

УДК 621.396.6:658.562; 621.396.66, 629.76/.78, 621.002.3:666.3-121
№ держреєстрації 0122U002658
Інв. № _____

Міністерство освіти і науки України
Сумський Державний Університет
40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2; тел. (0542) 33 41 08

ПОГОДЖЕНО

ЗАТВЕРДЖУЮ

Заступник Міністра з питань
європейської інтеграції

Ректор СумДУ

_____ Олексій ШКУРАТОВ

_____ Василь КАРПУША

«__» _____ 2022 р.

«__» _____ 2022 р.

ЗВІТ

ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ
за договором М/38 -2022 від 24.05.2022 р.

«Багатошарові нітридні покриття (TiNbMoTaW)N/WS₂ на основі
високоентропійного сплаву»

(остаточний)

Науковий керівник НДР

_____ Олександр ПОГРЕБНЯК

Термін виконання: __.__.2022 р.-31.12.2022 р.

2022

Результати роботи розглянуто Вченою Радою «установа», протокол від _____ 2022 року № _____
Рукопис закінчено __ __ 2022 р.

СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР,
зав. каф. Наноелектроніки,
д. ф.-м. н., проф.

22.12.2022 р.

А. Д. Погребняк
(вступ, підрозділ 1.1, 1.2,
3.2.4)

Виконавці:
м.н.с. аспірантка,

22.12.2022 р.

К. В. Смирнова
(підрозділи 2.1.1, 2.1.2,
2.2.1)

п.н.с.,
к.ф.-м.н., старший викладач

22.12.2022 р.

В.М. Рогоз
(підрозділи 2.2.2, 3.1.2,
3.1.3)

аспірантка

22.12.2022 р.

С. О. Борьба-Погребняк
(підрозділ 3.1.1, 3.1.4)

м.н.с., аспірант

22.12.2022 р.

В. В. Буранич
(підрозділ 3.2.1, 3.2.2,
3.2.3)

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 48 с., 3 табл., 15 рис., 97 посилань.

ВИСОКОЕНТРОПІЙНІ СПЛАВИ, НІТРИДНІ ПОКРИТТЯ, ВЧ МАГНЕТРОННЕ РОЗПИЛЕННЯ, МІКРОСТРУКТУРА, НАНОТВЕРДІСТЬ

Об'єкт дослідження – Мікроструктура та елементний склад, фізико-механічні властивості наноструктурованих покриттів на основі високоентропійних сплавів.

Мета роботи – Встановлення взаємозв'язку між мікроструктурою та фізико-механічними властивостями при формуванні та подальшій модифікації високоенергетичними іонами багатокомпонентних наноструктурованих покриттів на основі ВЕСів, які матимуть підвищену твердість, високотемпературну стабільність і стійкість до зносу.

Дослідження включають в себе широкий набір експериментальних методів, а саме: високочастотне магнетронне розпилення для отримання нітридних покриттів, растрова, атомно-силова та просвічуюча електронна мікроскопія, рентгенівська дифракція, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, вимірювання нанотвердості та модуля пружності, а також тест на зносостійкість за схемою кулька-диск.

Основним результатом, є дослідження взаємозв'язку концентрації кремнію та потужності ВЧ розряду/потенціала зсуву у багат шарових структурах на основі нітридів високоентропійних сплавів. Вміст кремнію в покриттях збільшується з потужністю високих частот, і всі покриття мають гладку поверхню з дуже малою шорсткістю. Структура покриттів являє собою нанокompозит гранецентровано-кубічного (ГЦК)/аморфного Si_3N_4 . Зі збільшенням потужності ВЧ вміст аморфної фази стає вищим, а кристалічні зерна зменшуються. Зміна структури призводить до тенденції збільшення твердості та модуля пружності покриттів спочатку, а потім до зменшення з піковою твердістю 38.1 ГПа та модулем 451.3 ГПа для покриття, вирощеного при ВЧ потужності 800 Вт. Ці результати показують, що склад і структуру покриттів можна ефективно змінити шляхом налаштування ВЧ потужності для досягнення мети оптимізації властивостей покриттів.

Наукова новизна полягає у вперше проведених аналізах хімічного складу, морфології, мікроструктури, трибологічних та механічних властивостей функціональних покриттів ВЕСН $(\text{AlCrNbSiTi})\text{N}$ та $(\text{TiVCrNbSiTaBY})\text{N}$ за допомогою фізичних методів аналізу. Дані покриття показали свої переваги для застосування у якості перспективного захисного шару різального інструменту.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	5
ВСТУП.....	6
1. ВИСОКОЕНТРОПІЙНІ НІТРИДНІ ПОКРИТТЯ	8
1.1 Особливості ВЕСН	8
1.2 ВЧ потужність магнетронного розряду	9
2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ.....	11
2.1 Синтез та дослідження покриття (AlCrNbSiTi)N.....	11
2.1.1. Підготовка покриттів	11
2.1.2. Характеристика покриттів	12
2.2 Синтез та дослідження покриття (TiVCrNbSiTaBY)N.....	13
2.2.1. Підготовка покриттів	13
2.2.2. Характеристика покриттів	14
3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ.....	15
3.1 Дослідження ВЕСН (AlCrNbSiTi)N.....	15
3.1.1. Аналіз морфології та хімічного складу	15
3.1.2. Мікроструктурний аналіз	18
3.1.3. Залишкова напруга і твердість.....	21
3.1.4. Зносостійкість	22
3.2 Дослідження ВЕСН (TiVCrNbSiTaBY)N.....	25
3.2.1. Швидкість осадження та хімічний склад.....	25
3.2.2. Морфологія поверхні	28
3.2.3. Мікроструктура.....	30
3.2.4. Твердість та модуль пружності.....	33
ВИСНОВКИ	35
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	36

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

- ВЕС – високоентропійний сплав;
ВЕСН – нітрид високоентропійного сплаву;
ГЦК – гранецентрована кубічна гратка;
ОЦК – об’ємноцентрована кубічна гратка;
ВЧ – високочастотне;
ТЕМ – просвічуюча електронна мікроскопія;
GIXRD – рентгенівська дифракція ковзаючого кута;
РФЕС – рентгенівська фотоелектронна спектроскопія;
SEM – растрова електронна мікроскопія;
EDS – енерго-дисперсійна спектроскопія;
XPS – рентгенівська фотоелектронна спектроскопія;
FE-EPMA – електронно-зондовий мікроаналіз;
SAED – дифракція електронів по вибраній області;
FFT – швидке перетворення Фур’є;
IFFT – зворотне швидке перетворення Фур’є;
ТС – текстурний коефіцієнт;
 U – потенціал зсуву, прикладений до підкладки;
 t – товщина покриття;
 H – твердість твердого тіла;
 E – модуль пружності (Юнга) твердого тіла.

ВСТУП

Ріжучі інструменти повинні витримувати важкі умови під час застосування, такі як високі температури до 1000°C, виражене тертя та знос, корозію та окислення, а також механічну та термічну втому [1–4]. Тому тверді покриття часто використовуються для захисту ріжучих інструментів, щоб підвищити ефективність їх обробки та продовжити термін служби. Для цієї мети були запропоновані різні покриття, включаючи TiN та TiC [5]. Однак покриття TiN менш стійке до окислення [6]. Коли температура досягає 500°C, покриття очевидно окислюється та видаляється. Покриття TiC має низьку пластичність і відсутність ударостійкості. Потім були запропоновані потрійний TiAlN і TiCN і четвертинний TiAlCrN, на основі бінарних покриттів CrN. Ці покриття мають підвищені механічні властивості. З метою досягнення високої точності та продуктивності виробництва захисні покриття повинні володіти видатною термічною стабільністю, високою твердістю та високою міцністю. Ці вимоги вже виходять за межі традиційних нітридних покриттів. Високоентропійні сплави (ВЕС) привернули увагу як новий тип сплавів завдяки своїм чудовим властивостям.

ВЕС складаються щонайменше з п'яти елементів із вмістом кожного елемента в діапазоні від 5-35 ат.% і мають чотири основні ефекти 8, а саме ефект високої ентропії [7, 8], ефект спотворення решітки [9], ефект повільної дифузії [10], та ефект коктейлю [11]. Було запропоновано ряд систем ВЕС, що включають CoCrVFeMnNi [12], TiVCrAlSi [13] та TiZrNbWMo [14]. Було показано, що ВЕС зазвичай демонструють численні відмінні властивості, що складаються з посилення міцності [15, 16], підвищеної зносостійкості [17], покращеної термічної стабільності [15, 18] і підвищеної стійкості до корозії [19, 20]. Зростаючий попит на високотверді, міцні та протизносні покриття, високоентропійні нітридні сплави (ВЕСН), на основі покриттів ВЕС, викликав інтенсивне занепокоєння вчених. ВЕСН зазвичай демонструють покращені механічні характеристики, підвищену зносостійкість і покращену стійкість до окислення [21–23]. Покриття (TiVCrZrHf)N може досягти високої твердості 48 ГПа [14]. Наногradientне

багатошарове покриття CrN/(CrN/AlCrN)/AlCrN/AlCrTiSiN демонструє чудові міцність та твердість [24]. У той же час покриття BECN, нанесені шляхом іонного електродугового напилення, демонструють чудові механічні та протизносні властивості [25].

1. ВИСОКОЕНТРОПІЙНІ НІТРИДНІ ПОКРИТТЯ

1.1 Особливості ВЕСН

У 2004, Yeh та ін. [26] і Cantor та ін. [27] відійшли від традиційного способу розробки сплавів і запровадили інноваційну концепцію високоентропійних сплавів або як їх ще називають еквіатомних багатоконпонентних сплавів. ВЕС визначаються як система сплавів, що складається щонайменше з п'яти елементів в однакових або майже однакових атомних співвідношеннях, причому концентрація кожного елемента коливається від 5 до 35 ат.% [28, 29]. Завдяки високоентропійному ефекту ВЕС не схильні до утворення інтерметалічних сполук, які, швидше за все, утворюють прості структури твердого розчину з гранецентрованою кубічною (ГЦК) або об'ємноцентрованою кубічною (ОЦК) [22, 30–33]. Сильне спотворення решітки через великі відмінності в розмірах атомів зменшує синергетичну дифузію різних елементів, сприяючи подальшому утворенню нанокристалічних або навіть аморфних структур [34–36]. Завдяки своїм новим властивостям, таким як видатні механічні властивості, чудова термічна стабільність і чудова стійкість до корозії, ВЕС швидко стають матеріалами-кандидатами для промислового застосування [34, 37–40].

Завдяки безперервному розвитку нових ВЕС, покриття з нітриду високоентропійного сплаву (ВЕСН) привернули великий інтерес дослідників в останні роки. Порівняно зі звичайними подвійними (TiN і CrN) або потрійними (TiAlN і CrAlN) нітридами [41–43], покриття ВЕСН демонструють покращені механічні характеристики, зносостійкість і покращену стійкість до окислення [23, 44]. Досліджено покриття (AlCrTiVZr)N з різною напругою зсуву, і встановлено, що зі збільшенням напруги зсуву покриття перетворюються з пухкої стовпчастої структури на щільну та безвиразну структуру, а надтвердість 48.3 ГПа може бути отримана при -150 В [45]. Zhao та ін. [46] нанесли покриття (AlCrMoSiTi)N з різною швидкістю потоку N₂ за допомогою багатодугової катодної вакуумної

магнітної фільтрації, і результати показали зміну фазової структури від аморфної до ГЦК. Останніми роками нанокompозити, зміцнені двофазними структурами, привернули велику увагу. Типові покриття, що складаються з нанокристалічної фази TiN розподіленої в аморфному Si₃N₄, демонструють чудову твердість [47, 48]. Niu [49] та ін. підготували серію покриттів (AlCrTiZrV)-Si_x-N з різним вмістом кремнію, і результати показали, що покриття утворюють нанокompозитну структуру з нанокристалічними структурами, інкапсульованими аморфною фазою. Yu та ін. [50] виявили, що введення різного вмісту Si в покриття (AlCrTiZrMo)N може сформувати нанокompозитні структури та ефективно підвищити механічні властивості покриттів. Ці результати свідчать про те, що на продуктивність покриттів ВЕСН значною мірою впливають параметри технології приготування та мікроструктура.

1.2 ВЧ потужність магнетронного розряду

Синтез масивних ВЕС є дуже складним, оскільки вони потребують надзвичайно швидкого охолодження, щоб запобігти росту змішаних кристалічних фаз і стабілізувати низьковпорядковані структури [11]. Таким чином, тонкі плівки ВЕС стають все більш популярними для мікро- та нанорозмірних поверхневих інженерних застосувань, таких як дифузійні бар'єри та тверді покриття. Вони також розглядаються як потенційні кандидати для складних застосувань, де потрібна чудова стабільність, чудова стійкість до окислення та корозії в поєднанні з високою твердістю та міцністю, наприклад, у ядерній, енергетичній та аерокосмічній промисловості. В останні роки тонкі плівки НЕА були виготовлені з використанням широкого діапазону технологій, включаючи магнетронне розпилення, лазерне покриття, дугове покриття, електропокриття та розпилення [45]. Серед цих методів магнетронне розпилення становить особливий інтерес для виготовлення тонких плівок ВЕСН, оскільки параметри осадження можна ефективно використовувати для налаштування

мікроструктури, складу, розміру зерна та фізичних властивостей плівок. Крім того, нижча температура росту плівки може бути досягнута завдяки додатковій енергії, що забезпечується іонним бомбардуванням для полегшення процесу росту.

Високочастотна потужність при магнетронному напиленні є ще одним критично важливим параметром, який надзвичайно впливає на характеристики покриттів [51, 52]. У цьому дослідженні ми показуємо вплив радіочастотної потужності на склад, мікроструктуру та механічні властивості $(\text{TiVCrNbSiTaBY})\text{N}$ покриттів. Зі збільшенням ВЧ потужності розпилюється більше Si з меншою атомною масою в мішені, і в покриттях утворюються більш аморфні структури. Результати цього дослідження дають важливі ідеї для дизайну мішеней ВЕС та підготовки твердих покриттів.

У цьому дослідженні покриття $(\text{AlCrNbSiTi})\text{N}$ ВЕСН були виготовлені шляхом розпилення при різних напругах зсуву в діапазоні від -50 до -200 В. Досліджено вплив різних напруг зсуву на мікроструктуру та механічні властивості покриття. Покриття, нанесене при -200 В, демонструє виняткові механічні властивості з твердістю, модулем пружності та швидкістю зносу відповідно 34.76 ГПа, 425 ГПа та $0.82 \times 10^{-9} \text{ мм}^3 \text{ Н}^{-1} \text{ м}^{-1}$. Крім того, встановлено кореляцію між структурою та властивостями ВЕСН покриттів.

2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

2.1 Синтез та дослідження покриття (AlCrNbSiTi)N

2.1.1. Підготовка покриттів

Покриття (AlCrNbSiTi)N були нанесені на підкладки з Si (100), 304 нержавіючої сталі і цементованого карбиду. У процесі осадження використовувалася мішень розміром 6 дюймів зі сплаву $\text{Al}_{34}\text{Cr}_{22}\text{Nb}_{11}\text{Si}_{11}\text{Ti}_{22}$. Перед осадженням усі підкладки очищали в ацетоні та спирті відповідно протягом 15 хвилин ультразвуковим інструментом для очищення, щоб видалити забруднення з поверхні, а потім завантажували в камеру після висихання. Принципова схема системи нанесення покриття наведена на рис. 2.1. Відстань між мішенню та підкладками становила 150 мм. Коли температура у вакуумній камері нагрівалася до $300\text{ }^\circ\text{C}$ і тиск газу досягав 6×10^{-4} Па, підкладки очищали травленням Ag^+ при напрузі зсуву -150 В із навантаженням 70% протягом 30 хвилин. Після травлення, проміжні шари Cr та CrN наносили на підкладки для підвищення міцності зчеплення покриття. Покриття (AlCrNbSiTi)N потім були нанесені при змінних напругах зсуву від -50 до -200 В .

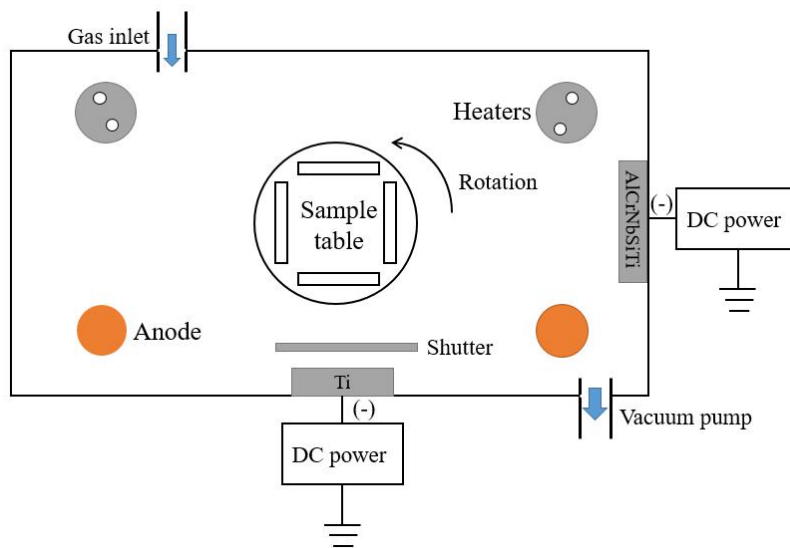


Рис. 2.1 — Принципова схема системи нанесення покриття.

2.1.2. Характеристика покриттів

Поперечний переріз і морфологію поверхні покриттів характеризували за допомогою скануючого електронного мікроскопа (SEM, TESCAN MIRA 3) і атомно-силового мікроскопа (AFM, Shimadzu SPM-9500J3). Детектор Oxford Instruments X-MAX^N для енергодисперсійного спектрометра (EDS), приєднаний до SEM, використовувався для визначення хімічного складу покриттів. Кристалічна структура покриттів була проаналізована методом рентгенівської дифракції (XRD, XPert Pro) з використанням випромінювання Cu K_α з кроком сканування 0.02° та діапазоном сканування від 20 до 90 градусів. Тонку структуру покриттів охарактеризували за допомогою просвічуючого електронного мікроскопа (ТЕМ, Talos-F200S). Залишкова напруга вимірювалася методом кривизни. Зміну кривизни зразка до та після нанесення покриття було отримано за допомогою стрес-тестера (FST2000). Кожен зразок тестували три рази та брали середнє значення. Залишкова напруга покриття була розрахована відповідно до рівняння Стоуні [53]:

$$\sigma_{\text{film}} = \frac{E_s \cdot h_s^2}{6(1 - \nu_s) \cdot h_f} \cdot \left(\frac{1}{R_f} - \frac{1}{R_s} \right)$$

де E_s , h_s та ν_s представляють модуль пружності підкладки, товщину та коефіцієнт Пуассона відповідно. h_f — товщина покриття, R_f та R_s — кривизна покриття та підкладки відповідно. Субстратом для тестування був стандартний зразок з нержавіючої сталі де E_s , h_s і ν_s мали значення 195 ГПа, 600 мкм та 0.27 відповідно. Нанотвердість і модуль пружності покриття вимірювали за допомогою наноіндентора (NANO, G200), і шість точок перевіряли для кожного зразка та усереднювали. Щоб уникнути впливу ефекту підкладки, глибина пресування не повинна перевищувати 10% товщини покриття, а твердість і модуль пружності покриття отримували за методом Олівера-Фарра [54]. Зносостійкість покриття перевіряли на кульково-дисковому тестері зносу MS-T300. Випробування проводили при кімнатній температурі. Розмелювальну кулю було обрано з нержавіючої сталі 304 діаметром 3 мм, швидкість обертання встановлена 200 об./хв., радіус тертя 3 мм, навантаження 5 Н, час випробування 30 хвилин. Морфологію поверхні слідів зносу аналізували за допомогою 3D оптичного

профілювача поверхні (NewView 900, ZYGO) та SEM. Швидкість зносу, W_R , розраховувався за рівнянням 35:

$$W_R = \frac{W_S}{F_N S}$$

де F_N - навантаження, S – поперечний переріз, та W_S - об'єм зносу, який є результатом перпендикулярного до неї поперечного перерізу зношеної доріжки та її довжини (окружності) 35-36.

2.2 Синтез та дослідження покриття (TiVCrNbSiTaBY)N

2.2.1. Підготовка покриттів

Покриття (TiVCrNbSiTaBY)N наносили на Si (100) і підкладки з нержавіючої сталі за допомогою високочастотного магнетронного розпилення з використанням 6-дюймової круглої мішені $Ti_{0.26}V_{0.16}Cr_{0.16}Nb_{0.16}Si_{0.10}Ta_{0.05}B_{0.05}Y_{0.05}$ (99.99%). Перед розміщенням у тримачі зразків усі субстрати очищали ультразвуком за допомогою ацетону, етанолу та деіонізованої води протягом 10 хвилин відповідно. Відстань між мішенню та підкладками становила 130 мм. Перед осадженням камеру відкачали до базового тиску нижче 2×10^{-3} Па, а температуру камери встановили на 250°C. Для подальшого видалення забруднень підкладки були протравлені при напрузі зсуву -100 В з робочим циклом 80%. Згодом був нанесений проміжний шар Cr ~100 нм для покращення адгезійної міцності покриттів. Для видалення оксидів, що утворилися на поверхні мішені, перед кожним процесом осадження проводили попереднє розпилення мішені протягом 10 хвилин. Потім покриття (TiVCrNbSiTaBY)N наносили за допомогою ВЧ магнетронного розпилення, і шляхом контролю часу осадження отримували товщину покриття приблизно 1 мкм. Змінним параметром була потужність ВЧ, яка змінювалася від 500 до 900 Вт. Детальні параметри осадження наведені в табл. 2.1.

Таблиця 2.1 — Деталі умов осадження.

Температура (°C)	Потенціал зсуву (В)	Газ та швидкість потоку (ст. см ³)	Робочий тиск (Па)	ВЧ потужність (Вт)
250	-100	Ar (44) N ₂ (36)	0.85	500/600/700/ 800/900

2.2.2. Характеристика покриттів

Поперечний переріз і морфологію поверхні (TiVCrNbSiTaBY)N покриттів досліджували за допомогою скануючої електронної мікроскопії (SEM, TESCAN MIRA 3) і атомно-силової мікроскопії (AFM, Shimadzu SPM-9500J3). Швидкість осадження отримували шляхом поділення товщини покриття на час осадження. Хімічний склад покриттів визначали за допомогою електронно-зондового мікроаналізу (FE-EPMA, JEOL, JXA-8530F Plus) при 15 кВ. Структуру хімічного зв'язку покриттів характеризували за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (XPS, ESCALAB 250Xi). Випробування проводилися з використанням монохроматичного випромінювання Al K α ($E = 1486.6$ eV) під нормальним кутом випромінювання. Усі спектри XPS були відкалібровані відносно рівня C 1s при 284.6 eV. Кристалічна структура покриттів була проаналізована методом Рентгенівської Дифракції Ковзаючого Кута (GIXRD, D/MAX 2500, RIGAKU) з використанням випромінювання Cu K α з 2θ в діапазоні від 20 до 90 градусів, швидкістю сканування 2.5 град/хв і падінням 1°. Просвічуючий електронний мікроскоп (TEM, Talos-F200S) використовувався для подальшого дослідження тонкої структури покриттів. TEM зразки були підготовлені методом сфокусованого іонного пучка (FIB, TESCAN GAIA3 XMH), обладнаним системою захоплення омні-зонд. Нанотвердість і модуль пружності оцінювали на основі кривих навантаження-переміщення, виміряних наноіндентатором (NANO, G200) у безперервному режимі жорсткості та взявши середнє з 6 значень.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

3.1 Дослідження BECN (AlCrNbSiTi)N

3.1.1. Аналіз морфології та хімічного складу

На рис. 3.1 показано морфологію верхньої поверхні та поперечного перерізу покриттів (AlCrNbSiTi)N, нанесених при різних напругах зсуву. На поверхні покриття, нанесеного при 0 В спостерігається велика кількість частинок (рис. 3.1a), а діаметр частинок становить близько 600-1000 нм. Частинки утворюються під час процесу осадження і, очевидно, покращуються після застосування напруги зсуву. Наприклад, часто причиною появи частинок є пил, частинки, що вилітають із матеріалу покриття, або виступи підкладки [55]. Краплинна частинка є типовим дефектом покриттів [56]. Зменшення частинок при високих напругах зсуву відбувається через те, що застосування негативного зсуву сформує негативно заряджену оболонку поблизу підкладки, яка сформує силу реакції на негативно заряджені великі частинки. Чим вище напруга зсуву, тим сильніша сила відштовхування негативно зміщеної підкладки на негативно заряджені краплі [57, 58]. Крім того, напруга зсуву впливає як на кількість, так і на розмір частинок крапель. Розмір краплі відповідає логарифмічному нормальному розподілу, а збільшення напруги зсуву звужить розподіл краплі за розміром і зрушить його максимум до меншого діаметру [59]. Шорсткість поверхні покриття зменшується зі збільшенням напруги зсуву. При збільшенні напруги зсуву понад -150 В, шорсткість поверхні покриття майже не змінюється.

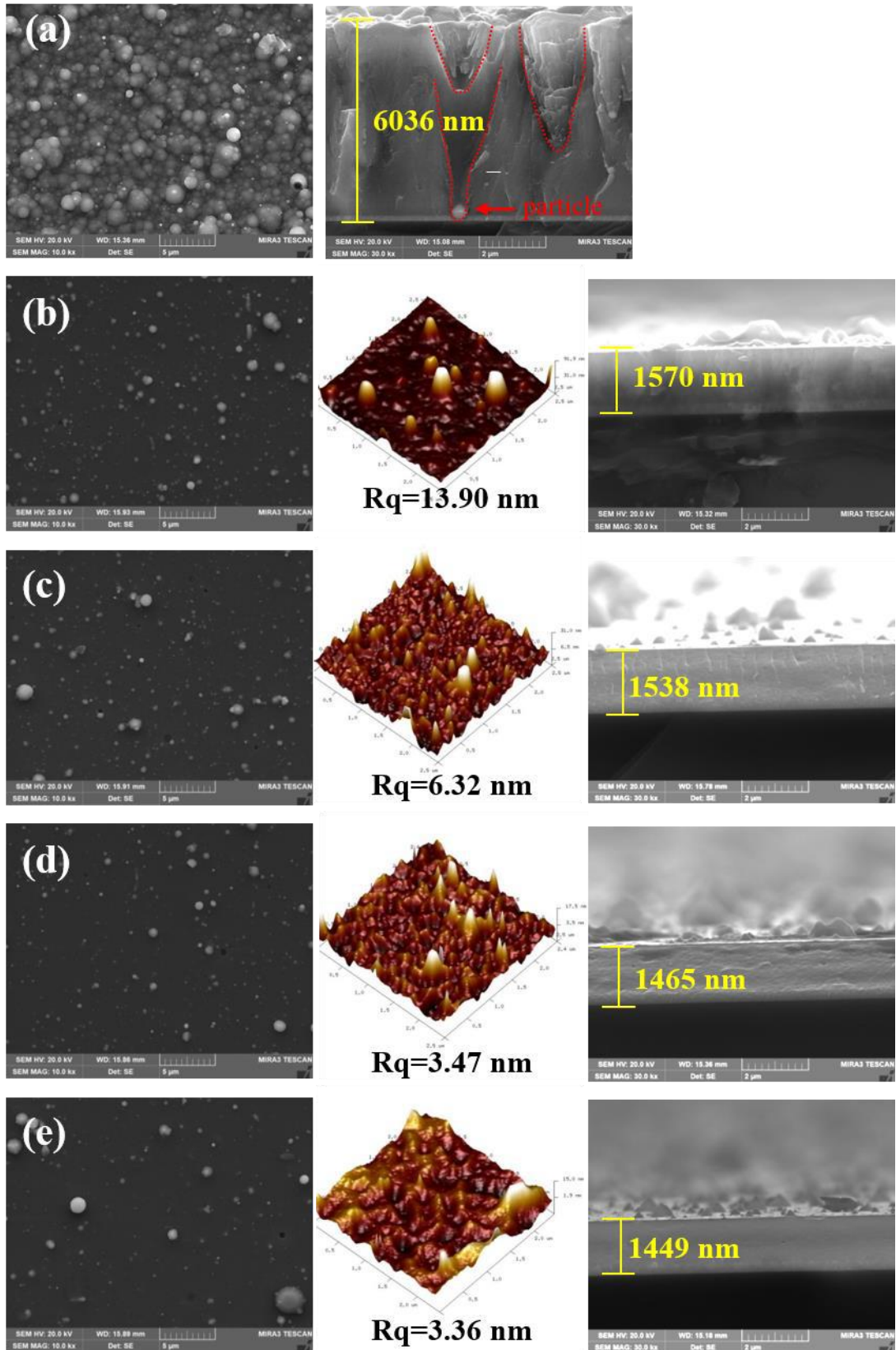


Рис. 3.1 — Морфологія верхньої поверхні та поперечного перерізу покриттів, нанесених при напругах зсуву: (a) 0 В, (b) -50 В, (c) -100 В, (d) - 150 В та (e) -200 В.

У морфології поперечного перерізу, показаній на рис. 3.1, покриття, нанесене при 0 В (рис. 3.1а), є пухким і грубим, з отворами та великими частинками. Крім того, спостерігається багато V-подібних областей росту. V-подібний малюнок росту походить від великих частинок на його кінчику. Під час процесу осадження великі частинки вилітають у бік підкладки, а наступні покриття продовжують осідати на частинки. Однак через ефект тіні інтенсивність іонного бомбардування поблизу частинок слабка, а покриття в цій зоні пухке та має слабку силу зв'язування з навколишніми покриттями, тому воно має очевидну V-подібну межу. Поперечний переріз покриттів стає гладким після застосування напруги зсуву. Це можна пояснити тим, що ефект травлення посилюється під високим тиском зсуву, а частки, що виступають на поверхні, переважно повторно розпилюються [33, 60].

Товщина та швидкість осадження покриттів, нанесених при різних напругах зсуву, показані на рис. 3.2а. Можна побачити, що товщина та швидкість осадження покриттів $(\text{AlCrNbSiTi})\text{N}$ зменшилися з 6000 до 1449 нм та 134 до 32.2 нм/хв., відповідно, коли напруга зсуву зростає від 0 до -200 В. Підвищення напруги зсуву покращує щільність покриттів, що призводить до зменшення товщини та швидкості осадження. Знижена швидкість осадження викликана покращеним ефектом повторного розпилення при високій напрузі зсуву [61]. Хімічний склад покриттів при різних напругах зсуву показаний на Рис. 3.2(b). Вміст N позитивно корелює з напругою зсуву, тоді як вміст Al корелює негативно. Немає помітної різниці у вмісті Cr, Ti, Nb та Si. Завдяки тому, що посилення енергії бомбардування сприяє легуванню N, вміст N зростає при високих напругах зсуву [62]. Атоми Al легші, ніж атоми Ti, Cr, Si, та Nb, що спричиняє переважне повторне розпилення над іншими атомами, що призводить до втрати Al із зростанням напруги зсуву [63, 64].

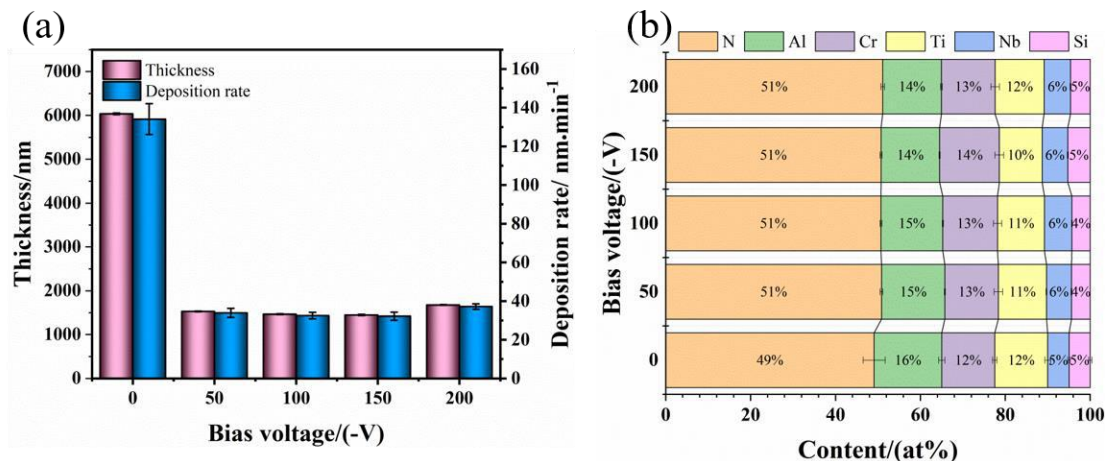


Рис. 3.2 — Товщина та швидкість осадження (а) і хімічний склад (б) покриттів (AlCrNbSiTi)N, нанесених під різними напругами зсуву.

3.1.2. Мікроструктурний аналіз

На рис. 3.3 показано рентгенограми покриттів (AlCrNbSiTi)N, нанесених за різних напруг зсуву. Дифракційні піки гранецентрованої кубічної (ГЦК) спостерігаються в покритті при зсуві 0 В, що вказує на переважну орієнтацію (200). Інтенсивність піку (200) зменшується зі збільшенням напруги зсуву, а інтенсивність піку (220) зростає. При -200 В, пік (220) розширюється, вказуючи на те, що покриття забезпечує подрібнення зерна.

Розмір зерен і коефіцієнт текстури різних кристалічних площин покриття при різних напругах зсуву наведені в табл. 3.1. Бажана орієнтація покриття характеризується текстурним коефіцієнтом (ТС). І чим вище значення $TC_{(hkl)}$, тим вище переважна орієнтація кристалічної площини. Коефіцієнт текстури розраховується за формулою [65]:

$$TC_{(\square kl)} = \frac{I_{(\square kl)}}{I_{0(\square kl)}} \left[\frac{1}{n} \sum_1^n \frac{I_{(\square kl)}}{I_{0(\square kl)}} \right]^{-1}$$

де $I_{(hkl)}$ — експериментальне значення пікової інтенсивності дифракції на площині (hkl), $I_{0(hkl)}$ — стандартна інтенсивність піку дифракції на площині (hkl), а n кількість кристалічних площин, які беруть участь у розрахунку. Переважна орієнтація є звичайним явищем для покриттів осадженням з парової фази.

Параметри осадження покриття впливають на процес росту покриття, а потім впливають на його кристалічну орієнтацію [66–68]. Повідомлялося, що поверхнева енергія (S), енергія деформації (U), і енергія зупинки (E) конкурують одна з одною, щоб визначити переважну орієнтацію [69]. На E впливає іонне бомбардування, і більший E може бути результатом високоенергетичного бомбардування. Низька напруга зсуву призводить до невеликого E , а сума S і U здебільшого визначає переважну орієнтацію. Було зазначено, що відношення товщини покриття (t) до напруги зсуву (U) регулює суперництво між поверхневою енергією та енергією деформації, і існує порогове значення t/U , при якому поверхнева енергія замість енергії деформації стає домінуючим детермінантом у орієнтації, якій надається перевага [69, 70]. Коли напруга зсуву підвищується, значення $TC_{(200)}$ зменшується, а значення $TC_{(220)}$ збільшується. $TC_{(220)}$ досягає максимального значення при -150 В, а при -200 В дещо знижується. Ці результати показують, що переважна орієнтація покриття поступово змінюється від (200) до (220) зі збільшенням напруги зсуву. Пояснення полягає в тому, що зупиняюча енергія стає домінуючим фактором із збільшенням напруги зсуву.

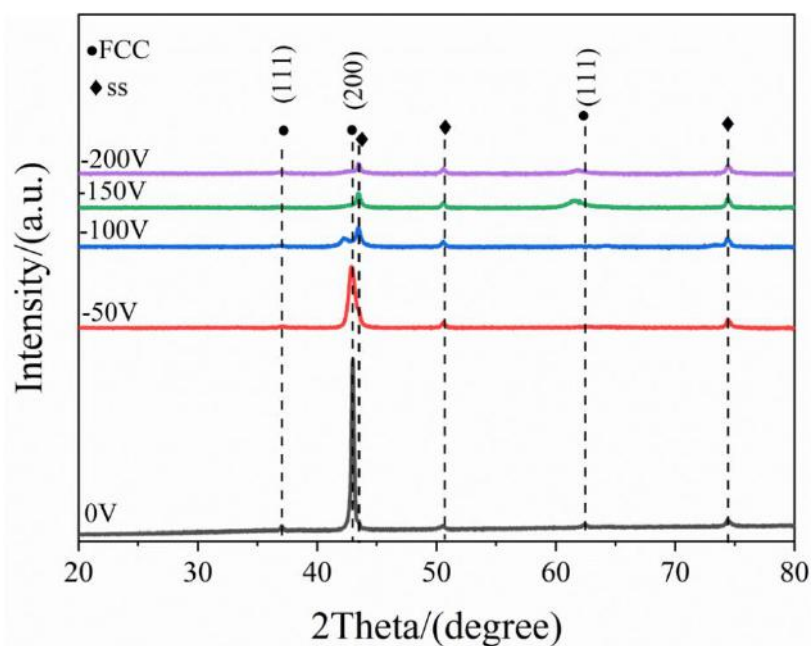


Рис. 3.3 — Рентгенограми покриттів $(\text{AlCrNbSiTi})\text{N}$ нанесених за різних напруг зсуву.

Таблиця 3.1 — Розмір зерен і коефіцієнт текстури різних кристалічних площин покриття при різних напругах зсуву.

Напруга зсуву/ (-В)	Розмір зерна/нм				Коефіцієнт текстури (ТС)		
	(111)	(200)	(220)	Середнє значення	(111)	(200)	(220)
0	53.76	27.88	33.47	38.36	0.09	2.69	0.22
50	17.89	13.94	2.61	11.48	0.06	2.42	0.51
100	6.93	10.04	6.19	7.23	0.54	1.84	0.63
150	4.81	5.78	6.62	5.73	0.17	0.40	2.43
200	3.89	6.24	6.14	5.42	0.36	0.92	1.72

Щоб дізнатися більше про мікроструктуру покриттів, було проведено TEM аналіз покриттів, нанесених при -150 В. TEM-зображення перерізу покриття (AlCrNbSiTi)N представлено на рис. 3.4. Як показано на рис. 3.4а, покриття демонструє волокнистий кристал, а середня ширина волокнистого кристала становить близько 40.7 нм. Різні дифракційні кільця, що корелюють з ГЦК (111), (200), і (220), спостерігаються на картині дифракції електронів у вибраній області (SAED) покриття, нанесеного при -150 В. Різна інтенсивність кілець відображає переважну орієнтацію кристалітів. Кільце з високою інтенсивністю відповідає ГЦК (220), що узгоджується з висновком XRD. Як показано на рис. 3.4b, у зерні Si₃N₄ розподілений у стовпчастих зернах у вигляді мережі, яка розділяє стовпчасті зерна на дрібні зерна. Si₃N₄ має кристалічний стан і росте узгоджено з оточуючими зернами, утворюючи нанокompозитну структуру nc-(AlCrNbTi)N/nc-Si₃N₄. Відповідно до зворотного швидкого перетворення Фур'є (IFFT) на зображенні показаному на рис. 3.4c, (AlCrNbTiN) спостерігаються зерна (позначені червоним кружком) і межа кристалічного Si₃N₄ (позначена жовтим кружком). Зерна (AlCrNbTiN) можуть продовжувати рости через межу Si₃N₄, але спотворення решітки на межі Si₃N₄ є серйозним і є багато дислокацій. Результат TEM-EDS для покриття показано на рис. 3.4d, де показано, що всі елементи в покритті рівномірно розподілені в покритті. Причина невиявлення мережевого розподілу елемента Si полягає в тому, що розподіл Si₃N₄ є дуже дисперсним, і його важко точно виміряти

за допомогою приладів TEM. Було показано, що коли товщина Si_3N_4 дуже мала (<1 нм), Si_3N_4 може рости евтектично з зернами MeN [71]. Слід підкреслити, що в цьому випадку дуже важко виявити кристалізований Si_3N_4 за допомогою XRD або навіть SAED методів [72–74]. Когерентна поверхня може ефективно гальмувати рух дислокацій і покращувати характеристики покриття [33].

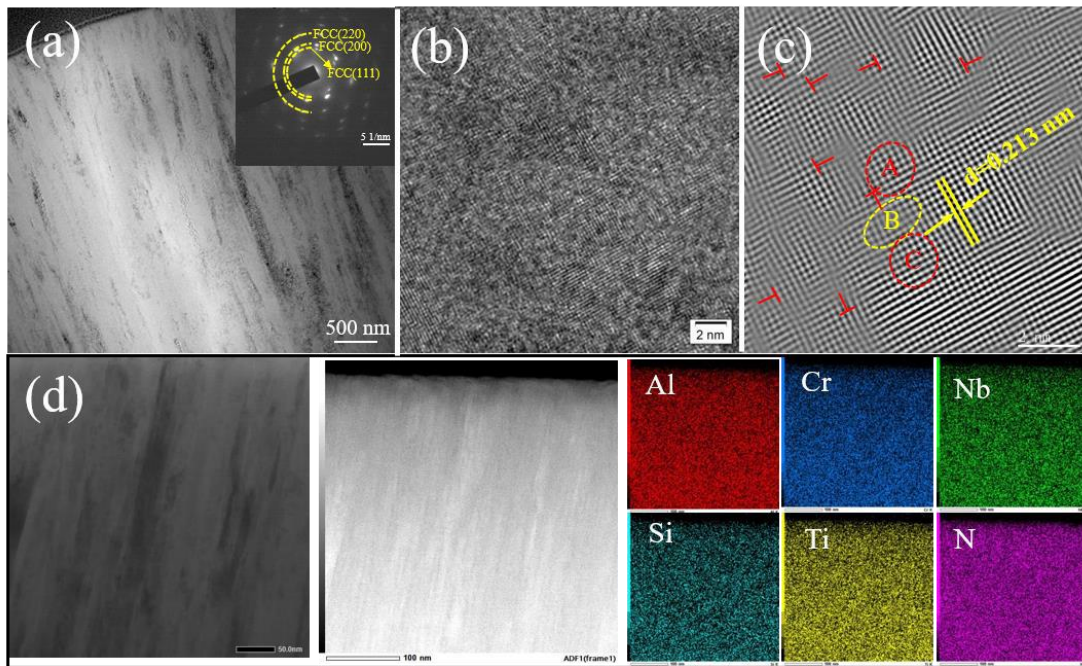


Рис. 3.4 — TEM зображення поперечного перерізу покриття $(\text{AlCrNbSiTi})\text{N}$, нанесеного при -150 В. (а) секційна TEM та SAED візерунок. (б) HR-TEM візерунок. (с) IFFT візерунок (б). (д) TEM-EDS аналіз.

3.1.3. Залишкова напруга і твердість

Залишкова напруга, твердість і модуль пружності покриттів показані на рис. 3.5а. Покриття $(\text{AlCrNbSiTi})\text{N}$ демонструє залишкову напругу розтягування при 0 В на підставі того, що поверхня покриття, нанесеного при 0 В, шорстка, а структура пухка. З одного боку, схильність до контакту в площині між сусідніми поверхнями зерен може сприяти напрузі розтягування; з іншого боку, механізми іонного дробеструйного ущільнення або механізми стиснення на основі дифузії можуть бути пригнічені в міру зростання шорсткої поверхні [62]. Після подачі

напруги зсуву залишкова напруга покриття змінюється на напругу стиску. При підвищенні напруги зсуву від -50 до -200 В залишкова напруга зростає від -247 до -585 МПа.

Співвідношення H/E та H^3/E^2 покриттів показано на рис. 3.5b. Більш високі значення H/E і H^3/E^2 демонструють підвищену міцність і зносостійкість [75]. Співвідношення H/E і H^3/E^2 покриття спочатку збільшуються, потім зменшуються, але потім знову збільшуються зі збільшенням напруги зсуву. При -200 В покриття має найвищі співвідношення H/E і H^3/E^2 відповідно 0.082 і 0.228 демонструючи чудову міцність.

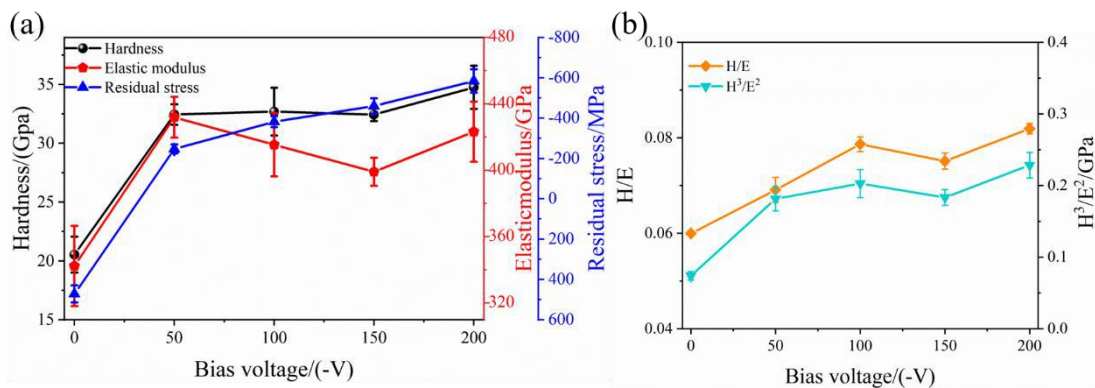


Рис. 3.5 — (а) Залишкова напруга, твердість і модуль пружності, а також (b) співвідношення H/E і H^3/E^2 покриттів як функції напруги зсуву.

3.1.4. Зносостійкість

На рис. 3.6 показано коефіцієнт тертя та швидкість зношування покриттів (AlCrNbSiTi)N. Коефіцієнт тертя позитивно корелює з напругами зсуву. Покриття, нанесені при -150 і -200 В, мають найвищий коефіцієнт тертя через те, що покриття сильно зношується при малому зміщенні, тому коефіцієнт тертя містить характеристики підкладки. При великому зміщенні покриття не осипається, тому коефіцієнт тертя відображає характеристики покриття. З підвищенням напруги зсуву швидкість зношування покриттів зменшується. А покриття, нанесене при -200 В, демонструє найнижчу швидкість зношування $0,82 \times 10^{-9} \text{ мм}^3 \text{Н}^{-1} \text{ м}^{-1}$,

перевищуючи численні чудові зносостійкі покриття, такі як (AlCrMoTaTiZr)N [44] та (AlCrTiVZr)N [45]. Зняття високих навантажень, зменшення структурних дефектів і покращення стійкості до подряпин є причинами чудової зносостійкості покриття (AlCrNbSiTi)N.

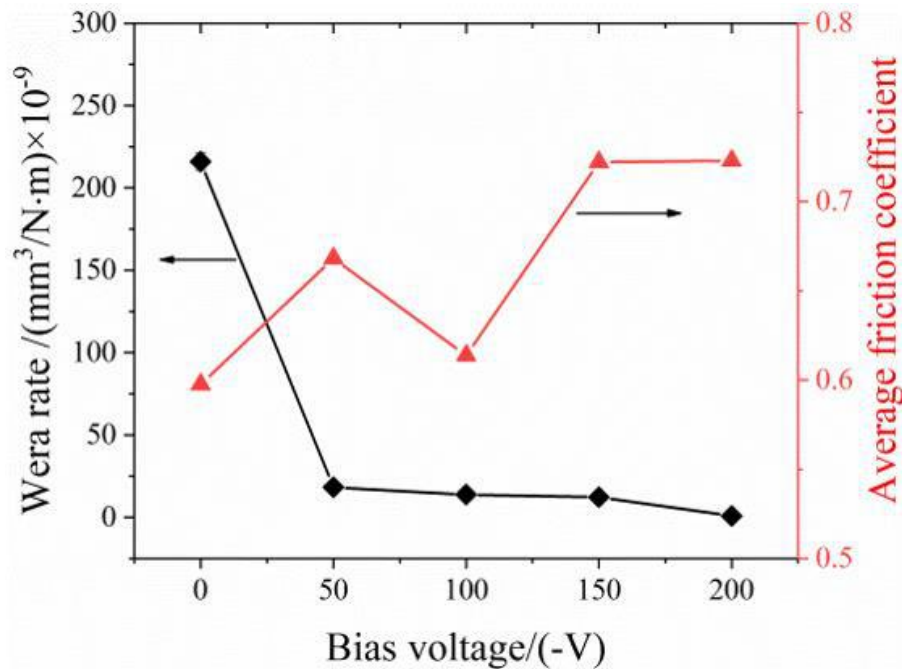


Рис. 3.6 — Середній коефіцієнт тертя та швидкість зношування (AlCrNbSiTi)N покриттів залежно від напруги зсуву.

На рис. 3.7 наведено графік зносу та аналіз лінії сканування EDS покриттів (AlCrNbSiTi)N. Покриття, нанесене при 0 В, руйнується в процесі тертя, а ширина сліду зносу становить близько 532 мкм. Морфологічна діаграма секції слідів зносу показує, що на зламі є крихка площа розколу, а на площині розколу розподілено багато отворів і великих дефектів частинок. Тому велика кількість крапель і дірок в покритті є основною причиною зносу покриття, наплавленого при 0 В. З аналізу EDS 1 по всій доріжці зносу покриття, нанесеного при 0 В, видно, що міцність елементів підкладки в доріжці зносу різко зростає, що доводить, що підкладка на доріжці зносу оголена. При -50 В ширина сліду стирання покриття зменшується до 336 мкм, і спостерігаються канавки, що вказує на те, що в процесі зношування

відбувається абразивне зношування. Аналіз EDS показує, що в центрі доріжки зносу є зона посилення елемента підкладки шириною близько 150 мкм, що вказує на те, що покриття сильно зношене, але амплітуда посилення сигналу менша, ніж у випадку без зсуву.

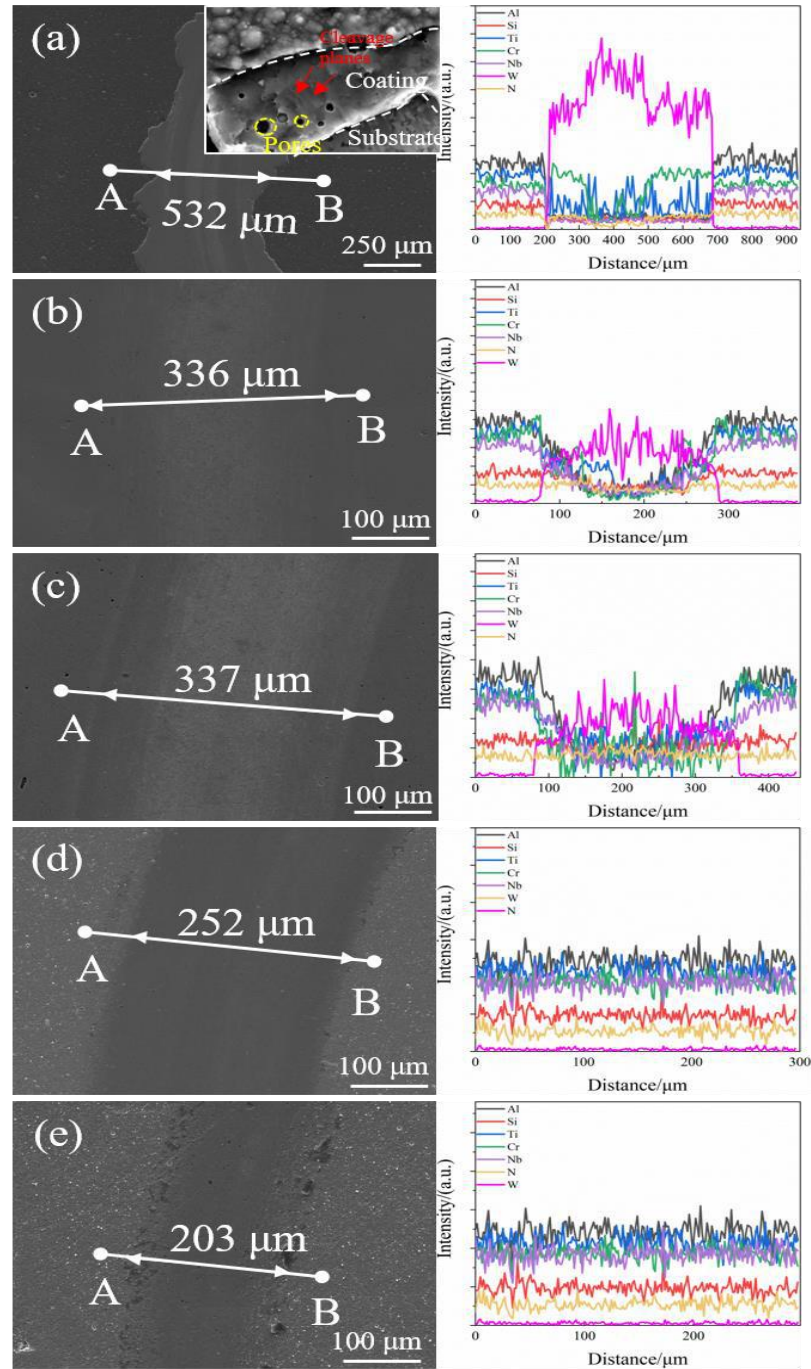


Рис. 3.6 — Доріжка зносу та відповідний аналіз лінії EDS на доріжці зносу покриттів, нанесених при напрузі зсуву: (a) 0 В, (b) -50 В, (c) -100 В, (d) -150 В та (e) -200 В.

Ступінь зносу покриття при -100 В подібна до -50 В. Ширина зносу покриття становить 337 мкм, а в центрі доріжки зносу є зона посилення сигналу підкладки приблизно 180 мкм. Ширина зносу зменшується до 252 мкм при -150 В, і в результатах EDS не виявляється посилення сигналу елемента підкладки, що вказує на невеликий знос покриття. При -200 В ширина доріжки зносу зменшується до 203 мкм, а посилення сигналу підкладки не виявляється в результатах сканування EDS. Ці результати показують, що покриття має кращу зносостійкість за високих напруг зсуву.

3.2 Дослідження ВЕСН (TiVCrNbSiTaBY)N

3.2.1. Швидкість осадження та хімічний склад

На Рис. 3.7 показано швидкість осадження покриттів (TiVCrNbSiTaBY)N як функції потужності ВЧ. Видно, що швидкість осадження монотонно зростає від 6.45 до 19.76 нм/хв. зі збільшенням потужності ВЧ від 500 до 900 Вт. Це явище можна розглядати як результат того, що більша потужність радіочастотного випромінювання призводить до збільшення виходу розпилення через підвищену енергію іонів [76]. Елементний склад (TiVCrNbSiTaBY)N покриттів, нанесених при різній потужності ВЧ, представлено в Табл. 3.2, отриманої з енергодисперсійного спектрометра FE-EPMA, що працює при 15 кВ. Результати виявлення бору тут не показані через відомі обмеження техніки EDS для легких елементів. Чітко видно, що всі покриття містять високий вміст азоту понад 56 ат.%. Перерахувавши вміст кожного елемента, ми не виявили явної різниці вмісту титану, ванадію та кремнію порівняно з цільовим складом. Вміст хрому дещо збільшився через EDS виявлений проміжним шаром. Спостерігається зниження вмісту ніобію, танталу та ітрію, ймовірно, зумовлене меншим виходом розпилення через більшу атомну масу цих елементів [76, 77]. Варто зазначити, що вміст кремнію в покриттях значно зростає з 4.48 до 8 ат.% при збільшенні потужності ВЧ від 500 до 900 Вт.

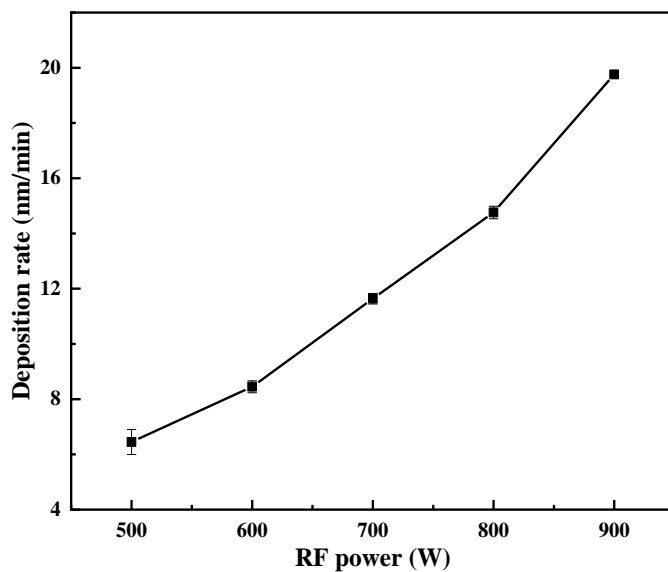


Рис. 3.7 — Швидкість осадження покриттів (TiVCrNbSiTaBY)N, нанесених під різними потужностями високих частот.

Таблиця 3.2 — Атомна концентрація елементів у (TiVCrNbSiTaBY)N покриттях з різною потужністю ВЧ.

ВЧ потужність (Вт)	Атомна концентрація (%)								
	H	Ti	Cr	V	Nb	Si	Ta	Y	B
500	56.4 3	12.9 5	9.96	7.91	5.34	4.48	1.52	1.41	-
600	56.7 7	12.2 6	9.91	7.58	5.42	4.90	1.61	1.55	-
700	56.5 2	11.9 8	9.83	7.35	5.15	6.13	1.54	1.51	-
800	56.9 2	11.7 6	9.23	7.28	5.16	6.56	1.56	1.52	-
900	56.7 2	11.3 6	9.07	6.90	4.96	8.00	1.50	1.46	-
Мішень	-	26	16	16	16	10	5	5	5

У попередньому дослідженні обговорювалося, що легші атоми, швидше за все, будуть повторно розпорошені з підкладки під час осадження, коли потужність ВЧ збільшується [52]. Однак це не узгоджується з нашими експериментальними результатами. Немає переконливих доказів, щоб пояснити це явище, і ми припускаємо, що мішень отримує більшу енергію зі збільшенням потужності радіочастот, і тому кремній збуджується більше як атом найлегшої маси в мішені (крім бору).

Хімічний зв'язок покриття $(\text{TiVCrNbSiTaBY})\text{N}$, нанесеного при ВЧ потужності 800 Вт, оцінювали за спектрами XPS, як показано на рис. 3.8.

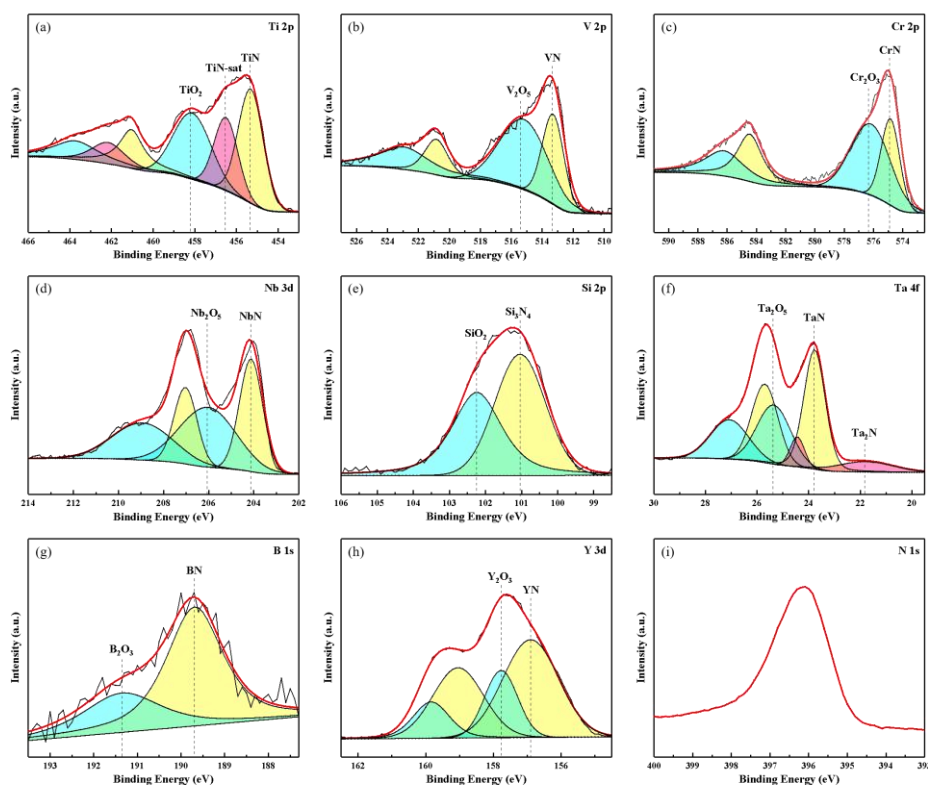


Рис. 3.8 — XPS спектри покриття $(\text{TiVCrNbSiTaBY})\text{N}$, нанесеного під дією ВЧ потужності 800 Вт. (a) Ti 2p, (b) V 2p, (c) Cr 2p, (d) Nb 3d, (e) Si 2p, (f) Ta 4f, (g) B 1s, (h) Y 3d, (i) N 1s.

Спектр Ti 2p можна віднести до трьох піків, див. рис. 3.8a, TiN при 455.3 eV, TiN satellite peak (TiN-sat) при 456.5 eV і TiO_2 при 458.3 eV [78]. На рис. 3.8b, спектр V 2p показує існування VN і V_2O_5 розташованих при 513.3 eV і 515.4 eV, відповідно [79, 80]. На рис. 3.8c показано спектр Cr 2p, розкладений на два дублети, що

складаються з CrN при 574.8 eV і Cr₂O₃ при 576.3 eV [81]. Як показано на рис. 3.8d, ідентифіковано два піки, розташовані при 204.1 eV і 206.1 eV, що відповідають NbN і Nb₂O₅ [82, 83]. З рис. 3.8e, спектр Si 2p включав два піки, розташовані при 101.0 eV і 102.3 eV, що відповідали Si₃N₄ і SiO₂, відповідно [84]. На рис. 3.8f, Ta₂N при 21.8 eV, TaN при 23.8 eV і Ta₂O₅ при 25.4 eV були проілюстровані в спектрі Ta 4f [85]. Спектр B 1s було розкладено на два піки, що складаються з BN при 189.7 eV і B₂O₃ при 191.3 eV [86], див. рис. 3.8g. З рис. 3.8h, спектр Y 3d був дезгорнутий за допомогою двох дублетів: пік YN при 156.9 eV і Y₂O₃ при 157.8 eV [87].

Порівнюючи з елементним складом покриттів (TiVCrNbSiTaBY)N, наведеним у табл. 3.2, можна дійти висновку, що всі елементи зв'язані N, а також спостерігається помірне окислення поверхні.

3.2.2. Морфологія поверхні

Морфологія поперечного перерізу покриттів (TiVCrNbSiTaBY)N нанесених при різній потужності ВЧ, показана на рис. 3.9. Для нижчої потужності ВЧ 500 і 600 Вт (рис. 3.9a і b) покриття демонструють чітку стовпчасту структуру. Зі збільшенням потужності ВЧ від 700 до 900 Вт покриття (рис. 3.9c, d і e) демонструють тенденцію до ущільнення. Структура покриттів змінюється через те, що більше і швидших іонів розпилюється з мішені за високої потужності ВЧ. Варто зазначити, що при потужності ВЧ у 900 Вт покриття демонструє чітку структуру без особливостей, що вказує на те, що в покритті можуть утворюватися аморфні фази. AFM-зображення верхньої поверхні покриттів (TiVCrNbSiTaBY)N, нанесених під дією ВЧ-потужності від 500 Вт до 900 Вт, представлені на Рис. 3.10a-e, відповідно. Вирізки — відповідні тривимірні топографії. Також наведено значення середньоквадратичної шорсткості R_q всіх покриттів. Всі покриття мають гладку поверхню без видимих часток і дуже невелику шорсткість, близько 1 нм. На Рис. 3.10f представлено SEM-зображення поверхні зразка, нанесеного при ВЧ-потужності 800 Вт. Як і у випадку з результатами AFM, поверхня покриття без особливостей і дуже гладка.

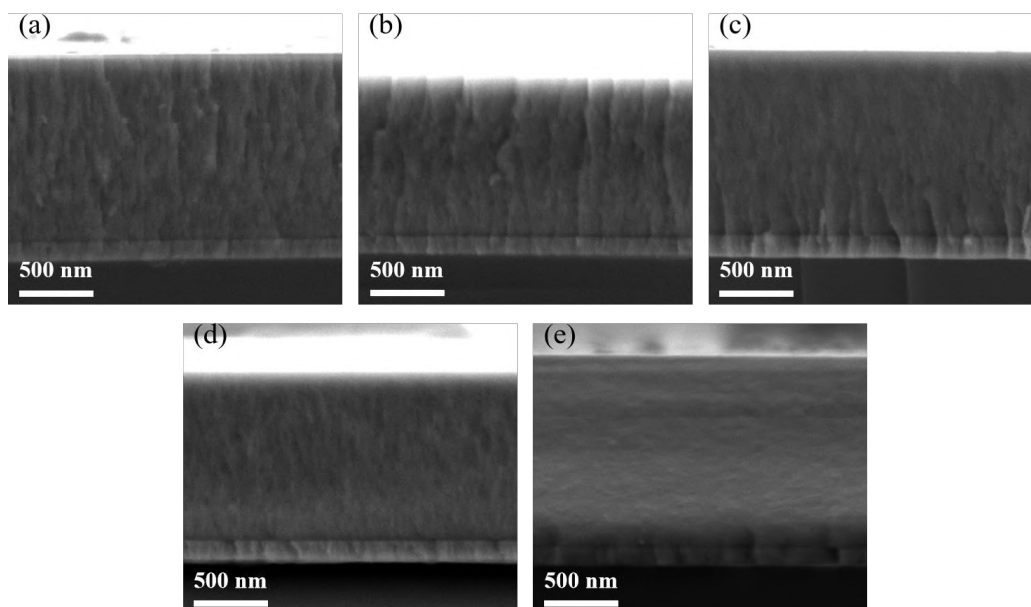


Рис. 3.9 — Морфологія поперечного перерізу покриттів $(\text{TiVCrNbSiTaBY})\text{N}$ нанесених при різних потужностях ВЧ: (a) 500 Вт, (b) 600 Вт, (c) 700 Вт, (d) 800 Вт, (e) 900 Вт.

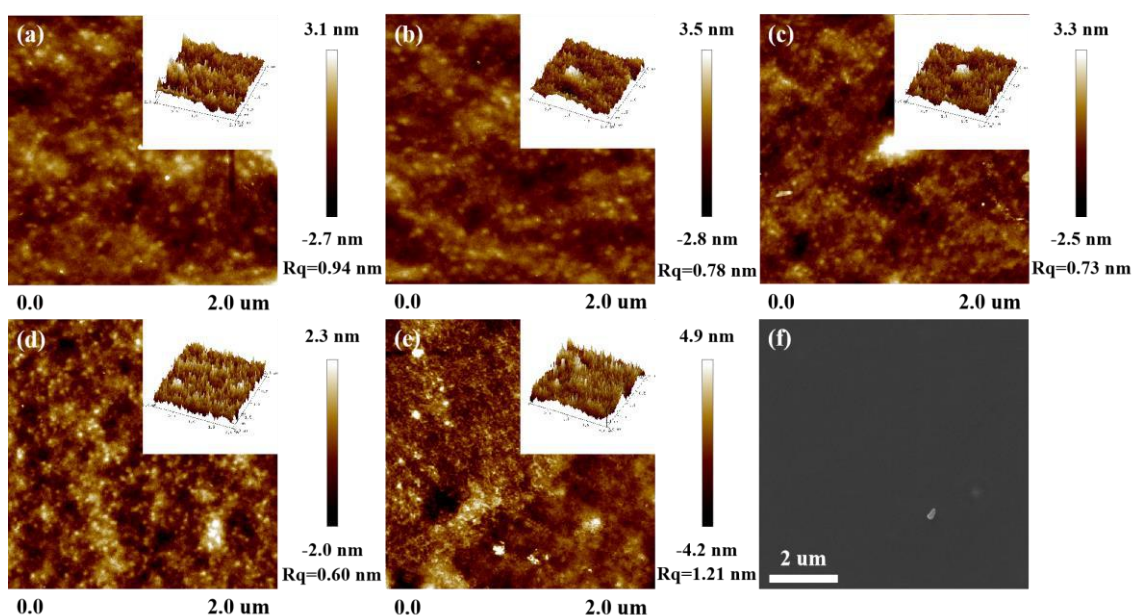


Рис. 3.10 — AFM -зображення морфології поверхні та тривимірної топографії $(\text{TiVCrNbSiTaBY})\text{N}$ покриттів, нанесених при потужності ВЧ: (a) 500 Вт, (b) 600 Вт, (c) 700 Вт, (d) 800 Вт, (e) 900 Вт. Також наведено середньоквадратичні дані шорсткості R_q . (f) SEM-зображення поверхні зразка, нанесеного при ВЧ потужності 800 Вт.

3.2.3. Мікроструктура

На Рис. 3.11 показано моделі GIXRD покриттів $(\text{TiVCrNbSiTaBY})\text{N}$, нанесених при різній потужності ВЧ. Помічено, що всі покриття були однофазними зі структурою ГЦК типу NaCl. Високий ефект ентропії змішування ВЕС є основною причиною цього явища, яке може сприяти повній взаємній розчинності різних елементів [26]. Коли ентропія змішування багатокомпонентної системи перевищує ентропію змішування, необхідну для утворення інтерметалічних сполук, утворення інтерметалічних сполук буде пригнічено, що спонукає ВЕС до утворення стабільної кристалічної структури твердого розчину [88]. Сильний (111) пік і слабший (200) (220) пік спостерігаються в покритті при потужності 500 Вт ВЧ, показуючи (111) кращу орієнтацію. У міру того, як ВЧ-потужність зросла з 500 до 900 Вт, пік (111) поступово зменшувався, а пік (200) збільшувався і став домінуючим на 900 Вт.

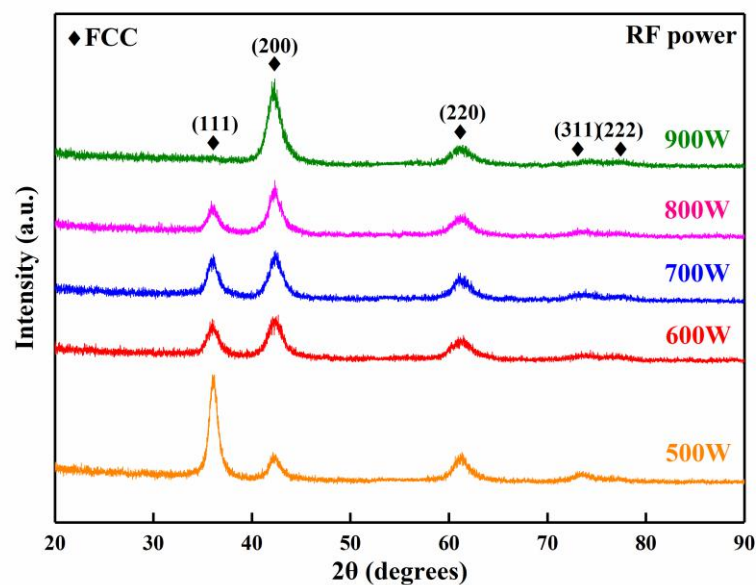


Рис. 3.11 — GIXRD $(\text{TiVCrNbSiTaBY})\text{N}$ покриттів, нанесених при різній потужності ВЧ.

Відповідно до попереднього дослідження [69, 89, 90], конкуренція між поверхневою енергією та енергією деформації визначає переважну орієнтацію

покриттів. Для покриття, нанесеного при ВЧ потужності 500 Вт, оголювалася площина (111) з низькою енергією деформації. Зі збільшенням ВЧ-потужності енергія деформації покриттів збільшувалася, і тоді перевагою стала площина (200) з низькою поверхневою енергією. Варто зазначити, що жодних піків Si_3N_4 не виявлено в моделях GIXRD, що означає, що нанокристалічні або аморфні структури можуть бути присутніми в покриттях.

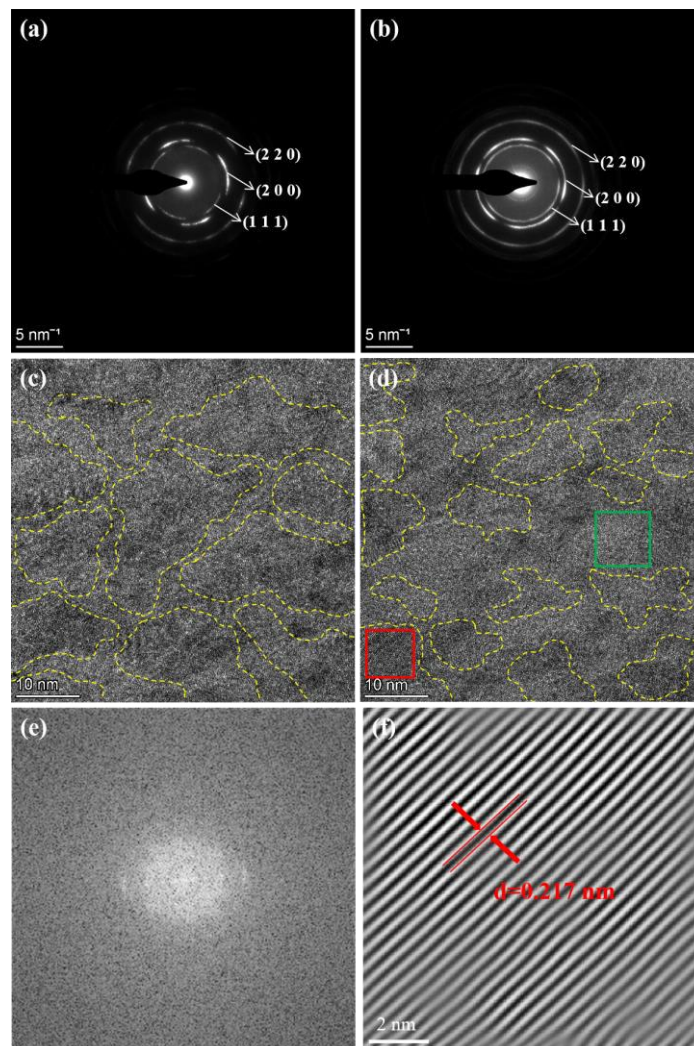


Рис. 3.12 — Електронограмми вибраних ділянок і ТЕМ -зображення високої роздільної здатності покриттів $(\text{TiVCrNbSiTaBY})\text{N}$, нанесених під різною потужністю ВЧ: (а), (с) 600 Вт; (b), (d) 800 Вт. (жовті пунктирні лінії представляють кристалічну фазу). (е), (f) Швидке перетворення Фур'є (FFT) та зворотне швидке перетворення Фур'є (IFFT) зображення вибраної області в (позначено зеленим і червоним відповідно).

Для подальшого дослідження мікроструктури покриттів (TiVCrNbSiTaBY)N було проведено TEM-аналіз BECH нанесеного при ВЧ -потужності 600 Вт і 800 Вт. Зображення поперечних перерізів HRTEM і SAED двох покриттів представлені на рис. 3.12. На рис. 3.12a, b показано кілька кілець Дебая, що відповідають ГЦК (111), (200) і (220). Обидва покриття демонструють переважну орієнтацію (200), що узгоджується з результатами GIXRD на рис. 3.12. Більш сильне широке кільце гало з'являється в центрі моделі SAED покриття, нанесеного при 800 Вт (рис. 3.12a), порівняно з покриттям, нанесеним при 600 Вт (рис. 3.12b), що вказує на те, що покриття має більш аморфну структуру, оскільки ВЧ потужність зростає. З рис. 3.12c видно, що зерна покриття (TiVCrNbSiTaBY)N не є безпосередньо з'єднаними та вбудованими в сітчасту міжфазну фазу без упорядкованих структур решітки. Розмір його зерна становить приблизно 10-20 нм. Зі збільшенням потужності ВЧ можна спостерігати більш аморфну структуру, а зерна подрібнюються, розмір яких може досягати 5 нм (рис. 3.12d). У поєднанні з результатами HR-ТЕМ (рис. 3.12e і f) можна зробити висновок, що структура покриття є наноккомпозитом ГЦК/аморфного Si₃N₄. А зі збільшенням потужності в покриттях утворюється більше аморфної фази.

Наноккомпозитна плівка з тривимірною мережею формується з двох або більше матеріалів і з фази матриці міжфазних включень фази, в якій міжфазні фази є нанокристалічними або аморфними [91]. Утворення наноккомпозитної мембрани залежить від несумісності між різними частинками матеріалу, який є різновидом композитів, що складаються з гетерогенних фаз [50]. Веррек та ін. отримано наноккомпозитну структуру TiN/Si₃N₄ [47], а подальші дослідження [48, 92] показали, що вміст аморфного Si₃N₄ має значний вплив на властивості матеріалу. Завдяки високому ентропійному ефекту покриттів ВЕС, покриття мають тенденцію утворювати фазу твердого розчину. Зі збільшенням вмісту кремнію аморфний Si₃N₄ у твердому нітриді ГЦК зазнає термодинамічної сегрегації. Взаємодифузія двох фаз і аморфна сегрегація на межі зерен істотно пригнічували ріст нанокристалів [50, 93]. Отже, структура наноккомпозиту може бути сформована лише тоді, коли вміст кремнію в покритті досягне належного значення. Вплив радіочастотної потужності

на мікроструктуру покриттів (TiVCrNbSiTaBY)N досліджено в цій статті та схематично показано на рис. 3.13.

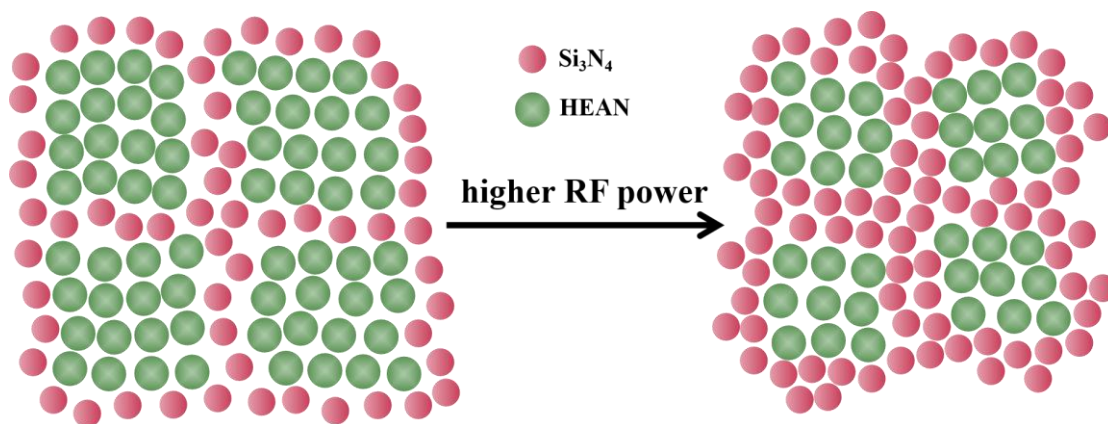


Рис. 3.13 — Принципова схема нанокompозитної структури покриттів (TiVCrNbSiTaBY)N із зміною потужності ВЧ.

3.2.4. Твердість та модуль пружності

На рис. 3.14а зображено виміряну твердість (H) і модуль пружності (E) покриттів (TiVCrNbSiTaBY)N, нанесених під різною потужністю ВЧ. Значення в цьому дослідженні являють собою усереднені результати шести вимірювань. Коли ВЧ потужність збільшується від 500 до 900 Вт, значення H і E покриттів демонструють тенденцію спочатку до збільшення, а потім до зменшення, демонструючи найвищу твердість 38.1 ГПа та модуль пружності 451.3 ГПа при 800 W. Об'єднавши результати EPMA, XPS і TEM, можна побачити, що збільшення радіочастотної потужності може покращити вміст аморфного Si₃N₄. Механізм зміцнення нанокompозитної плівки (модель nc-TiN/a-Si₃N₄) [47, 94] робить висновок, що зі збільшенням вмісту Si міжфазна фаза збільшується, подрібнення зерна та механічні властивості стають кращими та досягають піку. Однак, якщо фаза розділу надто товста, твердість нанокompозитної мембрани в основному визначається властивостями аморфної фази розділу. Оскільки Si₃N₄ відносно м'який, твердість покриття знижується [95].

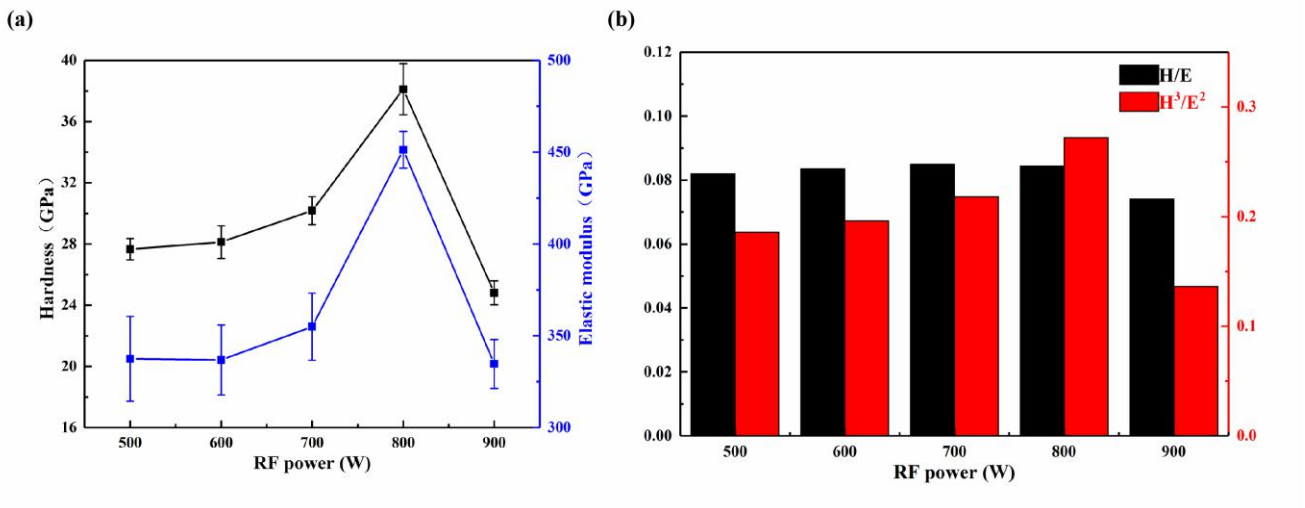


Рис. 3.14 — (a) Нанотвердість (H) і модуль пружності (E), а також (b) співвідношення H/E і H^3/E^2 покриттів (TiVCrNbSiTaBY)N як функції радіочастотної потужності.

Таким чином, покриття, нанесене при 900 W (Si at% = 8) демонструє найнижчу твердість і модуль. Високе співвідношення H/E , часто є надійним показником гарної зносостійкості покриттів [96], а співвідношення H^3/E^2 вказує на стійкість покриттів до пластичної текучості [97]. Результат на рис. 3.14b демонструє, що покриття, нанесене при 800 Вт, демонструє найвищу міцність і зносостійкість.

ВИСНОВКИ

Таким чином, за проведеними дослідженнями можна сформулювати певні висновки:

(1) Структура покриттів $(\text{TiVCrNbSiTaBY})\text{N}$ – нанокомпозит ГЦК/аморфний Si_3N_4 . Вища потужність вводить більше кремнію в покриття, утворюючи більш аморфні структури та очищаючи зерна.

(2) Зі збільшенням потужності ВЧ покриття мають тенденцію до ущільнення, стовпчасті кристали поступово зникають, а поверхня всіх покриттів гладка з малою шорсткістю.

(3) Через збільшення вмісту аморфної речовини твердість і модуль плівок мали тенденцію до збільшення, а потім до зменшення. Механізм зміцнення можна пояснити моделлю nc-TiN/a-Si₃N₄. Зменшення твердості покриття через надмірну аморфну граничну фазу всередині плівки.

(4) Покриття $(\text{AlCrNbSiTi})\text{N}$ BECH демонструють структуру ГЦК, і переважна орієнтація поступово змінюється від (200) до (220) зі збільшенням напруги зсуву.

(5) У покритті співіснують стовпчаста та нанокомпозитна структура. Si_3N_4 існує в кристалізованій формі та росте когерентно з оточуючими зернами, утворюючи нанокомпозитну структуру nc-(AlCrNbTi)N/nc-Si₃N₄.

(6) Напруга зсуву має значний вплив на механічні характеристики та зносостійкість. Механічні властивості покриттів спочатку збільшуються, потім зменшуються, а потім знову збільшуються, а зносостійкість підвищується зі збільшенням напруги зсуву. Покриття, нанесене при -200 В, має найбільшу твердість, максимальний модуль пружності та найменшу швидкість зношування, які становлять 34.76 ГПа, 425 ГПа та 0.82×10^{-9} мм³Н⁻¹м⁻¹ відповідно.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Kathrein M. Multifunctional multi-component PVD coatings for cutting tools / M. Kathrein, C. Michotte, M. Penoy, P. Polcik, C. Mitterer // *Surface and Coatings Technology*. — 2005. — Vol. 200, No. 5–6. — P. 1867–1871. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.08.105>
2. Mayrhofer P. H. Microstructural design of hard coatings / P. H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman, H. Clemens // *Progress in Materials Science*. — 2006. — Vol. 51, No. 8. — P. 1032–1114. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.02.002>
3. Krajinović I. Finite element study of the influence of hard coatings on hard metal tool loading during milling / I. Krajinović, W. Daves, M. Tkadletz, T. Tepperneegg, T. Klünsner, N. Schalk, C. Mitterer, C. Tritremmel, W. Ecker, C. Czettl // *Surface and Coatings Technology*. — 2016. — Vol. 304. — P. 134–141. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.06.041>
4. Schalk N. Hard coatings for cutting applications: Physical vs. chemical vapor deposition and future challenges for the coatings community / N. Schalk, M. Tkadletz, C. Mitterer // *Surface and Coatings Technology*. — 2022. — Vol. 429. — P. 127949. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127949>
5. Azadi M. Nanomechanical Properties of TiN/TiC Multilayer Coatings / M. Azadi, A. S. Rouhaghdam // *Strength of Materials*. — 2014. — Vol. 46, No. 1. — P. 121–131. <https://doi.org/10.1007/s11223-014-9523-0>
6. Stoiber M. Low-friction TiN coatings deposited by PACVD / M. Stoiber, E. Badisch, C. Lugmair, C. Mitterer // *Surface and Coatings Technology*. — 2003. — Vol. 163–164. — P. 451–456. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00642-4](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00642-4)
7. Tong C.-J. Mechanical performance of the Al x CoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements / C.-J. Tong, M.-R. Chen, J.-W. Yeh, S.-J. Lin, S.-K. Chen, T.-T. Shun, S.-Y. Chang // *Metallurgical and Materials Transactions A*. — 2005. — Vol. 36, No. 5. — P. 1263–1271. <https://doi.org/10.1007/s11661-005-0218-9>
8. LI A. Thermodynamic analysis of the simple microstructure of AlCrFeNiCu high-entropy alloy with multi-principal elements / A. LI, X. ZHANG // *Acta*

- Metallurgica Sinica (English Letters). — 2009. — Vol. 22, No. 3. — P. 219–224.[https://doi.org/10.1016/S1006-7191\(08\)60092-7](https://doi.org/10.1016/S1006-7191(08)60092-7)
9. Yeh J. W. Anomalous decrease in X-ray diffraction intensities of Cu-Ni-Al-Co-Cr-Fe-Si alloy systems with multi-principal elements / J. W. Yeh, S. Y. Chang, Y. Der Hong, S. K. Chen, S. J. Lin // *Materials Chemistry and Physics*. — 2007. — Vol. 103, No. 1. — P. 41–46.<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.01.003>
 10. Vaidya M. Ni tracer diffusion in CoCrFeNi and CoCrFeMnNi high entropy alloys / M. Vaidya, S. Trubel, B. S. Murty, G. Wilde, S. V. Divinski // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2016. — Vol. 688. — P. 994–1001.<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.239>
 11. Yeh J.-W. Recent progress in high-entropy alloys / J.-W. Yeh // *Annales de Chimie Science des Matériaux*. — 2006. — Vol. 31, No. 6. — P. 633–648.<https://doi.org/10.3166/acsm.31.633-648>
 12. Hsu Y.-C. Effects of Al Addition on Microstructures and Mechanical Properties of CoCrFeMnNiAl_x High Entropy Alloy Films / Y.-C. Hsu, C.-L. Li, C.-H. Hsueh // *Entropy*. — 2019. — Vol. 22, No. 1. — P. 2.<https://doi.org/10.3390/e22010002>
 13. Huang C. Microstructure Characterization of Laser Clad TiVCrAlSi High Entropy Alloy Coating on Ti-6Al-4V Substrate / C. Huang, Y. Z. Zhang, R. Vilar // *Advanced Materials Research*. — 2010. — Vol. 154–155. — P. 621–625.<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.154-155.621>
 14. Zhang M. Synthesis and characterization of refractory TiZrNbWMo high-entropy alloy coating by laser cladding / M. Zhang, X. Zhou, X. Yu, J. Li // *Surface and Coatings Technology*. — 2017. — Vol. 311. — P. 321–329.<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.01.012>
 15. Deng Y. Design of a twinning-induced plasticity high entropy alloy / Y. Deng, C. C. Tasan, K. G. Pradeep, H. Springer, A. Kostka, D. Raabe // *Acta Materialia*. — 2015. — Vol. 94. — P. 124–133.<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.04.014>
 16. Tang Z. Fatigue behavior of a wrought Al_{0.5}CoCrCuFeNi two-phase high-entropy alloy / Z. Tang, T. Yuan, C. W. Tsai, J. W. Yeh, C. D. Lundin, P. K. Liaw // *Acta Materialia*. — 2015. — Vol. 99. — P. 247–

- 258.<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.07.004>
17. Chuang M.-H. Microstructure and wear behavior of $\text{Al}_x\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_y$ high-entropy alloys / M.-H. Chuang, M.-H. Tsai, W.-R. Wang, S.-J. Lin, J.-W. Yeh // *Acta Materialia*. — 2011. — Vol. 59, No. 16. — P. 6308–6317.<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.06.041>
 18. Wu Y. D. A refractory $\text{Hf}_{25}\text{Nb}_{25}\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}$ high-entropy alloy with excellent structural stability and tensile properties / Y. D. Wu, Y. H. Cai, T. Wang, J. J. Si, J. Zhu, Y. D. Wang, X. D. Hui // *Materials Letters*. — 2014. — Vol. 130. — P. 277–280.<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.05.134>
 19. Chen Y. Y. Microstructure and electrochemical properties of high entropy alloys—a comparison with type-304 stainless steel / Y. Y. Chen, T. Duval, U. D. Hung, J. W. Yeh, H. C. Shih // *Corrosion Science*. — 2005. — Vol. 47, No. 9. — P. 2257–2279.<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.11.008>
 20. Chen Y. Y. Electrochemical kinetics of the high entropy alloys in aqueous environments—a comparison with type 304 stainless steel / Y. Y. Chen, U. T. Hong, H. C. Shih, J. W. Yeh, T. Duval // *Corrosion Science*. — 2005. — Vol. 47, No. 11. — P. 2679–2699.<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.09.026>
 21. Chen T. K. Nanostructured nitride films of multi-element high-entropy alloys by reactive DC sputtering / T. K. Chen, T. T. Shun, J. W. Yeh, M. S. Wong // *Surface and Coatings Technology*. — 2004. — Vol. 188–189. — P. 193–200.<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.08.023>
 22. Li W. Microstructures and properties of high-entropy alloy films and coatings: A review / W. Li, P. Liu, P. K. Liaw // *Materials Research Letters*. — 2018. — Vol. 6, No. 4. — P. 199–229.<https://doi.org/10.1080/21663831.2018.1434248>
 23. Kirnbauer A. Mechanical properties and thermal stability of reactively sputtered multi-principal-metal Hf-Ta-Ti-V-Zr nitrides / A. Kirnbauer, A. Kretschmer, C. M. Koller, T. Wojcik, V. Paneta, M. Hans, J. M. Schneider, P. Polcik, P. H. Mayrhofer // *Surface and Coatings Technology*. — 2020. — Vol. 389. — P. 125674.<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125674>
 24. Chen W. Microstructural change and phase transformation in each individual layer

- of a nano-multilayered AlCrTiSiN high-entropy alloy nitride coating upon annealing / W. Chen, A. Yan, X. Meng, D. Wu, D. Yao, D. Zhang // *Applied Surface Science*. — 2018. — Vol. 462. — P. 1017–1028. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.106>
25. Xu W. Microstructures and properties of (TiCrZrVAl)N high entropy ceramics films by multi-arc ion plating / W. Xu, M. Liao, X. Liu, L. Ji, P. Ju, H. Li, H. Zhou, J. Chen // *Ceramics International*. — 2021. — Vol. 47, No. 17. — P. 24752–24759. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.05.198>
26. Yeh J.-W. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes / J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-Y. Gan, T.-S. Chin, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, S.-Y. Chang // *Advanced Engineering Materials*. — 2004. — Vol. 6, No. 5. — P. 299–303. <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>
27. Cantor B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys / B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, A. J. B. Vincent // *Materials Science and Engineering: A*. — 2004. — Vol. 375–377. — P. 213–218. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>
28. Zhang Y. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys / Y. Zhang, Y. J. Zhou, J. P. Lin, G. L. Chen, P. K. Liaw // *Advanced Engineering Materials*. — 2008. — Vol. 10, No. 6. — P. 534–538. <https://doi.org/10.1002/adem.200700240>
29. Senkov O. N. Development and exploration of refractory high entropy alloys - A review / O. N. Senkov, D. B. Miracle, K. J. Chaput, J. P. Couzinie // *Journal of Materials Research*. — 2018. — Vol. 33, No. 19. — P. 3092–3128. <https://doi.org/10.1557/jmr.2018.153>
30. Zhang Y. Microstructures and properties of high-entropy alloys / Y. Zhang, T. T. Zuo, Z. Tang, M. C. Gao, K. A. Dahmen, P. K. Liaw, Z. P. Lu // *Progress in Materials Science*. — 2014. — Vol. 61. — P. 1–93. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001>
31. Tsai D.-C. Effects of silicon content on the structure and properties of

- (AlCrMoTaTi)N coatings by reactive magnetron sputtering / D.-C. Tsai, Z.-C. Chang, B.-H. Kuo, S.-Y. Chang, F.-S. Shieu // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2014. — Vol. 616. — P. 646–651. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.07.095>
32. Youssef K. M. A novel low-density, high-hardness, high-entropy alloy with close-packed single-phase nanocrystalline structures / K. M. Youssef, A. J. Zaddach, C. Niu, D. L. Irving, C. C. Koch // *Materials Research Letters*. — 2014. — Vol. 3, No. 2. — P. 95–99. <https://doi.org/10.1080/21663831.2014.985855>
33. Liu Y. Structure and mechanical properties of multi-principal-element (AlCrNbSiTi)N hard coating / Y. Liu, X. Zhang, M. Tu, Y. Hu, H. Wang, J. Zhang, Z. Li, X. Zeng, Q. Wan, P. Vasiliy, B. Yang // *Surface and Coatings Technology*. — 2022. — Vol. 433. — P. 128113. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128113>
34. Chen S. N. Strong amorphization of AlCrNiTiV high-entropy alloy films deposited by cofilter cathode vacuum arc deposition / S. N. Chen, W. Q. Yan, Y. M. Zhao, Q. Li, L. Chen, X. Ouyang, Q. S. Hua, X. Y. Wu, Y. F. Zhang, B. Liao, X. P. Ouyang // *Applied Surface Science*. — 2022. — Vol. 592. — P. 153318. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153318>
35. Zhang Y. A Brief Review of High Entropy Alloys and Serration Behavior and Flow Units / Y. Zhang, J. Qiao, P. K. Liaw // *Journal of Iron and Steel Research International*. — 2016. — Vol. 23, No. 1. — P. 2–6. [https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(16\)30002-4](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(16)30002-4)
36. Li R. N. Atomic-scale insight into mechanical properties and deformation behavior of crystalline/amorphous dual-phase high entropy alloys / R. N. Li, H. Y. Song, M. R. An, M. X. Xiao // *Physics Letters A*. — 2022. — Vol. 446. — P. 128272. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2022.128272>
37. Lu Y. Ductile and ultrahigh-strength eutectic high-entropy alloys by large-volume 3D printing / Y. Lu, X. Wu, Z. Fu, Q. Yang, Y. Zhang, Q. Liu, T. Li, Y. Tian, H. Tan, Z. Li, T. Wang, T. Li // *Journal of Materials Science & Technology*. — 2022. — Vol. 126. — P. 15–21. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.04.004>
38. Ren G. Enhanced antibacterial behavior of a novel Cu-bearing high-entropy alloy / G. Ren, L. Huang, K. Hu, T. Li, Y. Lu, D. Qiao, H. Zhang, D. Xu, T. Wang, T. Li,

- P. K. Liaw // *Journal of Materials Science & Technology*. — 2022. — Vol. 117. — P. 158–166.<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.02.001>
39. Wang M. A novel bulk eutectic high-entropy alloy with outstanding as-cast specific yield strengths at elevated temperatures / M. Wang, Y. Lu, T. Wang, C. Zhang, Z. Cao, T. Li, P. K. Liaw // *Scripta Materialia*. — 2021. — Vol. 204. — P. 114132.<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2021.114132>
40. Cao T. In-situ oxide particles reinforced Fe₄₀Mn₄₀Co₁₀Cr₁₀ high-entropy alloy by internal oxidation and powder forging / T. Cao, Y. Wu, J. Tian, F. Jiang, J. Sun // *Scripta Materialia*. — 2022. — Vol. 215. — P. 114692.<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2022.114692>
41. Wang M. A New Design of In Situ Ti(C,N) Reinforced Composite Coatings and Their Microstructures, Interfaces, and Wear Resistances / M. Wang, H. Cui, N. Wei, L. Ding, X. Zhang, Y. Zhao, C. Wang, Q. Song // *ACS Applied Materials & Interfaces*. — 2018. — Vol. 10, No. 4. — P. 4250–4265.<https://doi.org/10.1021/acsami.7b17286>
42. Wang Q. Evaluating mechanical properties and crack resistance of CrN, CrTiN, CrAlN and CrTiAlN coatings by nanoindentation and scratch tests / Q. Wang, F. Zhou, J. Yan // *Surface and Coatings Technology*. — 2016. — Vol. 285. — P. 203–213.<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.11.040>
43. Aihua L. Friction and wear properties of TiN, TiAlN, AlTiN and CrAlN PVD nitride coatings / L. Aihua, D. Jianxin, C. Haibing, C. Yangyang, Z. Jun // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. — 2012. — Vol. 31. — P. 82–88.<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2011.09.010>
44. Cheng K.-H. Structural and mechanical properties of multi-element (AlCrMoTaTiZr)_{Nx} coatings by reactive magnetron sputtering / K.-H. Cheng, C.-H. Lai, S.-J. Lin, J.-W. Yeh // *Thin Solid Films*. — 2011. — Vol. 519, No. 10. — P. 3185–3190.<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.11.034>
45. Xu Y. Effect of bias voltage on the growth of super-hard (AlCrTiVZr)_N high-entropy alloy nitride films synthesized by high power impulse magnetron sputtering / Y. Xu, G. Li, G. Li, F. Gao, Y. Xia // *Applied Surface Science*. — 2021. — Vol.

564. — P. 150417.<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150417>
46. Zhao Y. Super-hard and anti-corrosion (AlCrMoSiTi)_{Nx} high entropy nitride coatings by multi-arc cathodic vacuum magnetic filtration deposition / Y. Zhao, S. Chen, Y. Chen, S. Wu, W. Xie, W. Yan, S. Wang, B. Liao, S. Zhang // *Vacuum*. — 2022. — Vol. 195. — P. 110685.<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110685>
47. Vepřek S. Superhard nanocrystalline composite materials: The TiN/Si₃N₄ system / S. Vepřek, S. Reiprich, L. Shizhi // *Applied Physics Letters*. — 1995. — Vol. 66, No. 20. — P. 2640–2642.<https://doi.org/10.1063/1.113110>
48. Zhang S. Effect of sputtering target power density on topography and residual stress during growth of nanocomposite nc-TiN/a-SiN_x thin films / S. Zhang, D. Sun, Y. Fu, H. Du, Q. Zhang // *Diamond and Related Materials*. — 2004. — Vol. 13, No. 10. — P. 1777–1784.<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2004.03.008>
49. Niu J. Effects of Silicon Content on the Microstructures and Mechanical Properties of (AlCrTiZrV)-Six-N High-Entropy Alloy Films / J. Niu, W. Li, P. Liu, K. Zhang, F. Ma, X. Chen, R. Feng, P. Liaw // *Entropy*. — 2019. — Vol. 21, No. 1. — P. 75.<https://doi.org/10.3390/e21010075>
50. Yu W. Silicon-content-dependent microstructures and mechanical behavior of (AlCrTiZrMo)-Six-N high-entropy alloy nitride films / W. Yu, W. Li, P. Liu, K. Zhang, F. Ma, X. Chen, R. Feng, P. K. Liaw // *Materials & Design*. — 2021. — Vol. 203. — P. 109553.<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109553>
51. Kim Y. S. Investigation of structure and mechanical properties of TiZrHfNiCuCo high entropy alloy thin films synthesized by magnetron sputtering / Y. S. Kim, H. J. Park, S. C. Mun, E. Jumaev, S. H. Hong, G. Song, J. T. Kim, Y. K. Park, K. S. Kim, S. Il Jeong, Y. H. Kwon, K. B. Kim // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2019. — Vol. 797. — P. 834–841.<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.043>
52. Khan N. A. RF magnetron sputtered AlCoCrCu_{0.5}FeNi high entropy alloy (HEA) thin films with tuned microstructure and chemical composition / N. A. Khan, B. Akhavan, C. Zhou, H. Zhou, L. Chang, Y. Wang, Y. Liu, L. Fu, M. M. Bilek, Z. Liu // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2020. — Vol. 836. — P. 155348.<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155348>

53. Stoney G. G. The tension of metallic films deposited by electrolysis / G. G. Stoney // Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character. — 1909. — Vol. 82, No. 553. — P. 172–175.<https://doi.org/10.1098/rspa.1909.0021>
54. Oliver W. C. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / W. C. Oliver, G. M. Pharr // Journal of Materials Research. — 1992. — Vol. 7, No. 6. — P. 1564–1583.<https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1564>
55. Panjan P. Review of Growth Defects in Thin Films Prepared by PVD Techniques / P. Panjan, A. Drnovšek, P. Gselman, M. Čekada, M. Panjan // Coatings. — 2020. — Vol. 10, No. 5. — P. 447.<https://doi.org/10.3390/coatings10050447>
56. Guo C. T. Deposition of TiSiN coatings by arc ion plating process / C. T. Guo, D. Lee, P. C. Chen // Applied Surface Science. — 2008. — Vol. 254, No. 10. — P. 3130–3136.<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.10.079>
57. Keidar M. Influence of an electrical field on the macroparticle size distribution in a vacuum arc / M. Keidar, R. Aharonov, I. I. Beilis // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. — 1999. — Vol. 17, No. 5. — P. 3067–3073.<https://doi.org/10.1116/1.582007>
58. Keidar M. Nonstationary macroparticle charging in an arc plasma jet / M. Keidar, I. I. Beilis, R. L. Boxman, S. Goldsmith // IEEE Transactions on Plasma Science. — 1995. — Vol. 23, No. 6. — P. 902–908.<https://doi.org/10.1109/27.476473>
59. Warcholinski B. An analysis of macroparticle-related defects on CrCN and CrN coatings in dependence of the substrate bias voltage / B. Warcholinski, A. Gilewicz, J. Ratajski, Z. Kuklinski, J. Rochowicz // Vacuum. — 2012. — Vol. 86, No. 9. — P. 1235–1239.<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2011.04.023>
60. Zhang G. The effect of applied substrate negative bias voltage on the structure and properties of Al-containing a-C:H thin films / G. Zhang, P. Yan, P. Wang, Y. Chen, J. Zhang, L. Wang, J. Zhang // Surface and Coatings Technology. — 2008. — Vol. 202, No. 12. — P. 2684–2689.<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.09.051>
61. Kong Q. Influence of substrate bias voltage on the microstructure and residual stress

- of CrN films deposited by medium frequency magnetron sputtering / Q. Kong, L. Ji, H. Li, X. Liu, Y. Wang, J. Chen, H. Zhou // *Materials Science and Engineering: B*. — 2011. — Vol. 176, No. 11. — P. 850–854. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2011.04.015>
62. Aouadi K. Influence of Substrate Bias Voltage on Corrosion and Wear Behavior of Physical Vapor Deposition CrN Coatings / K. Aouadi, B. Tlili, C. Nouveau, A. Besnard, M. Chafra, R. Souli // *Journal of Materials Engineering and Performance*. — 2019. — Vol. 28, No. 5. — P. 2881–2891. <https://doi.org/10.1007/s11665-019-04033-y>
63. Cai F. Influence of negative bias voltage on microstructure and property of Al-Ti-N films deposited by multi-arc ion plating / F. Cai, M. Chen, M. Li, S. Zhang // *Ceramics International*. — 2017. — Vol. 43, No. 4. — P. 3774–3783. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.12.019>
64. Warcholinski B. Effect of nitrogen pressure and substrate bias voltage on the properties of Al–Cr–B–N coatings deposited using cathodic arc evaporation / B. Warcholinski, A. Gilewicz, P. Myslinski, E. Dobruchowska, D. Murzynski, P. Kochmanski, K. Rokosz, S. Raaen // *Tribology International*. — 2021. — Vol. 154. — P. 106744. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106744>
65. Lobos Fernández M. Representation of Hashin–Shtrikman Bounds in Terms of Texture Coefficients for Arbitrarily Anisotropic Polycrystalline Materials / M. Lobos Fernández, T. Böhlke // *Journal of Elasticity*. — 2019. — Vol. 134, No. 1. — P. 1–38. <https://doi.org/10.1007/s10659-018-9679-0>
66. Petrov I. Microstructure modification of TiN by ion bombardment during reactive sputter deposition / I. Petrov, L. Hultman, U. Helmersson, J.-E. Sundgren, J. E. Greene // *Thin Solid Films*. — 1989. — Vol. 169, No. 2. — P. 299–314. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(89\)90713-X](https://doi.org/10.1016/0040-6090(89)90713-X)
67. Sundgren J.-E. Structure and properties of TiN coatings / J.-E. Sundgren // *Thin Solid Films*. — 1985. — Vol. 128, No. 1–2. — P. 21–44. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(85\)90333-5](https://doi.org/10.1016/0040-6090(85)90333-5)
68. Vepřek S. Plasma-induced and plasma-assisted chemical vapour deposition / S.

- Vepřek // *Thin Solid Films*. — 1985. — Vol. 130, No. 1–2. — P. 135–154. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(85\)90303-7](https://doi.org/10.1016/0040-6090(85)90303-7)
69. Zhao J. P. Overall energy model for preferred growth of TiN films during filtered arc deposition / J. P. Zhao, X. Wang, Z. Y. Chen, S. Q. Yang, T. S. Shi, X. H. Liu // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 1997. — Vol. 30, No. 1. — P. 5–12. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/30/1/002>
70. Oh U. C. Effects of strain energy on the preferred orientation of TiN thin films / U. C. Oh, J. H. Je // *Journal of Applied Physics*. — 1993. — Vol. 74, No. 3. — P. 1692–1696. <https://doi.org/10.1063/1.355297>
71. Li W. SiN_x thickness dependent morphology and mechanical properties of CrAlN/SiN_x nanomultilayers / W. Li, P. Liu, Y. Zhao, K. Zhang, F. Ma, X. Liu, X. Chen, D. He // *Thin Solid Films*. — 2013. — Vol. 534. — P. 367–372. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.02.049>
72. Hultman L. Interface structure in superhard TiN-SiN nanolaminates and nanocomposites: Film growth experiments and ab initio calculations / L. Hultman, J. Bareño, A. Flink, H. Söderberg, K. Larsson, V. Petrova, M. Odén, J. E. Greene, I. Petrov // *Physical Review B*. — 2007. — Vol. 75, No. 15. — P. 155437. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.155437>
73. Kong M. Investigations on the microstructure and hardening mechanism of TiN/Si₃N₄ nanocomposite coatings / M. Kong, W. Zhao, L. Wei, G. Li // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2007. — Vol. 40, No. 9. — P. 2858–2863. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/9/029>
74. Li W. Microstructures, mechanical behavior and strengthening mechanism of TiSiCN nanocomposite films / W. Li, P. Liu, Z. Xue, F. Ma, K. Zhang, X. Chen, R. Feng, P. K. Liaw // *Scientific Reports*. — 2017. — Vol. 7, No. 1. — P. 2140. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-02186-1>
75. Chen X. Commentary on using H/E and H/E as proxies for fracture toughness of hard coatings / X. Chen, Y. Du, Y.-W. Chung // *Thin Solid Films*. — 2019. — Vol. 688. — P. 137265. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.04.040>
76. Liu Y. H. Deposition of multicomponent metallic glass films by single-target

- magnetron sputtering / Y. H. Liu, T. Fujita, A. Hirata, S. Li, H. W. Liu, W. Zhang, A. Inoue, M. W. Chen // *Intermetallics*. — 2012. — Vol. 21, No. 1. — P. 105–114. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.10.007>
77. YAMAMURA Y. ENERGY DEPENDENCE OF ION-INDUCED SPUTTERING YIELDS FROM MONATOMIC SOLIDS AT NORMAL INCIDENCE / Y. YAMAMURA, H. TAWARA // *Atomic Data and Nuclear Data Tables*. — 1996. — Vol. 62, No. 2. — P. 149–253. <https://doi.org/10.1006/adnd.1996.0005>
78. Greczynski G. Self-consistent modelling of X-ray photoelectron spectra from air-exposed polycrystalline TiN thin films / G. Greczynski, L. Hultman // *Applied Surface Science*. — 2016. — Vol. 387. — P. 294–300. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.06.012>
79. Glaser A. Oxidation of vanadium nitride and titanium nitride coatings / A. Glaser, S. Surnev, F. P. Netzer, N. Fateh, G. A. Fontalvo, C. Mitterer // *Surface Science*. — 2007. — Vol. 601, No. 4. — P. 1153–1159. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2006.12.010>
80. Horvath B. Preparation, Properties, and ESCA Characterization of Vanadium Surface Compounds on Silicagel. I / B. Horvath, J. Strutz, J. Geyer-Lippmann, E. G. Horvath // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. — 1981. — Vol. 483, No. 12. — P. 181–192. <https://doi.org/10.1002/zaac.19814831223>
81. Geng D. Effect of incorporating oxygen on microstructure and mechanical properties of AlCrSiON coatings deposited by arc ion plating / D. Geng, H. Li, Q. Zhang, X. Zhang, C. Wang, Z. Wu, Q. Wang // *Surface and Coatings Technology*. — 2017. — Vol. 310. — P. 223–230. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.12.057>
82. Jouve G. XPS study of NbN and (NbTi)N superconducting coatings / G. Jouve, C. Séverac, S. Cantacuzène // *Thin Solid Films*. — 1996. — Vol. 287, No. 1–2. — P. 146–153. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(96\)08776-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(96)08776-7)
83. Garbassi F. XPS study of tellurium—niobium and tellurium—tantalum oxide systems / F. Garbassi, J. C. J. Bart, G. Petrini // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. — 1981. — Vol. 22, No. 2. — P. 95–107. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(81\)80019-9](https://doi.org/10.1016/0368-2048(81)80019-9)

84. Matsuoka M. Chemical bonding and composition of silicon nitride films prepared by inductively coupled plasma chemical vapor deposition / M. Matsuoka, S. Isotani, W. Sucasaire, L. S. Zambom, K. Ogata // *Surface and Coatings Technology*. — 2010. — Vol. 204, No. 18–19. — P. 2923–2927. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.02.071>
85. Li R. Tantalum nitride coatings prepared by magnetron sputtering to improve the bioactivity and osteogenic activity for titanium alloy implants / R. Li, Y. Qin, G. Liu, C. Zhang, H. Liang, Y. Qing, Y. Zhang, K. Zhang // *RSC Advances*. — 2017. — Vol. 7, No. 87. — P. 55408–55417. <https://doi.org/10.1039/C7RA09032C>
86. Consiglio S. Comparison of B₂O₃ and BN deposited by atomic layer deposition for forming ultrashallow dopant regions by solid state diffusion / S. Consiglio, R. D. Clark, D. O’Meara, C. S. Wajda, K. Tapily, G. J. Leusink // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. — 2016. — Vol. 34, No. 1. — P. 01A102. <https://doi.org/10.1116/1.4928705>
87. Cao Y.-C. Plasma etching behavior of Y₂O₃ ceramics: Comparative study with Al₂O₃ / Y.-C. Cao, L. Zhao, J. Luo, K. Wang, B.-P. Zhang, H. Yokota, Y. Ito, J.-F. Li // *Applied Surface Science*. — 2016. — Vol. 366. — P. 304–309. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.092>
88. Chen R. Effects of nitriding on the microstructure and properties of VAlTiCrMo high-entropy alloy coatings by sputtering technique / R. Chen, Z. Cai, J. Pu, Z. Lu, S. Chen, S. Zheng, C. Zeng // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2020. — Vol. 827. — P. 153836. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153836>
89. Pelleg J. Reactive-sputter-deposited TiN films on glass substrates / J. Pelleg, L. Z. Zevin, S. Lungo, N. Croitoru // *Thin Solid Films*. — 1991. — Vol. 197, No. 1–2. — P. 117–128. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(91\)90225-M](https://doi.org/10.1016/0040-6090(91)90225-M)
90. Chang S.-Y. Microstructures and mechanical properties of multi-component (AlCrTaTiZr)_{Nx}C_y nanocomposite coatings / S.-Y. Chang, S.-Y. Lin, Y.-C. Huang // *Thin Solid Films*. — 2011. — Vol. 519, No. 15. — P. 4865–4869. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.01.043>
91. Senkov O. N. Refractory high-entropy alloys / O. N. Senkov, G. B. Wilks, D. B.

- Miracle, C. P. Chuang, P. K. Liaw // *Intermetallics*. — 2010. — Vol. 18, No. 9. — P. 1758–1765. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.05.014>
92. Chang C. H. Structure and tribological behavior of (AlCrNbSiTiV)N film deposited using direct current magnetron sputtering and high power impulse magnetron sputtering / C. H. Chang, C. B. Yang, C. C. Sung, C. Y. Hsu // *Thin Solid Films*. — 2018. — Vol. 668. — P. 63–68. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.10.023>
93. Zhang Y. Effects of nitrogen content on the structure and mechanical properties of (Al_{0.5}CrFeNiTi_{0.25})N_x high-entropy films by reactive sputtering / Y. Zhang, X. H. Yan, W. B. Liao, K. Zhao // *Entropy*. — 2018. — Vol. 20, No. 9. <https://doi.org/10.3390/e20090624>
94. Veprek S. Superhard nanocomposites: Origin of hardness enhancement, properties and applications / S. Veprek, R. F. Zhang, M. G. J. Veprek-Heijman, S. H. Sheng, A. S. Argon // *Surface and Coatings Technology*. — 2010. — Vol. 204, No. 12–13. — P. 1898–1906. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.09.033>
95. Patscheider J. Structure–performance relations in nanocomposite coatings / J. Patscheider, T. Zehnder, M. Diserens // *Surface and Coatings Technology*. — 2001. — Vol. 146–147. — P. 201–208. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01389-5](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01389-5)
96. Leyland A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour / A. Leyland, A. Matthews // *Wear*. — 2000. — Vol. 246, No. 1–2. — P. 1–11. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(00\)00488-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(00)00488-9)
97. Mayrhofer P. H. Structure–property relationships in single- and dual-phase nanocrystalline hard coatings / P. H. Mayrhofer, C. Mitterer, J. Musil // *Surface and Coatings Technology*. — 2003. — Vol. 174–175. — P. 725–731. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00576-0](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00576-0)