

## ФИЗИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МНОГОЭЛЕМЕНТНЫХ, КОМПОЗИЦИОННЫХ (МНОГОФАЗНЫХ) ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМИ МЕТОДАМИ

И. Н. Торяник<sup>1</sup>, У. С. Немченко<sup>1</sup>, А. Д. Погребняк<sup>2</sup>, О. В. Соболев<sup>3</sup>,  
С. С. Гранкин<sup>1</sup>, П. В. Турбин<sup>1,4</sup>, С. С. Битиманова<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, Украина

<sup>2</sup>Сумской государственной университет, Украина

<sup>3</sup>Харьковский национальный технический университет «ХПИ», Украина

<sup>4</sup>Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины

<sup>5</sup>Белгородский государственный национальный исследовательский университет,  
Российская Федерация

Поступила в редакцию 5. 11. 2013

В обзорной статье рассмотрены закономерности формирования многоэлементных, композиционных покрытий, получаемых ионно-плазменными методами. Рассмотрены эффективные способы совершенствования свойств покрытий путем их легирования элементами переходных металлов. В качестве распыляемых катодов рассматриваются многоэлементные композиционные материалы. На основе проведенного анализа результатов исследований предложены физико-технологические принципы создания новых материалов в виде покрытий, обладающих высокими физико-механическими характеристиками.

**Ключевые слова:** ионно-плазменные методы, многоэлементные и композиционные покрытия, физико-механические характеристики.

## ФІЗИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ БАГАТОЕЛЕМЕНТНИХ, КОМПОЗИЦІЙНИХ (БАГАТОФАЗНИХ) ПОКРИТТІВ, ОТРИМАНІХ ІОННО-ПЛАЗМОВОГО МЕТОДАМИ

І. М. Торяник, У. С. Немченко, О. Д. Погребняк, О. В. Соболев,  
С. С. Гранкін, П. В. Турбін, С. С. Бітімано́ва

В оглядовій статті розглянуті закономірності формування багатоелементних, композиційних покриттів, що одержуються іонно-плазмовими методами. Розглянуто ефективні способи вдосконалення властивостей покриттів шляхом їх легування елементами перехідних металів. В якості катодів, що розпилюються розглядаються багатоелементні композиційні матеріали. На основі проведеного аналізу результатів досліджень запропоновані фізико-технологічні принципи створення нових матеріалів у вигляді покриттів, яким властиві високі фізико-механічні характеристики.

**Ключові слова:** іонно-плазмові методи, багатоелементні та композиційні покриття, фізико-механічні характеристики.

## PHYSICAL FORMATION OF MULTIPLE, COMPOSITE (MULTIPHASE) COATINGS OBTAINED BY ION-PLASMA METHODS

I. N. Torianik, U. S. Nyenchenko, A. D. Pogrebnyak, O. V. Sobol',  
S. S. Grankin, P. V. Turbin, S. S. Bitimanova

This review article describes the laws of formation of multi-element and composite coatings obtained by means of ion-plasma methods. The effective methods to improve the properties of the coatings by doping them with transition metal elements have been considered. As the sputtered cathodes multi-element composite materials have been considered. Physical and technological principles of obtaining new materials in the form of coatings with high physical and mechanical characteristics have been suggested basing on the analysis of research results.

**Keywords:** ion-plasma methods, multi-element and composite coatings, physical and mechanical properties.

## ВВЕДЕНИЕ

Наиболее перспективным и интенсивно развивающимся способом повышения работоспособности рабочих поверхностей изделий является нанесение на поверхность материалов износостойких ионно-плазменных покрытий на основе нитридов и карбидов тугоплавких металлов. Эффективность использования покрытий во многом зависит от качества их адгезии к основе механических и физико-химических свойств (устойчивости к ударно-повторяющимся нагрузкам, склонности к хрупкому разрушению, твердости).

Этот комплекс свойств покрытий всегда был в центре внимания и традиционно подвергался оптимизации. Одним из путей воздействия на характер деформации и активации поверхностных слоев износостойких покрытий является их легирование. Наиболее эффективно оно при легировании тугоплавких металлов элементами, обеспечивающими повышение твердости, снижение коэффициента трения и схватываемости трущихся поверхностей. В последнее время большое внимание уделяется разработке покрытий с высокими физико-механическими свойствами и, в частности, твердых и сверхтвердых с твердостью 40—100 ГПа с высокими термической стабильностью и стойкостью к окислению [1—6].

## КЛАССИФИКАЦИЯ ПОКРЫТИЙ ПО ХИМИЧЕСКОМУ СОСТАВУ

Среди бинарных систем нитридов, нитрид титана (TiN) является наиболее широко используемым материалом в технике из-за его высоких механических свойств и коррозионной стойкости. Применяемые в настоящее время покрытия на основе нитрида титана, по своим возможностям во многом исчерпали себя, и, несомненно, не смогут обеспечить более радикального повышения надежности и улучшения эксплуатационных характеристик не только вновь создаваемого, но используемых в настоящее время различных изделий применяемых в машиностроении. В последнее десятилетие, получили широкое распространение многоэлементные покрытия, например ( $Ti_{1-x}Al_xN$ ),

для повышения твердости и стойкости режущего инструмента при высокоскоростной обработке. Кроме того добавление в покрытие алюминия приводит к увеличению стойкости к окислению при температурах от 770 К до 1070 К в связи с формированием на поверхности защитного слоя оксида алюминия. К положительным эффектам повышения функциональных свойств приводит добавление таких элементов как хром или цирконий с образованием тройной системы [7, 8].

Таким образом, переход от одноэлементных к двухэлементным покрытиям, а также к более сложным, за счет их легирования соответствующими элементами переходных металлов является эффективным способом, позволяющим в значительной степени изменить свойства покрытия.

Следующим шагом в универсализации свойств получаемых нитридных материалов стало создание на их основе многослойных периодических систем с одной стороны, а с другой — получение многоэлементных покрытий на основе четырех и пятиэлементных покрытий, в которых соответственно присутствовали 3—4 составляющих переходных металлов и азот, как компонент наполнения, стимулирующий сильные ковалентные связи. Среди таких покрытий, демонстрирующих высокие функциональные характеристики, особое место занимают многоэлементные покрытия, полученные в виде твердых растворов внедрения на основе нитридов титана, циркония, гафния, кремния и т. п. Как следует, из полученных в последнее время результатов [2, 5] одним из приоритетных направлений современного физического материаловедения является разработка новых материалов в виде нанокompозитных покрытий. Это особый класс покрытий, характеризующейся гетерогенной структурой, образованной практически не взаимодействующими фазами со средним линейным размером структурных элементов <100 нм. Они состоят, как минимум, из двух фаз с нанокристаллической и аморфной структурой.

В этом направлении в настоящее время наибольшие успехи были достигнуты для

**Классификация покрытий по химическому составу**

Типы покрытий	Состав покрытий
Одноэлементные	На основе соединений одного из элементов металлов, покрытия: ZrN, TiC, TiN, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и т. д.
Многоэлементные	На основе элементов из двух и более металлов в виде твердых растворов, покрытия: (TiAl)N, (TiMo)N, (TiZr)N, (TiHf)N и т. д.
Композиционные (многофазные)	На основе смесей двух и более фаз металлов, например: TiN-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , AlN-(TiCr)B <sub>2</sub> , ZrB <sub>2</sub> -ZrSi <sub>2</sub> -LaB <sub>6</sub>

систем с полной или практически полной несмешиваемостью составляющих, находящихся в состоянии при котором твердые нанокристаллиты полностью окружены материалом другой фазы в аморфном состоянии.

Покрытия на основе композиционных систем перспективных составов, имеют нанокристаллическую структуру и значительно превосходят покрытия из одноэлементных и многоэлементных нитридов или карбидов по твердости и стойкости к окислению на воздухе при высоких температурах [9—11].

Наиболее часто для получения этих систем используются следующие ионно-плазменные методы: вакуумно-дуговое осаждение и магнетронное распыление [12—14].

**МНОГОЭЛЕМЕНТНЫЕ ПОКРЫТИЯ**

Многоэлементные покрытия на основе нитридов двух и более металлов отличаются от одноэлементных более совершенными физико-механическими характеристиками, повышенной термостойкостью и нашли широкое применение в качестве износостойких антифрикционных поверхностных слоев в машиностроении и в микроскопических электромеханических системах, а также как барьерные слои в микроэлектронике.

Исследование многоэлементных систем на основе тройных нитридов, состоящих из отдельных компонент, таких как Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N, Ti<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>N, Ti<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>N показало, что покрытия системы Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N при малом содержании Al представляет собой однофазную ГЦК структуру (структурный тип NaCl) [15].

Покрытия Ti<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>N и Ti<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>N также характеризуются простой ГЦК кристаллической решеткой. Это можно объяснить наличием

определенного количества сильных нитридообразующих элементов, стимулирующих формирования простой ГЦК решетки, что и приводит к стабилизации во всем концентрационном интервале именно такого однофазного состояния твердого раствора.

Характерно, что устойчивость такого состояния сохраняется вплоть до высоких температур в 1270 К, т. е. разделения фаз не происходит, даже после отжига при такой высокой температуре и длительном временном интервале отжига.

Это показывает, что ГЦК твердый раствор нитрида является термодинамически стабильным по крайней мере до температуры в 1270 К. Подача отрицательного потенциала смещения на подложку может быть использована для повышения адгезии, изменения фазово-структурного и напряженного состояний, увеличения реакционной способности при фазообразовании и др. [16, 17].

Исследованию особенностей структурно-фазового состояния многоэлементных покрытий на основе Zr, Ti, Si и N, полученных методом вакуумно-дугового осаждения, посвящена работа [18]. По результатам рентгеновских исследований, покрытий системы (Zr, Ti, Si)N явно определяются дифракционные рефлексы, относящиеся к твердому раствору (Zr, Ti)N на основе ZrN с кубической решеткой типа NaCl (рис. 1).

Установлено, что во всем исследованном интервале давлений и потенциалов смещения ( $U_{см} = -100$  и  $U_{см} = -200$ ) по рентгенограммам в покрытиях микронной толщины выявляются кристаллиты (Zr, Ti)N твердого раствора на основе ZrN с кубической решеткой типа NaCl. Присутствие Si в покрытии

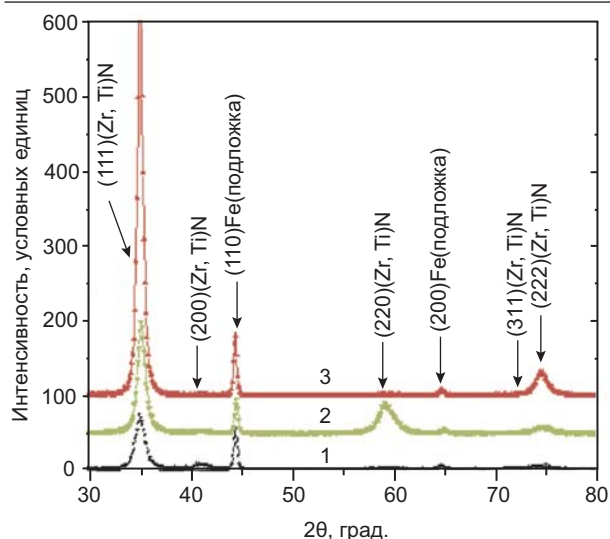


Рис. 1. Участки рентгенограмм покрытий на основе Zr, Ti, Si и N: 1)  $U_{\text{см}} = -100$  В,  $P = 0,3$  Па; 2)  $U_{\text{см}} = -200$  В,  $P = 0,3$  Па, 3)  $U_{\text{см}} = -200$  В,  $P = 0,7$  Па [18]

должно приводить к образованию силицидов, которые, однако, не выявляются, по-видимому, из-за их высокой дисперсности и слабой отражательной способности.

В последние несколько лет получила развитие концепция создания многоэлементных покрытий, где в качестве испаряемого материала используются высокоэнтروпийные сплавы. При этом в результате эффекта интенсивного перемешивания возрастает энтропийный вклад, что стабилизирует образование твердого раствора с простой структурой.

Рентгенограммы покрытий многоэлементной системы (Al-Cr-Ta-Ti-Zr)N, полученных при различных температурах подложки представлены на рис. 2 [19].

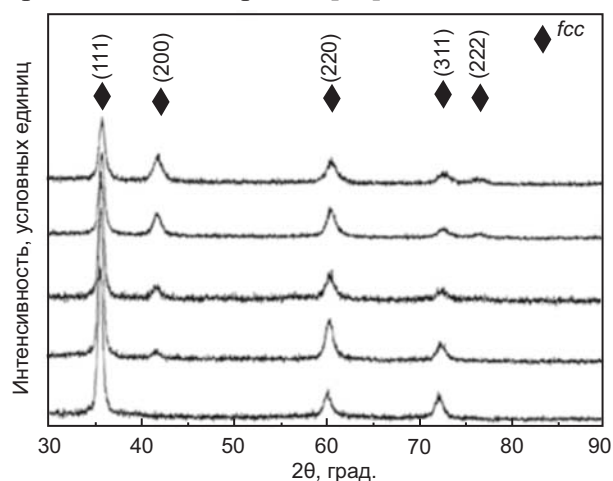


Рис. 2. Рентгенограммы (Al-Cr-Ta-Ti-Zr)N покрытий, нанесенных при различных температурах подложки [19]

По (111), (200), (220) и (311) пикам (Al-Cr-Ta-Ti-Zr)N покрытия идентифицируются, как покрытия, имеющие ГЦК кристаллическую структуру (структурного типа NaCl). При этом выявленная, только одна группа пиков указывает на то, что указанные покрытия образованы на основе однофазного нитрида твердого раствора.

Для достижения наивысших функциональных свойств в качестве составляющих используют переходные *d*-металлы с высокой отрицательной энтальпией нитридообразования (см. табл. 2), что обеспечивает высокую их твердость (см. табл. 3.) и прочность [20].

Одним из направлений использования этих покрытий в последнее время стали диффузионные барьеры в электронике (в большинстве случаев между Si и Cu). В этом случае использование в сплавах сильных нитридообразующих элементов, в следствие сильной Me-N связи, повышает химическую стабильность такого барьера.

В случае медной металлизации на кремнии реакции между Cu и Si были предотвращены при использовании барьеров из нитридов (Al-Cr-Ta-Ti-Zr)N [19], (Ti-V-Cr-Zr-Hf)N [29], (Al-Cr-Ta-Ti-Zr-Ru)N [30] и (Al-Cr-Nb-Si-Ta-Ti-V-Zr)N [31] до температур 1070 К, 1170 К, 970 К и 1120 К соответственно.

В работе [27] исследовалось влияние отжига на изменение твердости и модуля Юнга высокоэнтропийных нитридных покрытий (Al-Cr-Nb-Si-Ti-V)N. Покрытия получены при помощи метода магнетронного распыления.

Условия осаждения следующие: в начале была подготовлена мишень путем вакуумно-дуговой плавки сверхчистых элементов Al, Cr, Nb, Si, Ti и V, которая переплавлялась пять раз для достижения гомогенизации сплава. Затем, в рабочей камере магнетрона осаждалось нитридное покрытие на подложку из (001) Si.

Напряжение смещения на подложке составляло  $-100$  В, мощность реактивного распыления 200 Вт, начальное давление газов в рабочей камере  $2,7 \times 10^{-3}$  Па. Концентрация азота в смеси газов равнялась 28 %. Покрытия, полученные при  $T_{\text{подл}} = 570$  К,



**Энтальпии образования ( $H$ ) пяти бинарных систем нитридов переходных металлов и некоторых силицидов на основе базовых элементов [20]**

$\Delta H$	TiN	TiSi <sub>2</sub>	VN	VSi <sub>2</sub>	CrN	CrSi <sub>2</sub>	ZrN	ZrSi <sub>2</sub>	HfN
кДж/мол	-337,7	-171,0	-217,2	-120,6	-117,2	-77,4	-365,3	-153,9	-373,6

отжигались при температурах 870 К и 1270 К в течении пяти часов при давлении 1,3 Па. Можно отметить, что после отжига при температуре 1270 К структура покрытий и тип решетки остаются неизменными. Это можно объяснить тем, что ГЦК структура данного покрытия стабилизируется за счет эффекта высокой энтропии, которая присутствует в переходных металлах.

Ar + N<sub>2</sub> смешанной атмосфере при рабочем давлении  $6,67 \times 10^{-1}$  Па и температуре 723 К и потоке Ar и N<sub>2</sub> 100 и 4 SCCM, соответственно. Отжиг проводился в модульной печи в течение 2 часов, покрытия были запаяны в кварцевые трубки под давлением  $2,67 \times 10^{-3}$  Па.

Изучение структурного состояния показало, что покрытия имеют однофазную стру-

Таблица 3

**Твердость многоэлементных покрытий [21]**

Состав композиции	Максимальная твердость (ГПа)	Примечание
(Al-Cr-Ni-Si-Ti)N	15	[22]
(Ti-V-Cr-Zr-Y)N	18	[23]
(Al-Cr-Mo-Si-Ti)N	25	[24]
(Ti-Al-Cr-Si-V)N	31	[25]
(Al-Cr-Ta-Ti-Zr)N	35	[19]
(Al-Mo-Nb-Si-Ta-Ti-V-Zr)N	37	[26]
Al-Cr-Nb-Si-Ti-V)N	41	[27]
(Ti-Hf-Zr-V-Nb)N		[28]

На рис. 3 приведены графики изменения твердости и модуля упругости покрытий при увеличении температуры отжига.

Как видно из графиков, твердость практически остается неизменной вплоть до температуры отжига в 1170 К, а затем немного уменьшается. Модуль Юнга с повышением температуры отжига увеличивается до максимального значения при температуре отжига в 1170 К, а потом уменьшается.

Уменьшение данных параметров объясняется тем, что во время отжига на поверхности покрытия образуется тонкий оксидный шар (толщиной около 20 нм). В работе [32] проанализировано влияние вакуумного отжига при температурах 973—1173 К на структурно-фазовое состояние покрытий (Ti-V-Cr-Zr-Hf)N толщиной 1,4 мкм, полученных при потенциале смещения -100 В, в

структуру твердого раствора с характерной ГЦК решеткой, которая сохраняется для всего интервала температур вакуумного отжига. Стабильность ГЦК фазы твердого раствора обусловлена эффектом высокой энтропии. Кроме того, было выявлено, что отжиг даже при наибольшей температуре 1170 К приводит к сравнительно небольшому увеличению размеров от 6,4 нм до 9,3 нм и снижению периода решетки с 0,4390 нм до 0,4361 нм. Детальный анализ микроструктуры методом просвечивающей электронной микроскопии в сочетании с микродифракцией (рис. 4) показал, что структура покрытия после его получения состояла из толстого аморфного слоя вблизи подложки (зона А), а затем четко выделенных V-образных колонн, образующихся выше аморфного слоя (зона В). Образование аморфного слоя (слоя нитрида)

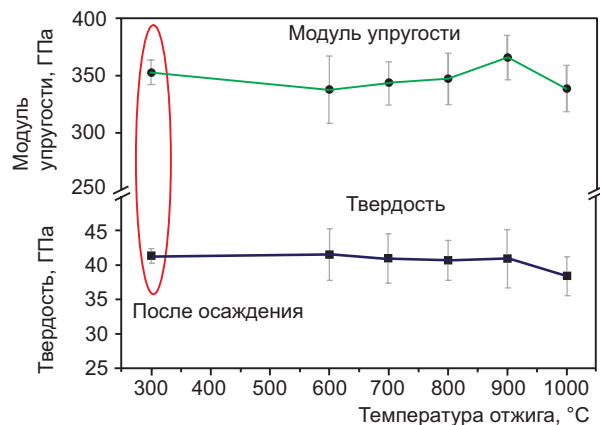
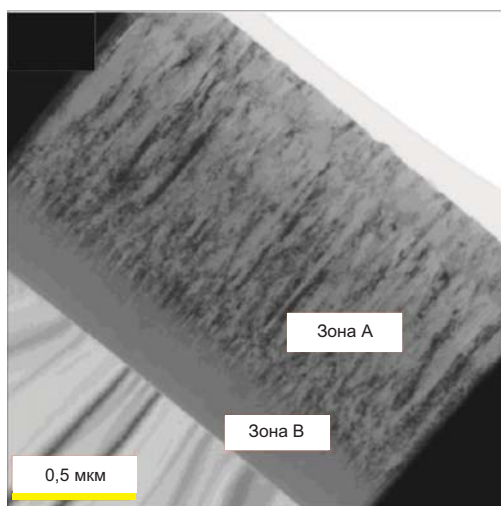
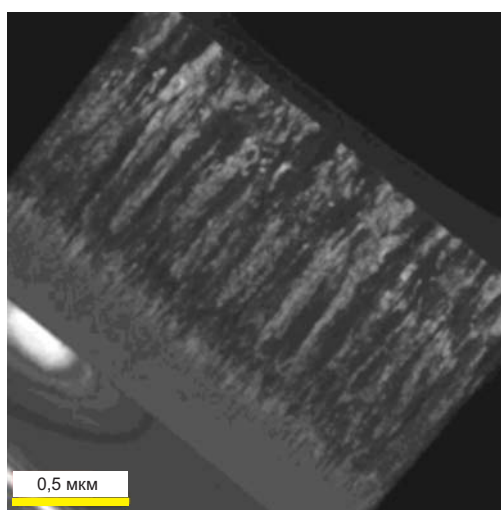


Рис. 3. Изменение твердости и модуля Юнга покрытий (Al-Cr-Nb-Si-Ti-V)N после проведения отжига

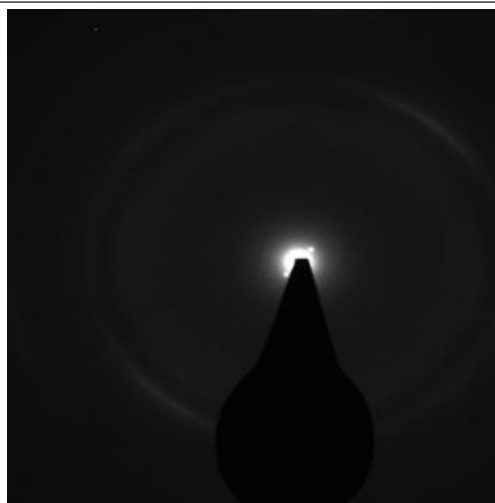
связано, главным образом, с большими искажениями решетки, вызванными включением различных по размерам атомов. Этот эффект усиливается в результате ионной бомбардировки.



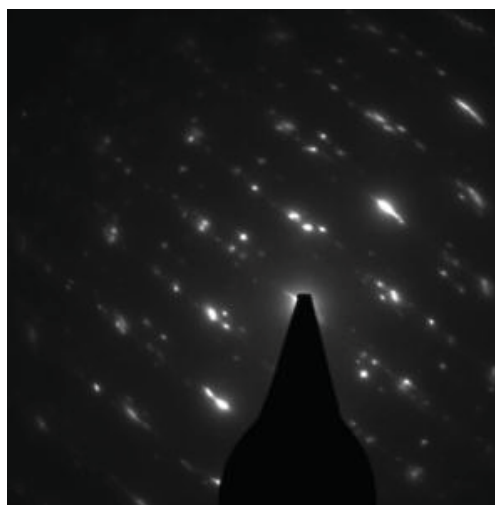
а



б



в



г

Рис. 4. ПЭМ изображение поперечного сечения непосредственно после осаждения (Ti-V-Cr-Zr-Hf)N покрытий: а — светлое поле; б — темное поле; в — микродифракция зоны А; г — микродифракция зоны В [33]

Картины микродифракции подтверждают однофазность структуры (Ti-V-Cr-Zr-Hf)N покрытия, что свидетельствует об исключении разделения фаз в структуру и свойства.

Вакуумно-дуговое осаждение высокоэнтропийной системы Ti-V-Zr-Nb-Hf с *bcc*-кристаллической решеткой и содержанием элементов, близким к эквивалентному в вакууме (давление остаточной атмосферы 0,0066 Па), привело к формированию покрытий с сохраненной однофазностью, т. е. с *bcc*-кристаллической решеткой и сильной текстурой с осью [110], параллельной направлению падения пленкообразующих частиц (рис. 5) [34]. В случае осаждения покрытий в присутствии азотной атмосферы

происходит формирование однофазного поликристаллического нетекстурированного состояния с *fcc*-решеткой даже при подаче высокого  $U_{см} = -200$  В. Размеры кристаллитов изменяются от 35 нм при  $U_{см} = -100$  В до 50 нм при  $U_{см} = -200$  В.

Следует отметить, что приведенные выше закономерности формирования структурно-фазового состояния и свойств многоэлементных покрытий, полученных как методами вакуумно-дугового осаждения так и методами магнетронного распыления обладают высокой общностью.

### КОМПОЗИЦИОННЫЕ (МНОГОФАЗНЫЕ ПОКРЫТИЯ)

Для получения твердых композитных покрытий необходимо сформировать структуру так, чтобы, во-первых, обе фазы были в кристаллическом состоянии или одна в кристаллическом, а вторая — в аморфном состоянии; во-вторых, зерна основной фазы должны иметь преимущественную кристаллографическую ориентацию. Материалы — покрытия, с очень малым размером зерен ( $\leq 10-15$  нм), проявляют совершенно новые свойства, и ведут себе иначе по сравнению с традиционными покрытиями, состоящими из зерен больших размеров. Эти факторы являются основной движущей силой, стимулирующей развитие и изучение нанокомпозитных покрытий. Одной из наиболее перспективных в этой области систем являются системы на основе композиции ПМ-Si-N, где ПМ — переходной металл, такой как Mo, Zr, Ti, W и др. [35—40].

Идеализированная модель твердого нанокомпозитного покрытия предложена в работах Вепрека и соавторов [2, 41]. Нанокомпозит состоит из матрицы аморфного нитрида кремния  $Si_3N_4$  с включениями нанокристаллитов TiN и выделениями  $TiSi_2$ , на тройных стыках зерен нитрида титана.

При этом указанные выделения могут быть как нанокристаллическими, так и аморфными. Необходимо отметить, что к наноматериалам не принято относить традиционные дисперсно-упрочненные сплавы, в структуре которых имеются мелкие частицы нанометровых размеров, занимающие

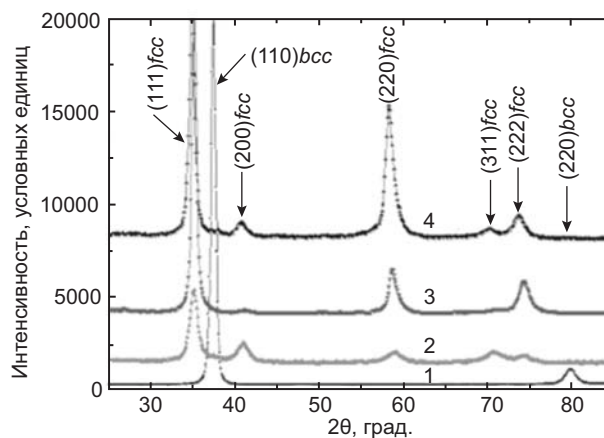


Рис. 5. Участки дифракционных спектров вакуумно-дуговых покрытий высокоэнтропийной системы Ti-V-Zr-Nb-Hf, полученных при условиях: 1 — в отсутствие азотной атмосферы ( $H = 8,2$  ГПа,  $E = 105$  ГПа); 2 — при давлении азота  $P_N = 0,27$  Па и  $U_{см} = -50$  В ( $H = 59$  ГПа,  $E = 401$  ГПа); 3 —  $P_N = 0,27$  Па и  $U_{см} = -100$  В ( $H = 64$  ГПа,  $E = 436$  ГПа); 4 —  $P_N = 0,27$  Па и  $U_{см} = -100$  В ( $H = 70$  ГПа,  $E = 429$  ГПа) [34]

объемную долю всего лишь 5—20 %. Среди возможных композиционных покрытий система Mo-Si-N интересна тем, что состоит из компонентов с достаточно большой разницей энергии сродства с азотом, а потому является сильно структурно чувствительной к физико-технологическим параметрам осаждения.

Пленки Mo-Si-N [42] получались магнетронным методом распыления (прямоточный, несбалансированный магнетрон, оснащенный  $MoSi_2$  сплавной мишенью) в смеси аргона и азота. Характер формирования фазового состава пленки Mo-Si-N с увеличенным  $P_N$  свидетельствует, что реактивное магнетронное распыление при постоянном токе из мишени  $MoSi_2$  дает возможность получить два типа нанокомпозитов: (1)  $MoSi_2 + Mo + Si_3N_4$  при  $P_N < 0,18$  Па и (2)  $Si_3N_4 + MoN_x$  при  $P_N > 0,18$  Па.

Соединения первой группы являются кристаллическими и содержат низкое количество фазы  $\alpha-Si_3N_4$ . Напротив, соединения второй группы являются рентгеноаморфными, и фаза  $\alpha-Si_3N_4$  доминирует в этих пленках.

В работе [43] исследовались покрытия, синтезированные методом вакуумно-дугового осаждения при совмещенных плазменных потоках титана и хрома переменной плотности  $(Ti_xCr_{1-x})N$  ( $0,60 < x < 0,84$  и  $0,25 < x < 0,67$ ).

Обнаружено, что при изменении плотности плазменных потоков титана и хрома могут формироваться, как однофазная  $(\text{Ti, Cr})\text{N}$ , так и двухфазная системы  $(\text{Ti, Cr})\text{N}$  и  $\text{TiN}$ .

Система  $\text{Hf-Al-N}$  исследовалась в работе [44]. Покрытия формировались реактивным распылением из двух магнетронов  $\text{Hf}$  и  $\text{Al}$  в среде реакционного газа. Эта система представляет интерес по двум причинам: 1)  $\text{HfN}$  — наиболее тугоплавкий нитрид с наибольшим модулем упругости и 2) кубическая структура  $\text{HfN}$  и гексагональная у  $\text{AlN}$  не смешиваются в равновесном состоянии, что представляет интерес для образования композиционного многофазного покрытия.

Полученные покрытия  $\text{Hf}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  состояли из метастабильной кубической фазы типа  $\text{NaCl}$ , несмотря на большое рассогласование (9 %) между решетками  $\text{HfN}$  и  $\text{AlN}$ . При более высоких концентрациях алюминия в покрытиях (более 0,5) появлялись зерна второй фазы, обогащенной  $\text{AlN}$ .

В работе [45] исследовался фазовый состав покрытий системы  $(\text{Ti-Hf-Si})\text{N}$ , полученных методом вакуумно-дугового осаждения с использованием магнитной сепарации и прямого пучка.

Рентгеноструктурные исследования выявили, что полученные покрытия формируются на основе двухфазной системы: фаза твердого раствора  $(\text{Ti, Hf})\text{N}$  и квазиаморфные фазы  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{HfSi}_2$  (рис. 6).

Исследование многокомпонентных покрытий системы  $(\text{Ti-Al-Cr-Zr-Nb})\text{N}$ , полученных методом Arc-PVD на установке ионно-плазменного нанесения покрытий в вакууме «Булат» — «ННВ 6.6 — И1» в среде реакционного газа азота, снабженной тремя дуговыми испарителями ( $\text{Ti-Al}$ ,  $\text{Zr-Nb}$ ,  $\text{Cr}$ ), расположенными горизонтально в одной плоскости [46]. Титан-алюминиевый и цирконий-ниобиевый катоды были подключены через сепаратор капельной фазы, а хромовый — прямоточно. Титан-алюминиевый катод был изготовлен из сплава состава  $\text{Al } 5,5 \text{ ат. \%}$  и  $\text{Ti } 94,5 \text{ ат. \%}$ ; цирконий-ниобиевый катод — как составной: циркониевая основа со вставкой из ниобия с отношением площадей  $\text{Zr} : \text{Nb} = 3 : 1$ .

Нанесение покрытий осуществлялось при различных условиях: токе дуги на цирконий-ниобиевом катоде ( $I_{\text{ZrNb}} = 135$  и  $170 \text{ A}$ ) и потенциале смещения на субстрате ( $U_{\text{см}} = -80 \text{ В}$ ,  $-120 \text{ В}$  и  $-160 \text{ В}$ ).

Ток дуги на титан-алюминиевом и хромовом катодах не изменялся и составлял соответственно  $120$  и  $90 \text{ A}$ . Давление реакционного газа азота  $P_{\text{N}} = 3 \times 10^{-3} \text{ Па}$ . Результаты исследований фазового состава показывают, что покрытие состоит из двух фаз — на основе  $\text{ZrN}$  и  $\text{TiN}$ ; видимо, атомы металлов ( $\text{Al}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Nb}$  и  $\text{Zr}$ ) растворяются в указанных нитридах, изменяя периоды их решеток.

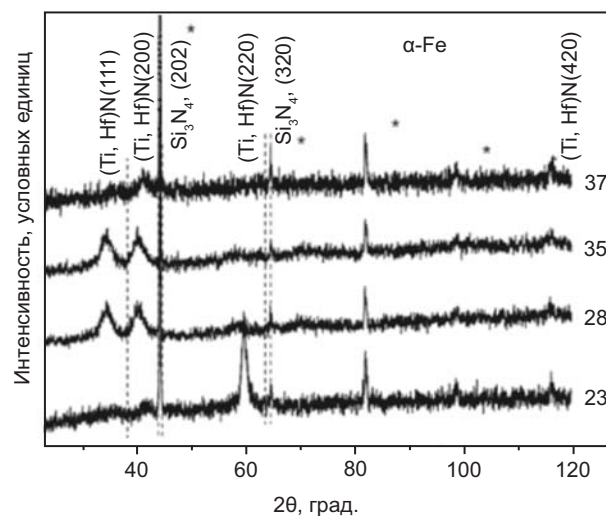


Рис. 6. Дифракционные спектры покрытий, осажденных на стальную подложку при режимах: (23) —  $-100 \text{ В}$ , магнитная сепарация; (28) —  $-200 \text{ В}$ , прямоточный пучок; (35) —  $-100 \text{ В}$ , прямоточный пучок; (37) —  $-200 \text{ В}$ , магнитная сепарация [45]

В случае снижения тока дуги на цирконий-ниобиевом катоде до  $120 \text{ A}$  с соответствующим уменьшением содержания циркония и ниобия покрытие переходит из двухфазной области в однофазную на основе  $\text{TiN}$ . На основе проведенного анализа литературных данных, а также проведенных нами исследований, предложены физико-технологические принципы создания новых материалов в виде покрытий, обладающих высокими физико-механическими характеристиками (рис. 7).

С одной стороны формирование многоэлементных покрытий в виде однофазного твердого раствора на основе нитридов переходных металлов. Атомы легирующих элементов встраиваются в кристаллическую



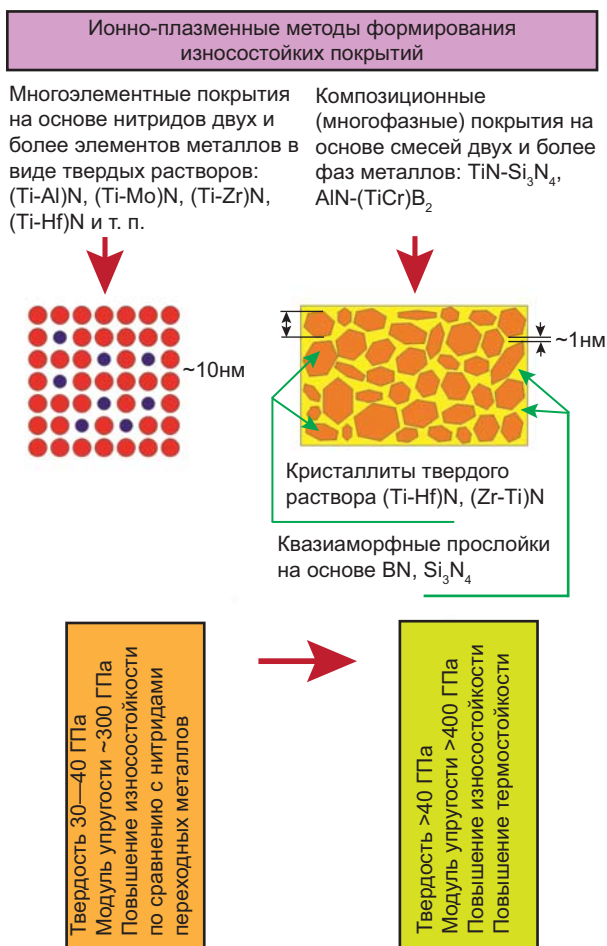


Рис. 7. Схема формирования многоэлементных и композиционных покрытий

решетку нитрида переходного металла и, в связи с различием атомных радиусов, создают напряжения препятствующие деформации, что повышает твердость до 30—40 ГПа и сопротивление сдвигу. Формирование композиционных (многофазных) покрытий основано на термодинамическом разделении фаз, что обеспечивает образование стабильной структуры. Это достигается в процессе нанесения покрытия при достаточно высоких концентрациях и активности азота.

Температура подложки должна превышать 770 К. Азот обеспечивает высокие термодинамические движущие силы, а температура подложки обеспечивает контролируемую диффузией сегрегацию фаз, так чтобы процесс сегрегации успел пройти достаточно быстро во время нанесения.

Максимальная твердость может быть достигнута, например, когда монослой ковалентного нитрида, такого как Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> или BN покрывает поверхность полярного твердого

нанокристаллита из нитрида переходного металла. Также возможна обобщенная концепция формирования покрытий, объединяющая сформулированные выше принципы.

Таким образом, можно сделать выводы, что важнейшей задачей на современном уровне развития технологий поверхностного упрочнения материалов путем нанесения покрытий является изыскание новых составов и композиций, которые бы обеспечивали более высокие физико-механические характеристики для работы в экстремальных условиях (режущий инструмент при обработке широкого спектра конструкционных материалов, в том числе труднообрабатываемых аустенитных нержавеющей сталей, титановых сплавов и т. п., а также узлы трения).

Работа выполнялась авторами в рамках комплексных госбюджетных НИР 0112U005920, 0112U006974 и 0113U001079, финансируемых Министерством образования и науки Украины.

Авторы выражают благодарность В. М. Бересневу профессору кафедры материалов реакторостроения и физических технологий Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина за содержательное обсуждение данной работы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Дробышевская А. А., Давыдов И. В., Фурсова Е. В., Береснев В. М. Нанокompозитные покрытия на основе нитридов переходных металлов // ФИП. — 2008. — Т. 5, № 1—2. — С. 93—98.
2. 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—64
3. Азаренков Н. А., Соболев О. В., Береснев В. М., Погребняк А. Д., Литовченко С. В., Иванов О. Н. Материаловедение неравновесного состояния модифицированной поверхности. — Сумы: Сумской государственный университет, 2012. — 682 с.
4. Азаренков Н. А., Береснев В. М., Погребняк А. Д., Колесников Д. А. Наноструктурные покрытия и наноматериалы. — М.: Книжный дом «Либриком», 2013. — 368 с.
5. Pogrebnjak A. D., Beresnev V. M. Hard Nanocomposite Coatings, Their Structure and

- Properties. In Books «Nanocomposites — New Trends and Developments», Ch. 6. — 2012. — P. 123—160.
6. Коротаев А. Д., Мошков В. Ю., Овчинников С. В., Пинжин Ю. П., Савостиков В. М., Тюменцев А. Н. Наноструктурные и нанокompозитные сверхтвердые покрытия // Физическая мезомеханика. — 2005. — Т. 8, № 5. — С. 103—116.
  7. Uchida M., Nihira N., Mitsuo A., Toyoda K., Kubota K., Aizawa T. Friction and wear properties of CrAlN and CrVN films deposited by cathodic arc ion plating method // Surf. Coat. Technol. — 2004. — Vol. 177—178. — P. 627—630.
  8. Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.-J., Gan J.-Y., Chin T.-S., Shun T.-T., Tsau C.-H., Chang S.-Y. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes // Adv. Eng. Mater. — 2004. — Vol. 6, No. 5. — P. 299—303.
  9. Musil J. «Properties of hard nanocomposite thin films», in Nanocomposite Thin Films and Coatings: Processing, Properties and Performance, Ch. 5, Eds. S. Zhang, A. Nasar. — London: Imperial College Press, 2007. — P. 281—328.
  10. Zeman P., Musil J., Daniel R. High-temperature oxidation resistance of Ta-Si-N films with a high Si content // Surf. and Coat. Technol. — 2006. — Vol. 200. — P. 4091—4096.
  11. Musil J., Zeman P. Nanocomposite Hard  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ /  $\text{MeN}_x$  Coatings with High Thermal Stability and High Oxidation Resistance // Solid State Phenomen. — 2007. — Vol. 127. — P. 31—36.
  12. Roos J. P., Celis J. P., Vancoille E., Veltrop H., Boelens S., Jungblut F., Ebberink J., Homberg H. Interrelationship between processing, coating properties and functional properties of steered arc physically vapour deposited (Ti, Al)N and (Ti, Nb)N coatings // Thin Solid Films, 1990. — Vol. 193—194. — P. 547—556.
  13. Braic V., Vladescu A., Balaceanu M., Luculescu C. R., Braic M. Nanostructured multi-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C hard coatings. // Surf. Coat. Technol. — 2011. — Vol. 211, No. 25. — P. 117—121.
  14. Braic V., Vladescu A., Balaceanu M., Luculescu C. R., Braic M. Nanostructured multi-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C hard coatings // Surface and Coatings Technology. — 2012. — Vol. 211. — P. 117—121.
  15. Hasegawa H., Yamamoto T., Suzukia T., Yamamoto K. The effects of deposition temperature and post-annealing on the crystal structure and mechanical property of TiCrAlN films with high Al contents // Surface & Coatings Technology. — 2006. — Vol. 200. — P. 2864—2869.
  16. Наноструктурные покрытия // под ред. А. Кавалейро и Д. де Хоссона. — М.: Техносфера, 2011. — 792 с.
  17. Берлин Е. В., Сейдман Л. А. Ионно-плазменные процессы в тонкопленочной технологии. — М.: Техносфера, 2010. — 528 с.
  18. Sobol O. V., Pogrebnjak A. D., Beresnev V. M. Effect of the preparation conditions on the phase composition, structure, and mechanical characteristics of vacuum-arc Zr-Ti-Si-N coatings // The Physics of Metals and Metallography. — 2011. — Vol. 112, No. 2. — P. 118—195.
  19. Lai C. H., Tsai M. H., Lin S. J., Yeh J. W. Influence of substrate temperature on structure and mechanical properties of multi-element (AlCrTaTiZr)N coatings // Surf. Coat. Technol. — 2007. — Vol. 201. — P. 6993—6998.
  20. Pierson Y. O. Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: Noyes, New Jersey, 1969. — 331 p.
  21. Азаренков Н. А., Соболев О. В., Береснев В. М., Погребняк А. Д., Колесников Д. А., Турбин П. В., Торяник И. Н. Вакуумно-плазменные покрытия на основе многоэлементных нитридов // Металлофизика и новейшие технологии. — 2013. — Т. 35, № 8. — С. 1001—1024.
  22. Chen T. K., Shun T. T., Yeh J. W., Wong M. S. Nanostructured nitride films of multi-element high-entropy alloys by reactive DC sputtering // Surf. Coat. Technol. — 2004. — Vol. 188—189. — P. 193—200.
  23. Tsai D. C., Huang Y. L., Lin S. R., Liang S. C., Shieu F. S. Effect of nitrogen flow ratios on the structure and mechanical properties of (TiVCrZrY)N coatings prepared by reactive magnetron sputtering // Appl. Surf. Sci. — 2010. — Vol. 257. — P. 1361—1367.
  24. Lin C. H., Duh J. G., Yeh J. W. Surf. Multi-component nitride coatings derived from Ti-Al-Cr-Si-V target in RF magnetron sputter // Coat. Technol. — 2007. — Vol. 201. — P. 6304—6308.
  25. Chang H. W., Huang P. K., Davison A., Yeh J. W., Tsau C. H., Yang C. C. Nitride films deposited from an equimolar Al-Cr-Mo-Si-Ti alloy target by reactive direct current magnetron sputtering // Thin Solid Films. — 2008. — Vol. 516. — P. 6402—6408.
  26. Tsai M. H., Lai C. H., Yeh J. W., Gan J. Y. Effects of nitrogen flow ratio on the structure and properties of reactively sputtered

- (AlMoNbSiTaTiVZr) $N_x$  coatings // J. Phys. D: Applied Phys. — 2008. — Vol. 41. — P. 235402—1.
27. Huang P. K., Yeh J. W. Effects of nitrogen content on structure and mechanical properties of multi-element (AlCrNbSiTiV)N coating // J. Surf. Coat. Technol. — 2009. — Vol. 203. — P. 1891—1896.
  28. Pogrebnyak A. D., Beresnev V. M., Kolesnikov D. A., Kaverin M. V., Shipilenko A. P., Oyoshi K., Takeda Y., Abrasonics G., Krause-Rehberg R., Pomamarev A. G. The effect of segregation and thermodiffusion on the formation of interfaces in nanostructured (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N multielement coatings // Technical Physics Letters. — 2013. — Vol. 39, No. 3. — P. 280—283.
  29. Liang C., Tsai D. C., Chang Z. C., Lin T. N., Shiao M. H., Shieu F. S. Thermally Stable TiVCrZrHf Nitride Films as Diffusion Barriers in Copper Metallization // Electrochem. Solid State Lett. — 2012. — Vol. 15. — P. H5—H8.
  30. Chang Y., Wang C. Y., Li C. E., Huang Y. C. 5-nm-thick (AlCrTaTiZrRu) $N_{0.5}$  multi-component barrier layer with high diffusion resistance for Cu interconnects // Nanosci. Nanotechnol. Lett. — 2011. — P. 289—293.
  31. Tsai M. H., Wang C. W., Lai C. H., Yeh J. W., Gan J. Y. Thermally stable amorphous (AlMoNbSiTaTiVZr) $N_{50}$  nitride film as diffusion barrier in copper metallization // Appl. Phys. Lett. — 2008. — Vol. 92. — P. 052109—1—3.
  32. Tsai D.-Ch., Chang Z.-Ch., Kuo L.-Y., Lin T.-J., TLin T.-N., Shieu F. Sh. Solid solution coating of (TiVCrZrHf)N with unusual structural evolution // Surface and Coatings Technology. — 2013. — Vol. 217. — P. 84—87.
  33. Cheng K.-H., Lai Ch.-H., Lin S.-J., Yeh J.-W. Structural and mechanical properties of multi-element (AlCrMoTaTiZr) $N_x$  coatings by reactive magnetron sputtering // Thin Solid Films. — 2011. — Vol. 519. — P. 3185—3190.
  34. 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 высокопрочных нитридов на ее основе при их формировании вакуумно-дуговым методом // ПЖТФ. — 2012. — Т. 38, № 13. — С. 40—47.
  35. Nose M., Chiou W. A., Zhou M., Mae T., Meshii M. Microstructure and mechanical properties of Zr-Si-N films prepared by rf-reactive sputtering // J. Vac. Sci. Technol., A. — 2002. — Vol. 20. — P. 823—828.
  36. Louro C., Cavaleiro A., Mortemor F. How is the chemical bonding of W-Si-N sputtered coatings // Surf. Coat. Technol. — 2001. — Vol. 142—144. — P. 964—970.
  37. Rebouta L., Tavares C. J., Aimo R., Wang Z., Pischow K., Alves E., Rojas T. C., Odriozola J. A. Hard nanocomposite Ti-Si-N coatings prepared by DC reactive magnetron sputtering // Surface and Coatings Technology. — 2000. — Vol. 133—134. — P. 234—239.
  38. Veprek S., Reiprich S. A concept for the design of novel superhard coatings // Thin Solid Films. — 1995. — Vol. 268. — P. 64—71.
  39. Musil J., Dohnal P., Zeman P. Physical properties and high-temperature oxidation resistance of sputtered  $Si_3N_4/MoN_x$  nanocomposite coatings // J. Vac. Sci. Tech., B. — 2005. — Vol. 23. — P. 1568—1575.
  40. Кунченко Ю. В., Кунченко В. В., Неклюдов И. М., Картмазов Г. Н., Андреев А. А. Слоистые Ti-Cr-N покрытия, получаемые методом вакуумно-дугового осаждения // ВАИТ, серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. — 2007. — № 2 (90). — С. 203—214.
  41. Howe B., Vareño J., Sardela M., Wen J. G., Greene J. E., Voevodin A. A., Petrov I. Growth and physical properties of epitaxial metastable  $Hf_{1-x}Al_xN$  alloys deposited on MgO (001) by ultrahigh vacuum reactive magnetron sputtering // Surface and Coatings Technology. — 2007. — Vol. 202. — P. 809—814.
  42. Погребняк А. Д., Шпак А. П., Береснев В. М., Кирик Г. В., Колесников Д. А., Комаров Ф. Ф., Конарский П., Махмудов Н. А., Каверин М. В., Грудницкий В. В. Стехиометрия, фазовый состав и свойства сверхтвердых наноструктурных пленок Ti-Hf-Si-N, полученных с помощью вакуумно-дугового источника в высокочастотном разряде. // ПЖТФ. — 2011. — Т. 37, № 13. — С. 91—97.
  43. Блинков И. В., Волхонский А. О., Аникин В. Н., Петржиц М. И., Деревцова Д. Е. Фазовый состав и свойства износостойких Ti-Al-Cr-Zr-Nb-N покрытий, полученных методом физического осаждения из газовой фазы // Физика и химия обработки материалов. — 2010. — № 4. — С. 37—43.

## LITERATURA

1. Drobyshevskaya A. A., Davydov I. V., Fursova E. V., Beresnev V. M. Nanokompozitnye pokrytiya na osnove nitridov perehodnyh



- metallof. // FIP. — 2008. — Vol. 5, No. 1—2. — P. 93—98.
2. Pogrebnyak A. D., Shpak A. P., Azarenkov N. A., Beresnev V. M. Struktura i svoystva tverdyh i sverhtverdyh nanokompozitnyh pokrytij // UFN. — 2009. — Vol. 179, No. 1. — P. 35—64.
  3. Azarenkov N. A., Sobol' O. V., Beresnev V. M., Pogrebnyak A. D., Litovchenko S. V., Ivanov O. N. Materialovedenie neravnesnogo sostoyaniya modifitsirovannoy poverhnosti. — Sumy: Sumskoy gosudarstvennyj universitet, 2012. — 682 p.
  4. Azarenkov N. A., Beresnev V. M., Pogrebnyak A. D., Kolesnikov D. A. Nanostrukturnye pokrytiya i nanomaterialy. — M.: Knizhnyj dom «Librikom», 2013. — 368 p.
  5. Pogrebnyak A. D., Beresnev V. M. Hard Nanocomposite Coatings, Their Structure and Properties. In Books «Nanocomposites — New Trends and Developments», Ch. 6. — 2012. — P. 123—160.
  6. Korotaev A. D., Moshkov V. Yu., Ovchinnikov S. V., Pinzhin Yu. P., Savostikov V. M., Tyumencev A. N. Nanostrukturnye i nanokompozitnye sverhtverdye pokrytiya // Fizicheskaya mekhanika. — 2005. — Vol. 8, No. 5. — P. 103—116.
  7. Uchida M., Nihira N., Mitsuo A., Toyoda K., Kubota K., Aizawa T. Friction and wear properties of CrAlN and CrVN films deposited by cathodic arc ion plating method // Surf. Coat. Technol. — 2004. — Vol. 177—178. — P. 627—630.
  8. Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.-J., Gan J.-Y., Chin T.-S., Shun T.-T., Tsau C.-H., Chang S.-Y. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes // Adv. Eng. Mater. — 2004. — Vol. 6, No. 5. — P. 299—303.
  9. Musil J. «Properties of hard nanocomposite thin films», in Nanocomposite Thin Films and Coatings: Processing, Properties and Performance, Ch. 5, Eds. S. Zhang, A. Nasar. — London: Imperial College Press, 2007. — P. 281—328.
  10. Zeman P., Musil J., Daniel R. High-temperature oxidation resistance of Ta-Si-N films with a high Si content // Surf. and Coat. Technol. — 2006. — Vol. 200. — P. 4091—4096.
  11. Musil J., Zeman P. Nanocomposite Hard a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MeN<sub>x</sub> Coatings with High Thermal Stability and High Oxidation Resistance // Solid State Phenomena. — 2007. — Vol. 127. — P. 31—36.
  12. Roos J. P., Celis J. P., Vancoille E., Veltrop H., Boelens S., Jungblut F., Ebberink J., Homberg H. Interrelationship between processing, coating properties and functional properties of steered arc physically vapour deposited (Ti, Al)N and (Ti, Nb)N coatings // Thin Solid Films, 1990. — Vol. 193—194. — P. 547—556.
  13. Braic V., Vladescu A., Balaceanu M., Luculescu C. R., Braic M. Nanostructured multi-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C hard coatings. // Surf. Coat. Technol. — 2011. — Vol. 211, No. 25. — P. 117—121.
  14. Braic V., Vladescu A., Balaceanu M., Luculescu C. R., Braic M. Nanostructured multi-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C hard coatings // Surface and Coatings Technology. — 2012. — Vol. 211. — P. 117—121.
  15. Hasegawa N., Yamamoto T., Suzuki T., Yamamoto K. The effects of deposition temperature and post-annealing on the crystal structure and mechanical property of TiCrAlN films with high Al contents // Surface & Coatings Technology. — 2006. — Vol. 200. — P. 2864—2869.
  16. Nanostrukturnye pokrytiya // pod red. A. Kavalejro i D. de Hossona. — M.: Tehnosfera, 2011. — 792 p.
  17. Berlin E. V., Sejdman L. A. Ionno-plazmennyye processy v tonkoplazmennoy tehnologii. — M.: Tehnosfera, 2010. — 528 p.
  18. Sobol O. V., Pogrebnyak A. D., Beresnev V. M. Effect of the preparation conditions on the phase composition, structure, and mechanical characteristics of vacuum-arc Zr-Ti-Si-N coatings // The Physics of Metals and Metallography. — 2011. — Vol. 112, No. 2. — P. 118—195.
  19. Lai S. N., Tsai M. N., Lin S. J., Yeh J. W. Influence of substrate temperature on structure and mechanical properties of multi-element (AlCrTaTiZr)N coatings // Surf. Coat. Technol. — 2007. — Vol. 201. — P. 6993—6998.
  20. Pierson Y. O. Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: Noyes, New Jersey, 1969. — 331 p.
  21. Azarenkov N. A., Sobol' O. V., Beresnev V. M., Pogrebnyak A. D., Kolesnikov D. A., Turbin P. V., Toryanik I. N. Vakuumno-plazmennyye pokrytiya na osnove mnogoelementnyh nitridov // Metallofizika i novejshe tehnologii. — 2013. — Vol. 35, No. 8. — P. 1001—1024.
  22. Chen T. K., Shun T. T., Yeh J. W., Wong M. S. Nanostructured nitride films of multi-element high-entropy alloys by reactive DC sputtering // Surf. Coat. Technol. — 2004. — Vol. 188—189. — P. 193—200.
  23. Tsai D. C., Huang Y. L., Lin S. R., Liang S. C.,



- Shieu F. S. Effect of nitrogen flow ratios on the structure and mechanical properties of (TiVCrZrY)N coatings prepared by reactive magnetron sputtering // *Appl. Surf. Sci.* — 2010. — Vol. 257. — P. 1361—1367.
24. Lin C. H., Duh J. G., Yeh J. W. Surf. Multi-component nitride coatings derived from Ti-Al-Cr-Si-V target in RF magnetron sputter // *Coat. Technol.* — 2007. — Vol. 201. — P. 6304—6308.
25. Chang H. W., Huang P. K., Davison A., Yeh J. W., Tsau C. H., Yang C. C. Nitride films deposited from an equimolar Al-Cr-Mo-Si-Ti alloy target by reactive direct current magnetron sputtering // *Thin Solid Films.* — 2008. — Vol. 516. — P. 6402—6408.
26. Tsai M. H., Lai C. H., Yeh J. W., Gan J. Y. Effects of nitrogen flow ratio on the structure and properties of reactively sputtered (AlMoNbSiTaTiVZr)<sub>x</sub>N coatings // *J. Phys. D: Applied Phys.* — 2008. — Vol. 41. — P. 235402—1.
27. Huang P. K., Yeh J. W. Effects of nitrogen content on structure and mechanical properties of multi-element (AlCrNbSiTiV)N coating // *J. Surf. Coat. Technol.* — 2009. — Vol. 203. — P. 1891—1896.
28. Pogrebnyak A. D., Beresnev V. M., Kolesnikov D. A., Kaverin M. V., Shipilenko A. P., Oyoshi K., Takeda Y., Abrasonics G., Krause-Rehberg R., Ponamarev A. G. The effect of segregation and thermodiffusion on the formation of interfaces in nanostructured (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N multielement coatings // *Technical Physics Letters.* — 2013. — Vol. 39, No. 3. — P. 280—283.
29. Liang C., Tsai D. C., Chang Z. C., Lin T. N., Shiao M. H., Shieu F. S. Thermally Stable TiVCrZrHf Nitride Films as Diffusion Barriers in Copper Metallization // *Electrochem. Solid State Lett.* — 2012. — Vol. 15. — P. H5—H8.
30. Chang Y., Wang C. Y., Li C. E., Huang Y. C. 5-nm-thick (AlCrTaTiZrRu)<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub> multicomponent barrier layer with high diffusion resistance for Cu interconnects // *Nanosci. Technol. Lett.* — 2011. — P. 289—293.
31. Tsai M. H., Wang C. W., Lai C. H., Yeh J. W., Gan J. Y. Thermally stable amorphous (AlMoNbSiTaTiVZr)<sub>50</sub>N<sub>50</sub> nitride film as diffusion barrier in copper metallization // *Appl. Phys. Lett.* — 2008. — Vol. 92. — P. 052109—1—3.
32. Tsai D.-Ch., Chang Z.-Ch., Kuo L.-Y., Lin T.-J., TLin T.-N., Shieu F. Sh. Solid solution coating of (TiVCrZrHf)N with unusual structural evolution // *Surface and Coatings Technology.* — 2013. — Vol. 217. — P. 84—87.
33. Cheng K.-H., Lai Ch.-H., Lin S.-J., Yeh J.-W. Structural and mechanical properties of multi-element (AlCrMoTaTiZr)<sub>x</sub>N coatings by reactive magnetron sputtering // *Thin Solid Films.* — 2011. — Vol. 519. — P. 3185—3190.
34. 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 mnogoelementnoj vysokentropijnoj sistemy Ti-V-Zr-Nb-Hf i vysokotverdyh nitridov na ee osnove pri ih formirovanii vakuumno-dugovym metodom // *PZhTF.* — 2012. — T. 38, No. 13. — P. 40—47.
35. Nose M., Chiou W. A., Zhou M., Mae T., Meshii M. Microstructure and mechanical properties of Zr-Si-N films prepared by rf-reactive sputtering // *J. Vac. Sci. Technol., A.* — 2002. — Vol. 20. — P. 823—828.
36. Louro C., Cavaleiro A., Mortemor F. How is the chemical bonding of W-Si-N sputtered coatings // *Surf. Coat. Technol.* — 2001. — Vol. 142—144. — P. 964—970.
37. Rebouta L., Tavares C. J., Aimo R., Wang Z., Pischow K., Alves E., Rojas T. C., Odriozola J. A. Hard nanocomposite Ti-Si-N coatings prepared by DC reactive magnetron sputtering // *Surface and Coatings Technology.* — 2000. — Vol. 133—134. — P. 234—239.
38. Veprek S., Reiprich S. A concept for the design of novel superhard coatings // *Thin Solid Films.* — 1995. — Vol. 268. — P. 64—71.
39. Musil J., Dohnal P., Zeman P. Physical properties and high-temperature oxidation resistance of sputtered Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MoN<sub>x</sub> nanocomposite coatings // *J. Vac. Sci. Tech., B.* — 2005. — Vol. 23. — P. 1568—1575.
40. Kunchenko Yu. V., Kunchenko V. V., Neklyudov I. M., Kartmazov G. N., Andreev A. A. Sloistye Ti-Cr-N pokrytiya, poluchaemye metodom vakuumno-dugovogo osazhdeniya // *VANT, seriya: Fizika radiacionnyh povrezhdenij i radiacionnoe materialovedenie.* — 2007. — No. 2 (90). — P. 203—214.
41. Howe B., Bareño J., Sardela M., Wen J. G., Greene J. E., Voevodin A. A., Petrov I. Growth and physical properties of epitaxial metastable Hf<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N alloys deposited on MgO (001) by ultrahigh vacuum reactive magnetron sputtering // *Surface and Coatings Technology.* — 2007. — Vol. 202. — P. 809—814.
42. Pogrebnyak A. D., Shpak A. P., Beresnev V. M., Kirik G. V., Kolesnikov D. A., Komarov F. F., Konarskij P., Mahmudov N. A., Kaverin M. V.,

- Grudnickij V. V. Stehiometriya, fazovyj sostav i svoystva sverhtverdyh nano-strukturnyh plenok Ti-Hf-Si-N, vojstva sverhtverdyh nano-strukturnyh plenok Ti-Hf-Si-N, poluchennye s pomosh'yu vakuumno-dugovogo istochnika v vysokochastotnom razryade. // PZhTF. — 2011. — Vol. 37, No. 13. — P. 91—97.
43. Blinkov I. V., Volhonskij A. O., Anikin V. N., Petrzhik M. I., Derevcova D. E. Fazovyj sostav i svoystva iznosostojkih Ti-Al-Cr-Zr-Nb-N pokrytij, poluchennyh metodom fizicheskogo osazhdeniya iz gazovoj fazy // Fizika i himiya obrabotki materialov. — 2010, No. 4. — P. 37—43.