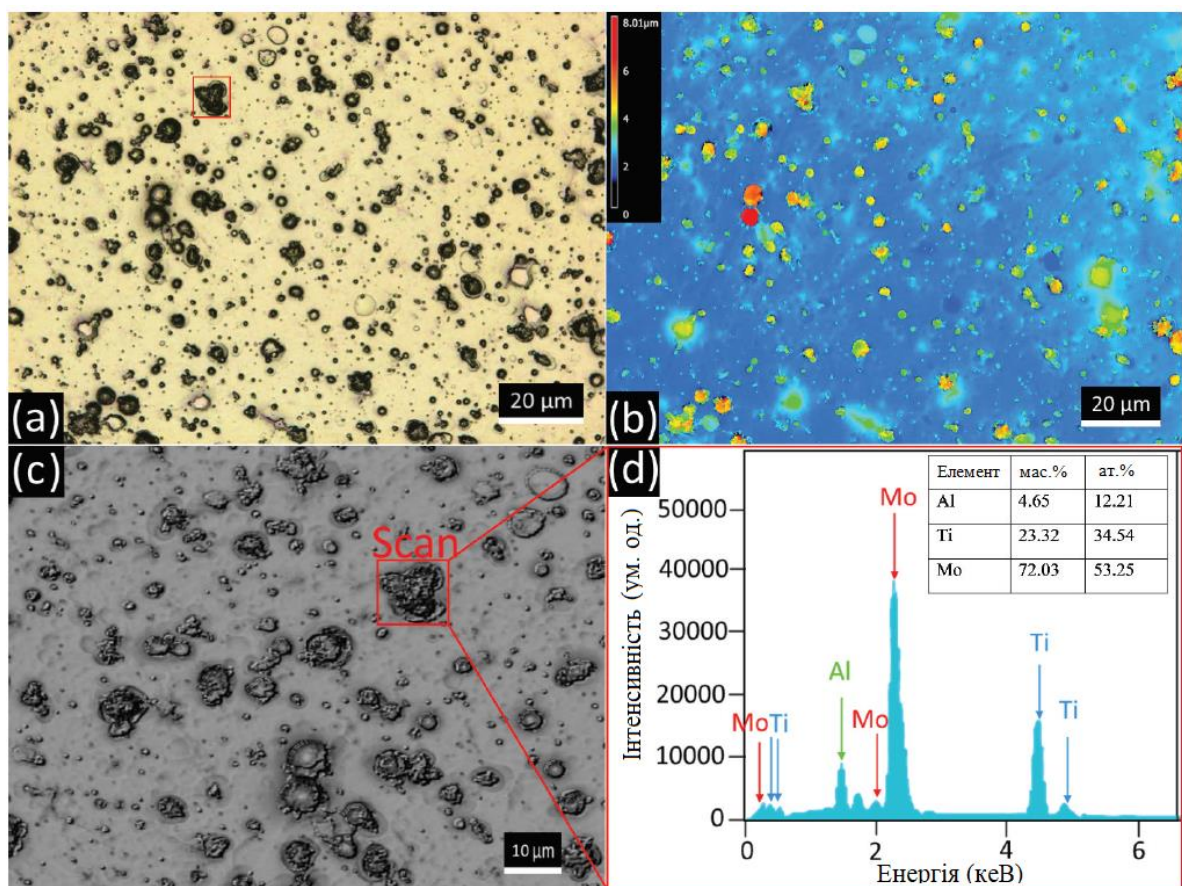


Рис. 3.6. SEM-профілі мікрорельєфу поверхні швидкорізальної сталі з покриттям: (а) основне зображення (лазер + оптичне уточнення), (б) репрезентативний розподіл крапель по висоті на поверхні, (с) збільшене зображення (С-лазер + DIC) (d) елементний спектр EDS з вибраної області

Поперечний переріз архітектури наночарів ПЕМ представлений на рис. 3.7. Шари TiAlSiYN мають темне забарвлення і MoN показані світлими ділянками, вони добре впізнавані та роздільні. Лінійні сканування додавалися пропорційно до Z^2 (рис. 3.7). Розподіл товщини не є рівномірним на межі розділу, із збільшенням середнього Z через створення сильно неупорядкованого металевого буферного шару (~ 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 (рис. 3.7) 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 [84] 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.

На рис.3.8 показані рентгенограми структури $\text{TiAlSiYN}/\text{MoN}$ 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 [85, 86]. 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 ($\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$), 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. 3.8 представлено деконволюцію (200) піку фаз TiAlN та $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ з рентгеноструктурного аналізу за допомогою моделі псевдо-Войгта. ГЦК-структура нітриду γ -молібдену також може містити невеликі об'ємно-центровані тетрагональні зерна $\beta\text{-Mo}_2\text{N}$, 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 β - Mo_2N було зроблено з точки зору того, що встановлені температура та тиск азоту були достатніми для термодинамічного переходу системи в $(\beta + \gamma)$ область Mo_2N на фазовій діаграмі Mo-N . γ - і β -фази номінально мають однаковий діапазон елементного складу. Також у Бул та ін. [87] повідомляли, що під час процесу PVD Mo_2N_x 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: $\delta\text{-MoN} \rightarrow \text{g-Mo}_2\text{N} \rightarrow \beta\text{-Mo}_2\text{N}$. У діапазоні $43,2\text{--}43,7^\circ$ відбиття від площин (200) $\beta\text{-Mo}_2\text{N}$ і (200) $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ 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 $\delta\text{-MoN}$ (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_2N наведені в таблиці 3.3. Площини (111) і (200) TiAlN зміщені в бік більших кутів внаслідок спотворення ґратки та утворення твердого розчину.

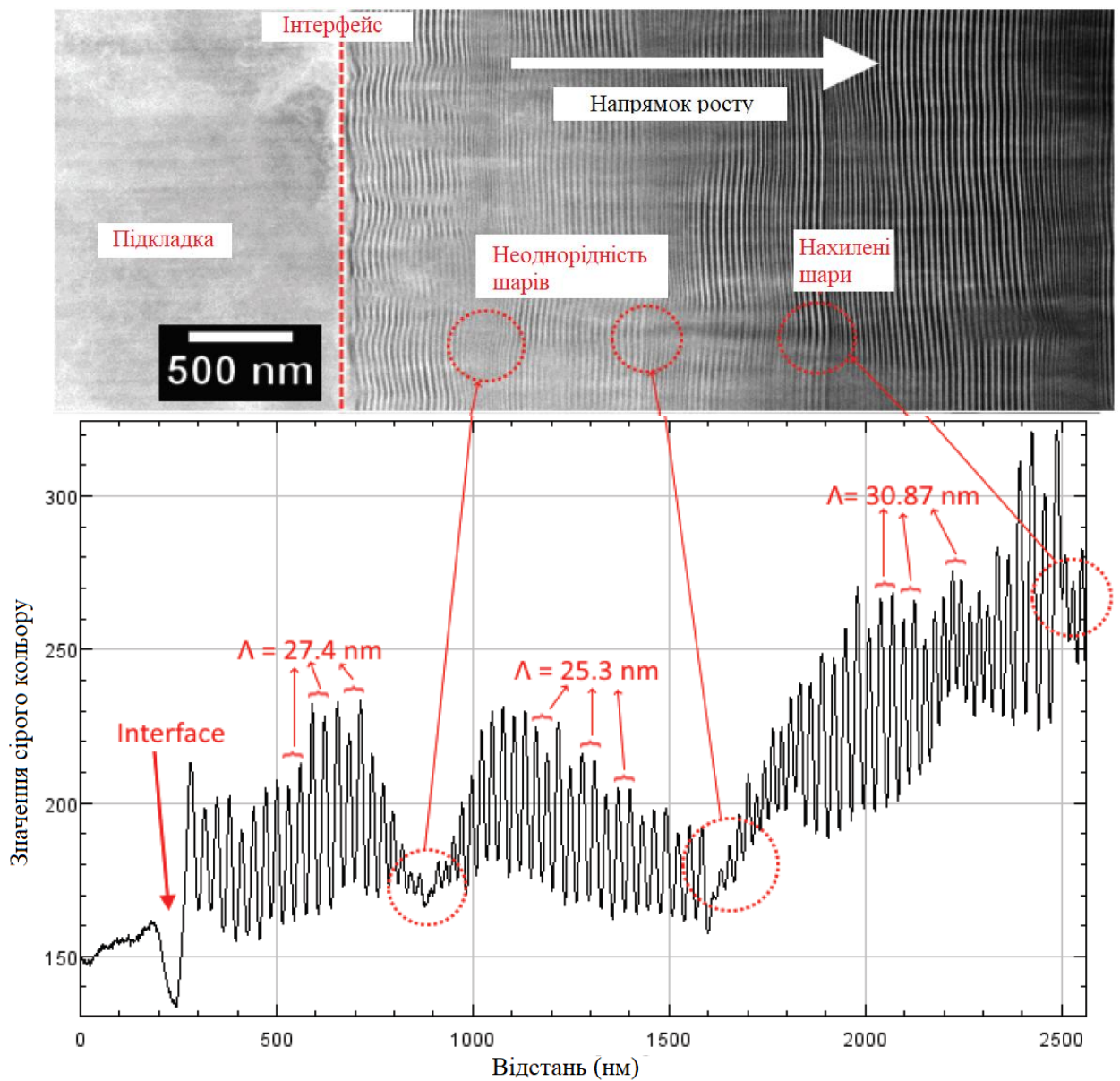


Рисунок 3.7 – ПЕМ-зображення поперечного перерізу багат шарової структури $\text{TiAlSiYN}/\text{MoN}$ після осадження та відповідні лінійні сканування, що показують, як змінюється товщина шарів уздовж поперечного перерізу покриття

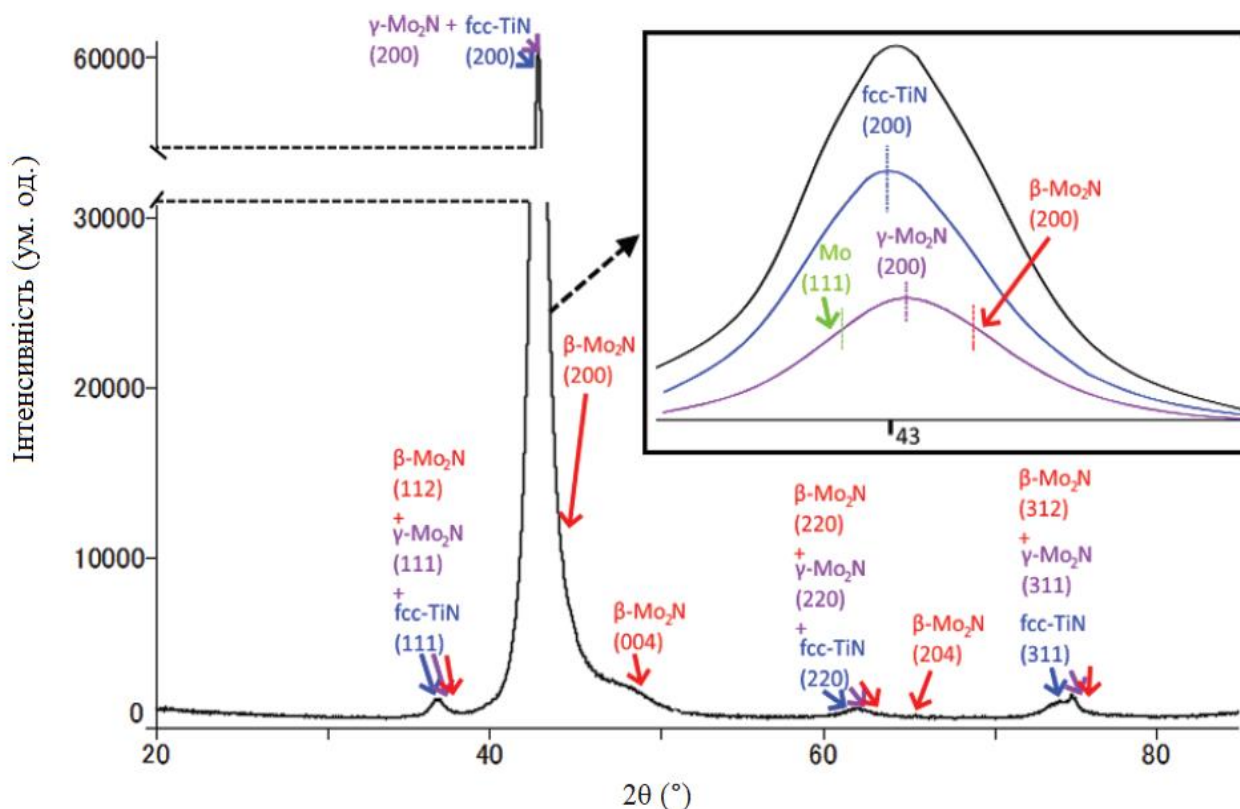


Рисунок 3.8 – XRD-спектр ($\theta/2\theta$, режим паралельного променя) структури TiAlSiYN/MoN після осадженн, фази розділені кольорами. На вставці представлені розгорнуті піки площини (200). Наведені пов'язані характеристичні площини фаз на основі довідкових даних ICDD: β -Mo₂N (PDF № 02-025-1368; червона стрілка) і γ -Mo₂N (PDF № 02-025-1366; фіолетова стрілка), fcc-TiN (PDF № 04–015-0336; синя стрілка)

Параметр решітки $a = 0,4227$ нм значно нижчий за табличне значення для об'ємного TiN(0,427 нм[88]), що вказує на утворення фази TiAlN, багатой 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.

Для дослідження мікроструктури поверхонь розділу були проведені ПЕМ дослідження поперечних перерізів зразків. На рис.3.9 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.

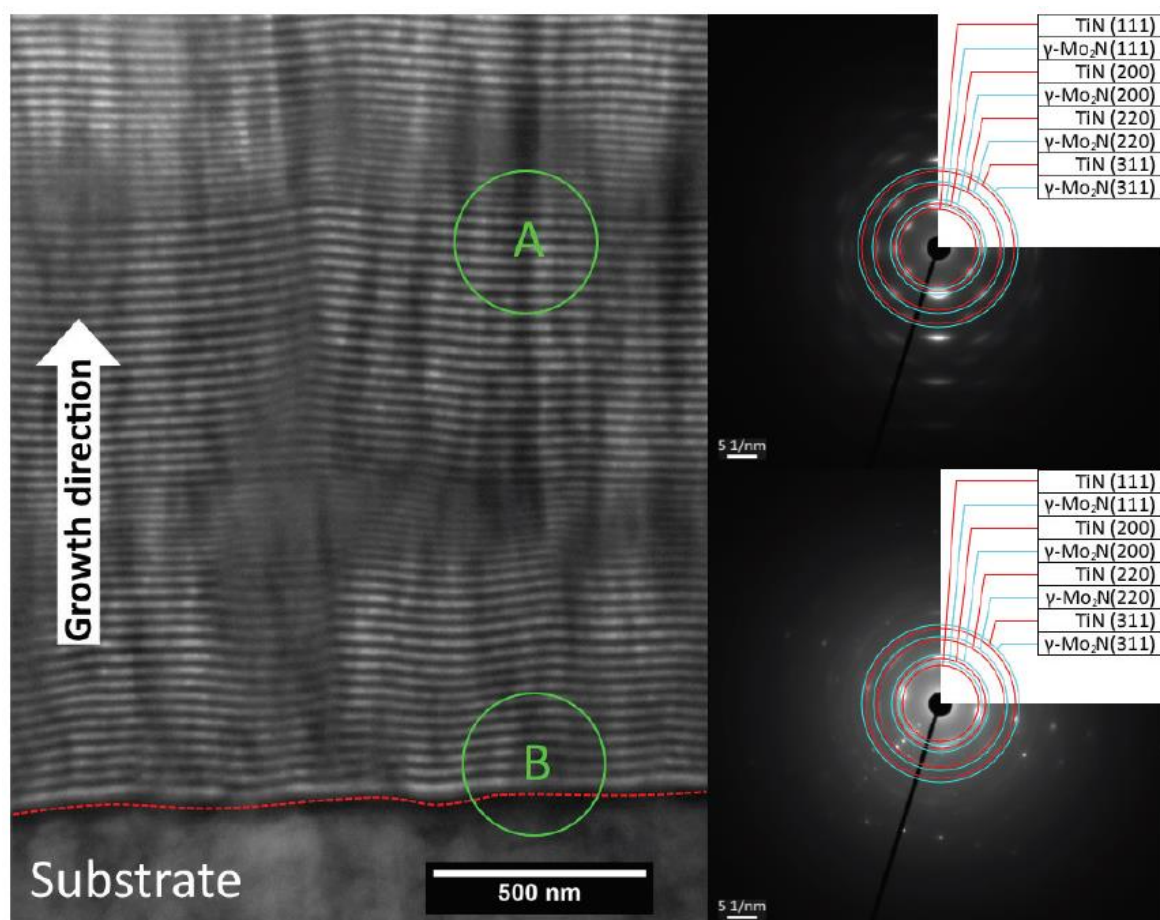


Рисунок 3.9 — ПЕМ зображення поперечного перерізу та відповідні SAED дифрактограми(вставки), отримані з областей: (A) TiAlSiYN/MoN та (B) інтерфейс плівка-підкладка

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 ϵ -TiAlN або γ -Mo₂N, 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.

Таблиця 3.3 — Розраховані параметри кристалічної структури багатошарового покриття TiAlSiYN/MoN, нанесеного методом СА–PVD.

Фаза та площина відбиття	2θ (°)	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	
γ -Mo ₂ N (111)	-	-	4,239
γ -Mo ₂ N (200)	43,261	2,1197	
γ -Mo ₂ N (220)	61,85	1,503	

Декілька локалізованих дефектів всередині покриття, у формі нанокристала, пов'язані з внутрішніми мікрокраплями. На рис. 3.10 показано їх типове зображення, дифракція електронів та карта ЕДС з елементним розподілом. 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 [89]. 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 низько дисперсними 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[90]), який розкладається на нанокристалічний TiN і Si_3N_4 . Варто зазначити, що нанокристалічна фаза TiN може бути джерелом підвищення інтенсивності супутніх піків при рентгенівському скануванні. Оскільки Si_3N_4 не спостерігалася ні на рентгенограмах, ні на електронних дифрактограмах, його можна вважати рентгеноаморфним.

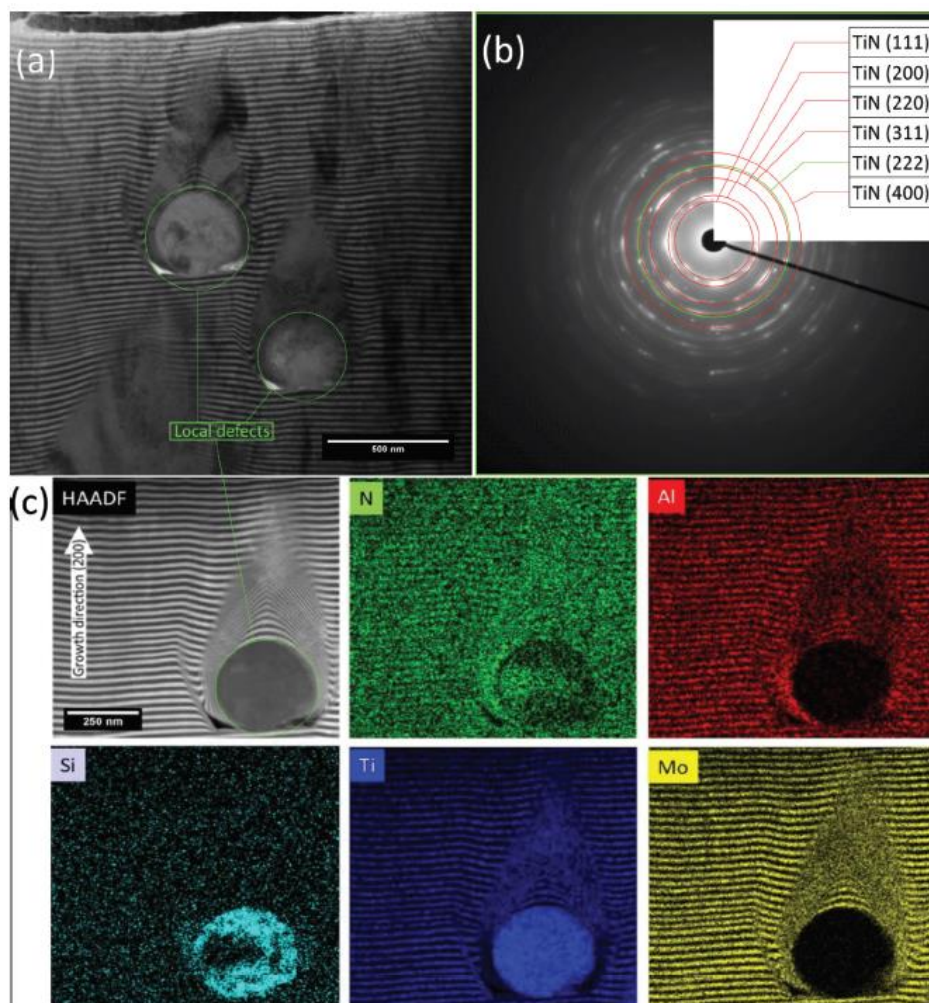


Рисунок 3.10—Зображення ПЕМ поперечного перерізу зони утворення дифузії (а), SAED зображення із зеленої пунктирної області (b) та відповідні ЕДС карти елементних розподілів (c) системи $\text{TiAlSiYN}/\text{MoN}$, осадженої на сталеву підкладку

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. [91] у своєму порівняльному дослідженні нанокompозитів 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_3N_4 .

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 ~ 5 нм поверхні зразка. На рис. 3.11 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. Спектри основного рівня Al 2p піку показані на рис. 3.11а. 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 $\text{Al}(2p_{3/2})\text{N}$ і $\text{Al}(2p_{1/2})\text{N}$ відповідно [86]. 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 спин-орбітальних розщеплених підпиків, що відповідають $\text{Mo}3d_{3/2}$ і $\text{Mo}3d_{5/2}$ (рис. 3.11b). Згідно з результатами рентгеноструктурного аналізу, за допомогою РФЕС можна було виявити лише фази β - та γ - Mo_2N ; Таким чином, Mo(VI) і Mo(V) є аморфними фазами.

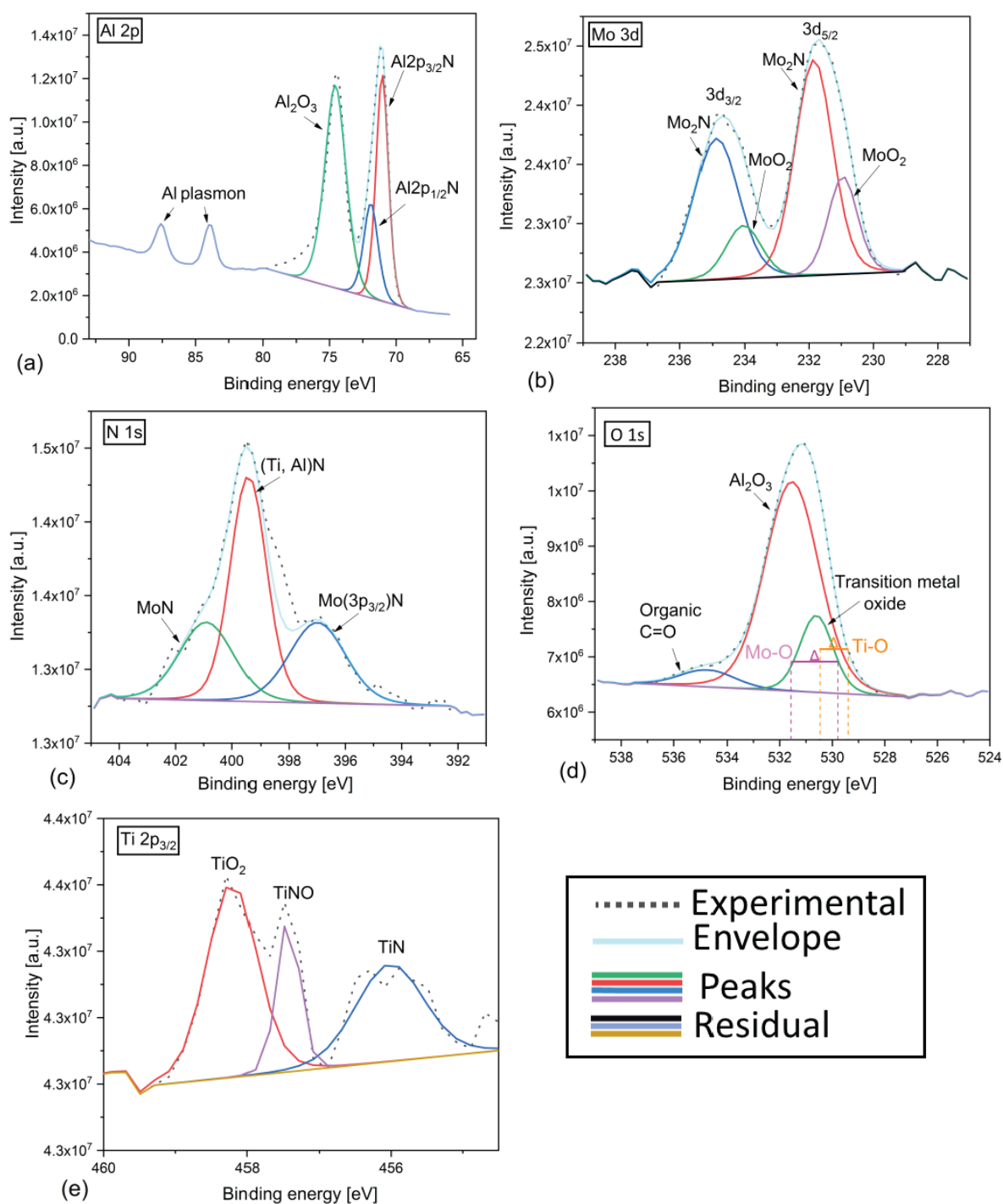


Рисунок 3.11 — РФЕС-спектри багат шарового $\text{TiAlSiYN}/\text{MoN}$ покриття, нанесеного при 1 об/хв: (а) Al 2p, (б) Mo 3d, (с) N 1s, (д) O 1s, (е) Ti $2p_{3/2}$

Як було зазначено вище, верхнім шаром є $(\text{TiAlSiY})\text{N}$, при цьому зрозуміло, що основним джерелом сигналу Mo є фракція мікрокрапель. Зв'язки Mo–N займають більшу частину площі (231,85 та 234,88 eV), незалежно від того, меншою частиною є Mo–O при 230,95 та 234,04 eV [92].

Про природу різних нітридних фаз, що утворюються під час осадження, можна зробити висновок із розгорнутих компонентів, наведених на рис. 3.11с. Комплексний пік складається з трьох компонентів, найінтенсивнішим з яких є Al–Ti–N з енергією зв'язку 399,43 eV, далі йде MoN з енергією 397,4 eV і Mo3p_{3/2}N з енергії 401,7 eV [92, 93]. Помітне збільшення інтенсивності експерименту в діапазоні значень енергії зв'язку від 398 до 399 eV можна віднести до фракції сполук Si₃N₄ [94]. Це можна з'ясувати за малим атомним відсотком кремнію всередині шару (TiAlSiY)N та частинок Ti–Si–N [95], 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. 3.11d). Пік O1s був представлений у вигляді трьох субпіків з різними формами ліній. Субпік з більшою інтенсивністю при 531,54 eV позначений як Al₂O₃ із кореляцією з рівнем ядра Al2p. Другий компонент при 530,61 eV може бути підданий впливу поверхні оксиду молібдену (MoO₂, MoO₃) або титану (TiO₂, Ti₂O₃), оскільки ця смуга знаходиться в межах молібдену (531,6–530,2 eV) і титану (530,40 – 530,2 eV) згідно з базою даних NIST XPS [96]. 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 SA–PVD. Спектри рівня ядра Ti2p (рис. 3.11e) показують низьку інтенсивність, що вказує на заміну титану нітридами алюмінію та кремнію. Таким чином, важко розгорнути основні піки Ti. У діапазоні спин-орбітального сигналу Ti2p_{3/2} виявлено піки TiO₂ (458,21 eV), TiO або Ti₂O₃ (457,43 eV) і TiN (456,02 eV) [92].

РФЕС-аналіз вказує на домінування зв'язків Al–N та Al–O через високу інтенсивність піків та широкий дублет на лінії Al2p. 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 $TiAlN$ [85], 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. [91], для СА–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 Vegarda. 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 $TiAlN$ 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 $4 \cdot 10^{-4} \text{ Дж/см}^2$ відповідно [74], 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 MoN ізоструктурної форми до Mo_2N_{1+x} з розширеною

постійною кристалічної ґратки $a = 4,239 \text{ \AA}$. Як було зазначено вище, внутрішня структура шару MoN в основному складається з γ -фази. Припустимо, що фазова стабілізація забезпечується лише початковим розладом у вузлах решітки MoN, коли фазові переходи з β в γ або $\gamma + \beta$ область відсутні. За цих обставин мікроструктура має достатню кількість зв'язування азоту, щоб утворити гексагональні кристали δ -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 [97]. N-збагачені межі стабілізують напруження між поверхнями розділу і призводять до утворення когерентних меж розділу. Додатковий азот у шарах MoN порушує структурну стабільність та індукує перетворення від кубічної (γ) до тетрагональної (β) решітки нітриду молібдену, що супроводжується утворенням вакансій [97]. 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. [98], відхилення від стехіометрії MoN реалізуються шляхом заповнення катіонних або аніонних вакансій, що збільшує їх вміст до 75%. Таким чином, рух генеруючих дефектів блокує термодинамічний перехід до гексагонального δ -MoN і тетрагонального β - Mo_2N і сприяє зменшенню або розширенню решітки. Крім того, власна концентрація вакансій з дрібними зернами (6–7 нм) інтенсифікує упаковання азоту в октаедричні проміжки, що позитивно впливає на результуючу твердість. Теоретичні дослідження [99, 100] показали, що твердість зростає із збільшенням вмісту азоту. Ця точка також узгоджується з найвищою твердістю (32,5 ГПа), що спостерігається в одношаровому MoN_x [93], перенасиченому кристалами γ - Mo_2N .

Результати вимірювання твердості продемонстрували покращені механічні характеристики нанесеної багат шарової структури з нанокompозиту. Щоб окреслити проведені експерименти та додати репрезентативності, дані були порівнянні з результатами останніх років [5,

101] на зразках, призначених для промислових різальних інструментів і свердел: одношаровий шар TiN, орієнтований вздовж (111), багатшаровий (200) TiN/MoN, отриманий методом магнетронного розпорошення, та (111)-орієнтований TiAlN/MoN ($\Lambda = 8,2$ нм і $\Lambda = 11,2$ нм відповідно) з вираженою стовпчастою структурою. Як видно з рис.3.12, осаджене покриття має виняткову твердість (32,5 ГПа), не поступаючись бездефектним поверхням, отриманим 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)[78]. Крім того, фазове перетворення в нанокompозитному шарі TiAlSiYN через флуктуації концентрації Al може бути джерелом зміцнення та локального перемикання еластичність-пластичність [102].

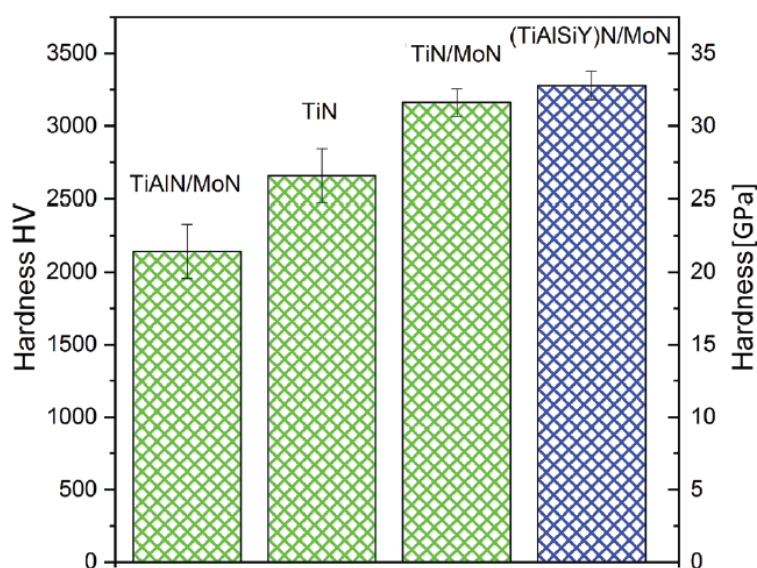


Рисунок 3.12— Значення мікротвердості експериментальних багатшарових (TiAlSiY)N/MoN покриттів та складових елементів (TiAlN/MoN, TiN, TiN/MoN) [5, 101]

Зносостійкість TiAlSiYN/MoN досліджували за допомогою поршневого трибометра за схемою «куля на диску». На рис. 3.13а зображено зміни коефіцієнта тертя, температури печі, температури зразка та глибини проникнення зразка з часом і відстанню.

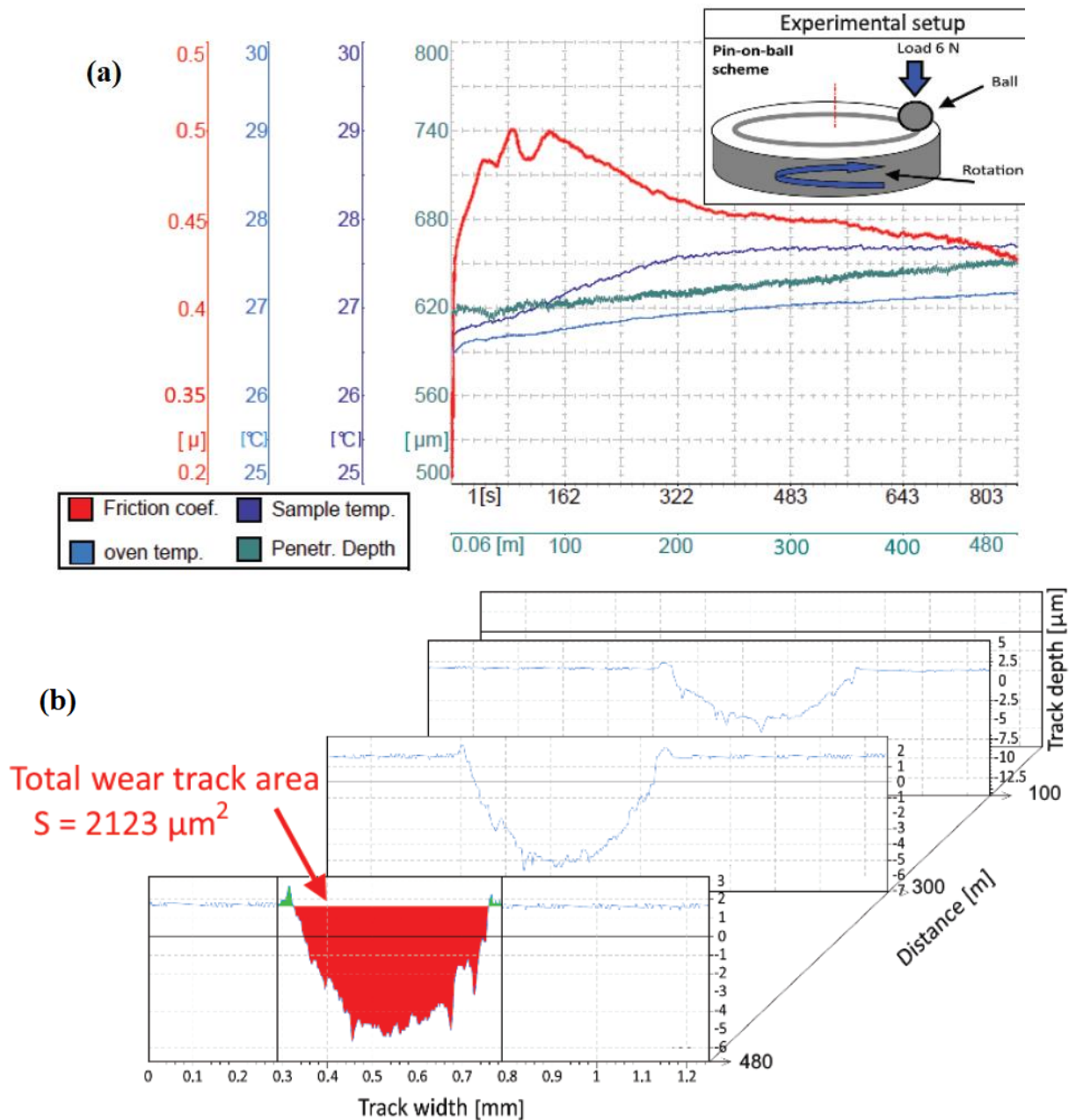


Рисунок 3.13 – Зміни коефіцієнта тертя, температури зразка, температури печі та глибини проникнення з часом і відстанню для покриття (TiAlSiY)N/MoN на сталевій підкладці проти кульки Al_2O_3 при кімнатній температурі (а) і відповідні 2D профілі глибини зносу залежно від відстані ковзання (б)

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_2O_3 кульки. Під час всього експерименту спостерігалось незначне підвищення температури в межах 1° . При різкому збільшенні коефіцієнта тертя до 0,5 швидкого підвищення температури не спостерігалось, що сприятливо позначається на низькому окисленні частинок. Профілі зносу на рис. 3.13b 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 [89]. Незважаючи на це, зовнішня дифузія Al і Si (розподілених у верхній частині зразка за даними РФЕС) призводить до створення тонкої плівки $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$, що підвищує термостійкість поверхні. Крім того, частинки Si та Y пригнічують дифузію кисню під час теплових реакцій. Виявлені мікроструктурні ефекти та властивості наносарової архітектури визначають перспективи подальшого застосування системи TiAlSiYN/MoN .

ВИСНОВКИ

Таким чином, було досліджено нітридні покриття на основі високоентропійних сплавів тугоплавких металів (Ti, Zr, Hf, Nb, V) до та після опромінення іонами 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 $\text{TiAlSiYN}/\text{MoN}$, 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 двох шарів 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 шарів TiAlSiYN . Подальші структурні дослідження довели (200) когерентне зростання ГЦК TiAlSiYN на ГЦК $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$. 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 γ -Mo₂N 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^{1/2}), але середню стійкість до стирання в умовах сухого зносу.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Caliskan, H., Panjan, P., Kurbanoglu, C. 3.16 Hard Coatings on Cutting Tools and Surface Finish: Comprehensive Materials Finishing. Elsevier, 2017.
2. Anders, A. A review comparing cathodic arcs and high power impulse magnetron sputtering (HiPIMS). *Surface and Coatings Technology*. 2014. Vol. 257. C. 308–325.
3. Díaz-Parralejo, A., Macías-García, A., Díaz-Díez, M. A., та ін. Preparation and characterization of multilayer coatings on tool steel. *Ceramics International*. 2019. Vol. 45, No. 14. C. 16934–16939.
4. Chen, L., Wang, S. Q., Du, Y., та ін. Machining performance of Ti–Al–Si–N coated inserts. *Surface and Coatings Technology*. 2010. Vol. 205, No. 2. C. 582–586.
5. Wang, T., Zhang, J., Li, Y., та ін. Self-lubricating TiN/MoN and TiAlN/MoN nanomultilayer coatings for drilling of austenitic stainless steel. *Ceramics International*. 2019. Vol. 45, No. 18. C. 24248–24253.
6. Pogrebnjak, A. D., Beresnev, V. M., Bondar, O. V., та ін. The effect of nanolayer thickness on the structure and properties of multilayer TiN/MoN coatings. *Technical Physics Letters*. 2014. Vol. 40, No. 3. C. 215–218.
7. Cantor, B., Chang, I. T. H., Knight, P., та ін. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering: A*. 2004. Vol. 375–377. C. 213–218.
8. Xia, S., Gao, M. C., Yang, T., та ін. Phase stability and microstructures of high entropy alloys ion irradiated to high doses. *Journal of Nuclear Materials*. 2016. Vol. 480. C. 100–108.
9. Lu, Y., Huang, H., Gao, X., та ін. A promising new class of irradiation tolerant materials: Ti₂ZrHfV_{0.5}Mo_{0.2} high-entropy alloy. *Journal of Materials Science and Technology*. 2019. Vol. 35, No. 3. C. 369–373.
10. Xia, S., Wang, Z., Yang, T., та ін. Irradiation Behavior in High Entropy Alloys. *Journal of Iron and Steel Research International*. 2015. Vol. 22, No. 10. C. 879–884.

11. Granberg, F., Nordlund, K., Ullah, M. W., та ін. Mechanism of Radiation Damage Reduction in Equiatomic Multicomponent Single Phase Alloys. *Physical Review Letters*. 2016. Vol. 116, No. 13. C. 135504.
12. Zhang, Y., Stocks, G. M., Jin, K., та ін. Influence of chemical disorder on energy dissipation and defect evolution in concentrated solid solution alloys. *Nature Communications*. 2015. Vol. 6, No. 1. C. 8736.
13. Lu, E., Makkonen, I., Mizohata, K., та ін. Effect of interstitial carbon on the evolution of early-stage irradiation damage in equi-atomic FeMnNiCoCr high-entropy alloys. *Journal of Applied Physics*. 2020. Vol. 127, No. 2.
14. Zhang, W., Wang, M., Wang, L., та ін. Interface stability, mechanical and corrosion properties of AlCrMoNbZr/(AlCrMoNbZr)N high-entropy alloy multilayer coatings under helium ion irradiation. *Applied Surface Science*. 2019. Vol. 485. C. 108–118.
15. Hugenschmidt, C. Positrons in surface physics. *Surface Science Reports*. 2016. Vol. 71, No. 4. C. 547–594.
16. Pogrebnjak, A. D., Yakushchenko, I. V., Bondar, O. V., та ін. Irradiation resistance, microstructure and mechanical properties of nanostructured (TiZrHfVNbTa)N coatings. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. Vol. 679. C. 155–163.
17. Ziegler, J. F., Ziegler, M. D., Biersack, J. P. SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2010. Vol. 268, No. 11–12. C. 1818–1823.
18. Kong, M., Dai, J., Lao, J., та ін. Crystallization of amorphous SiC and superhardness effect in TiN/SiC nanomultilayers. *Applied Surface Science*. 2007. Vol. 253, No. 10. C. 4734–4739.
19. Pogrebnjak, A. D., Ivashchenko, V. I., Skrynskyy, P. L., та ін. Experimental and theoretical studies of the physicochemical and mechanical properties of multilayered TiN/SiC films: Temperature effects on the nanocomposite structure. *Composites Part B: Engineering*. 2018. Vol. 142. C. 85–94.
20. Pu, Y., Guo, B., Zhou, J., та ін. Microstructure and tribological properties of in situ synthesized TiC, TiN, and SiC reinforced Ti₃Al intermetallic matrix composite

- coatings on pure Ti by laser cladding. *Applied Surface Science*. 2008. Vol. 255, No. 5. C. 2697–2703.
21. Zhou, Q., Huang, P., Liu, M., та ін. Grain and interface boundaries governed strengthening mechanisms in metallic multilayers. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 698. C. 906–912.
 22. Musil, J. Flexible hard nanocomposite coatings. *RSC Advances*. 2015. Vol. 5, No. 74. C. 60482–60495.
 23. Pogrebnjak, A. D., Lisovenko, M. A., Turlybekuly, A., та ін. Protective coatings with nanoscale multilayer architecture: current state and main trends. *Physics-Uspokhi*. 2021. Vol. 64, No. 3. C. 253–279.
 24. Musil, J., Vlček, J., Zeman, P. Hard amorphous nanocomposite coatings with oxidation resistance above 1000°C. *Advances in Applied Ceramics*. 2008. Vol. 107, No. 3. C. 148–154.
 25. Pemmasani, S. P., Valleti, K., Gundakaram, R. C., та ін. Effect of microstructure and phase constitution on mechanical properties of Ti_{1-x}Al_xN coatings. *Applied Surface Science*. 2014. Vol. 313. C. 936–946.
 26. Wang, Q., Zhou, F., Yan, J. Evaluating mechanical properties and crack resistance of CrN, CrTiN, CrAlN and CrTiAlN coatings by nanoindentation and scratch tests. *Surface and Coatings Technology*. 2016. Vol. 285. C. 203–213.
 27. Kravchenko, Y. O., Coy, L. E., Peplińska, B., та ін. 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. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. Vol. 767. C. 483–495.
 28. Pogrebnjak, A. D., Bagdasaryan, A. A., Beresnev, V. M., та ін. The effects of Cr and Si additions and deposition conditions on the structure and properties of the (Zr-Ti-Nb)N coatings. *Ceramics International*. 2017. Vol. 43, No. 1. C. 771–782.
 29. Knuyt, G., Quaeys, C., D'Haen, J., та ін. A quantitative model for the evolution from random orientation to a unique texture in PVD thin film growth. *Thin Solid Films*. 1995. Vol. 258, No. 1–2. C. 159–169.

30. Şimşek, B., Ceran, Ö. B., Şara, O. N. Difficulties in Thin Film Synthesis: Handbook of Nanomaterials and Nanocomposites for Energy and Environmental Applications. Cham, Springer International Publishing, 2020.
31. Anders, A. A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching. *Thin Solid Films*. 2010. Vol. 518, No. 15. C. 4087–4090.
32. Thornton, J. A. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings. *Journal of Vacuum Science and Technology*. 1974. Vol. 11, No. 4. C. 666–670.
33. Vook, R. W. Structure and growth of thin films. *International Metals Reviews*. 1982. Vol. 27, No. 1. C. 209–245.
34. Stearns, D. G., Mirkarimi, P. B., Spiller, E. Localized defects in multilayer coatings. *Thin Solid Films*. 2004. Vol. 446, No. 1. C. 37–49.
35. Gubicza, J. *Lattice Defects in Nanocrystalline Films and Multilayers: Defect Structure and Properties of Nanomaterials*. Elsevier, 2017.
36. Zhang, Y.-M., Gu, Y., Chen, J.-T. Internal stress analysis for single and multilayered coating systems using the boundary element method. *Engineering Analysis with Boundary Elements*. 2011. Vol. 35, No. 4. C. 708–717.
37. Barnett, S. A., Madan, A. Hardness and stability of metal–nitride nanoscale multilayers. *Scripta Materialia*. 2004. Vol. 50, No. 6. C. 739–744.
38. Musil, J. Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness. *Surface and Coatings Technology*. 2012. Vol. 207. C. 50–65.
39. Valvoda, V., Kužel, R., Černý, R., та ін. Structure of TiN coatings deposited at relatively high rates and low temperatures by magnetron sputtering. *Thin Solid Films*. 1988. Vol. 156, No. 1. C. 53–64.
40. Maksakova, O. V., Pogrebnjak, O. D., Beresnev, V. M. Features of Investigations of Multilayer Nitride Coatings Based on Cr and Zr. *Uspehi Fiziki Metallov*. 2018. Vol. 19, No. 1. C. 25–48.
41. Pogrebnjak, A. D., Bagdasaryan, A. A., Pshyk, A., та ін. Adaptive multicomponent nanocomposite coatings in surface engineering. *Physics-Uspekhi*. 2017. Vol. 60, No. 6. C. 586–607.

42. Chen, W., Lin, Y., Zheng, J., та ін. Preparation and characterization of CrAlN/TiAlSiN nano-multilayers by cathodic vacuum arc. *Surface and Coatings Technology*. 2015. Vol. 265. C. 205–211.
43. Holleck, H., Schier, V. Multilayer PVD coatings for wear protection. *Surface and Coatings Technology*. 1995. Vol. 76–77. C. 328–336.
44. Çölmekçi, S., Karpuz, A., Köçkar, H. Total film thickness controlled structural and related magnetic properties of sputtered Ni/Cu multilayer thin films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2019. Vol. 478. C. 48–54.
45. Liu, Y., Shi, W., Tian, L., та ін. Influence of modulation period on structure and mechanical properties of WB₂/CrN films deposited by direct-current magnetron sputtering. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 788. C. 729–738.
46. Wang, T., Jin, Y., Bai, L., та ін. Structure and properties of NbN/MoN nano-multilayer coatings deposited by magnetron sputtering. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 729. C. 942–948.
47. Carlton, C. E., Ferreira, P. J. What is behind the inverse Hall–Petch effect in nanocrystalline materials? *Acta Materialia*. 2007. Vol. 55, No. 11. C. 3749–3756.
48. Contreras, E., Galindez, Y., Rodas, M. A., та ін. CrVN/TiN nanoscale multilayer coatings deposited by DC unbalanced magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*. 2017. Vol. 332. C. 214–222.
49. Wolf, D., Lutsko, J. F. Origin of the supermodulus effect in metallic superlattices. *Journal of Applied Physics*. 1989. Vol. 66, No. 5. C. 1961–1964.
50. Vepřek, S., Reiprich, S. A concept for the design of novel superhard coatings. *Thin Solid Films*. 1995. Vol. 268, No. 1–2. C. 64–71.
51. Pogrebnjak, A. D. Hard and superhard nanostructured and nanocomposite coatings: *Nanomaterials-Based Coatings*. Elsevier, 2019.
52. Vepřek, S. Recent search for new superhard materials: Go nano! *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 2013. Vol. 31, No. 5. C. 050822.

53. Stueber, M., Holleck, H., Leiste, H., та ін. Concepts for the design of advanced nanoscale PVD multilayer protective thin films. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. Vol. 483, No. 1–2. C. 321–333.
54. Chen, L., Xu, Y. X. Influence of interfacial structure on the mechanical and thermal properties of CrAlN/ZrN multilayer coatings. *Materials & Design*. 2016. Vol. 106. C. 1–5.
55. Xu, Y. X., Chen, L., Pei, F., та ін. Effect of the modulation ratio on the interface structure of TiAlN/TiN and TiAlN/ZrN multilayers: First-principles and experimental investigations. *Acta Materialia*. 2017. Vol. 130. C. 281–288.
56. Li, D. J., Chung, Y.-W. Growth responses of ultrathin CN_x overcoats to process parameters. *Thin Solid Films*. 2006. Vol. 506–507. C. 207–211.
57. Huang, S.-H., Chen, S.-F., Kuo, Y.-C., та ін. Mechanical and tribological properties evaluation of cathodic arc deposited CrN/ZrN multilayer coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2011. Vol. 206, No. 7. C. 1744–1752.
58. Buchinger, J., Koutná, N., Chen, Z., та ін. Toughness enhancement in TiN/WN superlattice thin films. *Acta Materialia*. 2019. Vol. 172. C. 18–29.
59. Adams, D. P. Reactive multilayers fabricated by vapor deposition: A critical review. *Thin Solid Films*. 2015. Vol. 576. C. 98–128.
60. Abadias, G., Fillon, A., Colin, J. J., та ін. Real-time stress evolution during early growth stages of sputter-deposited metal films: Influence of adatom mobility. *Vacuum*. 2014. Vol. 100. C. 36–40.
61. Zhou, X., Yu, X., Jacobson, D., та ін. A molecular dynamics study on stress generation during thin film growth. *Applied Surface Science*. 2019. Vol. 469. C. 537–552.
62. Musil, J., Jaroš, M., Čerstvý, R., та ін. Evolution of microstructure and macrostress in sputtered hard Ti(Al,V)N films with increasing energy delivered during their growth by bombarding ions. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 2017. Vol. 35, No. 2. C. 020601.
63. Jena, S., Tokas, R. B., Tripathi, S., та ін. Influence of oxygen partial pressure on microstructure, optical properties, residual stress and laser induced damage

- threshold of amorphous HfO₂ thin films. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 771. C. 373–381.
64. Chen, T. K., Shun, T. T., Yeh, J. W., та ін. Nanostructured nitride films of multi-element high-entropy alloys by reactive DC sputtering. *Surface and Coatings Technology*. 2004. Vol. 188–189. C. 193–200.
65. Hsu, C.-Y., Yeh, J.-W., Chen, S.-K., та ін. Wear resistance and high-temperature compression strength of Fcc CuCoNiCrAl_{0.5}Fe alloy with boron addition. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2004. Vol. 35, No. 5. C. 1465–1469.
66. Huang, P.-K., Yeh, J.-W., Shun, T.-T., та ін. Multi-Principal-Element Alloys with Improved Oxidation and Wear Resistance for Thermal Spray Coating. *Advanced Engineering Materials*. 2004. Vol. 6, No. 12. C. 74–78.
67. Yeh, J.-W., Lin, S.-J., Chin, T.-S., та ін. Formation of simple crystal structures in Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V alloys with multiprincipal metallic elements. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2004. Vol. 35, No. 8. C. 2533–2536.
68. Yeh, J.-W., Chen, S.-K., Lin, S.-J., та ін. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. *Advanced Engineering Materials*. 2004. Vol. 6, No. 5. C. 299–303.
69. Miracle, D. B., Senkov, O. N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia*. 2017. Vol. 122. C. 448–511.
70. Tomilin, I. A., Kaloshkin, S. D. ‘High entropy alloys’—‘semi-impossible’ regular solid solutions? *Materials Science and Technology*. 2015. Vol. 31, No. 10. C. 1231–1234.
71. Zhang, F., Zhang, C., Chen, S. L., та ін. An understanding of high entropy alloys from phase diagram calculations. *Calphad*. 2014. Vol. 45. C. 1–10.
72. Takeuchi, A., Inoue, 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. *Intermetallics*. 2010. Vol. 18, No. 9. C. 1779–1789.
73. Kansy, J. Microcomputer program for analysis of positron annihilation lifetime spectra. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*:

- Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 1996. Vol. 374, No. 2. C. 235–244.
74. Buranich, V. V., Tsyganok, P. S., Pogrebnyak, A. D., та ін. The effect of composition and growth mechanism on the structure formation and functional properties of TiAlSiYN/MoN nanolayer-thick coating. *High Temperature Material Processes An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes*. 2021. Vol. 25, No. 2. C. 31–51.
75. Uvarov, V., Popov, I. Metrological characterization of X-ray diffraction methods at different acquisition geometries for determination of crystallite size in nano-scale materials. *Materials Characterization*. 2013. Vol. 85. C. 111–123.
76. Boukhachem, A., Bouzidi, C., Boughalmi, R., та ін. Physical investigations on MoO₃ sprayed thin film for selective sensitivity applications. *Ceramics International*. 2014. Vol. 40, No. 8. C. 13427–13435.
77. Biesinger, M. C., Lau, L. W. M., Gerson, A. R., та ін. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Applied Surface Science*. 2010. Vol. 257, No. 3. C. 887–898.
78. Sui, X., Li, G., Jiang, C., та ін. Improved toughness of layered architecture TiAlN/CrN coatings for titanium high speed cutting. *Ceramics International*. 2018. Vol. 44, No. 5. C. 5629–5635.
79. Pogrebnyak, A. D., Bagdasaryan, A. A., Beresnev, V. M., та ін. The effects of Cr and Si additions and deposition conditions on the structure and properties of the (Zr-Ti-Nb)N coatings. *Ceramics International*. 2017. Vol. 43, No. 1. C. 771–782.
80. Lukáč, F., Dudr, M., Čížek, J., та ін. Defects in High Entropy Alloy HfNbTaTiZr Prepared by High Pressure Torsion. *Acta Physica Polonica A*. 2018. Vol. 134, No. 3. C. 891–894.
81. Hori, F., Koike, K., Oshima, R. Investigation of lattice defects in the early stage of fatigue in iron by positron annihilation techniques. *Applied Surface Science*. 2005. Vol. 242, No. 3–4. C. 304–312.

82. Smedskjaer, L. C., Manninen, M., Fluss, M. J. An alternative interpretation of positron annihilation in dislocations. *Journal of Physics F: Metal Physics*. 1980. Vol. 10, No. 10. C. 2237–2249.
83. Panarin, V. Y., Svavil'ny, N. Y., Khominich, A. I. The behavior dynamics of a droplet phase in vacuum arc discharge plasma in chemically active gas nitrogen. *Journal of Materials Research and Technology*. 2017. Vol. 6, No. 3. C. 284–288.
84. Panjan, M., Peterman, T., Čekada, M., та ін. Simulation of a multilayer structure in coatings prepared by magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*. 2009. Vol. 204, No. 6–7. C. 850–853.
85. Rachbauer, R., Massl, S., Stergar, E., та ін. Decomposition pathways in age hardening of Ti-Al-N films. *Journal of Applied Physics*. 2011. Vol. 110, No. 2. C. 023515.
86. Yousaf, M. I., Pelenovich, V. O., Yang, B., та ін. Effect of bilayer period on structural and mechanical properties of nanocomposite TiAlN/MoN multilayer films synthesized by cathodic arc ion-plating. *Surface and Coatings Technology*. 2015. Vol. 282. C. 94–102.
87. Bull, C. L., Kawashima, T., McMillan, P. F., та ін. Crystal structure and high-pressure properties of γ -Mo₂N determined by neutron powder diffraction and X-ray diffraction. *Journal of Solid State Chemistry*. 2006. Vol. 179, No. 6. C. 1762–1767.
88. Fu, J., Nie, Q., Qiu, W., та ін. Morphology, orientation relationships and formation mechanism of TiN in Fe-17Cr steel during solidification. *Materials Characterization*. 2017. Vol. 133. C. 176–184.
89. Pei, F., Liu, H. J., Chen, L., та ін. Improved properties of TiAlN coating by combined Si-addition and multilayer architecture. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 790. C. 909–916.
90. Jain, A., Ong, S. P., Hautier, G., та ін. Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. *APL Materials*. 2013. Vol. 1, No. 1. C. 011002.

91. Rafaja, D., Wüstefeld, C., Dopita, M., та ін. Formation of defect structures in hard nanocomposites. *Surface and Coatings Technology*. 2008. Vol. 203, No. 5–7. C. 572–578.
92. Bertóti, I. Characterization of nitride coatings by XPS. *Surface and Coatings Technology*. 2002. Vol. 151–152. C. 194–203.
93. Wang, T., Zhang, G., Ren, S., та ін. Effect of nitrogen flow rate on structure and properties of MoN_x coatings deposited by facing target sputtering. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 701. C. 1–8.
94. Zhu, Y., Dong, M., Li, J., та ін. Wear failure mechanism of TiSiN coating at elevated temperatures. *Applied Surface Science*. 2019. Vol. 487. C. 349–355.
95. Kravchenko, Y. O., Coy, L. E., Peplińska, B., та ін. 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. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. Vol. 767. C. 483–495.
96. Wagner, C. D., Naumkin, A. V., Kraut-Vass, A., та ін. NIST Standard Reference Database 20, Version 3.4: URL: <http://srdata.nist.gov/xps/>.
97. Postolnyi, B. O., Beresnev, V. M., Abadias, G., та ін. Multilayer design of CrN/MoN protective coatings for enhanced hardness and toughness. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 725. C. 1188–1198.
98. Ozsdolay, B. D., Balasubramanian, K., Gall, D. Cation and anion vacancies in cubic molybdenum nitride. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 705. C. 631–637.
99. Balasubramanian, K., Huang, L., Gall, D. Phase stability and mechanical properties of Mo_{1-x}N_x with $0 \leq x \leq 1$. *Journal of Applied Physics*. 2017. Vol. 122, No. 19. C. 195101.
100. Koutná, N., Hahn, R., Zálešák, J., та ін. Point-defect engineering of MoN/TaN superlattice films: A first-principles and experimental study. *Materials & Design*. 2020. Vol. 186. C. 108211.

101. Vettivel, S. C., Jegan, R., Vignesh, J., та ін. Surface characteristics and wear depth profile of the TiN, TiAlN and AlCrN coated stainless steel in dry sliding wear condition. *Surfaces and Interfaces*. 2017. Vol. 6. C. 1–10.
102. Sangiovanni, D. G., Tasnádi, F., Johnson, L. J. S., та ін. Strength, transformation toughening, and fracture dynamics of rocksalt-structure $Ti_{1-x}Al_xN$ ($0 \leq x \leq 0.75$) alloys. *Physical Review Materials*. 2020. Vol. 4, No. 3. C. 033605.