

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТИ И ПЛЁНКИ

PACS numbers: 62.20.Qr, 68.55.Ln, 68.60.-p, 81.15.Aa, 81.15.Rs, 81.40.Pq, 81.65.Lp

Вакуумно-плазменные покрытия на основе многоэлементных нитридов

Н. А. Азаренков, О. В. Соболев*, В. М. Береснев, А. Д. Погребняк**,
Д. А. Колесников***, П. В. Турбин****, И. Н. Торяник

*Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина,
пл. Свободы, 4,
61022 Харьков, Украина*

**Национальный технический университет «ХПИ»,
ул. Фрунзе, 21,
61002 Харьков, Украина*

***Сумской государственной университет,
ул. Римского-Корсакова, 2,
40002 Сумы, Украина*

****Белгородский государственный университет,
ул. Королева, 2а,
308034 Белгород, Российская Федерация*

*****Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины,
пл. Свободы, 6,
61022 Харьков, Украина*

В обзоре рассмотрен полный материаловедческий цикл «получение–структура–свойства» для нового класса вакуумно-плазменных покрытий — нитридов многоэлементных металлических высокоэнтропийных сплавов. Выполнено обобщение имеющихся результатов и анализ современного состояния получения таких покрытий, их морфологии, элементного и фазового составов, структуры, субструктуры, напряжённого состояния и функциональных свойств в зависимости от основных параметров формирования: температуры подложки при осаждении, величины потенциала смещения, подаваемого на подложку, состава газовой атмосферы. Обсуждены модели роста и возможности структурной инженерии таких покрытий с целью достижения необходимых функциональных свойств и, прежде всего, их высоких механических характеристик.

В огляді розглянуто повний матеріалознавчий цикл «одержання–структура–властивості» для нового класу вакуумно-плазмових покриттів — нітрідів багатоелементних металевих високоентропійних стопів. Виконано узагальнення наявних результатів і аналіз сучасного стану одержання таких покриттів, їх морфології, елементного та фазового складів, структури,

субструктури, напруженого стану і функціональних властивостей залежно від основних параметрів формування: температури підложжя при осадженні, величини потенціалу зсуву, який подається на підложжя, складу газової атмосфери. Обговорено моделі росту та можливості структурної інженерії таких покриттів з метою досягнення необхідних функціональних властивостей і, насамперед, їх високих механічних характеристик.

This review considers the complete materials science cycle of ‘fabrication–structure–properties’ for a new class of vacuum-plasma coatings—nitrides of multielement high-entropy metallic alloys. A generalization of available results and analysis of the state-of-the-art of fabrication of such coatings, their morphology, elemental and phase compositions, structure, substructure, the stressed state, and functional properties are performed, taking into account the basic parameters of formation: the substrate temperature during deposition, the magnitude of bias potential applied to the substrate, the composition of the gas atmosphere. The growth models and the possibility of structural designing of such coatings are discussed from the viewpoint of achieving the desired functional properties and, especially, high mechanical characteristics.

Ключевые слова: вакуумно-плазменные покрытия, модели роста, нитриды многоэлементных покрытий, физико-механические свойства.

(Получено 19 июня 2013 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Покрытие является эффективным методом повышения производительности и долговечности материалов. Благодаря совершенным механическим свойствам и термической стабильности защитный слой может поддерживать функциональность инструментов в тяжелых условиях эксплуатации в течение длительного времени. Защитные покрытия призваны обеспечивать на рабочей поверхности изделий высокую твердость, низкий коэффициент трения, хорошую адгезию к подложке, стойкость к окислению и износостойкость. Наиболее часто используемые методы получения защитных покрытий: вакуумно-дуговое осаждение, ионная металлизация, магнетронное распыление [1–3].

С 1980-х годов нитриды переходных металлов широко используются в качестве защитных покрытий для промышленного применения. Среди бинарных систем нитридов нитрид титана (TiN) является наиболее широко используемым материалом в связи с характерными высокими показателями механических свойств и коррозионной стойкостью. В последнее десятилетие широкое применение получил титано-алюминиевый нитрид ($Ti_{1-x}Al_xN$), применяемый с целью повышения твердости и стойкости лезвийного инструмента при высокоскоростной обработке. Кроме того, присутствие алюминия приводит к повышению стойкости материала к окислению в ин-

тервале температур от 500 до 800°C в связи с формированием на поверхности плотного слоя оксида алюминия. К положительным эффектам совершенствования функциональных свойств материалов приводит добавление хрома или циркония с образованием тройной системы [4, 5]. Таким образом, переход от двухэлементных покрытий к более сложным за счет легирования соответствующими элементами нитридов переходных металлов является эффективным способом в значительной степени изменить свойства покрытий.

Следующим шагом в универсализации свойств получаемых нитридных материалов стало создание многослойных периодических систем, а также получение четырех и пятиэлементных покрытий, в которых было, соответственно, 3 или 4 составляющих переходных металлов и азот в качестве компонента наполнения, обеспечивающего сильные ковалентные связи.

В последние несколько лет получила развитие концепция высокоэнтропийных сплавов (также называемых в ряде работ просто многоэлементными).

Стабильность структуры и состава, а также высокие эксплуатационные характеристики высокоэнтропийных систем создают весьма привлекательную возможность формирования на их основе покрытий с целью совершенствования характеристик поверхности или применения их в качестве защитных пленок, препятствующих попаданию вредных примесей в приповерхностные слои изделия (искажение кристаллической решетки твердого раствора замещения связано с наличием разнородных атомов с разными радиусами).

В высокоэнтропийных сплавах в результате эффекта интенсивного перемешивания возрастает энтропийный вклад, что стабилизирует образование твердого раствора с простой структурой.

Основываясь на гипотезе Больцмана о связи между энтропией и сложностью системы [6], конфигурационное изменение энтропии ΔS_{conf} при образовании твердого раствора из n элементов с эквивалентным содержанием может быть рассчитано по следующей формуле:

$$\Delta S_{\text{conf}} = -R \ln(1/n) = R \ln(n),$$

где R — универсальная газовая постоянная, n — число элементов смешивания.

При $n = 5$, $\Delta S_{\text{conf}} = 1,61R$ приближается к величине энтропии плавления большинства интерметаллидов (около $2R$). Это указывает на то, что термодинамически выгодно формирование в твердых растворах высокоэнтропийных сплавов простых решеток [6–8], характерных для предплавильного состояния: гранцентрированной кубической (ГЦК), объемно-центрированной кубической (ОЦК) или ГЦК + ОЦК-кристаллических решеток.

Кроме того, значительные искажения решетки, вызванные размещением в ней нескольких металлических элементов с существен-

но различными атомными размерами, приводят к снижению скорости диффузии атомов и усиливают эффект образования и стабилизации твердого раствора, а также способствуют уменьшению скорости роста кристаллитов, тем самым вызывая образование наноразмерной и даже аморфной структуры. В результате высокой энтропии смешивания таких сплавов, деформации решетки и уменьшения диффузии в высокоэнтропийных сплавах происходит образование твердорастворных фаз с простой ГЦК- или ОЦК-структурой, а не двойных или тройных интерметаллических соединений. Высокая энтропия многокомпонентных сплавов приводит к особым структурным состояниям, в частности, к структурам с равномерно распределенными наноразмерными включениями или к аморфным структурам, и, таким образом, к уникальным функциональным свойствам: высокой твердости даже после отжига при температурах выше 1000°C, высокой термической стабильности, гидрофобности, сверхэластичности, повышенной устойчивости к износу, коррозии и окислению, высокой жесткости, прочности и ударной вязкости, а также хорошему сопротивлению усталости в высокотемпературной водной среде.

Кроме того, улучшение функциональных свойств продемонстрировали и соединения (нитриды, карбиды и оксиды) на основе высокоэнтропийных сплавов по сравнению с используемыми в настоящее время двойными или тройными соединениями. До сих пор достаточно детально исследованы свойства только нескольких типов покрытий из нитридов и карбидов высокоэнтропийных сплавов: (FeCoNiCrCuAl)N [9, 10], (AlCrTaTiZr)N [11], (TiAlCrSiV)N [12], (AlCrMoSiTi)N [13], (AlMoNbSiTaTiVZr)N [14], (AlCrNbSiTiV)N [15], (TiVCrZrY)N [16], (TiVCrZrHf)N [17], (TiAlCrNbY)C [18] и (TiZrHfVNb)N [19]. Из анализа полученных в этих работах результатов следует понимание важности для формируемого структурного состояния разницы в атомных радиусах компонентов сплава. При этом, чем больше составляющих элементов с сильно отличными атомными радиусами, тем больше внутрикристаллитная деформация и выше вероятность формирования аморфноподобного состояния. Впервые на это было обращено внимание в работе Чена и соавторов [9], предложивших относить металлические элементы с близкими по значению атомными радиусами к определенной группе. В этой связи все наиболее часто используемые элементы, в том числе переходные металлы, можно условно разделить на несколько групп: 1-я — с наименьшим атомным радиусом 0,117 нм (относится Si); 2-я — с малым радиусом, около 0,125 нм (Cr — 0,125 нм, Co — 0,125 нм, V — 0,132 нм, Fe — 0,126 нм, Cu — 0,128 нм, Ni — 0,124 нм); 3-я — со средним атомным радиусом, около 0,145 нм (Al — 0,143 нм, Ta — 0,143 нм, Ti — 0,145 нм, Mo — 0,136 нм, Nb — 0,143 нм); 4-я — с большим радиусом, около 0,160 нм (Zr — 0,160 нм, Hf — 0,159 нм); 5-я — с очень большим 0,180 нм (Y).

В таблице 1 приведены атомные радиусы [20] различных элементов многоэлементных металлических покрытий ряда исследованных систем и соответствующие им структурные состояния.

Отметим, что для достижения наивысших функциональных свойств в качестве составляющих используются переходные *d*-металлы с высокой отрицательной энтальпией нитридообразования (см. табл. 2), что обеспечивает высокую их твердость (табл. 3) и прочность.

ТАБЛИЦА 1. Группы металлических элементов с близкими атомными радиусами и структура многоэлементных металлических покрытий.

Элементы, составляющие покрытие	Атомный радиус, нм	Структурный тип	Источник информации
AlCrTiZrTa	~0,125 (Cr — 0,125)	Аморфный	[11]
	~0,145 (Al — 0,143; Ta — 0,143; Ti — 0,145)		
	~0,160 (Zr — 0,160)		
AlCrTiMoSi	~0,117 (Si — 0,117)	Аморфный	[13]
	~0,125 (Cr — 0,125)		
	~0,142 (Mo — 0,136; Al — 0,143; Ti — 0,145)		
AlCrTiNbY	~0,125 (Cr — 0,125)	Аморфный	[18]
	~0,145 (Al — 0,143; Nb — 0,143; Ti — 0,145)		
	~0,181 (Y — 0,181)		
AlCoTiVSi	~0,117 (Si — 0,117)	Аморфный	[12]
	~0,130 (Co — 0,125; V — 0,132)		
	~0,145 (Al — 0,143; Ti — 0,145)		
AlCoTiVNbSi	~0,117 (Si — 0,117)	Аморфный	[15]
	~0,130 (Co — 0,125; V — 0,132)		
	~0,145 (Al — 0,143; Nb — 0,143; Ti — 0,145)		
FeCoNiCrCuAl	~0,126 (Ni — 0,124; Cr — 0,125; Co — 0,125; Fe — 0,126; Cu — 0,128)	ГЦК + ОЦК	[10]
	~0,143 (Al — 0,143)		
	~0,126 (Ni — 0,124; Cr — 0,125; Co — 0,125; Fe — 0,126; Cu — 0,128)		
FeCoNiCrCuAlMn	~0,126 (Ni — 0,124; Cr — 0,125; Co — 0,125; Fe — 0,126; Cu — 0,128)	ГЦК + ОЦК	[9]
	~0,142 (Mn — 0,140; Al — 0,143)		
	~0,117 (Si — 0,117)		
AlMoNbSiTaTiVZr	~0,132 (V — 0,132; Mo — 0,136)	Аморфный	[21]
	~0,145 (Al — 0,143; Nb — 0,143; Ta — 0,143; Ti — 0,145)		
	~0,145 (Nb — 0,143; Ta — 0,143; Ti — 0,145)		
TiZrNbHfTa	~0,145 (Nb — 0,143; Ta — 0,143; Ti — 0,145)	ГЦК + двойные (тройные) соединения	
	~0,160 (Hf — 0,159; Zr — 0,160)		

Одним из направлений использования высокоэнтропийных сплавов в последнее время стали диффузионные барьеры в электронике (в большинстве случаев между Si и Cu). В этом случае использование в сплавах сильных нитридообразующих элементов, вследствие сильной Me–N-связи, усиливает химическую стабильность такого барьера. В случае медной металлизации на кремнии (реакция между Cu и Si) в качестве диффузионного барьера использовались нитриды (AlCrTaTiZr)N [25], (TiVCrZrHf)N [26], (AlCrTaTiZrRu)N [27] и (AlCrNbSiTaTiVZr)N [28], стабильные до температур 800, 900, 700 и 850°C соответственно.

Среди методов получения указанных сплавов наиболее часто используется метод высокочастотного магнетронного распыления в смешанной среде Ar и N₂ с параметром удельного содержания азота $R_N = N_2 / (Ar + N_2)$ [29].

При этом обычно используются девять сильных нитридообразующих элементов Al, Cr, Mo, Ta, Ti, Zr, Nb, Hf и V, которые представляют широкий спектр атомных размеров.

2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

В связи с критериями выбора технологии нанесения отметим, что системы высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) являются многокомпонентными, поэтому первой технологической задачей является выбор конфигурации системы испарителей, которая позволит осуществлять нанесение покрытий с требуемыми свойствами в нужном режиме. Как магнетронные, так и вакуумно-дуговые установки для нанесения покрытий используют рабочий материал из мишени, установленной на катоде испарителя, поэтому общая конфигурация системы может включать в себя один или несколько электродов с распыляемыми мишенями.

В случае использования системы с одним распылителем существует два наиболее эффективных метода изготовления мишени. На рисунке 1 изображены варианты компоновки составных катодов для распылителей.

Метод 1. Катод изготавливается из распыляемого ВЭС с требуемым соотношением элементов при помощи вакуумно-дуговой плавки [30] в атмосфере высокочистого инертного газа. Плавка должна

ТАБЛИЦА 2. Энтальпии образования (ΔH , кДж/моль) пяти бинарных нитридов металлов переходных систем и некоторых силицидов на основе базовых элементов [22].

Материал	TiN	TiSi ₂	VN	VSi ₂	CrN	CrSi ₂	ZrN	ZrSi ₂	HfN	HfSi ₂
ΔH	-377,7	-171,0	-217,2	-120,6	-117,2	-77,4	-365,3	-153,9	-373,6	-142,2

ТАБЛИЦА 3. Некоторые результаты по твердости полученных в настоящее время высокоэнтропийных сплавов.

Композиция	Максимальная твердость, ГПа	Литературный источник
(AlCrNiSiTi)N	15	[23]
(TiVCrZrY)N	18	[16]
(AlCrMoSiTi)N	25	[13]
(TiAlCrSiV)N	31	[12]
(AlCrTaTiZr)N	35	[24]
(AlMoNbSiTaTiVZr)N	37	[14]
(AlCrNbSiTiV)N	41	[15]

производиться при помощи нерасходуемого электрода во избежание нарушения состава сплава. Для гомогенизации сплава полученные слитки следует переплавлять несколько раз. Скорость охлаждения зависит от требований, предъявляемых непосредственно к сплаву.

Преимуществом данного метода является равномерное распределение всех составляющих сплава по поверхности испарителя, а значит — равномерное нанесение элементов покрытия по всей площади изделия. К недостаткам следует отнести тот факт, что при наличии в сплаве составляющих с очень малым содержанием (по сравнению с остальными частями), их содержание в покрытии может оказаться значительно меньше требуемого вследствие перекрытия слабого (в среднем по участку площади) потока частиц данной составляющей значительно более интенсивными потоками частиц других частей сплава. На рисунке 1, *a* изображен комбинированный катод, в котором отдельные элементы представляют собой сектора круга. Преимуществом такой конструкции является простота изготовления отдельных вставок нужного размера. Основной


Рис. 1. Круглый катод, состоящий из нескольких секторов по числу элементов (*a*); центрально-симметричный круглый катод с несколькими вставками (*б*).

недостаток — относительно неравномерное распределение распыляемых элементов по поверхности подложки.

Метод 2. Изготавливается комбинированный сборный катод, содержащий в себе все распыляемые элементы в виде вставок. На рисунке 1, б изображен такой центрально-симметричный катод с несколькими вставками. Преимущества и недостатки такой конструкции полностью противоположны таковым у конструкции, описанной ранее. Гораздо сложнее изготовить плотно прилегающие друг к другу вставки требуемого размера (катод должен быть цельным), однако достигается большая равномерность распыления элементов по всей поверхности подложки.

Главным преимуществом и, одновременно, недостатком системы с одним распылителем является ее относительная простота. В данном случае существует возможность найти такой режим распыления мишени, при котором на поверхности изделия будет сформировано покрытие с заданным соотношением между составляющими сплава и требуемыми характеристиками. Но, в некоторых случаях, существование такого режима может оказаться невозможным в силу многих факторов: способ распыления мишени, тип реакционного газа, сохранение в покрытии пропорций элементов в исходном сплаве, перераспыление покрытия, наличие в покрытии сразу нескольких капельных фаз, эффективность и т.п.

Более сложными являются конфигурации с несколькими распыляемыми электродами. Такие конфигурации позволяют получать покрытия с низким отклонением характеристик от заданного значения путем точного контроля режима распыления для каждого элемента ВЭС-покрытия. Могут использоваться самые разные конфигурации распылителей: использование отдельного испарителя на каждый элемент, комбинации одноэлементных и многоэлементных распылителей [31] и т.п. Главным недостатком таких конфигураций является сложность их конструкции. Также к недостаткам можно отнести сложность согласования работы одновременно нескольких распылителей при определении и задании оптимального режима нанесения покрытия.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Наибольшее развитие в настоящее время получил магнетронный метод получения ВЭС-покрытий. Рассмотрим выявленные для этого типа покрытий закономерности, для чего по входящим в покрытия элементам проведем разделение на 2 характерные группы.

1-я группа — высокоэнтропийные системы на основе элементов средних масс.

В первую группу входят системы на основе металлических элементов средних масс (Al, Cr, Mo, Ti). Наиболее изученным способом

управления структурно-элементным составом в этом случае является подача отрицательного потенциала смещения на подложку в процессе осаждения (см., например, [32]).

В качестве закономерностей в изменении элементного состава в этом случае можно отметить, что подача потенциала смещения приводит к изменению состава в сторону уменьшения легких составляющих (в наибольшей мере Al) и примесных атомов кислорода.

Структурное состояние в таких системах, как $(AlCrTaTiZr)N_x$, $(TiAlCrSiV)N_x$, $(AlCrMoTaTiZr)N_x$ и $(Al_{23,1}Cr_{30,8}Nb_{7,7}Si_{7,7}Ti_{30,7})_{50}N_{50}$, $(Al_{29,1}Cr_{30,8}Nb_{11,2}Si_{7,7}Ti_{21,2})_{50}N_{50}$ [11, 12, 29] и [32], определяется высоким сродством к азоту входящих в них компонент, что приводит к формированию однофазного кристаллического состояния структурного типа NaCl.

Увеличение отрицательного потенциала смещения на подложке (U_b) приводит к увеличению периода решетки и уменьшению среднего размера кристаллитов. Размеры кристаллитов могут несколько увеличиваться только при сравнительно больших потенциалах в результате нагрева.

Микроструктурное состояние покрытий изменяется от столбчатого при низких значениях потенциала U_b до плотноупакованного структурно-однородного при больших U_b (см. рис. 2).

При анализе влияния U_b на напряженное состояние покрытия учитываются два фактора: несоответствие коэффициентов термического расширения подложки и покрытия и влияние конденсационно-структурного фактора. Термические напряжения можно оценить исходя из уравнения [33]:

$$\sigma_{th} = \Delta\alpha\Delta TE_f / (1 - \nu_f),$$

где $\Delta\alpha$ — разница в коэффициентах термического расширения (КТР) между подложкой и покрытием, ΔT — разность температур между температурой при осаждении (T_s) и комнатной температурой (RT), E_f и ν_f — соответственно модуль упругости и коэффициент Пуассона покрытия. Для высокоэнтропийных покрытий $\nu_f = 0,25$ [32], что является типичным значением для керамических материалов. КТР пленки может быть оценен по КТР отдельных нитридов двойных систем (перечисленным в табл. 4 [32]), рассчитанным по правилу смеси.

Внутренние напряжения в большинстве случаев рассчитываются по формуле Стоуни и известным радиусам прогиба R_1, R_2 :

$$\sigma = \frac{E}{1 - \nu} \frac{t^2}{6d} \left(\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right),$$

где E — модуль Юнга, ν — коэффициент Пуассона, t и d — толщины подложки и покрытия.

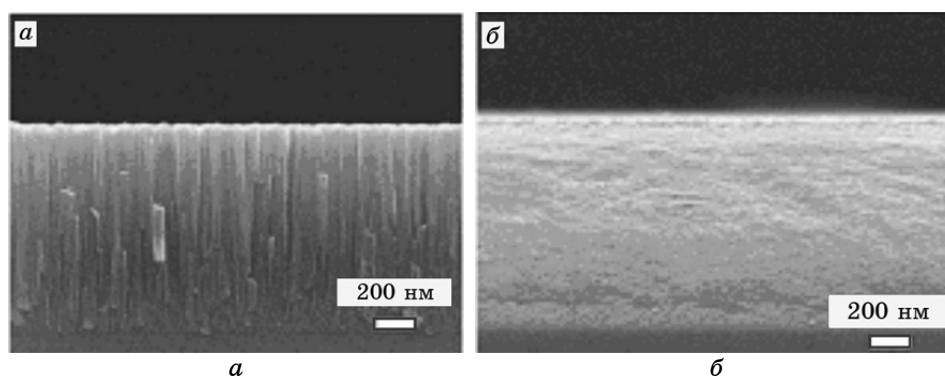


Рис. 2. РЭМ-изображения поперечных сечений $(Al_{23,1}Cr_{30,8}Nb_{7,7}Si_{7,7}Ti_{30,7})_{50}N_{50}$ -покрытий, полученных при следующих значениях U_b : -50 В (а) и -150 В (б).

Характерный вид зависимости внутренних упругих напряжений от величины U_b носит немонотонный характер: от небольших растягивающих напряжений при низком U_b до больших, величиной $-(4-5)$ ГПа при потенциале $U_b = -150$ В. Увеличение внутренних напряжений с повышением U_b основано на эффекте ионной бомбардировки ('atomic reeening'-эффект).

Твердость с увеличением U_b повышается, достигая величины $35-40$ ГПа (см. табл. 2). Повышение твердости с увеличением U_b на подложке считается обусловленным меньшим размером кристаллитов, большими остаточными напряжениями и плотной структурой.

Вторым достаточно эффективным фактором влияния на структурно-элементное состояние покрытий является изменение температуры подложки.

В работе [24] проведена полная цепочка исследований (состав-структура-свойства) для покрытий нитрида эквимольного высокоэнтропийного сплава $AlCrTaTiZr$, полученного методом реактивного радиочастотного ($13,56$ МГц) магнетронного распыления при рабочем давлении $0,8$ Па и соотношении $50:50$ для $Ar:N_2$, при $U_b = -100$ В с варьированием температуры подложки (нагреваемой галогенной лампой) от 100 до 500°C .

Показано, что с увеличением температуры подложки уменьшается относительное содержание азота в покрытии, что объясняет-

ТАБЛИЦА 4. Коэффициент теплового расширения α двойных нитридов составляющих элементов, а также кремниевой подложки.

Материал	Si	AlN	CrN	NbN	Si_3N_4	TiN
$\alpha, 10^{-6}\cdot\text{K}^{-1}$	2,4	5,7	7,2	10,1	2,5	9,4

ся более высокой скоростью десорбции азота с поверхности покрытия [24].

Фазовый состав покрытий в указанном температурном интервале не изменяется, а в качестве интересного факта необходимо отметить уменьшение размера зерна с повышением температуры, выявленное в работе [34].

В целом размер кристаллитов обычно возрастает с увеличением температуры подложки, что происходит за счет увеличенной адатомной мобильности и поверхностной диффузии. Выявленная в работе [24] противоположная тенденция обусловлена, по-видимому, включением примеси или отклонением от стехиометрического состава. Наиболее обосновано, исходя из рентгенодифракционных спектров, предположение об определяющем влиянии сверхстехиометрии в результате включения избыточных атомов азота, которые внедрены в тетраэдрические узлы ГЦК-решетки в качестве междоузлий, что может привести к генерации дополнительных дефектов при осаждении. Так было сообщено, что отклонение от стехиометрии в TiN покрытиях и переход тем самым в сверхстехиометрическое состояние приводит к уменьшению размера кристаллитов [35].

Внутренние напряжения сжатия с увеличением температуры осаждения понижаются. Повышение температуры подложки, обеспечивает более высокую подвижность осаждаемых атомов на поверхности, в результате чего происходит снижение числа образуемых дефектов, что объясняет уменьшение сжимающих внутренних макронапряжений.

Твердость таких покрытий с увеличением температуры подложки практически не изменяется, хотя в ряде работ отмечено уменьшение размера кристаллитов. Это означает, что размер кристаллита является не основным фактором, влияющим на твердость. Для других ГЦК-нитридов, TiN и ZrN, было установлено, что покрытия обладают самой высокой твердостью при предпочтительной ориентации (111) [36, 37].

Также к основным варьируемым параметрам при осаждении нитридных покрытий относится парциальное давление R_N . Так, в работе [29] было установлено, что при величине R_N большей 10% происходит резкое уменьшение скорости осаждения (из-за «загрязнения» мишени нитридами, а также значительного уменьшения эффективности распыления ионами азота по сравнению с ионами аргона), а содержание азота в покрытиях достигает стехиометрического состава. Этой же величине R_N соответствует переход из аморфного состояния в кристаллическое (структурного типа NaCl).

В аморфном состоянии (рис. 3, а) металлическая пленка AlCrMoTaTiZr имеет очень гладкую поверхность с шероховатостью 0,2 нм. Нитридное покрытие, нанесенное при $R_N = 10\%$, состоит из наноразмерных граненых зерен и имеет шероховатость 7,8 нм. При дальнейшем увеличении R_N морфология поверхности изменяется

вследствие появления граненых зерен, похожих на цветную капусту, как структуру, состоящую из многочисленных кластеров с размером от 80 до 150 нм, которые состоят из нанозерен с размером около 15–20 нм.

На рисунке 4 показаны твердость и модуль упругости покрытий, как функции R_N . Повышение твердости при R_N более 10% определяется переходом структурного состояния покрытия от аморфного к кристаллическому, текстурированному. Твердость продолжает увеличиваться, достигая максимального значения 40,2 ГПа при $R_N = 40\%$. Модуль упругости остается почти неизменным в диапазоне 370–420 ГПа. Причиной повышения твердости является увеличение числа сильных Me–N-связей в покрытиях с повышением содержания азота. При этом высокоэнтропийное состояние приводит к большей твердости по сравнению с простыми TiN-покрытиями, твердость которых обычно находится в диапазоне 22–25 ГПа.

Как было отмечено выше, наиболее обсуждаемыми причинами такого повышения твердости являются измельчение зерна (эффект Холла–Петча) и влияние ионной бомбардировки, при которой атомы внедряются в приповерхностные слои, что приводит к высоким сжимающим остаточным напряжениям. Установлено, что

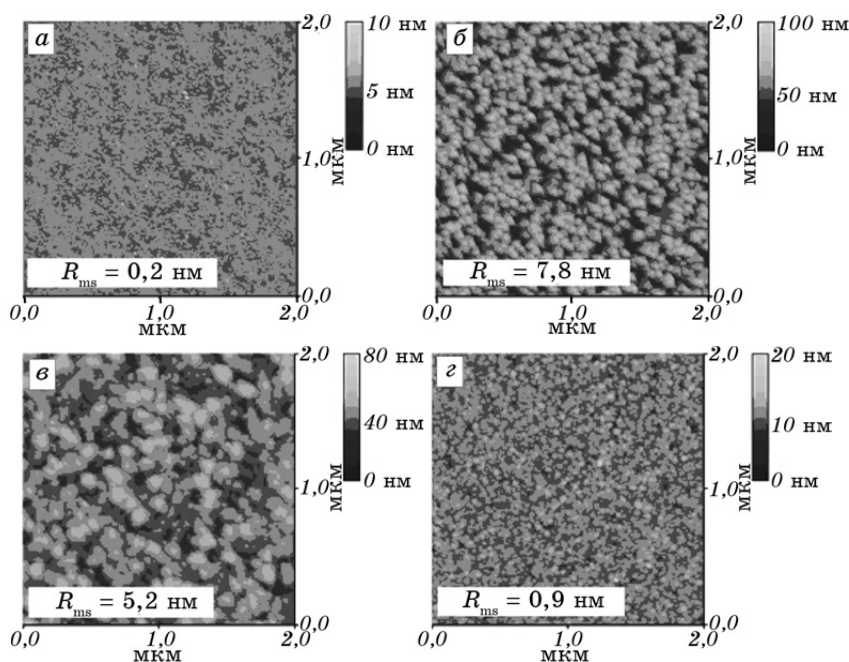


Рис. 3. Морфология поверхности (АСМ-изображения) для пленок нитрида AlCrMoTaTiZr, нанесенных на подложки Si (100) при $R_N = 0\%$ (а), $R_N = 10\%$ (б), $R_N = 20\%$ (в), $R_N = 50\%$ (з).

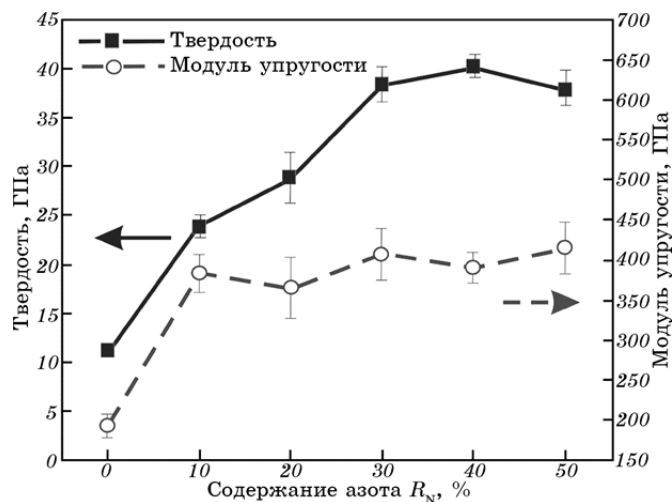


Рис. 4. Твердость и модуль упругости AlCrMoTaTiZr нитридных покрытий на подложках Si (100) в зависимости от содержания N_2 в потоке (R_N).

напряжение сжатия постепенно увеличивается от 0,20 ГПа ($R_N = 20\%$) до 1,69 ГПа ($R_N = 50\%$). Относительно невысокие остаточные напряжения свидетельствуют, что ионная бомбардировка не является основным фактором, влияющим на твердость в этом случае. В качестве основной причины повышения твердости предполагается большое различие в размерах атомных радиусов, что определяет значительные искажения решетки, приводящие к большой микродеформации и затруднению движения дислокаций.

Оптимальными можно считать покрытия (AlCrMoTaTiZr)N, осажденные при параметре $R_N = 40\%$, при котором достигается твердость 40,2 ГПа при низкой величине остаточных напряжений сжатия (-1,04 ГПа). Низкие остаточные напряжения хороши для промышленного применения, так как высокие остаточные напряжения стимулируют отделение покрытия от подложки.

Исследование трибологических свойств, определенных по системе «шар–по диску», показало, что после первичной обкатки на расстояние 3–5 м коэффициент трения быстро достигает постоянного значения и остается на этом уровне. Он имеет для покрытий, полученных при $R_N = 40\%$ и $R_N = 50\%$, величину 0,74 и 0,80 соответственно. Эти значения хорошо соотносятся с данными исследования других многоэлементных пленок нитридов, приведенными в работе [38].

Следует отметить, что приведенные выше закономерности формирования структурно-фазового состояния и свойств высокоэнтропийных покрытий, полученных магнетронным распылением, имеют общий характер, что следует из анализа результатов для системы другого типа (AlCrMnMoNiZrB_{0,1})N_x [39]. Однако для этой системы

до величины $R_N = 20\%$ формируемая в покрытиях структура относится к аморфной. Это может быть связано с высоким перемешиванием (энтропийный эффект), которое усиливает взаимную растворимость металлических элементов мишени, и с дальнепробежной диффузией, которая помогает сохранить твердорастворное состояние. При этом большая разница в размере атомов вызывает топологическую нестабильность и способствует аморфизации структуры.

2-я группа — высокоэнтропийные системы на основе элементов больших масс (Ta, Hf, W, Zr).

В работе [40] были исследованы два типа многоэлементных покрытий: $(\text{TiZrNbHfTa})\text{N}$ и $(\text{TiZrNbHfTa})\text{C}$, т.е. соответственно нитридное и карбидное.

По сравнению с TiN- и TiC-покрытиями нитриды и карбиды высокоэнтропийных (многоэлементных) сплавов имеют более дисперсную микроструктуру: наноразмерные кристаллиты $\cong 7$ нм и $\cong 5$ нм соответственно. Уменьшение размера кристаллитов происходит в большей степени для нитридных конденсатов (от $\cong 17$ нм до $\cong 7$ нм), и в меньшей степени для карбидов (от $\cong 9$ нм до $\cong 5$ нм). Для металлического конденсата размер кристаллитов $\cong 18$ нм. Значения деформации в многоэлементных нитридных и карбидных покрытиях более высокие по сравнению с базовыми покрытиями TiN и TiC, что, вероятно, связано с различиями в радиусах составляющих элементов многоэлементных сплавов.

Исследование морфологии поперечного сечения свидетельствует, что в отличие от покрытий TiC, которые демонстрируют типичную столбчатую микроструктуру, для $(\text{TiZrNbHfTa})\text{C}$ покрытий характерна более плотная аморфно-подобная структура. Аналогичные результаты были получены при сравнении $(\text{TiZrNbHfTa})\text{N}$ - и TiN-покрытий. Эти результаты показывают, что по сравнению с бинарными соединениями многоэлементные покрытия обладают более дисперсной и компактной микроструктурой, с наличием которой можно связать, по крайней мере, частично, улучшение функциональных характеристик.

Экспериментальные результаты по определению твердости (табл. 3) показывают, что многоэлементные покрытия обладают значительно более высокой твердостью по сравнению с соответствующими двойными покрытиями. Различие в твердости между $(\text{TiZrNbHfTa})\text{N}$ и TiN наблюдается в пределах 10 ГПа в пользу первого покрытия при том, что в случае карбидов различие несколько меньше и составляет около 6 ГПа. Что касается металлического многокомпонентного конденсата, то его твердость составляет 5,4 ГПа, что значительно выше, чем для любого моноэлемента, составляющего металлическую пленку.

Сравнение полученных данных для сверхстехиометрических карбидных покрытий и субстехиометрических показывает, что ни один из двух обычно наиболее обсуждаемых факторов повышения

твердости, а именно остаточные напряжения (механизм упрочнения точечными дефектами) и размеры зерен (эффект Холла–Петча) не вносят определяющего вклада в повышение твердости, так как в покрытиях (TiZrNbHfTa)C в случае низких остаточных напряжений и более высоких значений размеров зерна отмечена большая твердость. Аналогичные результаты были получены для других соединений переходных металлов [41]. Это связывается с тем, что вместо указанных двух факторов, вероятно, определяющую роль в увеличении твердости играют компактность и стехиометрия. Действительно, из анализа морфологии поверхности следует, что покрытия сверхстехиометрического состава более гладкие и характеризуются более плотной структурой, что, как правило, коррелирует с более высокой твердостью (см., например, [38]).

Коэффициент трения многоэлементного нитрида ($\mu = 0,96$) оказался несколько выше, чем у TiN- ($\mu = 0,84$) и металлического ($\mu = 0,87$) покрытий. В противоположность этому (TiZrHfNbTa)C-пленка продемонстрировала хорошие показатели трения с низким коэффициентом трения ($\mu = 0,15$), свойственным карбидным покрытиям ($\mu = 0,18$ для TiC). Это можно объяснить эффектом образования фазы свободного углерода, которая действует в качестве твердой смазки и приводит к уменьшению трения.

Влияние потенциала смещения, рассмотренное для указанного класса материалов в работе [42], сводится к тому, что по элементному составу сохраняется следующая тенденция: с увеличением отрицательного потенциала смещения отношение между концентрациями легких и тяжелых металлических составляющих уменьшается и падает количественное содержание примесных атомов (в особенности примесных кислородных атомов) в покрытии.

Отмечена характерная закономерность: уменьшение среднего размера зерен с повышением потенциала смещения.

На рисунке 5 приведены РЭМ микрофотографии (TiVCrZrHf)N-покрытий, нанесенных на подложки с различным потенциалом смещения. Для покрытий без потенциала смещения наблюдается пирамидоподобная (с острыми краями) морфология поверхности, что означает возникновение эволюционного механизма разрастания [43] вследствие конкуренции роста между различными плоскостями решетки. Таким образом, грани зерен с высокой скоростью роста перерастают другие, приводя к V-образной форме столбчатой структуры. При увеличении потенциала смещения на подложке вторичное распыление и соответствующие эффекты вторичного дефектообразования постепенно начинают преобладать над процессом осаждения. При этом ликвидируются межзеренные пустоты и рост столбчатой структуры тормозится. Кроме того, на основе РЭМ-анализа установлено, что толщина покрытий снижается до 1267, 1214, 1159, 945 и 885 нм при увеличении подаваемого потенциала смещения на подложку в ряду 0, 50, 100, 150, 200 В соответственно.

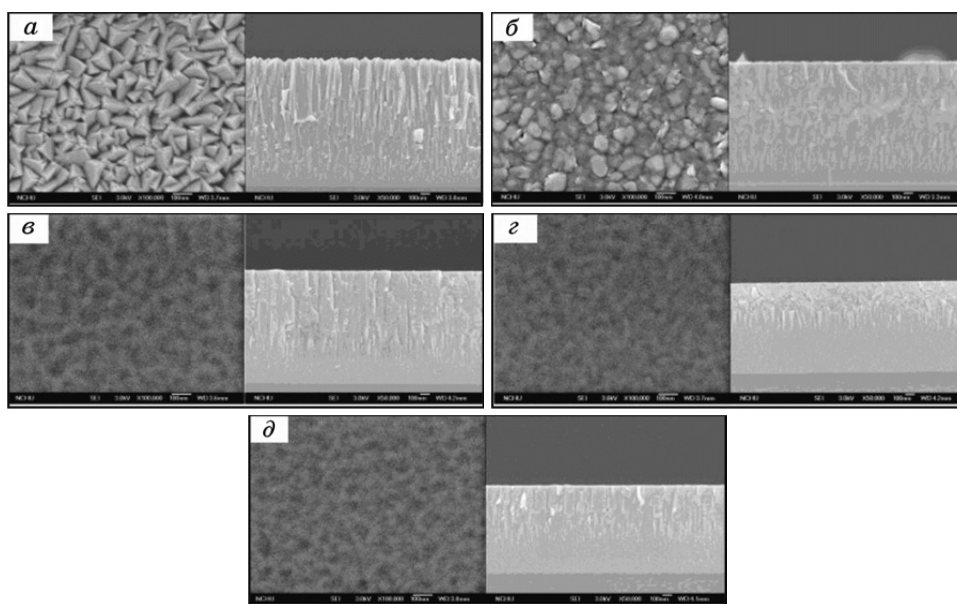


Рис. 5. РЭМ-снимки $(\text{TiVCrZrHf})\text{N}$ -покрытий, нанесенных на подложки при различных значениях U_b : 0 В (а), -50 В (б), -100 В (в), -150 В (г) и -200 В (д).

Скорость осаждения также снижается от 21,1 нм/мин до 14,8 нм/мин при увеличении подаваемого потенциала смещения. Увеличение вторичного распыления и уплотнение структуры, обусловленные интенсивной ионной бомбардировкой, могут быть основной причиной таких результатов.

На рисунке 6 приведены ПЭМ-микрофотографии с микродифракцией от выбранных областей покрытий $(\text{TiVCrZrHf})\text{N}$, нанесенных на подложку при $U_b = -200$ В. Образующийся на поверхности подложки аморфный слой SiO_2 присутствует на границе раздела между кремниевой пластиной и $(\text{TiVCrZrHf})\text{N}$ -покрытием, а сама структура $(\text{TiVCrZrHf})\text{N}$ -покрытия состоит из двух различных слоев, разделенных границей. В нижней части, толщиной около 335 нм, структура аморфная. Нанозернистая структура (~1 нм) со случайной ориентацией зерен первоначально образуется над аморфной структурой, а затем начинают развиваться кристаллиты ГЦК-фазы с конической формой. Межфазное развитие микроstructures подобно тому, о котором сообщали Song, Liu и др. [44]. В $(\text{B, Al})\text{N}$ - и AlN -покрытиях также отмечены подобные изменения микроstructures в зависимости от толщины пленки: от аморфной до кристаллической столбчатой. Song с соавторами показал, что толщина аморфного слоя зависит от интенсивности распыления, концентрации азота, температуры подложки и потенциала смещения [44].

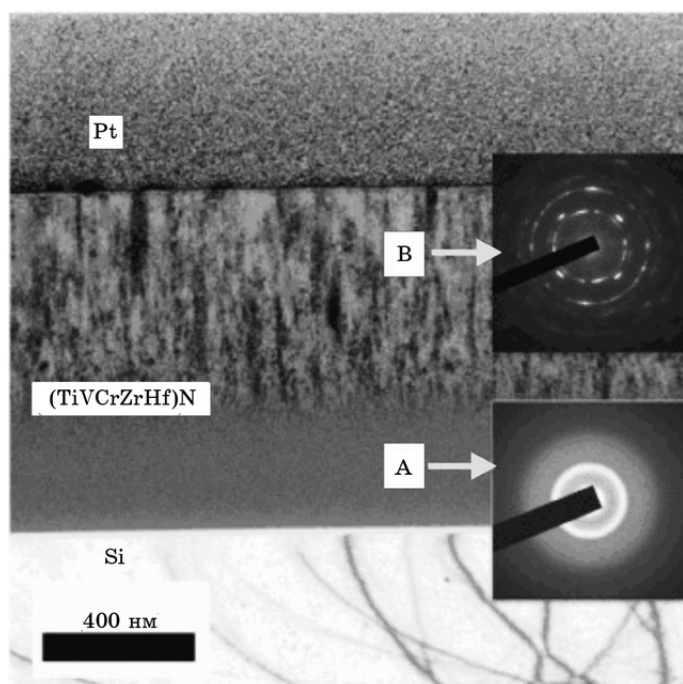


Рис. 6. ПЭМ-микрофотография $(\text{TiVCrZrHf})\text{N}$ покрытия, нанесенного на подложку при $U_b = -200$ В, и микродифракция для двух областей покрытия.

Напряженное состояние покрытий из тяжелых элементов достигало больших значений и по типу было сжимающим (до -6 ГПа), что отражает тенденцию наблюдения более высоких напряжений в материалах из тяжелых атомов. Данное явление, по-видимому, результат усиленной ионной бомбардировки. Также для такого типа покрытий отмечается увеличение твердости, вплоть до сверхтвердого состояния (около 35 ГПа) при потенциале смещения выше -100 В. Влияние температуры осаждения (от RT до 450°C) детально рассмотрено в работе [17]. В случае большей массы составляющих металлических атомов тенденция снижения относительного содержания легких атомов с повышением температуры осаждения проявляется более выражено. Так в рассматриваемом температурном интервале повышение температуры приводит к уменьшению содержания атомов азота от 52 до 40 ат.%. На преимущественную ориентацию (111) температура существенного влияния не оказывает.

Гладкость поверхности с увеличением температуры осаждения повышается. На основании результатов исследования морфологии и напряженного состояния покрытий, осажденных при разной температуре, сделан вывод, что формирование нанозерен является результатом релаксации напряжений.

С увеличением температуры осаждения снижается толщина покрытия. Так для температур 150, 250, 350 и 450°C толщина покрытия снизилась соответственно до 1250, 1200, 1066 и 1030 нм. Скорость осаждения покрытий при повышении температуры снижается с 20,8 нм/мин до 17,1 нм/мин. Это связано с влиянием высокой температуры на десорбцию азота, что способствует ликвидации пор и пустот и снижению эффективной толщины покрытия. Данное явление выступает определяющим фактором повышения твердости. Как видно из рисунка 7, твердость значительно возрастает, когда температура подложки достигает 450°C. Кроме вышеуказанного фактора определенный вклад в увеличение твердости может вносить уменьшение размера зерна, но, как следует из полученной зависимости «размер зерна–температура осаждения», такое изменение немонотонно и не может объяснить значительного повышения твердости при высоких температурах, при которых происходит рост зерен.

В работе [45] исследовано влияние температуры отжига высокоэнтропийных нитридных сплавов (TiZrHfVNb)N, полученных методом вакуумно-дугового осаждения на установке «Булат-6». Осаждение системы (TiZrHfVNb)N осуществлялось из одного катода, расположенного горизонтально в одной плоскости с подложкой. Материал катода Ti + Zr + Hf + V + Nb получен методом вакуумно-дугового переплава в инертной среде. Покрытия формировались при различных значениях давления рабочей атмосферы (азота) и потенциала смещения. Толщина покрытий зависела от времени осаждения и составляла около 5 мкм.

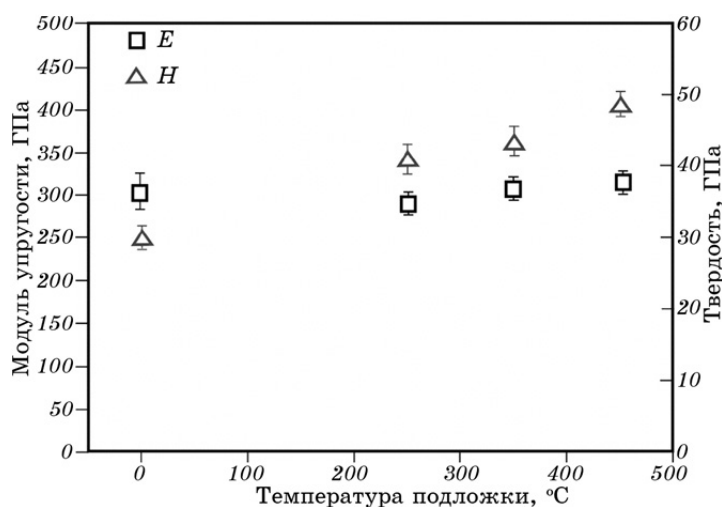


Рис. 7. Изменение твердости (H) и модуля упругости (E) в зависимости от температуры осаждения (TiVCrZrHf)N-покрытий.

Полученные образцы отжигались в вакууме (при давлении $5 \cdot 10^{-3}$ Па) при температуре 600°C на протяжении 30 минут. Результаты исследования элементного состава свидетельствуют о том, что при уменьшении давления газов в рабочей камере происходит уменьшение концентрации азота в покрытии (рис. 8), хотя в целом концентрации остальных элементов изменяются незначительно.

Результаты анализа резерфордского обратного рассеяния (RBS), приведенные на рис. 9, указывают на формирование определенной стехиометрии полученных покрытий, которая в значительной степени зависит от потенциала смещения подаваемого на подложку, так как за счет потенциала смещения увеличивается энергия частиц, падающих на покрытие, что приводит к более высокой радиационной повреждаемости.

В работе [45] изучено изменение дефектных профилей по глубине покрытий. Для характеристики распределения дефектов по глубине покрытия используется понятие *S*-параметра, который характеризует концентрацию дефектов в покрытии (на том или ином его участке). Используя метод аннигиляционной спектроскопии, были получены распределения *S*-параметра по глубине покрытия.

Из результатов, представленных на рис. 10, видно, что профили

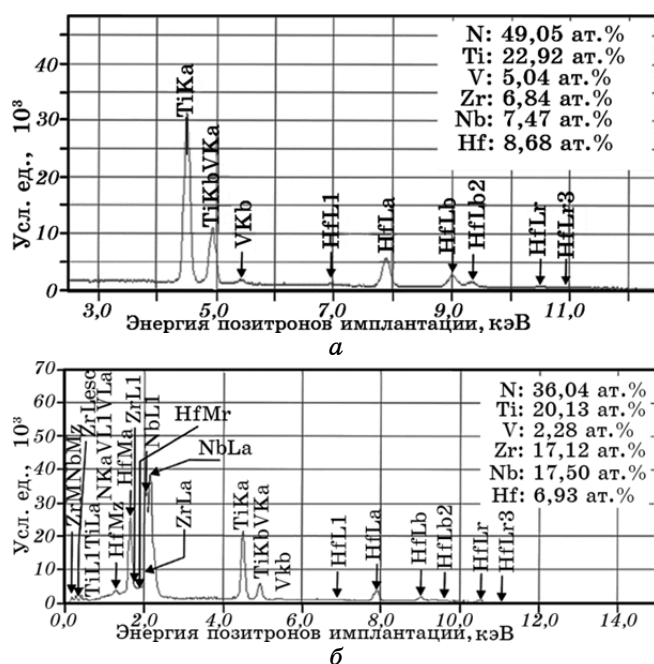


Рис. 8. Карты распределения элементов в покрытии (TiZrHfVNb)N, приведенные в элементном контрасте для образцов, полученных при давлении 0,3 Па (а) и 0,05 Па (б).

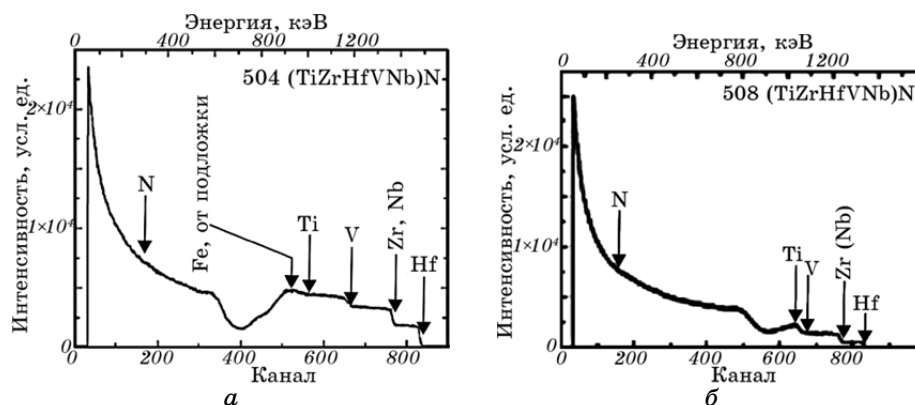


Рис. 9. Результаты анализа спектров RBS от образцов: *a* — 504 ($U_b = -200$ В), *б* — 508 ($U_b = -100$ В).

дефектов (S -параметр) значительно отличаются для разных режимов осаждения образцов, например, образцов серий 504 ($U_b = -200$ В) и 508 ($U_b = -100$ В). Известно, что отжиг при 600°C приводит к увеличению скорости диффузии атомов по границам зерен, что может привести к формированию двухфазной наноструктурной системы.

Отжиг, проведенный в вакуумной камере с давлением $5 \cdot 10^{-3}$ Па, приводит к изменению S -параметра. Для образцов серии 504 (рис. 10, *a*) величина S -параметра после отжига уменьшается от $0,58$ – $0,56$ Å до $0,52$ – $0,51$ Å и, только когда энергия анализирующих позитронов приближается к $12,5$ – $15,0$ кэВ, наблюдается повышение значения величины S -параметра до $0,53$ Å. В случае образцов серии 508 (рис. 10, *б*) в покрытии почти отсутствуют дефекты, чувстви-

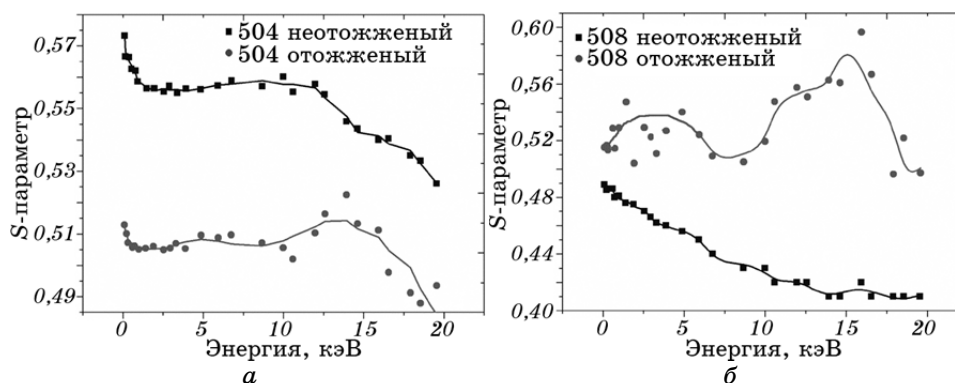


Рис. 10. Зависимости S -параметра доплеровского уширения аннигиляционного пика (ДУАП), измеренного по глубине покрытия (TiZrHfVNb)N, в образцах 504 (*a*) и 508 (*б*) после осаждения и после отжига при температуре 600°C .

тельные к позитронам по всей глубине анализа покрытия, и поэтому значение величины S -параметра минимально и составляет 0,49 Å. Отжиг при температуре 600°C приводит к тому, что величина S -параметра значительно возрастает, до 0,53 Å, в приповерхностных областях, затем при увеличении глубины анализа, при энергии позитронов от 14 до 17 кэВ, происходит увеличение значений S -параметра, приближающегося к максимально возможному значению в 0,59 Å.

Уменьшение значения S -параметра можно объяснить тем, что во время проведения отжига покрытия происходит отжиг закаленных термических или же интерфейсных вакансий, что и вызывает уменьшение значения S -параметра.

Исходя из приведенных результатов, можно резюмировать, что отжиг нитридных высокоэнтропийных покрытий способен влиять на миграцию дефектов внутри покрытия, что ранее показано в статье [19]. Данное явление вызывает торможение процесса роста нанокристаллитов.

Трибологические свойства многокомпонентных покрытий [19, 46, 47] изучались посредством трибометра «шар диаметром 6,0 мм из Al_2O_3 по диску». Тесты проводились с использованием нормальной нагрузки P от 3,0 Н с постоянной скоростью скольжения 10 см/с при контролируемой температуре 25°C. Путь трения составлял 600 м. Для проведения трибологических испытаний, покрытия толщиной 3 мкм наносились на полированные диски из стали 45 с шероховатостью 0,088 мкм. Шероховатость покрытия (TiZrHfVNb)N составила 0,36 мкм. После первичной обкатки на расстояние 3–5 м коэффициент трения быстро достигает постоянного значения и остается на фиксированном уровне.

В таблице 5 приведены результаты трибологических испытаний на износ высокоэнтропийных покрытий в сравнении с многокомпонентными покрытиями.

Покрытия (TiZrHfVNb)N демонстрируют сравнительно высокую износостойкость. Это можно объяснить тем, что образующийся окисел Nb_2O_5 ($\Delta H_{298 K} = -1898$ кДж/моль) в процессе трения уменьшает сопротивление трения между скользящими компонентами и

ТАБЛИЦА 5. Трибологические характеристики высокоэнтропийных покрытий, полученных вакуумно-дуговым осаждением.

Покрытия	Коэффициент трения		Фактор износа, $mm^3 \cdot N^{-1} \cdot mm^{-1}$	
	Начальный	При испытаниях	Контртела (10^5)	Образца (10^7)
(TiZrHfVNb)N	0,491	1,19	3,9	2,4
(TiZrSi)N [4]	0,27	0,805	3,21	7,55

тем самым снижает степень изнашивания покрытий в процессе сухого трения.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проанализированы результаты исследований перспективных высокоэнтропийных покрытий на основе нитридов и карбидов определенных групп элементов и сформулированы следующие выводы.

1. По сравнению с бинарными составляющими высокоэнтропийные многоэлементные нитридные покрытия имеют более дисперсную структуру вследствие высокой микродеформированности, определяемой разностью атомных радиусов составляющих металлических элементов. Наличие более 3-х фракций с сильно отличающимися атомными радиусами стимулирует формирование аморфно-подобной структуры.

2. Повышения гладкости поверхности роста и плотности покрытия можно достичь путем подачи потенциала смещения U_b , стимулирующего увеличение числа центров зарождения, что является фактором повышения степени дисперсности структурных элементов поверхности многоэлементного нитридного покрытия.

3. Подача потенциала U_b сопровождается селективным вторичным распылением с поверхности роста и обеднением покрытия как по неметаллическим, так и по металлическим легким атомам. Для многоэлементных покрытий на основе металлов с тяжелыми массами этот процесс наиболее выражен.

4. С увеличением температуры подложки T_s при осаждении в нитридных покрытиях уменьшается относительное содержание атомов N, причем степень обеднения усиливается с увеличением относительного содержания в покрытии металлических атомов с малой теплотой образования нитридов. При этом с увеличением T_s уменьшается скорость осаждения покрытий и увеличивается их плотность.

5. Для всех типов систем ВЭС с увеличением U_b в интервале от -20 до -200 В происходит переход в напряженно-деформированное состояние сжатия и усиление такого состояния с ростом U_b . С увеличением масс атомов, составляющих нитридные покрытия на основе систем ВЭС, повышается уровень упругих остаточных напряжений сжатия, достигающих $-(8-10)$ ГПа.

6. Среди факторов, оказывающих влияние на твердость и трибологические характеристики ВЭС нитридных покрытий, следует отметить: размер зерен, величину и знак напряжений, наличие и тип преимущественной ориентации, плотность заполнения (изменение однородности макро- и микродефектной структур). Два последних фактора вносят наибольший вклад в повышение твердости много-

элементных покрытий.

7. С увеличением массы и величины теплоты образования нитридов для металлических составляющих ВЭС нитридных покрытий возможно достижение большей твердости, превышающей для рассматриваемых в работе вакуумно-плазменных покрытий порог сверхтвердости в 40 ГПа.

Работа выполнена по темам НИР 0112U006974 и 0113U001079, финансируемым Министерством образования и науки Украины. Часть работы выполнена на диагностическом оборудовании в Центре коллективного пользования Белгородского государственного национального исследовательского университета «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» в рамках госконтракта № 16 55211 7087 при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. R. Roos, J. P. Celis, E. Vancoille et al., *Thin Solid Films*, **193–194**: 547 (1990).
2. T. Ikeda and H. Satoh, *Thin Solid Films*, **195**: 99 (1991).
3. G. Hakansson, J.E. Sundgren, D. McIntyre et al., *Thin Solid Films*, **153**: 55 (1987).
4. T. Zhou, P. Nie, X. Cai, and P. K. Chu, *Vacuum*, **83**: 1057 (2009).
5. M. Uchida, N. Nihira, A. Mitsuob et al., *Surf. Coat. Technol.*, **177–178**: 6274 (2004).
6. J. W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin et al., *Adv. Eng. Mater.*, **6**: 299 (2004).
7. J. W. Yeh, S. K. Chen, J. Y. Gan et al., *Metall. Mater. Trans. A*, **35**: 2533 (2004).
8. P. K. Huang, J. W. Yeh, T. T. Shun, and S. K. Chen, *Adv. Eng. Mater.*, **6**: 74 (2004).
9. T. K. Chen, T. T. Shun, J. W. Yeh, and M. S. Wong, *Surf. Coat. Technol.*, **188–189**: 193 (2004).
10. V. Dolique, A. L. Thomann, P. Brault, and Y. Tessier, *Surf. Coat. Technol.*, **204**: 1989 (2010).
11. C. H. Lai, S. J. Lin, J. W. Yeh, and S. Y. Chang, *Surf. Coat. Technol.*, **201**: 3275 (2006).
12. C. H. Lin, J. G. Duh, and J. W. Yeh, *Surf. Coat. Technol.*, **201**: 6304 (2007).
13. H. W. Chang, P. K. Huang, A. Davison et al., *Thin Solid Films*, **516**: 6402 (2008).
14. M. H. Tsai, C. H. Lai, J. W. Yeh, and J. Y. Gan, *J. Phys. D*, **41**: 235402-1 (2008).
15. P. K. Huang and J. W. Yeh, *Surf. Coat. Technol.*, **203**: 1891 (2009).
16. D. C. Tsai, Y. L. Huang, S. R. Lin et al., *Appl. Surf. Sci.*, **257**: 1361 (2010).
17. S. C. Liang, Z. C. Chang, D. C. Tsai et al., *Appl. Surf. Sci.*, **257**: 7709 (2011).
18. M. Braic, V. Braic, M. Balaceanu et al., *Surf. Coat. Technol.*, **204**: 2010 (2010).
19. A. D. Pogrebnjak, V. M. Beresnev, D. A. Kolesnikov et al., *Acta Phys. Pol. A*, **123**: 816 (2013).
20. A. G. Ede, *The Chemical Element: A Historical Perspective* (Westport: Greenwood Press: 2006).
21. M. H. Tsai, J. W. Yeh, and J. Y. Gan, *Thin Solid Films*, **516**: 552 (2008).

22. H. O. Pierson, *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Applications* (New Jersey: Noyes Publications: 1996).
23. T. K. Chen, M. S. Wong, T. T. Shun, and J. W. Yeh, *Surf. Coat. Technol.*, **200**: 1361 (2005).
24. C. H. Lai, M. H. Tsai, S. J. Lin, and J. W. Yeh, *Surf. Coat. Technol.*, **201**: 6993 (2007).
25. S. Y. Chang and D. S. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **94**: 231909-1-3 (2009).
26. S. C. Liang, D. C. Tsai, Z. C. Chang et al., *Electrochem. Solid State Lett.*, **15**: H5 (2012).
27. S. Y. Chang, C. Y. Wang, C. E. Li, and Y. C. Huang, *Nanosci. Nanotechnol. Lett.*, **3**: 289 (2011).
28. M. H. Tsai, C. W. Wang, C. H. Lai et al., *Appl. Phys. Lett.*, **92**: 0521091-3 (2008).
29. K. H. Cheng, C. H. Lai, S. J. Lin, and J. W. Yeh, *Thin Solid Films*, **519**: 3185 (2011).
30. С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Н. А. Крапивка и др., *Проблемы прочности*, **5**: 187 (2010).
31. W. D. Sproul, D. J. Christie, and D. C. Carter, *Thin Solid Films*, **491**: 1 (2005).
32. M. H. Hsieh, M. H. Tsai, W. J. Shen, and J. W. Yeh, *Surf. Coat. Technol.*, **221**: 118 (2013).
33. A. Bendavid, P. J. Martin, X. Wang et al., *J. Vac. Sci. Technol. A*, **13**: 1658 (1995).
34. J. Musil and R. Daniel, *Surf. Coat. Technol.*, **166**: 243 (2003).
35. J. E. Sundgren, B. O. Johansson, S. E. Karlsson, and H. T. G. Hentzell, *Thin Solid Films*, **105**, No. 4: 367 (1983).
36. H. Huang, Y. P. Tsai, and G. P. Yu, *Thin Solid Films*, **355–356**: 440 (1999).
37. W. J. Chou, G. P. Yu, and J. H. Huang, *Thin Solid Films*, **405**, No. 1–2: 162 (2002).
38. C. H. Lai, K. H. Cheng, S. J. Lin, and J. W. Yeh, *Surf. Coat. Technol.*, **202**: 3732 (2008).
39. B. Ren, Z. X. Liu, L. Shi et al., *Appl. Surf. Sci.*, **257**: 7172 (2011).
40. V. Braic, A. Vladescu, M. Balaceanu et al., *Surf. Coat. Technol.*, **211**: 117 (2012).
41. C. H. Ma, J. H. Huang, and H. Chen, *Surf. Coat. Technol.*, **200**: 3868 (2006).
42. D. C. Tsai, S. C. Liang, Z. C. Chang et al., *Surf. Coat. Technol.*, **207**: 293 (2012).
43. A. Van der Drift, *Philips Res. Rep.*, **22**: 267 (1967).
44. H. Song, S. C. Wang, J. C. Sung et al., *Thin Solid Films*, **517**: 4753 (2009).
45. А. Д. Погребняк, В. М. Береснев, Д. А. Колесников и др., *Письма в ЖТФ*, **39**: 16 (2013).
46. Р. Краузе-Рейберг, А. Д. Погребняк, В. Н. Борисюк и др., *Физика металлов и металловедение*, **113**, № 8: 731 (2013).
47. V. M. Beresnev, M. V. Kaverin, A. M. Makhmud et al., *J. Frict. Wear*, **33**, No. 3: 167 (2012).