

ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ И ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ В ОБЛАСТИ ГРАНИЦ ИХ РАЗДЕЛА

М.В. Каверин¹, R. Krause-Rehberg², В.М. Береснев³, Б.А. Постольный¹,
Д.А. Колесников⁴, И.В. Якущенко¹, М.А. Билокур¹, Б.Р. Жоллыбеков⁵

¹Сумский государственный университет (Сумы)

Украина

²Martin Luther Universitat Halle Wittenberg

Germany

³Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

Украина

⁴Белгородский государственный университет

Россия

⁵Каракалпакский государственный университет (Нукус)

Узбекистан

Поступила в редакцию 02.04.2013

С помощью уникальных методов: аннигиляции позитронов, микропучка протонов, Резерфордского обратного рассеяния (RBS) ионов, микроанализа с помощью EDSX совместно с SEM, дифракции рентгеновских лучей (XRD), рентгеновской тензометрии ($\alpha\text{-sin}^2\psi$), тестов на нанотвердость, модуль упругости, индекса пластичности и скреч-тестов были исследованы наноструктурные покрытия Ti-Si-N; Ti-Hf-Si-N; (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N, выращенные катодным вакуумно-дуговым источником. Были получены профили дефектов по глубине покрытий и изучено влияние термического отжига до 600 °C (30 мин) на изменение дефектной структуры, упруго-направленного состояния, фазового состава и перераспределения примесных атомов в результате термодиффузии и процессов сегрегации по границам и субграницам нанозерен. Обнаружено увеличение твердости после отжига, уменьшение величины упруго-деформируемого состояния, перераспределение примесных атомов и дефектов.

Ключевые слова: наноструктурные покрытия, фазовый и элементный состав, адгезия, сверхтвердость, дефекты, сегрегация, напряжения.

ВПЛИВ ДЕФЕКТІВ І ПРИМІСНИХ АТОМІВ НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОСТРУКТУРНИХ ПОКРИТТІВ В ОБЛАСТІ ГРАНИЦЬ ЇХ РОЗДІЛУ

М.В. Каверін, R. Krause-Rehberg, В.М. Береснев, Б.А. Постольный, Д.А. Колісників, И.В. Якущенко, М.А. Билокур, Б.Р. Жоллыбеков

За допомогою унікальних методів: анігіляції позитронів, мікропучка протонів, Резерфордівського оберненого розсіювання (RBS) іонів, мікроаналіза за допомогою EDSX разом із SEM, дифракції рентгенівських променів (XRD), рентгенівської тензометрії ($\alpha\text{-sin}^2\psi$), тестів на нанотвердість, модуль пружності, індекса пластичності та скреч-тестів були досліджені наноструктурні покриття Ti-Si-N; Ti-Hf-Si-N; (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N, вирощені катодним вакуумно-дуговым джерелом. Були отримані профілі дефектів по товщі покриттів, та досліджений вплив термічного відпалювання до 600 °C (30 хв) на зміну дефектної структури, пружньо-фазового стану, фазового складу та перерозподілу домішкових атомів в результаті термодифузії та процесів сегрегації по межах та субмежах нанозерен. Знайдено збільшення твердості після відпалювання, зменшення величини пружньо-деформаційного стану, перерозподіл атомів та дефектів.

Ключові слова: наноструктурні покриття, фазовий та елементний склад, адгезія, надтвердість, дефекти, сегрегація, напруження.

THE INFLUENCE OF DEFECTS AND IMPURITY ATOMS ON THE PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED COATINGS IN THE BOUNDARY REGION SEPARATING THEM

M.V. Kaverin, R. Krause-Rehberg, V.M. Beresnev, B.A. Postolnyi, D.A. Kolesnikov, I.V. Yakuschenko, M.A. Bilokur, B.R. Zhollybekov

Using unique methods: positron annihilation, proton microbeam, Rutherford backscattering (RBS) of ions, microprobe using EDSX with SEM, X-ray diffraction (XRD), X-ray strain measurement ($\alpha\text{-sin}^2\psi$), tests of nanohardness, elastic modulus, index plasticity and scratch tests were investigated nanostructured coatings Ti-Si-N; Ti-Hf-Si-N; (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N, grown by cathodic vacuum arc source. Defects' profiles were obtained at all depth of coating, and effect of thermal annealing at 600 °C (30 min) on the change of the defect structure, elastic-directed state, the phase composition and the redistribution of impurity atoms as a result of thermal diffusion and segregation processes boundaries and sub-boundaries of nanograins were studied. An increase of hardness after annealing, decreasing of the elastic-strain state, the redistribution of impurity atoms and defects were observed.

Keywords: nanostructured coatings, phase and elemental composition, adhesion, superhardness, defects, segregation, stress.

ВВЕДЕНИЕ

Наноструктурные материалы вследствие малого размера зерен ≤ 10 нм, из которых они состоят, и большей значимости граничных зон (поверхностного раздела в том числе), окружающих отдельные зерна и стыки нанозерен, ведут себя по другому в сравнении с обычными материалами с размером зерен ≥ 100 нм и, поэтому, демонстрируют совершенно другие свойства [1 – 13].

В связи с этим изучение границ зерен, тройных стыков интерфейсов является актуальной задачей исследований, т.к. они (границы) определяют большинство выдающихся свойств наноструктурных материалов. Наиболее эффективным, чувствительным и надежным методом изучения свободных объемов в нанокристаллических материалах является аннигиляция позитронов [15, 18].

Данный метод наиболее перспективен для изучения электронной структуры твёрдого тела с точечными, линейными и объёмными дефектами. Этот метод чувствителен к очень малому содержанию дефектов в твердом теле – от 10^{-6} до 10^{-3} дефектов на атом. Благодаря захвату дефектами твердого тела, позитроны успешно используют для анализа границ раздела в наноструктурных веществах.

Длина свободного пробега (диффузии) позитрона в бездефектном идеальном кристаллическом твёрдом теле составляет около 100 нм, т.е. превышает размер частиц или зерен наноструктурного материала. Поэтому после термализации, т.е. торможения, позитрон, как правило, захватывается в границе

раздела двух соседних зерен. Кроме того, часть позитронов может захватываться в стыках трёх соседних зёрен – нанопорах и в свободных объёмах отсутствующих атомов.

Это обстоятельство даёт уникальную возможность решить одну из самых сложных и интересных проблем наноматериалов – понять структуру границ раздела. Т.к. структура границ раздела наряду с малостью размера зерен определяет большинство свойств наноструктурных материалов. Другими прямыми методами, например, просвечивающей электронной микроскопией высокого разрешения, изучать границы раздела и диффузию атомов гораздо труднее [19 – 44].

Были выбраны наноструктурные покрытия такого типа: Ti-Si-N – классический вариант наноструктурного покрытия, который достаточно хорошо изучен и является как бы эталоном в исследованиях структуры, свойств и термической стабильности; вторая система Ti-Hf-Si-N, где добавлен Hf, в зависимости от содержания Si и N может быть двухфазной (Ti, Hf)N и $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$) и однофазной (в этом случае объёмная концентрация $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 \leq 3\%$ и её аморфной фазы недостаточно для полного обволакивания нанозёрен твёрдого раствора [7]. Этот тип покрытий может обладать сверхтвёрдостью от 48 до 52 ГПа, низким коэффициентом трения, хорошей стойкостью к износу и, при не очень высоких концентрациях Hf в твердом растворе, обладать достаточной (≥ 1000 °C) термической стабильностью. Третья система наноструктурных покрытий создаётся на основе высокоэнтропийных

сплавов, которые в первую очередь могут быть термически стабильными. В соответствии с этой концепцией высокая энтропия смещения может стабилизировать образование однофазного состояния в виде неупорядоченной фазы твёрдого раствора и предотвратить образование интерметаллидных фаз в процессе кристаллизации. Образованные таким образом высокоэнтропийные сплавы могут обладать повышенной прочностью в сочетании с хорошей стойкостью к окислению и коррозии. Поэтому сплав должен состоять как минимум из 5 или более элементов с атомной концентрацией между 5 и 40%. В таком сочетании, как и стабилизирующие *bbc*-решетку V и Nb, так и в особенности тугоплавкие металлы Hf, Zr и Ti, в силу своего высокого сродства к азоту, определяют возможность создания нитридной фазы на основе высокоэнтропийного однокомпонентного сплава. Поэтому целью данной работы было исследование электронной структуры и дефектов, диффузии примесных атомов на границах интерфейсов (на тройных стыках нанозёрен) и влияние напряженного состояния на изменение физико-механических свойств такого типа наноструктурных покрытий: Ti-Si-N; Ti-Hf-Si-N и (Ti, Hf, Zr, V, Nb)N, полученных (выращенных) с помощью катодного PVD (CPVD).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ И УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

Для анализа дефектов вакансионного типа в покрытии использовался микропучок медленных позитронов (SPB) Halle, Germany. Также, измерялся S-параметр Доплеровского уширения аннигиляционного пика (ДУАП), при этом изменялась энергия падающего пучка позитронов от 1 кэВ до 30 кэВ, что позволило изменять глубину анализа [14, 15].

Для исследования элементного состава был использован растровый электронный микроскоп с EDS-анализом JEOL-7000F (Japan). Для анализа элементов по глубине покрытия использовалась схема Резерфордского обратного рассеяния (RBS) на ионах He⁺ с энергией 1.7 МэВ (угол рассеяния $\theta = 170^\circ$) при нормальном падении зондирующих ионов на образцы с покрытием. При этом,

энергетическое разрешение детектора составляло 16 кэВ, а доза ионов гелия составляла 5 μCi . Для обработки спектров RBS и получения профилей распределения элементов по глубине покрытия было использовано стандартное программное обеспечение [16].

В исследованиях также применялся микропучок протонов (μ – PIXE) с начальной энергией 1,4 МэВ на базе электростатического ускорителя IAP (Sumy) с размером пучка до 0.4 мкм (заряд 310^{-10} Кл/пиксель, растр 50×50 , шаг сканирования 0,5 мкм) [17]. В результате были получены карты распределения элементов Ti, Zr, Hf, V, Nb в необработанных покрытиях сразу после осаждения (as deposited), а также в покрытиях, подвергнутых термическому отжигу при температуре 600 °С.

Также, для исследования элементного состава, использовали методы вторичной масс-спектрометрии на масс-спектрометрах SAJW-0.5 SIMS с квадрупольным анализатором масс QMA-410 Balzers, и SAWJ-01 GP-MS с тлеющим разрядом и квадрупольным анализатором масс SRS-300 (Poland, Warszawa).

Просвечивающий электронный микроскоп JEOL 2010F был использован для исследования структуры исследуемых покрытий.

Для исследования морфологии поверхности использовали атомно-силовую микроскопию AFM Objective, получая топографию поверхности в 3D и электронно-ионно-сканирующий микроскоп Quanta 200 3D, оснащенный рентгенофлуоресцентным микроанализатором EDAX с программным обеспечением, автоматизированный прецизионный контактный профилометр SURTRONIC 25.

Исследования фазового состава и структурные исследования проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в излучении $\text{CuK}\alpha$ и Rigaku RINT-2500-MDG Japan с использованием во вторичном пучке графитового монохроматора. Съёмки дифракционных спектров осуществлялись в поточечном режиме с шагом сканирования $2\theta = 0.05, \dots 0.1^\circ$, также использовалась дифракция X-лучей с помощью скользящего пучка в $\text{C}\theta$ излучении под углом 3° . Для изучения напряженного состояния покрытий использовался метод рентгеновской тензометрии (“ α - $\sin^2\psi$ ”-метод) и его модификации, применяемые к

покрытиям с сильной текстурой аксиального типа [18 – 21].

Исследование механических характеристик слоев проводили методом наноиндентирования на приборе Nanoindenter G200 (MES Systems, USA) с использованием трехгранной алмазной пирамидки Берковича с радиусом закругления при вершине около 20 нм. Точность измерения глубины отпечатка составляла 0.4 нм. Измерение нанотвердости образцов с покрытием проводили до глубины 200 нм для уменьшения влияния подложки на измеренные значения твердости. Отпечатки наносились на расстоянии 15 мкм друг от друга. На каждом образце проводилось не меньше 5 измерений, и использовался модуль непрерывного контроля жесткости СМА (continuous stiffness measurement). При этом глубина вдавливания наноиндентора была заметно меньше 1/10 толщины покрытия – пленки [22]. Анализ нагрузочных кривых выполнялся по методике Оливера и Фарра.

Трибологические испытания проводили на высокотемпературной машине трения High-temperature Tribometer, CSM Instruments на воздухе по схеме “шарик-диск” при температурах 20 °С, 300 °С; 500 °С. В качестве контртела использовался шарик диаметром 6 мм изготовленный из спеченного сертифицированного материала – Al_2O_3 . Диски, на которые наносились покрытия, изготавливались из стали 45 (HRC = 55) диаметром 50 мм, толщиной 5 мм. Нагрузка составляла 3,0 Н, скорость скольжения 10 см/с.

Для определения адгезионной/когезионной прочности, стойкости к царапанию, а также для исследования механизма разрушения использовался скретч-тестер REVETEST (CSM Instruments), схема которого приведена на рис. 1 [23]. На поверхность покрытия, алмазным сферическим индентором типа Роквелл С с радиусом закругления 200 мкм, наносили царапины при непрерывно нарастающей нагрузке по схеме, приведенной на рис. 2. Одновременно регистрировали акустическую эмиссию, коэффициент трения, глубину проникновения индентора, и величину нормальной нагрузки (F_N). Для получения достоверных результатов на поверхности образцов с покрытием наносились по три царапины на каждый образец.

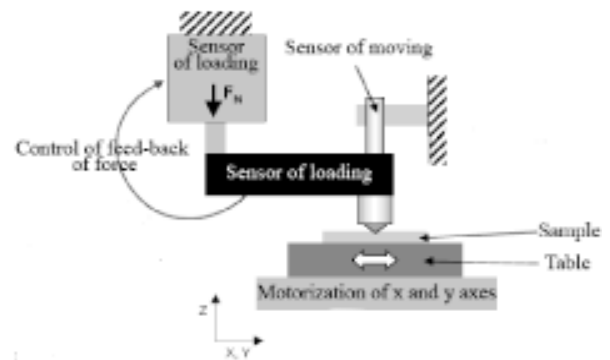


Рис. 1. Схематическое изображение экспериментальной установки для определения адгезионной/когезионной прочности. F_N – величина нормальной нагрузки.

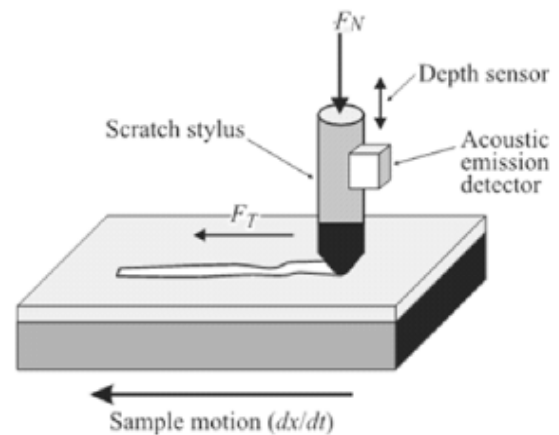


Рис. 2. Схема проведения адгезионных испытаний.

Испытания проводили при следующих условиях: нагрузка на индентор нарастала от 0,9 до 70 Н, скорость перемещения индентора – 1 мм/мин, длина царапины составила 10 мм, скорость нагружения – 6,91 Н/мин, частота дискретности сигнала – 60 Гц, акустическая эмиссия – 9 Дб.

В результате испытаний определяли минимальную (критическую) нагрузку L_{C1} – которая обозначает начало проникновения индентора в покрытие; L_{C2} – начало появления первой трещины. Совокупность различных физических параметров, регистрируемых в процессе испытаний, повышают достоверность методики и точность определения критической нагрузки. Покрытия, деформированные алмазным индентором, исследовали дополнительно с помощью встроенного оптического микроскопа, а также электронно-ионного сканирующего микроскопа Quanta 200 3D, оснащенного интегрированной системой Rega-sus 2000 для микроанализа.

Фрикционные испытания по методу “палец-поверхность” проводили на трибометре ТАУ-1М в условиях сухого трения. Коэффициент трения и износостойкость пленок определяли при возвратно-поступательном скольжении, выполненном при комнатной температуре (22 ± 1 °С) и относительной влажности $80 \pm 5\%$. Скорость движения столика с образцом составляла 4 мм/с, индентор с радиусом закругления 0,5 мм был выполнен из твердого сплава ВК8 (твердость 87,5 НРС), нагрузка на индентор при испытаниях составляла 1 Н.

УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИССЛЕДУЕМЫХ ПОКРЫТИЙ

а) Получение покрытий Ti-Si-N.

На образцы из стали 3, размерами 20 мм в диаметре, толщиной 2 мм и с полированной поверхностью, осаждали покрытие на установке с катодным вакуумно-дуговым испарителем в ВЧ разряде с использованием двух катодов из Ti и Si. В камеру напускали атомарный N. Толщина полученного покрытия из Ti-Si-N составляла около 2,2 мкм. Параметры осаждения приведены в табл. 1.

Таблица 1
Физико-технологические параметры осаждения покрытий

Осаждаемое покрытие	P , давление азота в камере, Па	Потенциал на подложке, В
Ti-Si-N		
Образец 1	0,3	200
Образец 1	0,7	200
Ti-Hf-Si-N		
23 (сепарированный)	0,7	-200
28 (прямой)	0,6 – 0,7	-200
35 (прямой)	0,6 ÷ 0,7	-100
37 (сепарированный)	0,6	-100
31 (сепарированный)	0,3	-200
10 (сепарированный)	0,5	-180
11 (сепарированный)	0,7	-150
(Ti-Zr-Hf-V-Nb)N		
Образец 504	0,7	-200
Образец 506	0,3	-100
Образец 508	0,1	-100
Образец 515	$4 \cdot 10^{-2}$	-200

б) Получение покрытий Ti-Hf-Si-N.

На образцы из стали 3 диаметром 20 мм и толщиной 3 мм осаждали пленки Ti-Hf-Si-N в вакуумной камере с помощью вакуумного

дугового источника в ВЧ разряде, где использовали спеченный катод из Ti-Hf-Si. Для получения нитридов в камеру ускорителя напускали атомарный азот при различных давлениях и потенциалах на подложку. Параметры осаждения приведены в табл. 1. Использовали вакуумно-дуговой источник “Булат-3Т” с ВЧ генератором [20]. Потенциал смещения подавали на подложку от ВЧ-генератора, который генерировал импульсы затухающих колебаний с частотой ≤ 1 МГц, длительность каждого импульса 60 мкс, с частотой повторения ≈ 10 кГц. Величина отрицательного автосмещения потенциала на подложке, благодаря ВЧ диодному эффекту, составляла $2 \div 3$ кВ.

Основное отличие у созданных (осажденных) покрытий было в соотношении концентрации атомов Ti/Hf. В первой серии это соотношение составило $Ti_{54}Hf_{46}$, а во второй – разница была больше – $Ti_{64}Hf_{36}$, но при этом концентрация Si изменялась незначительно: в интервале от 7,5 до 9,5 ат.%, так же, как и концентрация N изменялась в интервале от 40 до 47%. Все остальные серии по концентрации (композиции) отличались незначительно.

в) Получение покрытий (Ti-Zr-Hf-V-Nb)N.

Катоды из высокоэнтропийных сплавов системы Ti-Zr-Hf-V-Nb изготавливались методом вакуумно-дуговой плавки в атмосфере высокочистого аргона. Плавка проводилась на расходуемом вольфрамовым электродом в охлаждаемую водой медную ёмкость (подину). Полученные слитки переплавлялись 6 – 7 раз со скоростью охлаждения порядка 50 К/с для окончательной гомогенизации состава [24].

Осаждение покрытий проводили катодно-вакуумно-дуговым методом на установке “Булат-6” [24], при подаче на подложку постоянного отрицательного потенциала $U_s = (-100 - (-200))$ В, ток дуги не превышал 85 А, давление остаточных газов 0,0066 Па. Режимы получения некоторых серий образцов покрытий приведены в табл. 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

а) Ti-Si-N

На рис. 3 представлены профили дефектов (зависимость S-параметра кривых Доплеровского уширения аннигиляционного пика

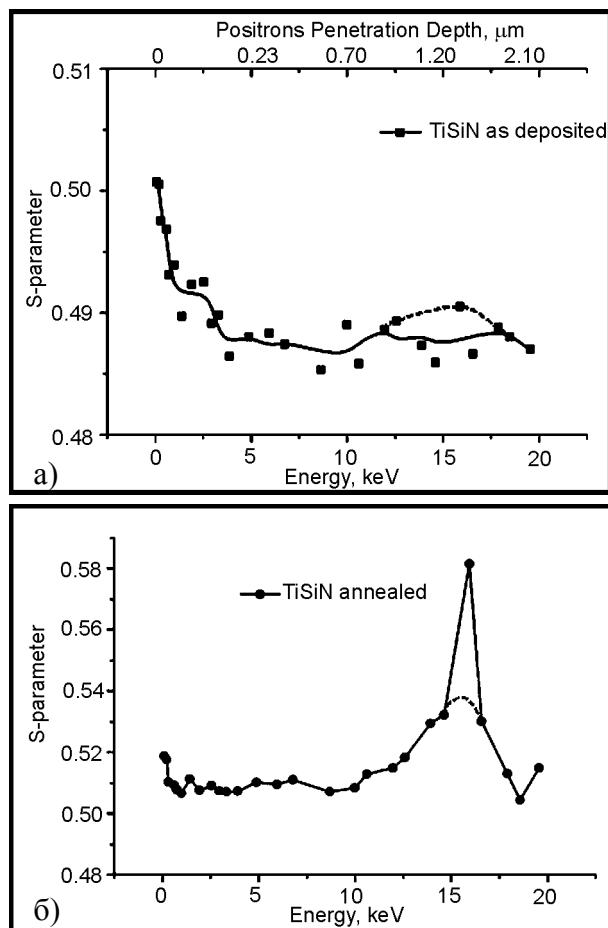


Рис. 3. Зависимость S-параметра от энергии микропучка позитронов: а) – покрытие после осаждения; б) – покрытие после отжига в вакууме при $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (30 мин.).

ДУАП) до и после термического отжига ($600\text{ }^{\circ}\text{C}$) для образцов с наноструктурным покрытием Ti-Si-N. В результате отжига (30 мин) произошли значительные изменения в электронной и дефектной структуре покрытий на всей глубине анализа, т.к. ход кривых показывает увеличение S-параметра более чем на 2%, а в области $1,5 \div 1,7\text{ }\mu\text{m}$ от 4,5% до 8%, что свидетельствует о полной локализации всех позитронов на этих дефектах. Расчет концентрации дефектов по изменению S-параметра показывает, что концентрация мелких вакансионных кластеров (бивакансий и выше), изменяется в этой области от $5 \cdot 10^{16}$ до $7,5 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$, а концентрация термически активированных вакансий от 10^{16} до $5 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-1}$ (см. рис. 3б)). Т.к. глубина диффузии термализованных позитронов примерно равна 100 нм, а размеры нанозерен определенные из данных XRD-анализа по ширине пиков составляют ($12,5 \div 13\text{ нм}$), то практически все

позитроны захватываются дефектами на интерфейсе. По-видимому, все дефекты стекают (диффундируют) на межфазную границу. В результате отжига, уменьшается величина микронапряжений (напряженно-деформированного состояния) в твердом растворе (Ti, Si)N большая деформация сжатия – 2,6%, а после отжига уменьшается почти до 2,3%, т.е. ($10 \div 12\%$), а размер зерен возрастает всего от 12,5 до 13 нм.

Результаты элементного анализа, полученные с помощью метода RBS и EDS, представлены на рис. 4а), б). Из полученных результатов следует, что в покрытии наибольшую концентрацию имеет Ti, концентрация N приблизительно равна ($15 \div 20$) ат.%, а концентрация Si меньше 5 ат.%.

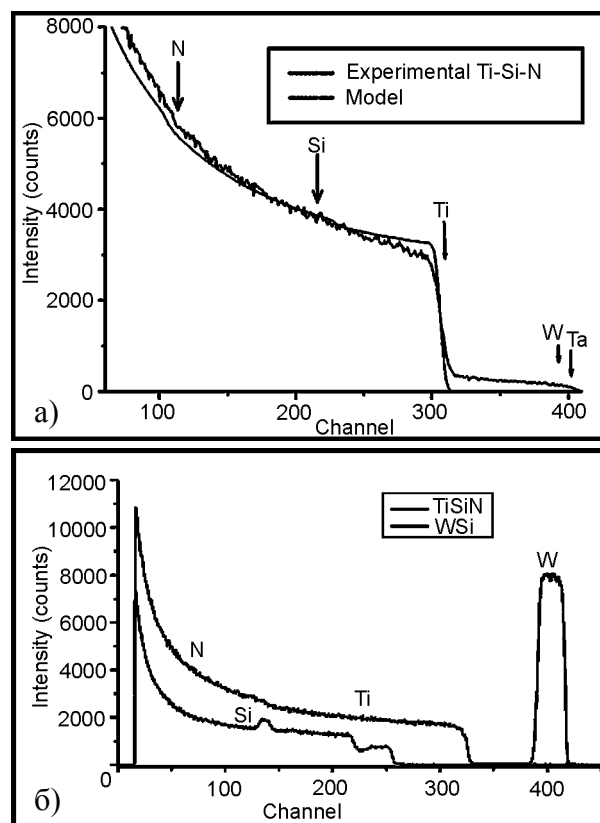


Рис. 4. Энергетические спектры RBS анализа полученные для образцов с покрытиями Ti-Si-N, полученных при разных режимах осаждения: а) – потенциал на подложку -50 В , $P_N = 0,5\text{ Па}$, вторая кривая полученная как эталон SiW – для сравнения; б) – потенциал на подложку -100 В , $P_N = 0,7\text{ Па}$.

После отжига покрытия, на спектрах RBS был замечен небольшой пик кислорода. Также, анализируя данные RBS анализа, можно найти значение толщины покрытия – оно равняется $2,18\text{ }\mu\text{m} \pm 0,01$.

На рис. 5 представлены фрагменты дифракционных спектров, измеренные на образцах с покрытием из Ti-Si-N до и после отжига 600 °С (30 мин.), из которых также был рассчитан параметр (а) решетки, который равен $a_0 = 0,42462 \text{ \AA}$. Также, была обнаружена сильно выраженная текстура покрытия – (111) (Ti, Si)N и (222) (Ti,Si)N (см. кривые 1, 2). Кроме того, было отмечено появление слабых рефлексов от окисла TiO₂ (JCPDS-19-370). Объемное содержание окислов после термического отжига в камере довольно невелико, и не превышает 5%.

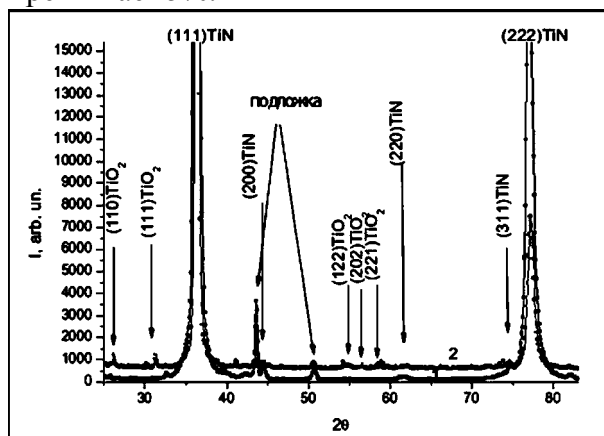


Рис. 5. Участки рентгенограмм покрытий на основе Ti-Si-N после отжига: 1) – исходное состояние; 2) – после отжига $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ (30 мин), вакуум $P = 50 \text{ мБар}$.

Анализ напряженно-деформированного состояния показал, что в твердом растворе (Ti, Si)N большая деформация сжатия – 2,6%, а после отжига она несколько уменьшается до величины 2,3%.

Оценка области когерентного рассеяния (ОКР) по Шерреру показала, что размер нанозерен увеличивается от 12,5 нм, до 13 нм, а при размере зерен 25 нм (в исходном состоянии) увеличивается до (28 ÷ 30) нм. Т.е. в результате отжига 600 °С в течении 30 минут происходит незначительное изменение размера зерен, а остальная энергия тратится на завершение процесса спиnodальной сегрегации, выстраивания в виде монослоя $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. Однако, это монослой мы не можем обнаружить, так как значение объемной доли этой фазы находится на грани обнаружения дифракции рентгеновских лучей.

Можно сделать промежуточный вывод, что при сильной деформации сжатия и высокой степени текстурированности, отжиг при температуре 600 °С в течении 30 минут, не приводит

к катастрофическим изменениям – как в фазовом составе и структуре, так и в напряженно-деформированном состоянии. Происходит формирование слоя в виде твердого раствора (Ti, Si)N, и силико-нитридной фазы вокруг нанозерен, а в следствии этого происходит уменьшение концентрации Si в твердом растворе, и часть атомов Ti формирует TiO₂ пленку на поверхности покрытия.

Структура покрытий Ti-Si-N характеризуется высоким уровнем микродеформаций решетки (более 1%) [25]. Большая величина микродеформаций решетки свидетельствует, скорее всего, о химической неоднородности состава в каждой фазе покрытия.

Покрытия имеют ярко выраженную текстуру [26]. Конденсационные сжимающие напряжения в пленках твердого раствора (Ti, Si)N приводят к формированию текстуры (111). Определенные методом аппроксимации средние размеры кристаллитов (Ti, Si)N твердого раствора составили от $L = 12,5$ до 25 нм. Полученные покрытия имеют следующую твердость: TiN ($H = 28 \text{ ГПа}$, $E = 312 \text{ ГПа}$); Ti-Si-N ($H = 38 - 39 \text{ ГПа}$, $E = 356 \text{ ГПа}$). В табл. 2 приведены результаты триботехнических испытаний. Как видно из представленных результатов, с увеличением температуры испытания у покрытия TiN увеличивается коэффициент трения, а для Ti-Si-N (при $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$) коэффициент трения уменьшается до 0,69, что примерно на 25% меньше значения, чем при комнатной температуре.

Таблица 2

Результаты трибологических свойств нанокompозитных покрытий

Покрытия	Температура испытаний, °С	Фактор износа покрытия, мм ³ /нм	Фактор износа контртела, мм ³ /нм	f_m
Ti-Si-N	30	$7.69 \cdot 10^{-5}$	$3.28 \cdot 10^{-5}$	0.88
	300	$2.63 \cdot 10^{-5}$	$3.49 \cdot 10^{-5}$	0.82
	500	$1.95 \cdot 10^{-5}$	$2.75 \cdot 10^{-5}$	0.69
TiN	30	$6.75 \cdot 10^{-5}$	$3.30 \cdot 10^{-5}$	0.81
	300	$3.62 \cdot 10^{-5}$	$3.5 \cdot 10^{-5}$	0.87
	500	$5.16 \cdot 10^{-5}$	$3.83 \cdot 10^{-5}$	0.91

На рис. 6 приведены кривые нагрузки и разгрузки при внедрении наноиндентора в поверхностный слой наноструктурного покрытия из Ti-Si-N (три разные нагрузки). Как видно, из

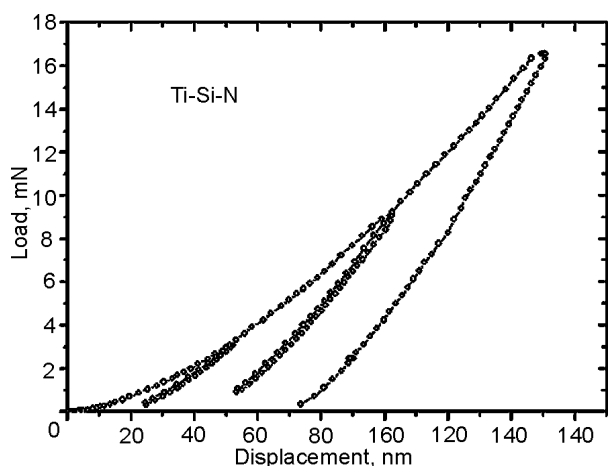


Рис. 6. Кривые нагрузки и разгрузки, полученные при индентировании наноиндентора на глубину 50, 100, 150 нм, полученные для покрытия из Ti-Si-N ($U = -100$ В, $P_N = 0,7$ Па).

результатов расчета по методике Оливера-Фарра, твердость полученная для данных режимов осаждения дает среднее значение 38,7 ГПа, при модуле упругости 370 ± 12 ГПа. Отжиг до 600°C в вакууме приводит к увеличению нанотвердости до $46,7 \pm 1,3$ ГПа и повышению модуля упругости до (430 – 448) ГПа, что в первую очередь связано с окончанием процесса спинодальной сегрегации по границам нанозерен т.е. формирование тонкой прослойки из $\text{SiN}(\text{Si}_3\text{N}_4)$ квазиаморфной или аморфной фазы, о чем свидетельствуют результаты полученные с помощью аннигиляции позитронов.

б) Ti-Hf-Si-N

На рис. 7а), б) представлены зависимости S-параметра от энергии падающего микропучка позитронов. Представленные профили вакансионных дефектов по глубине полученных покрытий (серия 2 и серия 3) значительно отличаются, как по стехиометрии (содержанию) элементов, так и в фазовом составе. Т.е., в одном случае, у нас двухфазная система, состоящая из $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и (Ti, Hf)N, что хорошо видно из рис. 7, где поведение кривых заметно различается. А именно – для двухфазного покрытия характерно два пика (увеличение S-параметра) в районе 10 кэВ и затем на энергии 20 кэВ (вблизи межфазной границы покрытие-подложка). Во втором случае, для однофазной системы твердого раствора (Ti, Hf)N, величина S-параметра достаточно высока – 0,492, и при приближении к границе пленка-подложка начинает уменьшаться до величин 0,476.

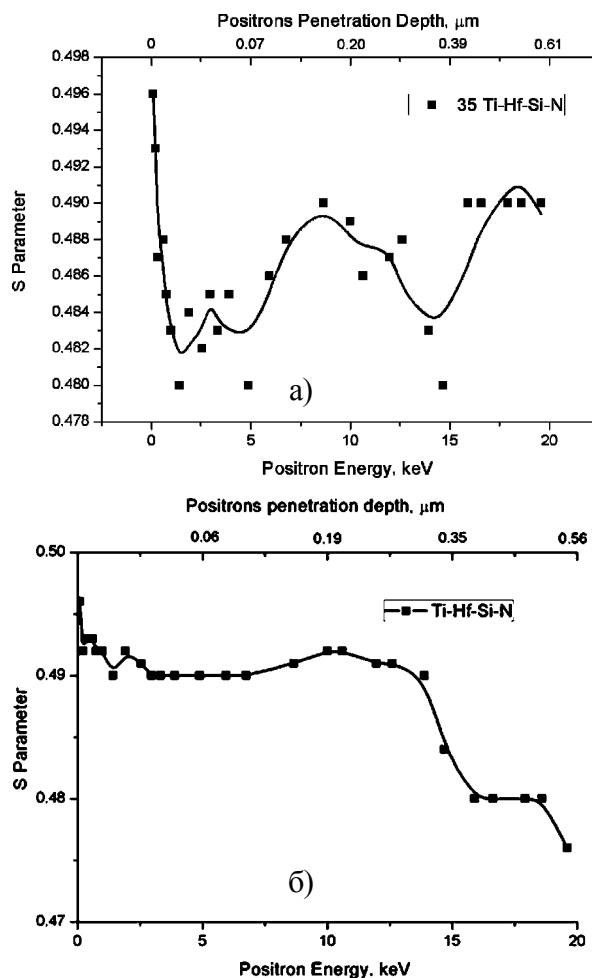


Рис. 7. Зависимости S-параметра от энергии анализирующего микропучка позитронов для покрытий № 35 (а) и № 11 (б).

Из рис. 7а), б), полученных с помощью микропучка позитронов следует, что в случае формирования в покрытии двух фаз (твердого раствора (Ti, Hf)N и $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ квазиаморфной фазы) позитроны аннигилируют и захватываются нанопорами на границах раздела, т.к. размер нанозерен из (Ti, Hf)N составляет от 3,9 до 10 нм, а квазиаморфной фазы – $0,8 \div 1,2$ нм, состоящей из одного или двух монослоев, поэтому объемная доля границ раздела может достигать 30% [27 – 30] от объемной доли всего покрытия. Оценка концентрации вакансионных дефектов по модели захвата с двумя типами дефектов, а именно (нанопоры на стыке трех границ нанозерен) при изменении S-параметра на 1,7% дает значения от $5 \cdot 10^{15}$ до $8,6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, а концентрация вакансионных кластеров (скорее вакансий и дивакансий) составляет от $6 \cdot 10^{16}$ до $7,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (изменение S-параметра 1,85%). Можно обратить внимание на то, что концентрация вакансионных дефектов по глубине по-

крытия отличается для каждой серии образцов. А так как глубина диффузии термализованных позитронов примерно равна 100 нм, а размер нанозерен (4 ÷ 10) нм, то практически все позитроны захватываются на дефектах в области интерфейсов (границ раздела) [25].

На рис. 8а), б), в) представлены результаты изучения элементного состава сверхтвердых наноструктурных пленок Ti-Hf-Si-N, полученные

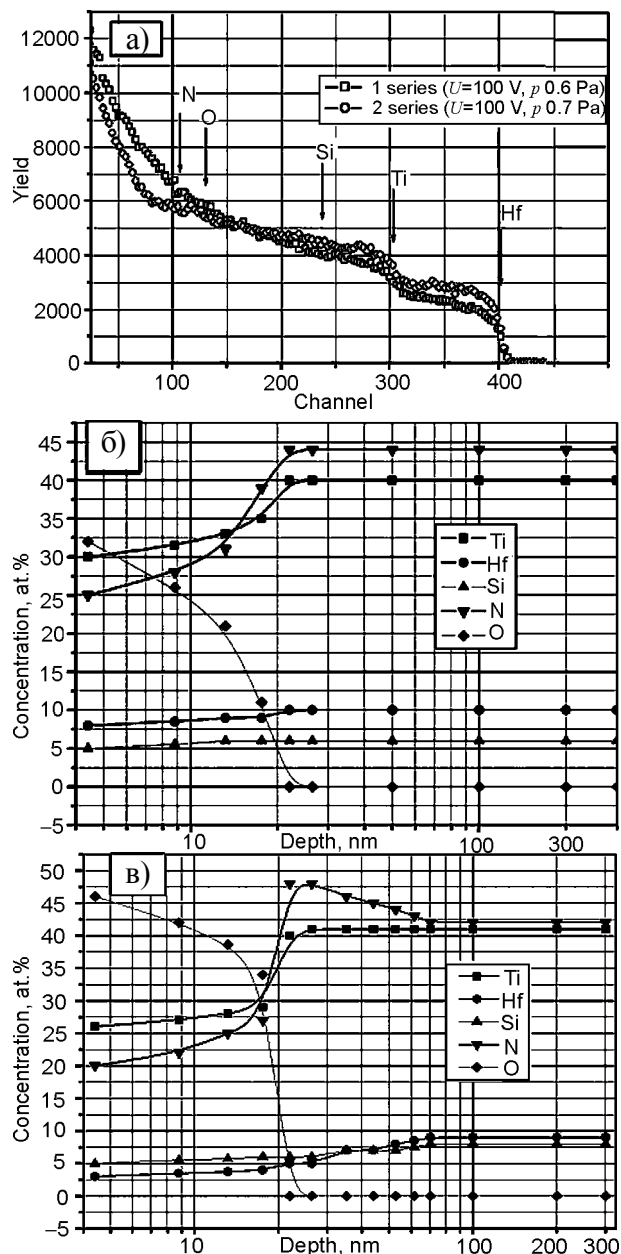


Рис. 8. а) – энергетический спектр обратного рассеяния ионов He⁺ с энергией 1,3 MeВ, полученный от образца стали с пленкой Ti-Hf-Si-N: кривая 1 – потенциал 100 В, p = 0,6 Па; кривая 2 – потенциал 200 В, p = 0,7 Па; б) – профили концентрации элементов, входящих в состав покрытия, полученных с помощью метода РОР (включая неконтролируемые примеси); в) – профили элементов по глубине покрытия из Ti-Hf-Si-N полученные из спектров РОР, с учетом того, что атомная плотность слоя близка к атомной плотности нитрида титана.

методом РОР (а) анализа. Согласно этим результатам, для первой серии образцов с покрытиями (рис. 8а), кривая 1), композиция пленок из Ti-Hf-Si-N составляет (Ti₂₇-Hf₂₃-Si₈)N₄₆.

Хорошо известно, что метод РОР является эталонным (для других методов анализа) при определении концентрации элементов с высоким атомным номером, а также при установлении толщины пленки. Кроме того, этот метод является также неразрушающим, и в этом его преимущество перед аналогичными методами исследования элементного состава. В тоже время, ВИМС является более чувствительным методом анализа (порог обнаружения 10⁶ ат.%). Поэтому сравнение этих результатов, полученных при помощи методов РОР, ВИМС и GPMС с тлеющим разрядом, позволяло получить более реальную картину изменения элементного состава по глубине слоя. Это дало возможность проанализировать состав по глубине всей пленки как вблизи поверхности, так и до межфазной границы пленка-подложка, включая неконтролируемые примеси О и С, которые появляются из остаточной атмосферы в камере. На рис. 8б), 8в) представлены профили элементов входящих в состав покрытия (включая неконтролируемую примесь) и полученных с помощью метода РОР. Эти профили построены, без учета результатов ВИМС анализа.

Таким образом, для первой серии образцов стехиометрия пленки была получена, как (Ti₄₀-Hf₁₀-Si₆)N₄₄, при толщине покрытия (пленки), которая составляет 1 мкм ± 0,012 мкм. После увеличения потенциала смещения до -200 В и изменения давление в камере до 0,7 Па, была получена вторая серия образцов с пленками Ti-Hf-Si-N (и по сравнению с давлением 0,3 Па).

Изучая состав пленок с помощью РОР метода (кривая 2), вторая серия, рис. 8а, и сопоставляя его с результатами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией, ВИМС анализов (рис. 9) мы обнаружили следующий состав пленок – (Ti₂₄-Hf₁₄-Si₁₂)N₅₀.

Рентгеноструктурные исследования выявили формирование двухфазной системы в покрытии Ti-Hf-Si-N: твердый раствор замещения (Ti, Hf)N (т.к. дифракционные пики этой фазы находятся между пиками моонитридов TiN (JCPDS 38-1420) и HfN (JCPDS 33-0592). Данная фаза индицирована как твердый раствор замещения

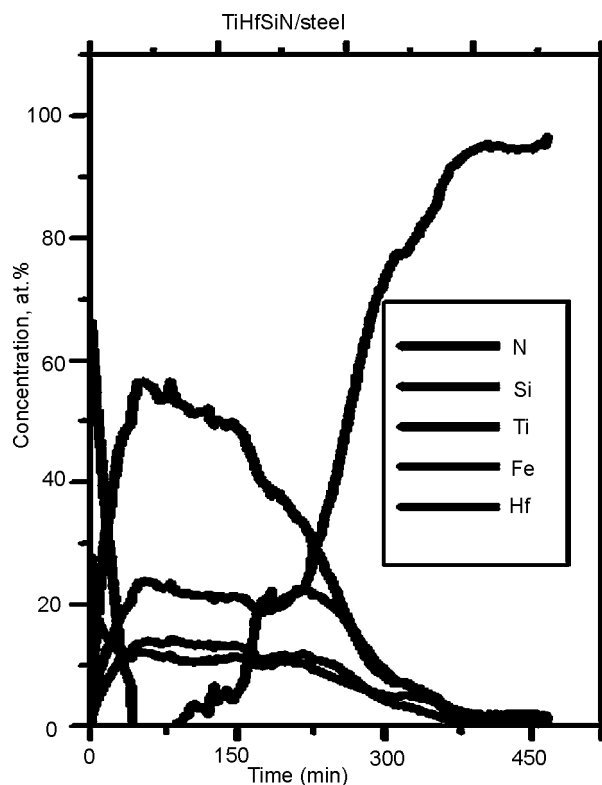


Рис. 9. Профили элементов в пленке Ti-Hf-Si-N полученные с помощью ВИМС анализа при концентрации Ti = 24%, Hf = 14%, Si = 12%, N = 50 (первая серия) в атомных процентах, обычная шкала концентрации.

(Ti, Hf)N, а размытые пики слабой интенсивности, которые присутствуют на дифракционном спектре в интервале углов $2\theta = 40^\circ - 60^\circ$, относятся к спектру пиков второй фазы $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (рис. 10).

Анализ данных рентгенодифракционных исследований показывает, что по характерным структурным особенностям полученные покрытия из мишени одного состава сильно отличаются в зависимости от сепарированности или

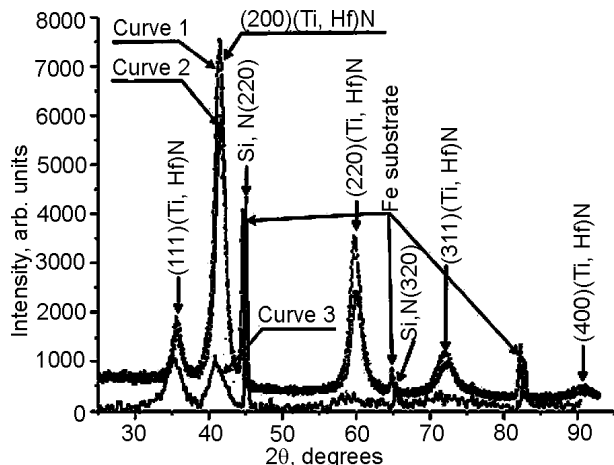


Рис. 10. Дифракционные спектры покрытий, осажденных на стальную подложку при режимах: 1 – 200 В, прямой; 2 – 100 В, прямой; 3 – 100 В, сепарированный.

несепарированности (прямоточного) пучка. Результаты такого анализа приведены в табл. 2.

Из рис. 10 (кривые 1, 2) видно, что при прямоточном режиме использования плазменного потока без сепарации формируются текстурированные поликристаллические покрытия с достаточно большой относительной интенсивностью пиков (последнее, при сравнимой толщине покрытий, свидетельствует об относительно большом содержании в твердом растворе – Hf имеющего большую отражательную способность по сравнению с Ti).

При сепарации пучка, создаваемые (осаждаемые) покрытия в разной степени текстурированы. В случае подачи на подложку невысокого потенциала (–100 В) – это текстура с осью (110).

Предварительные результаты, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения с дифракцией на образцах с наноструктурными сверхтвердыми пленками (рис. 11а, б), позволили выявить, что по порядку величины размер нанозернистых фаз $nc\text{-(Ti,Hf)}$ соответствует результатам дифракционного рентгеновского анализа (2 – 5 нм), а толщина прослойки из $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, обволакивающей нанозерна (Ti,Hf)N, составляет 0,8 – 1,8 нм. На дифрактограмме (рис. 11б) видны текстурные максимумы (220), которые свидетельствуют о наличии в исследуемом материале сильной текстуры.

В данном случае структура покрытия состоит из текстурированных и нетекстурированных кристаллитов. Объемное содержание текстурированных кристаллитов составляет около 40% от общего числа, а их период решетки в сравнении с нетекстурированными кристаллитами – увеличен. Наиболее вероятной причиной такого увеличения периода может являться неоднородное распределение атомов гафния в покрытии с их преимущественным содержанием в узлах решетки текстурированных кристаллитов. При этом, образование текстуры приводит к увеличению среднего размера кристаллитов в направлении падения пленкообразующих частиц (перпендикулярно плоскости растущей поверхности). Например, в нетекстурированной фракции средний размер кристаллитов составляет 6,7 нм, в то время как в текстурированной, заметно выше и равен 10,6 нм.

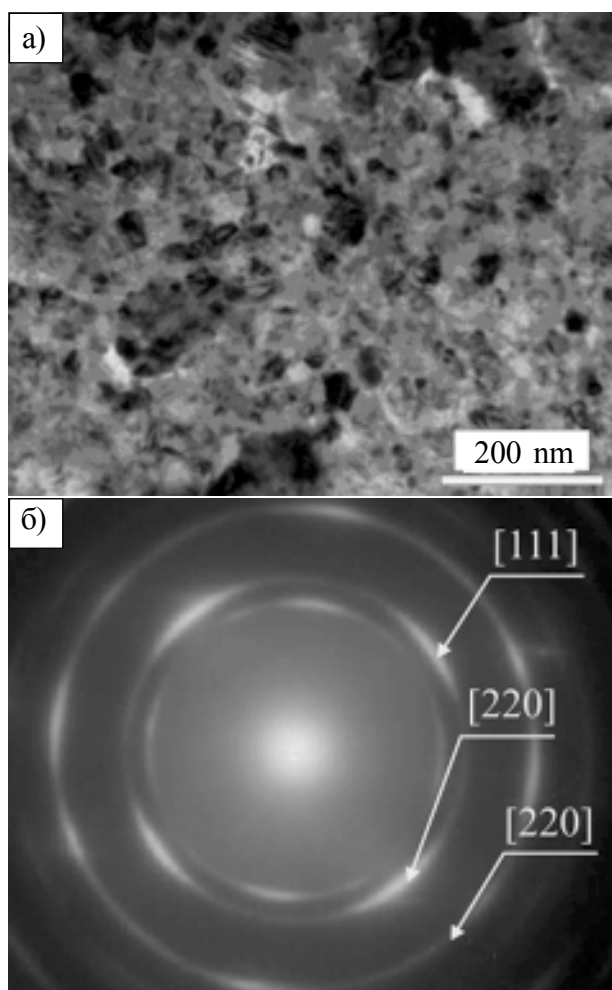


Рис. 11. Изображение структуры нанокompозитного покрытия Ti-Hf-Si-N, полученное с помощью ПЭМ JEOL 2010 F (а) и электронограмма нанозернистой структуры (б).

Для такого типа покрытий характерно наиболее высокое значение нанотвердости (см. табл. 2).

В случае повышения напряжения до -200 В использованы схемы с сепарацией при осаждении формируются покрытия с уменьшенными средними размерами кристаллитов до $5,0$ нм и значительно уменьшается фракция текстурированных кристаллитов (менее 20 объемн.%). Причем в этом случае, ось текстуры – (001) . Также следует отметить, что повышение ускоряющего напряжения от -100 до -200 В (т.е. увеличение энергии плазменного потока) приводит к одинаковому значению периода, как для текстурированной, так и для нетекстурированной фракций. Однако по своей величине период решетки в этом случае превышает период для нетекстурированной фракции при подаче низкого потенциала на подложку и составляет $0,4337$ нм. Это значение периода, если исхо-

дить из правила Вегарда для твердых растворов, соответствует содержанию 33 ат.% Hf в металлическом твердом растворе (Hf, Ti) нитридной фазы (в расчете использовались табличные значения периодов $a_{\text{TiN}} = 0,424173$ нм (JCPDS 38-1420) и $a_{\text{HfN}} = 0,452534$ нм (JCPDS 33-0592).

Как известно, действия сжимающих напряжений в покрытии приводят к уменьшению угла дифракционного пика, детектируемого при рентгеновской дифракции по схеме θ - 2θ , а соответствующий расчет приводит к завышенному значению периода, т. е. к завышенному значению концентрации Hf в твердом растворе (погрешность может достигать $5 - 10$ ат.%). Поэтому проведенные расчеты позволяют судить лишь о верхнем пределе концентрации Hf в твердом растворе.

Все приведенные выше результаты относятся к образцам, полученным при характерном давлении в рабочей камере при нанесении ($0,6 - 0,7$) Па. В случае же понижения давления до $0,3$ Па, что было проведено для режима с сепарацией при напряжении -200 В (серия образцов 3), происходит увеличение относительного содержания тяжелых Hf атомов в покрытии (табл. 2, нижняя строка). Кроме того, при уменьшении давления происходит снижение среднего размера растущих кристаллитов. Наблюдаемые в этом случае эффекты можно связать с повышением радиационного фактора при понижении рабочего давления. Действительно, понижение рабочего давления должно сопровождаться уменьшением вероятности потери энергии атомами при столкновениях в промежутке “мишень-подложка”. Таким образом, сохраняя, относительно высокую энергию при осаждении на подложке, пленкообразующие атомы, стимулируют процессы вторичного распыления и радиационного дефектообразования, что в первом случае приводит к повышению удельного содержания тяжелых атомов Hf в покрытии, а во втором – к увеличению числа зародышей и соответственно к меньшему среднему размеру кристаллитов в покрытии.

В покрытиях, полученных при характерном давлении ($0,6 - 0,7$) Па в отсутствии сепарации пучков (в прямоточном режиме), реализуется более высокое значение периодов решетки, что определяется увеличенным содержанием тяжелых атомов Hf (см. табл. 2). По-видимому, более интенсивный прямоточ-

ный режим осаждения приводит к уменьшению среднего размера кристаллитов, причиной которого является увеличение плотности образования зародышей в единицу времени. Кроме того, к более сильному эффекту уменьшения размера кристаллитов приводит использование большего потенциала (-200 В), что справедливо, т.к. повышение радиационного фактора способствует диспергированию структуры [27].

Измерения нанотвердости, проведенные с помощью трехгранной пирамидки Берковича [22], позволили установить, что для первой серии образцов нанотвердость (рис. 12а)) равна $H = 42.7$ ГПа; $E = 390 \pm 17$ ГПа (рис. 12б)), а для второй серии образцов с пленкой Ti-Hf-Si-N нанотвердость составляет $H = 48.4 \pm 1.4$ ГПа, модуль упругости $E = 520 \pm 12$ ГПа (см. также табл. 2). Точками на зависимостях H и E от глубины вдавливания отмечены места, где определялись эти значения. Исследования фазового состава с помощью дифракционного рентгеновского анализа и расчета параметра решетки показали, что в покрытии формируется двухфазная

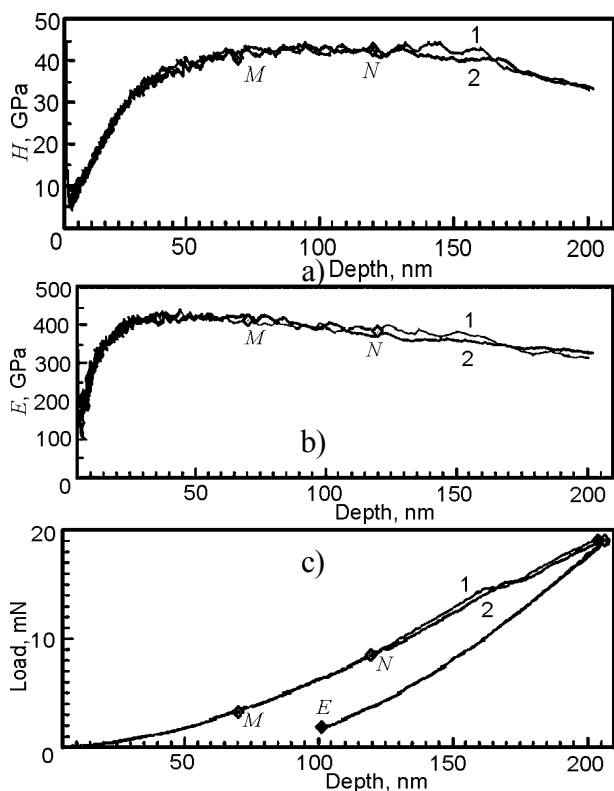


Рис. 12. а) – зависимости: твердости H (ГПа), б) – модуля упругости E (ГПа), в) – глубины вдавливания от нагрузки наноиндентора. Кривые 1 и 2 соответствуют разным измерениям для одного и того же образца. Светлые точки на рис. 8с – места измерений для кривой 1, темные точки – места измерений для кривой 2.

система: твердый раствор замещения (Ti, Hf)N и α - Si_3N_4 . На рис. 12в) представлена зависимость глубины вдавливания наноиндентора от нагрузки.

Обнаружено также, что параметр решетки твердого раствора увеличивается при повышении давления в камере и не зависит от потенциала, подаваемого на подложку (табл. 2). Для серии образцов 23, обнаружен самый маленький параметр решетки твердого раствора (Ti, Hf)N.

Расчет размера нанозерен по методу Дебая-Шеррера показал, что для второй серии образцов с покрытиями такой композиции $(\text{Ti}_{28}\text{-Hf}_{18}\text{-Si}_9)\text{N}_{45}$ размер зерен примерно в 1.5 раза меньше чем для первой, а именно (Ti, Hf)N = 4 нм, а размер аморфной (или квази-аморфной) прослойки также оказался меньше, чем для образцов первой серии (табл. 2).

Результаты, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения с дифракцией на образцах с наноструктурными сверхтвердыми пленками, позволили выявить, что по порядку величины размер нанозеренных фаз nc -(Ti, Hf) соответствует результатам дифракционного рентгеновского анализа ($2 \div 5$) нм, а прослойка из α - Si_3N_4 , обволакивающая нанозерна из (Ti, Hf)N, составляет ($0.8 \div 1.8$) нм.

Как известно, значения твердости свыше 40 ГПа является признаком сверхтвердости нанокомпозитов [22, 31, 32], а значения от 80 ГПа и выше, означают ультра высокую твердость. Поскольку в данной работе были получены покрытия со значением твердости от 42.7 ГПа до $48.4 \div 1,6$ ГПа, то, соответственно, они являются сверхтвердыми.

Покрyтия Ti-Hf-Si-N, полученные в первой серии показали, что их свойства такие, как твердость, модуль упругости не изменяются при долговременном хранении от 6 до 12 месяцев. Анализ термической стойкости и стойкости к окислению не проводился. Но, т.к температура подложки во время осаждения пленки не превышала ($350 \div 400$ °C), а для полной фазовой сегрегации по границам зерен необходима температура ($550 \div 620$ °C) [20, 31, 33], то пока трудно утверждать, что процесс спинодальной сегрегации по границам нанозерен полностью закончен.

Из рис. 13а) видно, что коэффициент трения образца № 35 (см. табл. 2) на начальном

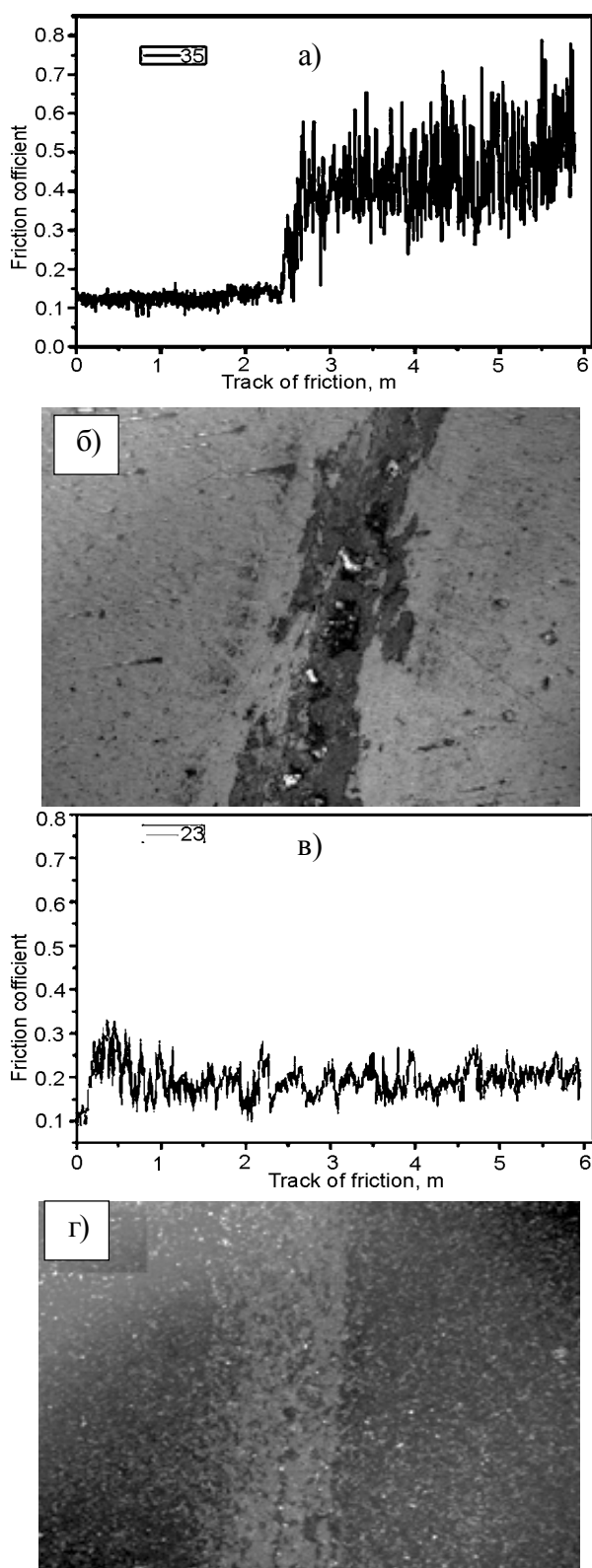


Рис. 13. а, в) – зависимость коэффициента трения, полученная на трибометре ТАУ-1М, при истирании шарика из твердого сплава ВК-8 (при нагрузке 1 Н) по поверхности сверхтвердого наноструктурного покрытия № 23 Ti-Hf-Si-N ($U = -200$ В, $P = 0,7$ Па) и № 35 Ti-Hf-Si-N ($U = -100$ В, $P = 0,7$ Па); б, г) – Вид треков № 23 и № 35, полученного в результате истирания шарика из ВК-8 по поверхности покрытия из Ti-Hf-Si-N (растровая электронная микроскопия).

этапе равен 0.15. На следующем этапе, после 2.5 м трения, происходит разрушение покрытия (появляются выбоины, трещины). Коэффициент трения увеличивается до 0.45 (что соответствует не очень высокой твердости покрытия $H = 38.3$ ГПа, но, возможно, связано с наличием квазиаморфной связки (Si_3N_4) и с более низким содержанием атомов Hf в твердом растворе (TiHfN). На этапе приработки образца № 23 рис. 13в), происходит увеличение коэффициента трения до 0.25 в связи с высокой шероховатостью покрытия, а затем на этапе установившегося износа коэффициент трения составляет 0.2 (высокая твердость покрытия). Подробное изучение таких параметров как коэффициент трения, акустическая эмиссия и глубина проникновения индентора, проводились на всех образцах.

Необходимо отметить, что для образца серии 31 коэффициент трения еще ниже 0.12 (при начальном пути трения), однако примерно с глубины 0.3 мкм от поверхности покрытия, он резко возрастает до значения $0.34 \div 0.36$, что связано, по-видимому, не только с твердостью, но и с толщиной связки (Si_3N_4) и, возможно, с более низким содержанием атомов Hf в твердом растворе (Ti, Hf)N.

На рис. 14 изображены результаты испытаний на скретч-тестере REVETEST образца 23 при минимальной (критической) нагрузке $L_{C1} = 2.46$ Н и нагрузке начала появления первой трещины $L_{C2} = 10.25$ Н.

Следует отметить, что при увеличении нагрузки кривая, описывающая зависимость коэффициента трения от нагрузки, имеет осциллирующий характер. Увеличение коэффициента трения сопровождается резким всплеском акустической эмиссии. Описанное выше, поведение всех регистрируемых параметров (коэффициент трения, твердость) свидетельствует о том, что твердое покрытие толщиной свыше 1 мкм на поверхности более мягкого материала оказывает существенное влияние на сопротивление алмазному индентору практически до его полного истирания при высоких нагрузках.

При тестировании покрытий можно четко выделить различные пороговые значения критической нагрузки, приводящим к различным типам разрушения, причем, только минимальная (критическая) нагрузка L_{C1} и нагру-

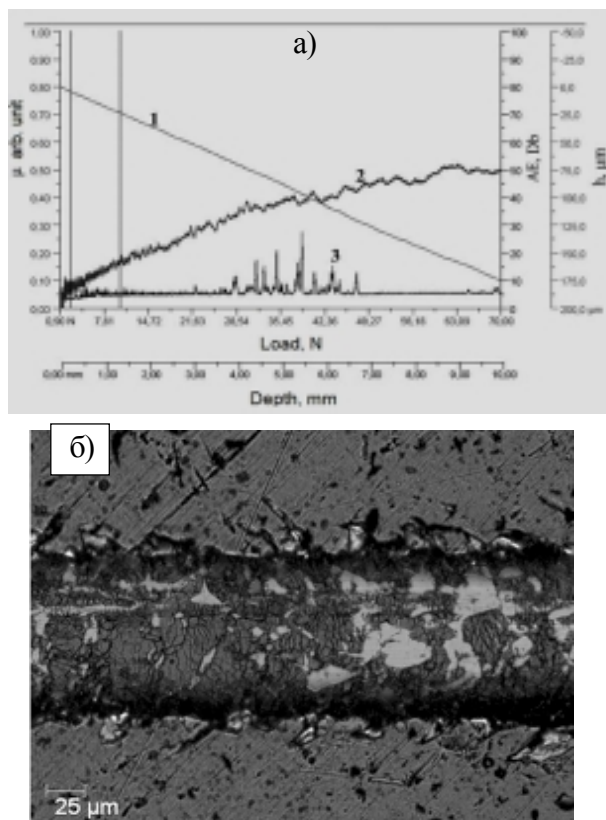


Рис. 14. Результаты адгезионных испытаний системы покрытие Ti-Hf-Si-N/подложка сталь на образце № 23: а) – зависимость глубины проникновения индентора от приложенной нагрузки (кривая 1), коэффициента трения m (кривая 2) и акустической эмиссии АЕ (кривая 3), б) – вид покрытия Ti-Hf-Si-N в зоне разрушения в диапазоне нагрузок 0,9–90 Н.

зка начала появления первой трещины L_{C2} можно связать с адгезионным разрушением покрытий.

Разрушение покрытия начинается с появления отдельных шевронных трещин на дне канавки износа, что обуславливает увеличение локальных напряжений и силы трения. Это приводит к быстрому последующему истиранию покрытия (рис. 14б)).

По результатам адгезионных испытаний когезионное разрушение покрытия 23 наступает при минимальной (критической) нагрузке $L_{C1} = 2.38$ Н, и адгезионное разрушение наступает при нагрузке начала появления первой трещины $L_{C2} = 9.81$ Н.

На рис. 15 видны островки на поверхности пленки, со столбчатой структурой, которые выводятся на поверхность на концах отдельных зерен. Наблюдается закономерность: шероховатость зависит от условий получения пленок, а именно, от изменения величины потенциала подаваемого на подложку. Вол-

нистость поверхностей, связанная с механизмом роста и с образованием отдельных островков на поверхности (механизм Фольмера-Вебера).

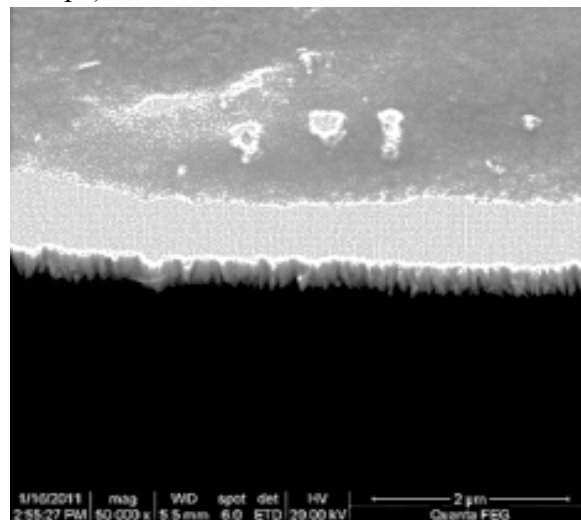


Рис. 15. Изображение сечения нанокompозитного покрытия Ti-Hf-Si-N, осажденного на подложку из стали при условиях получения: $U = -100$ В, $P = 0.3$ Па.

На рис. 16а), б), в) приведены результаты испытаний на скретч-тестере REVETEST износостойкости образцов серии № 23 (а), № 31 (б) и № 35 (в). Подобное поведение за-

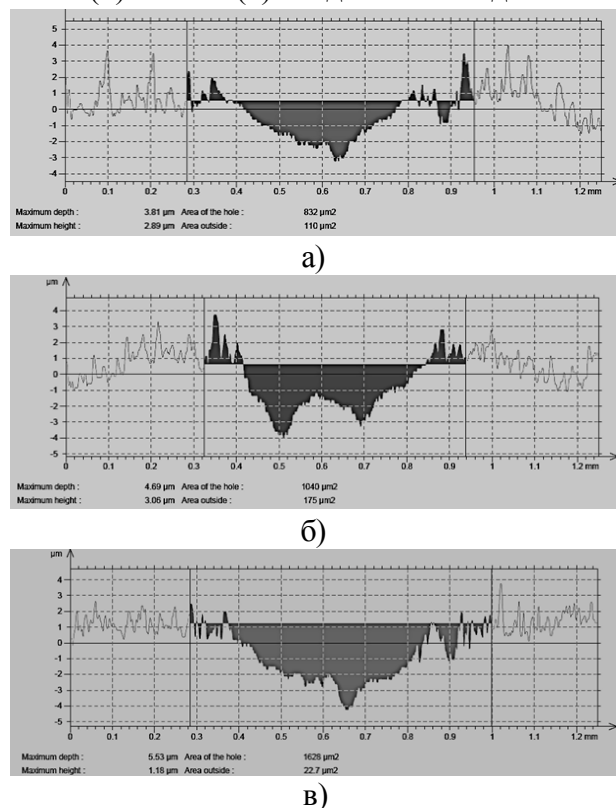


Рис. 16. Результаты испытаний износостойкости на скретч-тестере REVETEST образцов серии № 23 (содержание Hf в твердом растворе (Hf, Ti) 19 ат.%) (а), № 31 (содержание Hf в твердом растворе (Hf, Ti) 45 ат.%) (б) и № 35(в) (содержание Hf в твердом растворе (Hf, Ti) 69 ат.%).

висимостей можно объяснить чередованием участков покрытия с твердым раствором (Ti, Hf)N и фазы аморфной прослойки α -Si₃N₄. Исходя из полученных данных, можно утверждать, что наибольшую стойкость к износу имеют покрытия серии 23 (наименьший вынос материала покрытия, рис. 16а)) с наименьшим содержанием Hf в твердом растворе (HfTi) (табл. 2). Соответственно, степень стойкости к износу убывает с увеличением содержания Hf в твердом растворе (рис. 16б, в)). Можно также предположить, что различная стойкость к износу покрытий разной серии связана с образованием различной текстуры в зависимости от сепарированности и несепарированности пучка, что подтверждается результатами рентгеноструктурных исследований (рис. 10) и просвечивающей электронной микроскопии (рис. 11б)).

Исследования покрытий Ti-Hf-Si-N, полученных в первой серии, показали, что такие их свойства, как твердость и модуль упругости не изменяются при долговременном хранении от 6 до 12 месяцев.

б) (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N

В экспериментальных работах было обнаружено, что позитроны хорошо локализируются в областях с пониженной электронной плотностью (т.е. на дефектах вакансионного типа – дивакансиях, конгломератах вакансий разного рода, комплексах вакансии плюс два или три междоузельных атомов [34–37]). Из работ [35, 38] следует, что полученные компактированием наноструктурные материалы являются хорошими ловушками для позитронов, которые затем аннигилируют с двумя или тремя компонентами времени жизни позитронов τ_2 , τ_3 , что связывают с аннигиляцией позитронов по границам зерен, т.е. в квазиаморфной фазе в нашем случае. Из представленных результатов (рис. 17а, б)) хорошо видно, что профили дефектов (S-параметр) существенно различаются для разных режимов осаждения, например для 1 и 3 серии образцов. В тоже время термический отжиг в камере с достаточно высоким остаточным атмосферным давлением (100 Па), приводит к еще большим изменениям S-параметра по глубине покрытия. Для 1-й серии величина S-параметра после отжига уменьшается от (0.58 ÷ 0.56) до (0.52 ÷ 0.51) и увеличение величины S-параметра до значения 0.53 наблюдается только тогда, когда энергия анализирующих позитронов приближается к (12,5 ÷

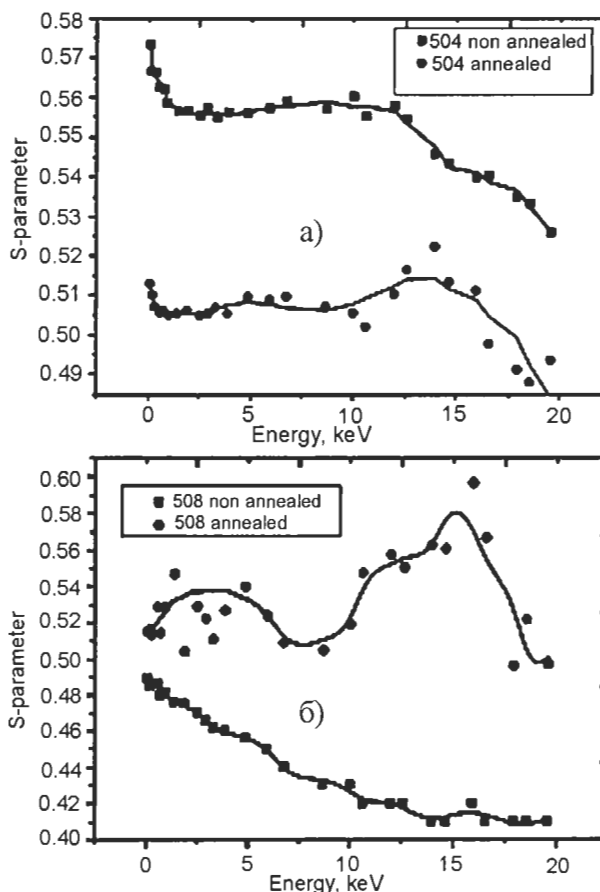


Рис. 17. а), б) – зависимости S-параметра доплеровского уширения аннигиляционного пика (ДУАП) измеренного по глубине покрытия (Ti-Zr-Hf-V-Nb)N, в образцах серии 1 (а) и серии 3 (б), после осаждения и после отжига 600 °С (100 Па).

15) кэВ. А для образцов 3-й серии (рис. 17б)) из анализа зависимости S-параметра в исходном состоянии (после осаждения) видно, что в покрытии практически нет позитронно-чувствительных дефектов по всей глубине анализа покрытия, т.е. аннигиляция идет в основном с электронами в бездефектных участках покрытия, поэтому величина S-параметра минимальна и составляет 0.49. В результате отжига до 600 °С величина S-параметра значительно возрастает до 0.53 в области приповерхностного слоя покрытия, а затем при увеличении глубины анализа, при энергии позитронов от 14 до 17 кэВ, величина S-параметра еще больше возрастает и приближается к максимально возможному значению 0.59.

Следует упомянуть, что S-параметр зависит как от концентрации, так и от типа вакансионных дефектов, на которых происходит захват позитронов с последующей их аннигиляцией в областях с пониженной электронной плотностью, на вакансионных дефектах [35–37].

На следующем рис. 18 приведен интегральный спектр концентрации элементов в покрыти-

тии (Ti-Zr-Hf-V-Nb)N, полученный с помощью PIXE в образце с покрытием 1-й серии после отжига при температуре 600 °С (30 мин.). Согласно рис. 18, после термического отжига наблюдается перераспределение элементов по глубине анализа. При изучении данных спектров с интегральной концентрацией по глубине анализа, мы зафиксировали присутствие всех элементов, составляющих наноструктурные покрытия, однако при этом выяснилось, что концентрация атомов Hf и Ti значительно выше, чем в покрытии без отжига.

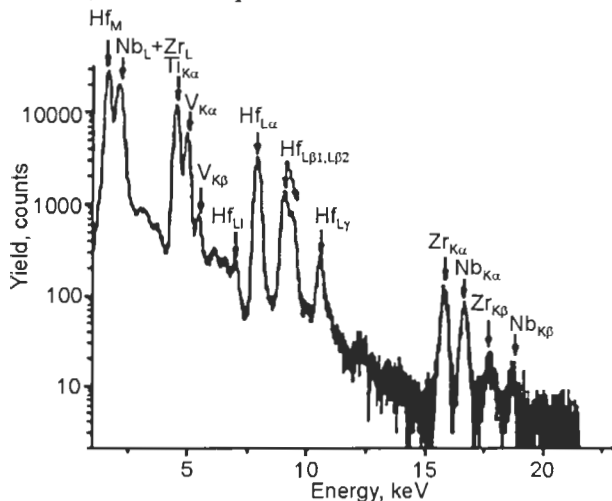


Рис. 18. Общий спектр PIXE (в логарифмическом масштабе), полученный от образца 1-й серии (область № 2) при его облучении протонным пучком энергии 1,4 MeV.

Результаты RBS (рис. 19а, б) и EDX анализов для образцов 3-й серии (для которой величина упругой деформации в исходном состоянии значительно меньше, чем для первой) показали, что на зависимостях S-параметра при энергиях пучка позитронов (3 ÷ 5) кэВ и (14 ÷ 17) кэВ образуются два пика, что можно объяснить усилением процесса диффузии атомов азота и кислорода вблизи поверхности для образцов 3-й серии. Это свидетельствует о том, что появились новые каналы аннигиляции для позитронов, которые с большей эффективностью (или с более высокой скоростью захвата) притягиваются дефектами, появившимися в результате отжига на межфазной границе. При этом формируются новые квазиаморфные или наноструктурные фазы из нитридов, о чем свидетельствуют результаты анализа, полученные с помощью (μ -PIXE). Эти данные показывают, что на поверхности формируется оксид-

ная пленка, из-за которой возрастает величина S-параметра, в то же время в глубине покрытия происходит перераспределение элементов, что подтверждает предположение об окончании процесса спинодальной сегрегации и формировании новых фаз по границам нанозерен [17, 26, 38 – 40].

Заметим, что рост зерен при отжиге является наиболее очевидным механизмом структурной релаксации. Сегрегация азота по границам зерен (интерфейсам) притормаживает рост нанокристаллов. Согласно оценке размера нанозерен из данных XRD, по Дебаю-Шерреру, было установлено, что размер нанозерен для 1-й серии составляет (55 ÷ 58) нм и практически не изменяется после термического отжига. Оценка диффузионной длины позитронов $L^+ \approx 100$ нм, что значительно больше чем размер нанозерен.

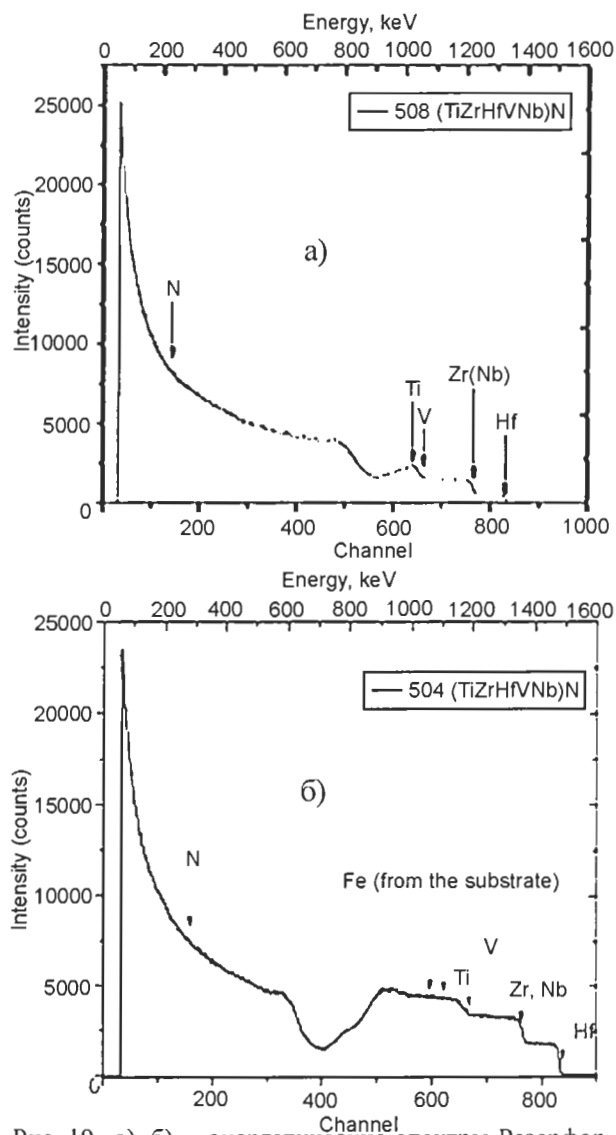


Рис. 19. а), б) – энергетические спектры Резерфордского обратного рассеяния ионов, полученные для образцов серии 1 – а) и серии 3 – б).

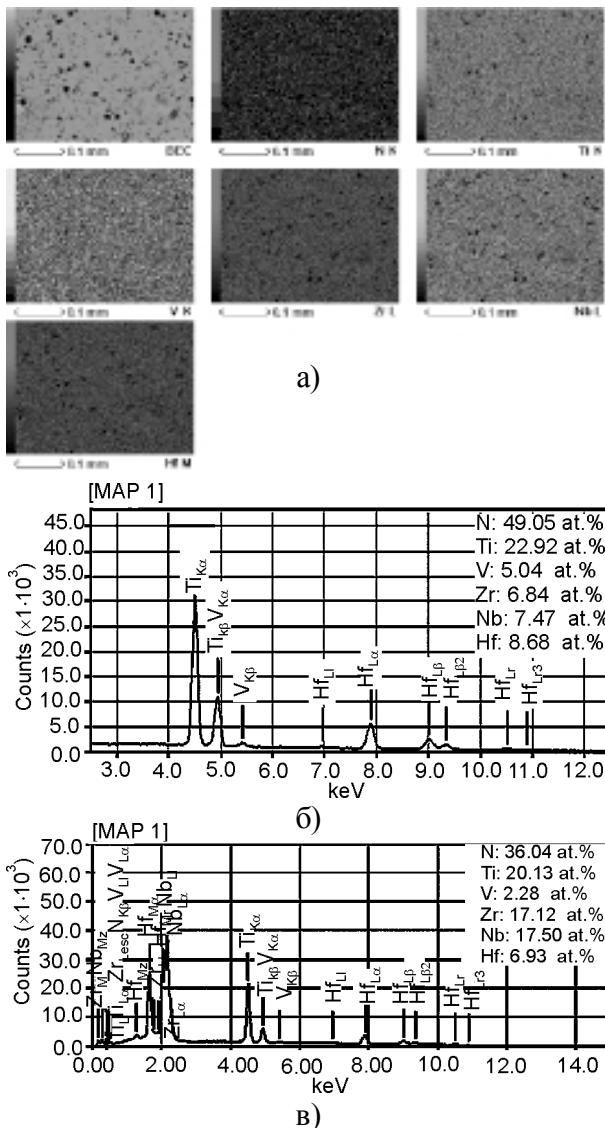


Рис. 20. Изображения полученные на растровом микроскопе JEOL-7000F: а) – поверхность покрытия в отраженных электронах; б) – карты распределения элементов N, Ti, V, Zr, Nb и Hf в элементном контрасте (серия 2); в) – карты распределения элементов N, Ti, V, Zr, Nb и Hf в элементном контрасте (серия 4).

Если следовать обычной интерпретации, согласно которой нанопоры преимущественно расположены на линиях пересечения трех и более интерфейсов (граней раздела), то отношения интенсивностей компонент времени жизни позитронов должны уменьшаться с увеличением размера кристаллитов, что было показано в теоретических и экспериментальных работах [26, 34, 35, 41]. Поэтому уменьшение S-параметра (серия 1) может быть связано с отжигом закаленных термических или интерфейсных вакансий, в связи с чем интенсивность S-параметра уменьшается.

Как следует из результатов RBS (рис. 19а, б) и EDX анализов в сильно текстурированном

покрытии 1-й серии с высоким уровнем деформации сжатия в исходном состоянии (-2.76%) после отжига была обнаружена высокая стойкость к формированию окисла. Это происходит из-за низкой диффузии кислорода вглубь покрытия и высокой степени заполнения октаэдрических междоузлий атомами азота, при формировании покрытия в условиях высокого давления азота в рабочей камере. Таким образом, в данной системе не происходит выстраивание нитридной прослойки между нанозернами (из-за низкой диффузии вследствие высоких напряжений сжатия), что может быть объяснено нехваткой температуры отжига или энергии атомов для выстраивания прослойки. Поэтому основным источником стока атомов азота для формирования нитридной прослойки является межфазная граница “покрытие-подложка” (см. зависимость S-параметра, где наблюдается максимальное значение 0.53 при энергии анализирующего пучка позитронов (13 ÷ 14) кэВ).

На рис. 20а) для покрытия 2-й серии приведены результаты исследования поверхности, полученные с помощью SEM (BEC), и карты распределения элементов в области размером 0.1×10 мм (рис. 20б)). Там же представлен энергодисперсионный спектр (EDS) полученный для данного участка.

Как видно из приведенных результатов, при давлении 0,3 Па концентрация элементов в покрытии такова: N = 49.05 ат.%, Ti = 22.92 ат.%, V = 5.04 ат.%, Zr = 6.84 ат.%, Nb = 7.47 ат.% и Hf = 8.68 ат.%. Согласно приведенным спектрам, при понижении давления до 4·10⁻² Па (серия 4) происходит уменьшение удельного содержания атомов азота в покрытии до таких значений: N = 36.04 ат.%, Ti = 20.13 ат.%, V = 2.28 ат.%, Zr = 17.12 ат.%, Nb = 17.50 ат.% и Hf = 6.93 ат.%, что показывает существенный недостаток азотных атомов в нитридах многокомпонентных систем по сравнению с составом, близким к стехиометрическому, при большом давлении 0.3 Па.

Результаты RBS (рис. 19а, б)) и EDX анализов указывают, что при формировании покрытия определяющее влияние на сегрегационные процессы оказывает радиационный фактор, который достигается увеличением отрицательного потенциала смещения, подаваемого на подложку. Иными словами за счет увеличения потенциала смещения происходит рост энергии

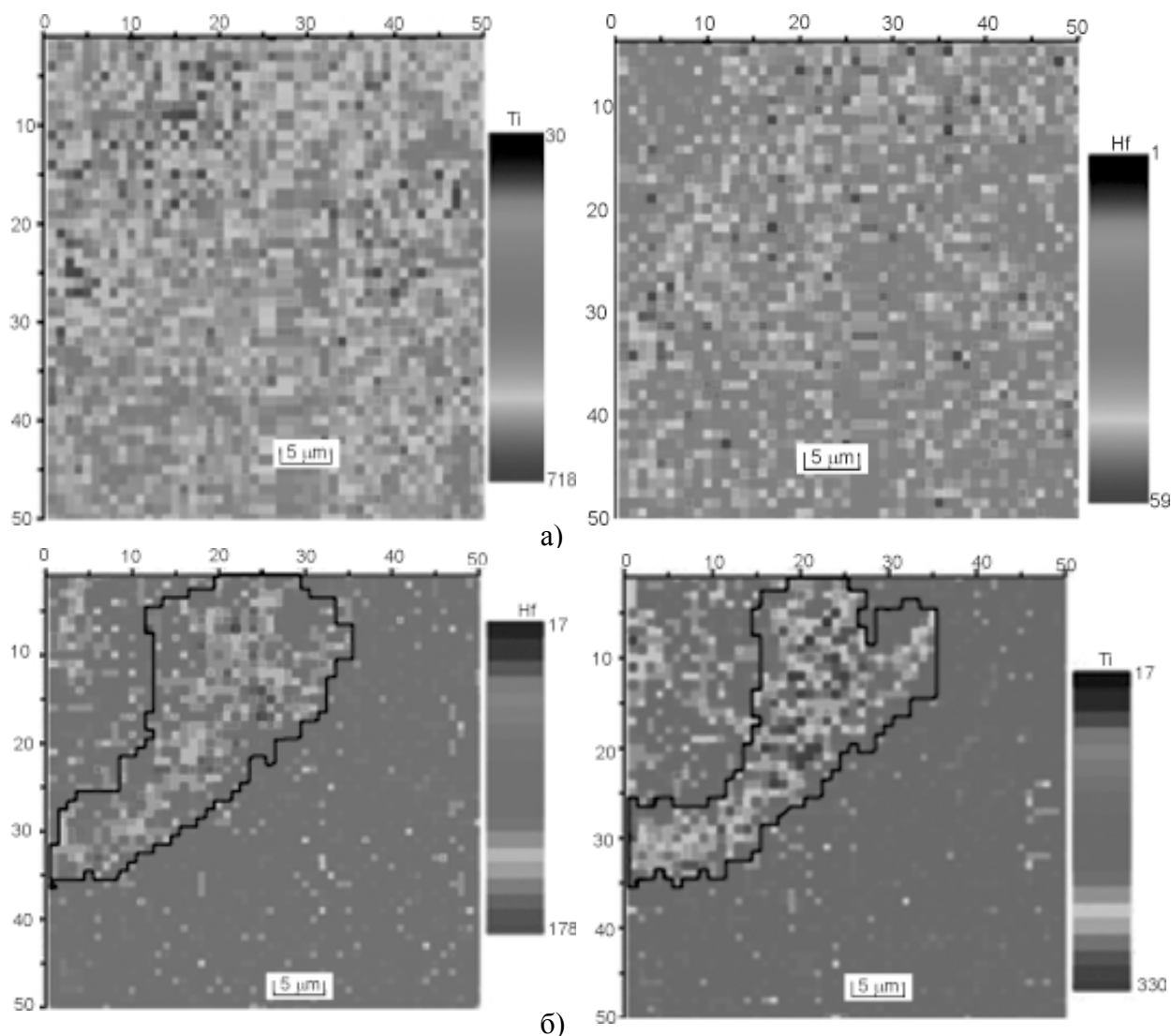


Рис. 21. Карты распределения элементов на участке образца размером $2,5 \times 2,5$ мкм. (Растр 50×50 , шаг сканирования $0,5$ мкм) для образца 1 серии до (а) и после (б) отжига.

ионно-плазменного потока, что и приводит к более высокому вкладу радиационного фактора. Известно, что необходимым условием для формирования двухфазной наноструктурной пленки является увеличение скорости диффузии атомов по границам зерен, а также высокая (до 600 °С) температура в момент осаждения для окончания процесса спиnodальной сегрегации [34, 41, 42].

На рис. 21а) представлена карта распределения элементов из участка $2,5 \times 2,5$ мкм образца серии 1 при шаге сканирования $0,5$ мкм. Как видно из этого распределения элементов в 3D измерении, элементы распределены почти равномерно по поверхности и по глубине. В тоже время, термический отжиг до 600 °С (в течении 30 мин. при 100 Па) приводит к сегрегации примеси по границам зерен, и на картах распределений отчетливо вырисовываются эти

области (рис. 21б)). Можно обратить внимание на то, что происходит выстраивание почти всех элементов, входящих в состав покрытия, а поскольку метод PIXE не проявляет (не чувствует) азот в этих образцах, то и на спектре азот отсутствует. Размеры этих границ в ширину, составляют примерно $(0,12 \div 0,25)$ мкм, размер крупных зерен, достигает значений $(0,3 \div 0,8)$ мкм, т.е. с учетом результатов анализа XRD и μ -PIXE с S-параметром до и после отжига можно сказать, что в структуре (Ti-Zr-Hf-V-Nb)N формируются зерна размером $(0,3 \div 0,8)$ мкм с фрагментированными в них нанозернами ($(45 \div 60)$ нм), размеры которых были определены согласно данным XRD.

В результате отжига, на границах больших зерен сегрегируют примеси за счет термо-стимулированной диффузии, а на границах малых

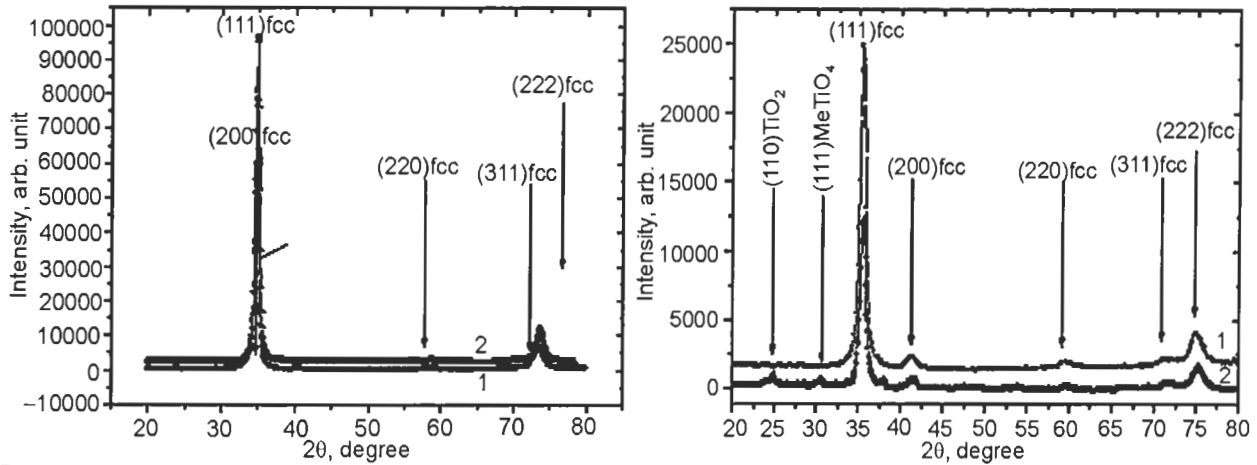


Рис. 22. а) – участки рентгенодифракционных спектров покрытия, полученного при $P_N = 0.7$ Па и $U_b = -200$ В (обр. серии 1) до термического отжига 600°C (1) и после (2); б) – участки рентгенодифракционных спектров покрытия, полученного при $P_N = 0,1$ Па, $U_b = -100$ В (обр. серии 3) до термического отжига 600°C (1) и после (2).

зерен формируется межфазная прослойка, выполняющая роль склеивающей фазы.

Согласно исследованиям структурно-фазового состояния покрытий с различным содержанием легирующих элементов (Si, B, Al), проведенным с помощью дифракции электронов (ТЕМ), в системе TiN даже при высокой диффузионной подвижности атомов (т.е. при температуре осаждения $400 - 500^\circ\text{C}$) формируется деформированная двухфазная структура зерен. При этом зерна субмикронных размеров ($0.2 \div 0.6$) мкм фрагментированы малоугловыми границами с углами разориентации до 5° и нанозернами размером до ($20 \div 30$) нм [43].

Данные рентгенодифракционного анализа образца первой серии показывают, что при однофазном исходном состоянии формируется четкая текстура с осью (111) перпендикулярной плоскости роста (рис. 22). Из данных рентгеновской тензометрии установлено, что для образцов данной серии характерна максимальная величина периода решетки в ненапряженном сечении ($a = 0.442$ нм), что хорошо коррелирует с результатами элементного анализа, согласно которым при высоком рабочем давлении в момент получения покрытий наблюдается самая высокая концентрация азота. В этом случае термический отжиг не приводит к существенному изменению структурно-фазового состояния покрытий (рис. 22а), однако он несколько уменьшает деформированное состояние сжатия от величины деформации сжатия $-2,76\%$ в исходном (постконденсационном состоянии) до значения -2.59% после отжига.

В покрытиях, полученных при меньших давлениях $P_N = 0.1$ Па (серия 3), наблюдается уменьшение периода решетки в ненапряженных сечениях до 0.438 нм, что можно объяснить меньшим содержанием атомов азота в покрытии. Отжиг этой серии образцов приво-

дит не только к значительному изменению напряженно-деформированного состояния, но и фазового состава (см. рис. 22б, кривая 2). Из рис. 22 видно, что для третьей серии покрытий наблюдается уменьшение интенсивности (сравним спектры 1 и 2 на рис. 22б) от текстурированных рефлексов ГЦК (fcc) металлической кристаллической решетки (атомы азота в этом случае располагаются в виде fcc подрешетки со смещением на $1/2$ пространственной диагонали), образуя так называемый структурный тип решетки NaCl) и появление рефлексов на малых углах, соответствующих образованию окислов TiO_2 (JCPDS 01-0562) и окисла типа MeTiO_4 , где Me – соответствует содержанию Zr и Hf. По структурному типу такой окисел подобен изоструктурным ZrTiO_4 (JCPDS 07-0290) и HfTiO_4 (JCPDS 14-0103). При отжиге в образце наблюдается уменьшение деформированного состояния сжатия от -1.9% (до отжига) до -0.7% (после отжига).

В работах [43 – 45] показано, что с ростом содержания малорастворимых (в равновесных условиях) легирующих элементов при достижении их критической концентрации и/или диффузионной подвижности происходит обогащение данными элементами границ растущих кристаллов, размеры зерен соответственно уменьшаются [46]. Данный эффект, наряду с неравновесностью условий осаждения, способствует формированию хаотически ориентированных нанокристаллитов. Необходимо отметить также то, что максимальное значение нанотвердости $H = 58$ ГПа получено для образцов с покрытием первой серии, при этом модуль упругости достигает значений $E = 618$ ГПа. Для второй и третьей серии образцов эти значения несколько ниже, и составляют 52 ГПа и 46 ГПа соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Таким образом, из анализа полученных результатов следует то, что при получении наноструктурных покрытий из Ti-Si-N; Ti-Hf-Si-N; (Ti-Hf-Zr-Nb-V)N общим является появление сжимающих напряжений величиной от нескольких процентов, которые являются сдерживающим фактором (в случае термического отжига) для процесса диффузии кислорода и азота, т.е. уменьшается склонность к формированию оксидных пленок в объеме наноструктурного покрытия. В покрытиях формируются фазы твердого раствора с нанокристаллическими зёрнами, размер которых для разных систем различный. Можно с уверенностью заявить то, что метод позитронной аннигиляции (измерения S-параметра кривых Доплеровского уширения аннигиляционного пика) позволяет анализировать дефектную структуру на тройных стыках нанозерен, а также контролировать процесс перемещения дефектов, а метод μ -PIXE (микроручка протонов) позволяет наблюдать и изучать процессы диффузии и сегрегации примесных атомов по границам и субграницам нанокристаллитов (нанозерен).

Основное отличие от двух других покрытий, для Ti-Hf-Si-N является то, что при определенных условиях получения покрытий в них формируется нанокомпозит (т.е. как минимум две фазы – твердый раствор и аморфная фаза, последняя обволакивает зёрна монослоем из α -Si₃N₄). Это позволяет получить сверхтвердые покрытия с H_i 48 ГПа. Однако следует обратить внимание на то, что в процессе отжига в этих покрытиях на поверхности формируется тонкая оксидная пленка толщиной до (15 ÷ 20) нм которая, по-видимому, защищает наноструктуры (нанокомпозит) от дальнейшего окисления (т.е. мешая тем самым диффузии кислорода вглубь покрытия).

Последнее противоречит теоретическим предпосылкам Стена Вепрека [39], полученных для гетероструктур, в которых показано, что небольшая концентрация кислорода значительно уменьшает твердость покрытия. Хотя в пользу наших выводов свидетельствуют результаты других экспериментаторов, например работ А.Д. Коротаева с соавторами и Е.А. Левашева с Д.В. Штанским [37, 43, 44].

Можно обратить внимание на то, что во всех покрытиях обнаружены хорошие три-

ботехнические характеристики, которые говорят о высоком потенциале данных покрытий для использования их в машиностроении, химической и авиационных отраслях.

ВЫВОДЫ

1. В результате анализа, можно сказать то, что в процессе отжига изменяется дефектная структура на стыках нанозерен (электронная структура), изменяется размер шероховатостей (уменьшение средних размеров) и увеличивается на 20% нанотвердость по сравнению с исходным состоянием, что коррелирует с нашими предыдущими работами и работами других авторов в этой области исследований, а коэффициент трения уменьшается на 25%.
2. В этой работе были исследованы новые сверхтвердые наноструктурные покрытия (пленки) на основе Ti-Hf-Si-N и обнаружено, что при уменьшении размера нанозерен (Ti, Hf)N от 6.7 до 5 нм и формировании α -Si₃N₄ (аморфной фазы, как прослойки между нанозёрнами) нанотвердость возрастает, от 42.7 ГПа до 48.4 ÷ 1.6 ГПа. Определено, что при повышении напряжения до -200 В с сепарацией при осаждении, формируются покрытия с уменьшенными средними размерами кристаллитов до 5.0 нм. В случае понижения давления до 0.3 Па, происходит увеличение содержания тяжелых Hf атомов (в твердом растворе) покрытия, а при уменьшении давления происходит снижение среднего размера растущих кристаллитов.
3. Также, адгезионные и трибологические испытания позволили определить адгезионную прочность, фрикционные и деформационные характеристики покрытия Ti-Hf-Si-N на подложке из стали. Полученные покрытия имели высокую степень твердости, износостойкости и адгезии с подложкой, а также низкие модули упругости и коэффициент трения, что делает их перспективными тонкопленочными материалами в машиностроении.
4. В работе получены оригинальные результаты, раскрывающие механизмы формирования интерфейсов в многокомпонентных покрытиях и особенности формирования напряженного состояния нанокристаллов, а также их влияние на диффузию (термодиффузию атомов) азота и кисло-

рода. Показана возможность с помощью изменения условий осаждения покрытий управлять термической стабильностью и твердостью многокомпонентных наноструктурных покрытий.

- Показано влияние миграции дефектов в процессе отжига на торможение процесса роста нанокристаллитов при повышении температуры отжига. Высокоэнтропийные сплавы и нитридные наноструктурные покрытия, полученные из них, включают в себя только одну фазу твердого раствора, структура которой состоит из субмикронных зерен размером (0.3 ÷ 0.8) мкм, на границах которых формируется прослойка из примесных атомов, а в субмикронных зернах формируется фрагментированная нанозеренная структура размером (40 ÷ 60) нм с субграницами из нитридной фазы.

ЛИТЕРАТУРА

- Погребняк А.Д., Шпак А.П., Азаренков Н.А., Береснев В.М. Структура и свойства твердых и сверхтвердых нанокompозитных покрытий// УФН. – 2009. – Т. 179, № 1. – С. 35-63.
- Погребняк А.Д., Пономарев А.Г., Шпак А.П., Куницкий Ю.А. Применение микро- и нанозондов для анализа малоразмерных 3D материалов, наносистем и нанообъектов//УФН. – 2012. – Т. 182, № 3. – С. 287-321.
- Погребняк А.Д., Береснев В.М., Демьяненко А.А., Байдак В.С., Комаров Ф.Ф., Каверин М.В., Махмудов Н. and Колесников Д.А. Адгезионная прочность и сверхтвердость, фазовый и элементный состав наноструктурных покрытий, сформированных на основе Ti-Hf-Si-N//ФТТ. – 2012. – Т. 54, № 9. – С. 1882-1890.
- Погребняк А.Д., Соболев О.В., Береснев В.М., Турбин П.В., Дуб С.Н., Кирик Г.В., Дмитренко А.Е. Особенности структурного состояния и механических свойств покрытий ZrN и Zr(Ti)-Si-N, полученных ионно-плазменными методами//Письма в ЖТФ. – 2009. – Т. 35, № 19. – С. 103-110.
- Dolique V., Thomann A.-L., Brault P., Tessier Y., Gillon P. Complex structure/composition relationship in thin films of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy//Materials Chemistry and Physics. – 2009. – Vol. 117, № 1. – P. 142-147.
- Tsai M., Wang C., Tsai C., Shen W., Yeh J., Gan J., Wu W. Thermal Stability and Performance of NbSiTaTiZr High-Entropy Alloy Barrier for Copper Metallization//Electrochemical Society. – 2011. – Vol. 158, № 11. – P. H1161-H1165.
- Li A., Zhang X. Acta Metallurgica Sinica//English Letters. – 2009. – Vol. 22, № 3. – P. 219-224.
- Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П. Упрочнение и механические свойства литых высокоэнтропийных сплавов//Композиты и наноструктуры. – 2011. – № 2. – С. 5-20.
- Pogrebnyak, A.D. Uglov, V.V. Il'yashenko, M.V. Beresnev, V.M. Shpak, A.P. Kaverin, M.V. Erdybaeva, N.K. Kunitskyi, Yu.A. Tyurin, Yu.N. Kolisnichenko, O.V. Makhmudov, N.A. Shylyenko, A.P. Nano-Microcomposite and Combined Coatings on Ti-Si-NAA/C-Co-Cr/Steel and Ti-Si-N/(Cr₃C₂)₇₅-(NiCr)₂₅ Base: Their Structure and Properties//Ceramic Engineering and Science Proceedings, Wiley. – 2010. – Vol. 31, № 7. – P. 115-126.
- Соболев О.В., Погребняк А.Д., Береснев В.М. Влияние условий получения на фазовый состав, структуру и механические характеристики вакуумно-дуговых покрытий системы Zr-Ti-Si-N//ФММ. – 2011. – Т. 112, № 2. – С. 199-206.
- Musil J., Vlcek J. and Zeman P. Hard amorphous nanocomposite coatings with oxidation resistance above 1000 °C//Advances in Applied Ceramics. – 2008. – Vol. 107, № 3. – P. 148-154.
- Азаренков Н.А., Соболев О.В., Береснев В.М., Погребняк О.Д., Литовченко С.В., Иванов О.Н. Материаловедение неравновесного состояния модифицированной поверхности: монография.– Сумы: Сумский государственный университет, 2012. – 683 с.
- Азаренков Н.А., Береснев В.М., Погребняк А.Д., Колесников Д.А. Наноструктурные покрытия и наноматериалы: Основы получения. Свойства. Области применения: Особенности современного наноструктурного направления в нанотехнологии. – М.: URSS, 2012. – 368 с.
- Лаврентьев В.И., Погребняк А.Д., Шандрик Р. Эволюция вакансионных дефектов в поверхностных слоях металла при импульсном воздействии электронным пучком//Письма в ЖЭТФ. – 1997. – № 65. – С. 618-622.
- Ремпель С.В., Гусев А.И. Поверхностная сегрегация в распадающихся карбидных твердых растворах//Письма в ЖЭТФ. – 2008. – № 88. – С. 508-513.
- Simnra.com.
- Pogrebnyak A.D., Ponomarev A.G., Kolesnikov D.A., Beresnev V.M., Komarov F.F., Melnik S.S., Kaverin M.V. Effect of mass transfer and segregation on the formation of superhard nano-

- structured Ti-Hf-N(Fe) coatings// Technical Physics Letters.– 2012. – Vol. 38, No. 7. – P. 623-626.
18. Krause-Rehberg R., Leipner H.S. Positron Annihilation in Semiconductors: Defect Studies. – New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003. – P. 387.
 19. Pogrebnjak A.D., Il'yashenko M.V., Kaverin M.V., Shypulyenko A.P., Pshyk A.V., Beresnev V.M., Kirik G.V., Erdybayeva N.K., Makhmudov N.A., Kollisnichenko O.V., Tyurin Yu.N., Shpak A.P. Physical and mechanical properties of the nanocomposite and combined Ti-N-Si/WC-Co-Cr/ and Ti-N-Si/(Cr₃C₂)₇₅-(NiCr)₂₅ coatings//Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2009. – Vol. 1. – P. 66-77.
 20. Соболев О.В., Погребняк А.Д., Береснев В.М. Влияние условий получения на фазовый состав, структуру и механические характеристики вакуумно-дуговых покрытий системы Zr-Ti-Si-N//ФММ. – 2011. – Т. 112, №2. – С.199-206.
 21. Соболев О.В., Андреев А.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Столбовой В.А., Сердюк И.В., Фильчиков В.Е. О воспроизводимости однофазного структурного состояния многоэлементной высокоэнтропийной системы Ti-V-Zr-Nb-Hf и высокотвердых нитридов на ее основе при их формировании вакуумно-дуговым методом// Письма в ЖТФ. – 2012. – Т. 38, Вып. 13. – С. 41-48.
 22. Погребняк А.Д., Шпак А.П., Азаренков Н.А., Береснев В.М. Структура и свойства твердых и сверхтвердых нанокompозитных покрытий// УФН. – 2009. – Т. 179. – С. 35-64.
 23. Смитлз К. Дж. Металлы: справ. Издан./Пер. с англ. Справочник. Издание 5-е, 1980. – 447 с.
 24. Погребняк А.Д., Соболев О.В., Береснев В.М. Особенности структурного состояния и механических свойств покрытий ZrN и Zr (Ti) -Si-N, полученных ионно-плазменными методами// Письма в ЖТФ. – 2009. – Т. 35. – С. 103-110.
 25. Pogrebnjak A.D., Ponomarev A.G., Shpak A.P., Kunitskii Yu.A. Application of micro- and nanoprobe to the analysis of small-sized 3D materials, nanosystems, and nanoobjects//Physics-Uspekhi. – 2012. – Vol. 55. – P. 270-300.
 26. Musil J. Hard and superhard nanocomposite coatings //Surface and Coatings Technology. – 2000. – Vol. 125. – P. 322-330.
 27. Коротаев А.Д., Борисов В.Д., Мошков В.Ю. Упруго-напряженное состояние многоэлементных сверхтвердых покрытий//Физическая мезомеханика. – 2009. – Т. 12, № 4. – С. 79-91.
 28. <http://www.iso.org>.
 29. Андриевский Р.А., Калинин Г.В., Hellgren N., Sandstrom P., Штанский Д.В. Наноиндентирование и деформационные характеристики наноструктурных боридонитридных пленок//ФТТ. – 2000. – Т. 42, № 9. – P. 1624-1627.
 30. Андриевский Р.А., Глезер А.М. Прочность наноструктур//УФН. – 2009. – Т. 179, № 4. – С. 337-358.
 31. Zhang R.F., Argon A.S., Veprek S. Electronic structure, stability, and mechanism of the decohesion and shear of interfaces in superhard nanocomposites and heterostructures//Phys. Rev. – 2009. – Vol. 79. – P. 245426.
 32. Musil J., Baroch P., Zeman P. Hard nanocomposite coatings. Present Status and Trends: in Book Plasma Surface Engineering and its Practical Applications/ Edit. R. Wei, Research Singpost. Publ, 2007.
 33. Uglov V.V., Anischik V.M., Zlotskij S.V., Abadias G., Dub. S.N. Structural and mechanical stability upon annealing of arc-deposited Ti-Zr-N coatings// Surf. and Coat. Tech. – 2008. – Vol. 202. – P. 2394-2398.
 34. Shaefer H.-E. Investigation of Thermal Equilibrium Vacancies in Metals by Positron Annihilation//Phys. Stat. Sol. (a). – 1987. – Vol. 102, Iss. 1. – P. 47-65.
 35. Ремпель С.В., Гусев А.И. Поверхностная сегрегация в распадающихся карбидных твердых растворах //Письма в ЖЭТФ, 2008. – Т. 88, Вып. 7. – С. 508-513.
 36. Wüschum R., Farber P., Dittmar R., Scharwaechter P., Frank W., Schaefer H.-E. Thermal Vacancy Formation and Self-Diffusion in Intermetallic Fe₃Si Nanocrystallites of Nanocomposite Alloys Phys. Rev. Lett. 1997. – Vol. 79, Iss. 24. – P. 4918-4921.
 37. Лаврентьев В.И., Погребняк А.Д., Шандрюк Р. Локальные поверхностные сегрегации имплантированного алюминия в слабдефектном кристалле железа//Письма в ЖЭТФ. – 1997. – Т. 65, Вып. 1. – С. 86-89.
 38. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 416 с.
 39. Veprek S., Veprek-Heijman M.G.J. Limits to the preparation of superhard nanocomposites: Impurities, deposition and annealing temperature//Thin Solid Films. – 2012. – Vol. 522, – P. 274-282.
 40. Krause-Rehberg R. and Leipner H.S. Positron Annihilation on Semiconductors. Study of Defects// Springer-Verlag, Berlin. Series "Solid-State Sciences". – 1999. – Vol. 127. – P. 378.
 41. Pogrebnjak A.D., Shpak A.P., Beresnev V.M., Kolesnikov D.A., Kunitsky Yu.A., Sobol O.V., Uglov V.V., Komarov F.F., Shypulyenko A.P., Demyanenko A.A., Baidak V.S., Grudnitskii V.V. Effect of Thermal Annealing in Vacuum and Air on Nanograin Sizes in Hard and Superhard Coatings

- Zr-Ti-Si-N Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2012. – Vol. 12, №12. – P. 9213-9219.
42. Pogrebnjak A.D., Beresnev V.M. Nanocoatings Nanosystems Nanotechnologies, Bentham/Sci. Publ., Bentham e books. – 2012. – P. 158.
 43. Коротаев А.Д., Борисов Д.П., Мешков В.Ю., Овчинников С.В. и др. Наноконпозитные и наноструктурные сверхтвердые покрытия системы Ti-Si-B-N//Изв. Вузов. Физика. – 2007. –Т. 50, № 10. – С. 13-23.
 44. Коротаев А.Д., Борисов В.Д., Мошков В.Ю., Овчинников С.В., Пинжин Ю.П., Тюменцев А.Н. Упругонапряженное состояние многоэлементных сверхтвердых покрытий//Физическая мезомеханика. – 2009. – Т. 12, № 4. – С. 79-92.
 45. Musil J. Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness//Surf. and Coat. Tech. – 2012. – Vol. 207. – P. 50-65.
 46. Misaelides P., Hadzidimitrion A., Noli F., Pavlidou E., Pogrebnjak A.D.//Appl. Surf. Sci. – 2006. – Vol. 252 (23). – P. 8043-8049.
- LITERATURA**
1. Pogrebnjak A.D., Shpak A.P., Azarenkov N.A., Beresnev V.M. Struktura i svojstva tverdyh i sverhtverdyh nanokompozitnyh pokrytij//UFN. – 2009. – Т. 179, № 1. – С. 35-63.
 2. Pogrebnjak A.D., Ponomarev A.G., Shpak A.P., Kunickij Yu.A. Primenenie mikro- i nanozondov dlya analiza malorazmernih 3D materialov, nanosistem i nanoob'ektov//UFN. – 2012. – Т. 182, № 3. – С. 287-321.
 3. Pogrebnjak A.D., Beresnev V.M., Dem'yanenko A.A., Bajdak V.S, Komarov F.F., Kaverin M.V., Mahmudov N. and Kolesnikov D.A. Adgezionnaya prochnost' i sverhtverdst', fazovyy i 'elementnyj sostav nanostrukturnykh pokrytij, sformirovannykh na osnove Ti-Hf-Si-N//FTT. – 2012. – Т. 54, № 9. – С. 1882-1890.
 4. Pogrebnjak A.D., Sobol' O.V., Beresnev V.M., Turbin P.V., Dub S.N., Kirik G.V., Dmitrenko A.E. Osobennosti strukturnogo sostoyaniya i mehanicheskikh svojstv pokrytij ZrN i Zr(Ti)-Si-N, poluchennykh ionno-plazmennymi metodami//Pis'ma v ZhTF. – 2009. – Т. 35, № 19. – С. 103-110.
 5. Dolique V., Thomann A.-L., Brault P., Tessier Y., Gillon P. Complex structure/composition relationship in thin films of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy//Materials Chemistry and Physics. – 2009. – Vol. 117, № 1. – P. 142-147.
 6. Tsai M., Wang C., Tsai C., Shen W., Yeh J., Gan J., Wu W. Thermal Stability and Performance of NbSiTaTiZr High-Entropy Alloy Barrier for Copper Metallization//Electrochemical Society. – 2011. – Vol. 158, № 11. – P. H1161-H1165.
 7. Li A., Zhang X. Acta Metallurgica Sinica//English Letters. – 2009. – Vol. 22, № 3. – P. 219-224.
 8. Firstov S.A., Gorban' V.F., Krapivka N.A., Pechkovskij 'E.P. Uprochnenie i mehanicheskie svojstva lityh vysoko'entropijnyh splavov//Kompozity i nanostrukturny. – 2011. – № 2. – S. 5-20.
 9. Pogrebnjak, A.D. Uglov, V.V. Il'yashenko, M.V. Beresnev, V.M. Shpak, A.P. Kaverin, M.V. Erdybaeva, N.K. Kunitskiy, Yu.A. Tyurin, Yu.N. Kolisnichenko, O.V. Makhmudov, N.A. Shpylenko, A.P. Nano-Microcomposite and Combined Coatings on Ti-Si-NAA/C-Co-Cr/Steel and Ti-Si-N/(Cr₃C₂)₇₅-(NiCr)₂₅ Base: Their Structure and Properties//Ceramic Engineering and Science Proceedings, Wiley. – 2010. – Vol. 31, № 7. – P. 115-126.
 10. Sobol' O.V., Pogrebnjak A.D., Beresnev V.M. Vliyanie uslovij polucheniya na fazovyy sostav, strukturu i mehanicheskie harakteristiki vakuumnodugovykh pokrytij sistemy Zr-Ti-Si-N/FMM. – 2011. – Т. 112, № 2. – С. 199-206.
 11. Musil J., Vlcek J. and Zeman P.. Hard amorphous nanocomposite coatings with oxidation resistance above 1000 °C//Advances in Applied Ceramics. – 2008. – Vol. 107, № 3. – P. 148-154.
 12. Azarenkov N.A., Sobol' O.V., Beresnev V.M., Pogrebnjak O.D., Litovchenko S.V., Ivanov O.N. Materialovedenie neravnovesnogo sostoyaniya modifirovannoj poverhnosti: monografiya. – Sumy: Sumskij gosudarstvennyj universitet, 2012. – 683 с.
 13. Azarenkov N.A., Beresnev V.M., Pogrebnjak A.D., Kolesnikov D.A. Nanostrukturnye pokrytiya i nanomaterialy: Osnovy polucheniya. Svojstva. Oblasti primeneniya: Osobennosti sovremennogo nanostrukturnogo napravleniya v nanotehnologii. – M.: URSS, 2012. – 368 с.
 14. Lavrent'ev V.I., Pogrebnjak A.D., Shandrik R. 'Evoluciya vakansionnyh defektov v poverhnostnykh sloyah metalla pri impul'snom vozdejstvii 'elektromnym puchkom//Pis'ma v Zh'ETF. – 1997. – № 65. – С. 618-622.
 15. Rempel' S.V., Gusev A.I. Poverhnostnaya segregaciya v raspadayuschihsyah karbidnyh tverdyh rastvorah//Pis'ma v Zh'ETF. – 2008. № 88.– С. 508-513.
 16. Simnra.com.
 17. Pogrebnjak A.D., Ponomarev A.G., Kolesnikov D.A., Beresnev V.M., Komarov F.F., Mel'nik S.S., Kaverin M.V. Effect of mass transfer and segregation on the formation of superhard nanostructured Ti-Hf-N(Fe) coatings//Technical Physics Letters. – 2012. – Vol. 38, No. 7. – P. 623-626.
 18. Krause-Rehberg R., Leipner H.S. Positron Annihilation in Semiconductors: Defect Studies. – New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003. – P. 387.

19. Pogrebnjak A.D., Il'yashenko M.V., Kaverin M.V., Shpylenko A.P., Pshyk A.V., Beresnev V.M., Kirik G.V., Erdybayeva N.K., Makhmudov N.A., Kollisnichenko O.V., Tyurin Yu.N., Shpak A.P. Physical and mechanical properties of the nanocomposite and combined Ti-N-Si/WC-Co-Cr/ and Ti-N-Si/(Cr₃C₂)₇₅-(NiCr)₂₅ coatings//Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2009. – Vol. 1. – P. 66-77.
20. Sobol' O.V., Pogrebnjak A.D., Beresnev V.M. Vliyaniye usloviy polucheniya na fazovyy sostav, strukturu i mehanicheskie harakteristiki vakuumno-dugovykh pokrytij sistemy Zr-Ti-Si-N//FMM. – 2011. – T. 112, №2. – S.199-206.
21. Sobol' O.V., Andreev A.A., Gorban' V.F., Krapivka N.A., Stolbovoj V.A., Serdyuk I.V., Fil'chikov V.E. O vosproizvodimosti odnofaznogo strukturnogo sostoyaniya mnogo'elementnoj vysoko'entropijnoj sistemy Ti-V-Zr-Nb-Hf i vysokotverdykh nitridov na ee osnove pri ih formirovanii vakuumno-dugovym metodom//Pis'ma v ZhTF. – 2012. – T. 38, Vyp. 13. – S. 41-48.
22. Pogrebnjak A.D., Shpak A.P., Azarenkov N.A., Beresnev V.M. Struktura i svojstva tverdyh i sverhtverdykh nanokompozitnykh pokrytij//UFN. – 2009. – T. 179. – S. 35-64.
23. Smiltz K. Dzh. Metally: sprav. Izdan./Per. s angl. Spravochnik. Izdanie 5-e, 1980. – 447 c.
24. Pogrebnjak A.D., Sobol' O.V., Beresnev V.M. Osobennosti strukturnogo sostoyaniya i mehanicheskikh svojstv pokrytij ZrN i Zr (Ti) -Si-N, poluchennykh ionno-plazmennymi metodami//Pis'ma v ZhTF. – 2009. – T. 35. – S. 103-110.
25. Pogrebnjak A.D., Ponomarev A.G., Shpak A.P., Kunitskii Yu.A. Application of micro- and nano-probes to the analysis of small-sized 3D materials, nanosystems, and nanoobjects//Physics-Uspekhi. – 2012. – Vol. 55. – P. 270-300.
26. Musil J. Hard and superhard nanocomposite coatings//Surface and Coatings Technology. – 2000. – Vol. 125. – P. 322-330.
27. Korotaev A.D., Borisov V.D., Moshkov V.Yu. Uprugo-napryazhennoe sostoyanie mnogo'elementnykh sverhtverdykh pokrytij//Fizicheskaya mezomehanika. – 2009. – T. 12, № 4. – S. 79-91.
28. <<http://www.iso.org>>.
29. Andrievskij R.A., Kalinnikov G.V., Hellgren N., Sandstrom P., Shtanskij D.V. Nanoindentirovanie i deformacionnye harakteristiki nanostrukturnykh boridonitridnykh plenok//FTT. – 2000. – T. 42, № 9. – P. 1624-1627.
30. Andrievskij R.A., Glezer A.M. Prochnost' nanostruktur//UFN. – 2009. – T. 179, № 4. – S. 337-358.
31. Zhang R.F., Argon A.S., Veprék S. Electronic structure, stability, and mechanism of the decohesion and shear of interfaces in superhard nanocomposites and heterostructures//Phys. Rev. – 2009. – Vol. 79. – P. 245426.
32. Musil J., Baroch P., Zeman P. Hard nanocomposite coatings. Present Status and Trends: in Book Plasma Surface Engineering and its Practical Applications/ Edit. R. Wei, Research Singpost. Publ, 2007.
33. Uglov V.V., Anisichik V.M., Zlatskij S.V., Abadias G., Dub. S.N. Structural and mechanical stability upon annealing of arc-deposited Ti-Zr-N coatings// Surf. and Coat. Tech. – 2008. – Vol. 202. – P. 2394-2398.
34. Shaefer H.-E. Investigation of Thermal Equilibrium Vacancies in Metals by Positron Annihilation//Phys. Stat. Sol. (a). – 1987. – Vol. 102, Iss. 1. – P. 47-65.
35. Rempel' S.V., Gusev A.I. Poverhnostnaya segregaciya v raspadayuschisya karbidnykh tverdykh rastvorah//Pis'ma v Zh'ETF, 2008. – T. 88, Vyp. 7. – S. 508-513.
36. Wüschum R., Farber P., Dittmar R., Scharwaechter P., Frank W., Schaefer H.-E. Thermal Vacancy Formation and Self-Diffusion in Intermetallic Fe₃Si Nanocrystallites of Nanocomposite Alloys//Phys. Rev. Lett. 1997. – Vol. 79, Iss. 24. – P. 4918-4921.
37. Lavrent'ev V.I., Pogrebnjak A.D., R. Shandrik, Lokal'nye poverhnostnye segregacii implantirovannogo alyuminiya v slabodefektном kristalle zheleza//Pis'ma v Zh'ETF. – 1997. – T. 65, Vyp. 1. – S. 86-89.
38. Gusev A.I. Nanomaterialy, nanostrukturny, nanotekhnologii. – M.: FIZMATLIT, 2005. – 416 c.
39. Veprék S., Veprék-Heijman M.G.J. Limits to the preparation of superhard nanocomposites: Impurities, deposition and annealing temperature//Thin Solid Films. – 2012. – Vol. 522, – P. 274-282.
40. Krause-Rehberg R. and Leipner H.S. Positron Annihilation on Semiconductors. Study of Defects// Springer-Verlag, Berlin. Series "Solid-State Sciences". – 1999. – Vol. 127. – P. 378.
41. Pogrebnjak A.D., Shpak A.P., Beresnev V.M., Kolesnikov D.A., Kunitsky Y u.A., Sobol O.V., Uglov V.V., Komarov F.F., Shpylenko A.P., Demyanenko A.A., Baidak V.S., Grudnitskii V.V. Effect of Thermal Annealing in Vacuum and Air on Nanograin Sizes in Hard and Superhard Coatings Zr-Ti-Si-N Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2012. – Vol. 12, №12. – P. 9213-9219.
42. Pogrebnjak A.D., Beresnev V.M. Nanocoatings Nanosystems Nanotechnologies, Bentham//Sci. Publ., Bentham e books. – 2012. – P. 158.
43. Korotaev A.D., Borisov D.P., Meshkov V.Yu., Ovchinnikov S.V. i dr. Nanokompozitnye i nanostrukturnye sverhtverdye pokrytiya sistemy Ti-Si-B-N//Izv. Vuzov. Fizika. – 2007. – T. 50, № 10. – C. 13-23.

44. Korotaev A.D., Borisov V.D., Moshkov V.Yu., Ovchinnikov S.V., Pinzhin Yu.P., Tyumencev A.N. Uprugonapryazhennoe sostoyanie mnogo'elementnyh sverhtverdyh pokrytij//Fizicheskaya mezomehanika. – 2009. – Т. 12, № 4. – S. 79-92.
45. Musil J. Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness//Surf. and Coat. Tech. – 2012. – Vol. 207. – P. 50-65.
46. Misaelides P., Hadzidimitrion A., Noli F., Pavlidou E., Pogrebnyak A.D.//Appl. Surf. Sci. – 2006. – Vol. 252 (23). – P. 8043-8049.