

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ В. Н. КАРАЗІНА

*Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису*

Пінчук Наталія Володимирівна

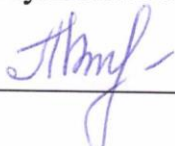
УДК 621.793.7

ДИСЕРТАЦІЯ
«ВПЛИВ ПОТЕНЦІАЛУ ЗМІЩЕННЯ В ІМПУЛЬСНІЙ ТА ПОСТІЙНІЙ
ФОРМАХ НА СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ НІТРИДНИХ
ПОКРИТТІВ»

Спеціальність 01.04.07 – «Фізика твердого тіла»
(Фізико-математичні науки)

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.


Н. В. Пінчук

Науковий керівник: Терлецький Олександр Семенович, кандидат фіз.-мат. наук,
доцент

Харків – 2021

АНОТАЦІЯ

Пінчук Н. В. Вплив потенціалу зміщення в імпульсній та постійній формах на структуру та властивості нітридних покриттів. — Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 — фізика твердого тіла (Фізико-математичні науки). — Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут» Міністерства освіти і науки України, Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України, Харків, 2021.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню наукового завдання, яке полягає в отриманні наноструктурних та високоміцних вакуумно-дугових нітридних покриттів TiN, ZrN та багатошарових TiN/ZrN, а також встановленню фізичної суті впливу параметрів осадження на структуроутворення та функціональні властивості цих покриттів. Зазначене завдання вирішене шляхом власних досліджень, а також використання наявних у світовій науковій літературі теоретичних уявлень і експериментальних результатів.

Одним з напрямів цієї роботи є «структурна інженерія». Встановлення вкладу неоднорідної внутрішньої структури і субструктури дозволяє більш точно оцінювати і варіювати властивості матеріалу, а розуміння закономірностей та механізмів формування сприяє моделюванню і створенню нових матеріалів із заданими характеристиками. У зв'язку з цим є актуальним дослідження особливостей і закономірностей формування вакуумно-дугових нітридних покриттів.

Дисертаційна робота складається із вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків, примітки та анотацій.

У вступній частині подано відомості про актуальність теми, її зв'язок із темами фундаментальних науково-дослідних робіт, мету та основні завдання, об'єкт, предмет і методи досліджень, наукову новизну та практичне значення

отриманих результатів, особистий внесок здобувача, апробацію, публікації та структуру дисертації.

Перший розділ «Особливості формування вакуумно-дугових нітридних покриттів (огляд наукової літератури)» присвячено основним методам поверхневого зміцнення матеріалів, зокрема особливостям вакуумно-дугового осадження нітридних покриттів перехідних металів. На основі аналізу літературних даних показано, що найбільш перспективним напрямком є «інженерія поверхні» покриттів, яка полягає в зміні умов вакуумно-дугового осадження, що приводить до зміни структури, а в свою чергу і властивостей покриттів. Дослідження є актуальним для кращого розуміння процесів формування вакуумно-дугових одно- та багат шарових нітридних покриттів.

У другому розділі «Методика отримання та дослідження покриттів» наведено параметри отримання покриттів вакуумно-дуговим методом, зокрема – із застосуванням постійного (U_c до 200 В) та імпульсного (U_i до 2 кВ) потенціалів зміщення, методики їх дослідження. Структуру і фазовий склад зразків досліджували методами оптичної, електронної мікроскопії, рентгеноструктурного аналізу. Механічні випробування матеріалів проводили в режимі мікроіндентування, зокрема – активного навантаження, із застосуванням піраміди Берковича (установка згідно ISO 14577). Визначались параметри зносостійкості.

Третій розділ «Вплив технологічних умов осадження на особливості формування покриттів TiN» присвячено викладенню результатів вивчення фазового складу, структури, субструктури та механічних властивостей вакуумно-дугових покриттів TiN. При проведенні структурних досліджень основна увага приділялась розміру кристалітів, мікро- та макродеформації і твердості. Вимірювали і контролювали інші структурні параметри: період кристалічної решітки, текстурний стан і морфологію поверхні покриття TiN в залежності від умов осадження. Подача імпульсного потенціалу U_i дозволяє отримувати новий тип захисних покриттів TiN. При тривалості імпульсного впливу (τ) 10 мкс спостерігається формування бітекстурного стану з осями

текстури [100] та [110]. Встановлено, що при формуванні бітекстурного стану, малого розміру кристалітів ($L = 80$ нм) та мікродеформації ($\langle \epsilon \rangle = 0.87\%$) при режимі $U_c = -200$ В, $U_i = -850$ В, $p_N = 0.26$ Па досягається найбільша твердість 45 ГПа. Внаслідок радіаційних пошкоджень і їх релаксації спостерігається оптимум і зносостійкості – швидкоріжучі інструменти з покриттям, отриманні при вищевказаних умовах, більш ніж в 3 рази збільшують термін роботи (експлуатаційні характеристики) ріжучої кромки.

У четвертому розділі «Особливості формування вакуумно-дугових покриттів ZrN в залежності від параметрів осадження» з метою прогнозованого отримання необхідних структурних станів та функціональних фізико-механічних характеристик було досліджено та проаналізовано морфологію, фазово-структурний та пружно-напружений стан, а також визначені механічні властивості покриттів ZrN. У покриттях ZrN при великих значеннях $U_c = -200$ В, в усьому діапазоні імпульсних потенціалів, відбувається формування текстури з віссю [111], на відміну від покриттів TiN, в яких при таких умовах осадження формується текстура [110]. Побудовано узагальючу діаграму осі аксіальної текстури, за допомогою якої можна обрати саме ті умови осадження, які забезпечать отримання покриттів з заданим комплексом властивостей.

П'ятий розділ «Багатошарові вакуумно-дугові покриття на основі TiN/ZrN» проведено дослідження впливу основних параметрів вакуумно-дугового осадження на особливості формування багатошарових покриттів, а також моделювання процесів, що відбуваються під час отримання покриттів TiN, ZrN та багатошарових покриттів TiN/ZrN. Було змодельовано процес бомбардування та створення вакансій при осадженні. Встановлено, що постійний потенціал сприяє формуванню покриттів з текстурою [111], подача імпульсного потенціалу змінює особливості структуроутворення і приводить до формування зерен-кристалітів з текстурою [110]. Збільшення числа границь в багатошаровому композитному покритті приводить до збільшення твердості

($H = 45$ ГПа), значення якої відповідають максимальному рівню H в шарах TiN, але при менших макронапруженнях в кожному з шарів.

При проведенні досліджень за темою дисертаційної роботи одержані такі наукові результати:

1. Запропоновані фізичні механізми при формуванні нової фази (TiN, ZrN), коли відбуваються радіаційне пошкодження і одночасно процес релаксації невідповідностей, які реалізуються під дією теплових потоків. В залежності від інтенсивності та скважності високоенергетичного впливу формуються відповідні аксіальні текстури, внутрішні напруження, і, як наслідок, – зміна функціональних властивостей.

2. Проведене дослідження комплексного впливу постійного (U_c) та імпульсного (U_i) потенціалів зміщення в порівнянні з дією лише U_c , або U_i . Показано, що в багатопараметричній задачі максимум властивостей відповідає зіставленості процесів накопичуванню пошкоджень та їх релаксації, які відповідають значенню постійного потенціалу -200 В, імпульсного потенціалу ($-850 \dots -1000$) В та тривалості імпульсних потенціалів (τ) $7 - 10$ мкс.

3. Встановлено, що особливо текстурний стан та дефекти впливають на механічні властивості покриттів, а саме нано- та мікротвердість і це значення досягає рівня $42 - 45$ ГПа.

4. Проведено моделювання (програма TRIM) глибини проникнення та кількості вакансій при всіх каскадних пошкодженнях. Розрахунки свідчать про те, що по глибині шару через радіаційну пошкоджуваність змінюється розподіл вакансій, але перемішування шарів для багатошарових композитів не відбувається, хоча глибина проникнення іонів Zr більша ($h = 63 \text{ \AA}$), ніж у іонів Ti ($h = 52 \text{ \AA}$), що пов'язане з атомарними розмірами та масою цих двох елементів.

5. Вперше показано, що за рахунок створення радіаційних пошкоджень і їх релаксації спостерігається не тільки оптимум твердості, але і зносостійкості. Так, швидкоріжучі інструменти з покриттям, отриманні при вищевказаних умовах ($U_i = -1000$ В, $\tau = 10$ мкс, $U_c = -200$ В), більш ніж в 3 рази

збільшують термін роботи (експлуатаційні характеристики) ріжучої кромки, чому сприяє оптимальні значення субструктурних характеристик та макронапружень ($\varepsilon \leq -2\%$).

За результатами виконаних досліджень в дисертаційній роботі встановлено, що при енергетичній дії постійного та імпульсного потенціалів процеси фазоутворення, наведення радіаційних пошкоджень та їх релаксація відбувається за своїми інтервалами часу та певними глибинами в залежності від параметрів осадження. Виявлено, що при осадженні навіть монопокриттів TiN та ZrN формуються їх підшари, які мають свою кристалографічну текстуру, рівень макро- та мікродеформації, тобто, – субструктуру, що, безумовно, впливає на функціональні властивості покриттів.

Ключові слова: вакуумно-дугове покриття, потенціал зміщення, субструктура, макродеформація, текстура, твердість, моделювання.

ABSTRACT

Nataliia. V. Pinchuk. The influence of bias potential in pulsed and constant forms on the structure and properties of nitride coatings. – Qualification scientific work is as a manuscript.

Thesis for a Candidate Degree in Physical and Mathematical Sciences: Speciality 01.04.07 — Physics of Solids (Physical and Mathematical Sciences). — National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Ministry of Education and Science of Ukraine, V. N. Karazin Kharkiv National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Kharkiv, 2021.

The Thesis was devoted to solving a scientific problem, which is to obtain nanostructured and high-strength vacuum-arc nitride coatings TiN, ZrN and multilayer TiN/ZrN, as well as to establish the physical essence of the influence of deposition parameters on the structure and functional properties of these coatings. This problem is solved by using the available in the world scientific literature theoretical ideas and experimental results.

One of the areas of this work is "structural engineering". The study of the contribution of inhomogeneous internal structure and substructure allows more accurate assessment and variation of material properties, and understanding the patterns and mechanisms of formation contributes to the modeling and creation of new materials with specified characteristics. In this regard, it is important to study the features and patterns of formation of vacuum-arc nitride coatings.

The Thesis consists of an introduction, five chapters, conclusions, a list of sources, appendices, notes and annotations.

The introductory part provides information about the relevance of the topic, its relationship with the topics of basic research, purpose and main objectives, object, subject and methods of research, scientific novelty and practical significance of the results, personal contribution of the applicant, testing, publications and the structure of the dissertation.

The first section «Features of the formation of vacuum-arc nitride coatings (review of the scientific literature)» is devoted to the main methods of surface hardening of materials, in particular the features of vacuum-arc deposition of nitride coatings of transition metals. Based on the analysis of literature data, it is shown that the most promising direction for solving these interrelated problems is the "surface engineering" of coatings, which consists in changing the conditions of vacuum-arc deposition, which leads to changes in the structure and properties. Show the need for further research to better understand the processes of formation of vacuum-arc coatings, single- and multilayer nitride coatings.

In the second section «Methods of obtaining and studying coatings» study of the structure and phase composition of samples was carried out by methods of optical, electron microscopy, X-ray diffraction analysis. Mechanical tests of materials were performed in the microindentation mode, in particular – active loading, using the Berkovich pyramid (installation according to ISO 14577). The parameters of wear resistance were determined.

The third section «Influence of technological conditions of deposition on the peculiarities of the formation of TiN coatings» is devoted to the study of the phase

composition, structure, substructure and mechanical properties of vacuum-arc TiN coatings. When conducting structural studies, the main attention was paid to the size of the crystallites, micro- and macrodeformation and hardness. Other structural parameters were measured and monitored: crystal lattice period, textural state, and surface morphology of the TiN coating depending on the deposition conditions. The supply of the impulse bias potential (U_i) allows to obtain a new type of protective coatings TiN. At a pulse duration (τ) of 10 μ s, the formation of a bitexture state with texture axes is observed [100] and [110]. It was found that the formation of bitexture state, small crystallite size ($L = 80$ nm) and microdeformation ($\langle \varepsilon \rangle = 0.87$ %) at the mode $U_i = -850$ V, $p_N = 0.26$ Pa achieves the highest hardness of 45 GPa.

In the fourth section «Peculiarities of the formation of vacuum-arc coatings ZrN depending on the deposition parameters» in order to predictably obtain the required structural states and functional physical and mechanical characteristics were investigated and analyzed morphology, phase-structural and elastic-stress state, as well as determined mechanical properties ZrN coatings. In ZrN coatings at high values of $U_c = -200$ V, in the whole range of pulse potentials, a texture with an axis is formed [111], in contrast to TiN coatings, in which radiation-stimulated texture is formed under such deposition conditions [110]. A generalized diagram of the axis of the axial texture is constructed, using it you can choose exactly those deposition conditions that will provide coatings with a given set of properties.

The fifth section "Multilayer vacuum-arc coatings based on TiN/ZrN conducted a study of the influence of the main parameters of vacuum-arc deposition on the peculiarities of the formation of multilayer coatings, as well as modeling of processes occurring during coatings TiN, ZrN and multilayer TiN/ZrN. The process of bombing and job creation during the siege was modeled. The use of only a constant potential promotes the formation of coatings with texture [111], the supply of impulse potential snakes the features of structure formation and leads to the formation of grains of crystallites with texture [110]. Increasing the number of boundaries in the multilayer composite coating leads to an increase in hardness

($H = 45$ GPa), which significantly exceeds the hardness of each of the layers separately.

The following scientific results were obtained during the research on the topic of the dissertation:

1. Physical mechanisms in the formation of a new phase (TiN, ZrN), when radiation damage occurs and at the same time the process of relaxation of discrepancies, which are realized under the action of heat fluxes. Depending on the intensity and duty cycle of high-energy impact, the corresponding axial textures, internal stresses, and, as a consequence, a change in functional properties are formed.

2. A study of the complex effect of constant (U_c) and pulse (U_i) displacement potentials in comparison with the action of only U_c or U_i . It is shown that in the multiparameter problem the maximum of the properties corresponds to the comparison of the processes of damage accumulation and their relaxation, which correspond to the value of the constant potential -200 V, the pulse potential ($-850 \dots -1000$) V and the duration of pulse potentials (τ) $7 - 10$ μ s.

3. It is established that especially the textural state and defects affect the mechanical properties of coatings, namely nano- and microhardness and this value reaches the level of $42 - 45$ GPa.

4. Modeling (TRIM program) of penetration depth and number of vacancies for all cascade damages was performed. It is shown that the distribution of vacancies changes along the depth of the layer due to radiation damage, but the mixing of layers for multilayer composites does not occur, although the penetration depth of Zr ions is greater ($h = 63$ Å) than for Ti ions ($h = 52$ Å) with atomic dimensions and mass of these two elements.

5. For the first time it is shown that due to the creation of radiation damage and their relaxation there is not only the optimum hardness, but also wear resistance. Thus, high-speed coated tools obtained under the above conditions ($U_i = -1000$ V, $\tau = 10$ μ s, $U_c = -200$ V), more than 3 times increase the service life (performance) of the cutting edge, which contributes to the optimal values of substructural characteristics and macrostrain ($\varepsilon \leq -2\%$).

According to the results of research in the dissertation it is established that under the energy action of constant and pulse potentials the processes of phase formation, induction of radiation damage and their relaxation occur at their time intervals and certain depths depending on the deposition parameters. It was found that during the deposition of even TiN and ZrN monocoatings, their sublayers are formed, which have their own crystallographic texture, level of macro- and microdeformation, ie, substructure, which, of course, affects the functional properties of the coatings.

Keywords: vacuum-arc coating, bias potential, substructure, macrostrain, texture, hardness, modeling.

СПИСОК ПУБЛІКЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці у наукових фахових виданнях України:

1. Соболев О. В., Андреев А. А., Григорьев С. Н., Волосова М. А., Столбовой В. А., Фильчиков В. Е., **Киданова Н. В.**, Антоненкова Г. В., Черкасова Н. Ю. Влияние постоянного отрицательного потенциала смещения на структуру, субструктуру и напряжённно-деформированное состояние TiN-покрытий. *Металлофиз. новейшие технол.* 2013. Т. 35, № 7. С. 943–951. (Особистий внесок здобувача: брала участь у виборі матеріалів катодів, які наносились на підкладки, обробці даних рентгеноструктурного аналізу, плануванні експериментів і обговоренні їх результатів).

Наукові праці у наукових фахових виданнях України, що входять до міжнародної наукометричної бази Scopus:

2. Sobol' O. V., Andreev A. A., Stolbovoy V. A., Gorban V. F., **Pinchuk N. V.**, Meylekhov A. A. Using a bias potential in a constant and pulse modes for structural engineering vacuum arc nanocrystalline coatings of zirconium nitride. *Journal of Nano- and Electronic Physics.* 2014. Vol. 6, Iss. 4. Art. numb. 04013. (Scopus). (Особистий внесок здобувача: приймала участь у виборі граничних технологічних параметрів осадження покриттів нітриду цирконію; приймала участь в аналізі морфології покриттів за результатами оптичної мікроскопії).
3. Sobol' O. V., Andreev A. A., Gorban V. F., Stolbovoy V. A., **Pinchuk N. V.**, Meylekhov A. A. Influence of the thickness of the bilayer TiN/ZrN on structure and properties of the multilayer coating obtained by vacuum-arc evaporation. *Problems of Atomic Science and Technology.* 2015. Vol. 96, Iss. 2. P. 124–129. (Scopus). (Особистий внесок здобувача: приймала участь у виборі параметрів вакуумно-дугового процесу нанесення

багатошарових, проведення рентгеноструктурних досліджень, обробка та трактовка отриманих результатів).

4. **Pinchuk N. V., Sobol' O. V., Subbotina V. V., Zelenskaya G. I.** Influence of the bias potential applied in the process of deposition in constant and pulsed form on the structure, substructure, stress-strain state and hardness of TiN vacuum-arc coatings. *Functional Materials*. 2020. Vol. 27, Iss. 3. P. 595–604. (Scopus). *(Особистий внесок здобувача: визначено граничні параметри вакуумно-дугового процесу осадження нітридних покриттів. Проведені рентгеноструктурні дослідження, аналіз отриманих результатів).*

Наукові праці у зарубіжних наукових спеціалізованих виданнях, що входять до міжнародної наукометричної бази Scopus:

5. Andreev A. A., Sobol' O. V., Serdyuk I. V., **Pinchuk N. V.**, Metel A. A., Fedorov S. V., Cherkasova N. Y. Regularities of the influence of the structural state of vacuum-arc-deposited TiN coatings on their resistance to abrasion. *Journal of Friction and Wear*. 2014. Vol. 35, Iss. 6. P. 497–500. *(Особистий внесок здобувача: аналіз результатів зносу поверхні різця Р6М5 з покриттям та без нього. За результатами рентгеноструктурного аналізу визначені субструктурні характеристики, приймала участь в обговоренні результатів, написання статті).*

Наукові праці апробаційного характеру (тези доповідей на наукових конференціях) за темою дисертації:

6. **Кіданова Н. В.,** Фільчиков В. Є., Соболев О. В. Фазовий склад, структура і напружений стан вакуумно-дугових покриттів TiN, отриманих під впливом високовольтних імпульсів // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я : XX Міжнар. наук.-практ. конф., 15–17 травня 2012 р. : тези доп. Харків, 2012. С. 20.
7. Андреев А. А., Соболев О. В., Столбовой В. А., **Киданова Н. В.** Закономерности формирования фазово-структурного состояния TiN-MoN

- многослойных вакуумно-дуговых покрытий // Материаловедение тугоплавких соединений : труды III-й международной Самсоновской конф., 23–25 мая 2012 г. : тез. докл. Киев, 2012. С. 156.
8. **Пінчук Н. В.**, Фільчиков В. Є., Соболев О. В., Осипенко Ю. Л. Субструктурні характеристики вакуумно-дугових покриттів TiN, отриманих при різному тиску азоту в робочій камері // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я : XXI Міжнар. наук.-практ. конф., 29–31 травня 2013 р. : тези доп. Харків, 2013. С. 45.
 9. Мейлехов А. А., Соболев О. В., Андреев А. А., Столбовой В. А., **Пинчук Н. В.** Моделирование процесса ионно-плазменной имплантации под влиянием высоковольтного импульсного потенциала при формировании структуры вакуумно-дуговых покрытий нитрида титана // Актуальные проблемы прочности : материалы 55-й Международной конференции, 9–13 июня 2014 г. Харьков, 2014. С. 93.
 10. Андреев А. А., Соболев О. В., Столбовой В. А., **Пинчук Н. В.**, Мейлехов А. А. Влияние рабочего давления азотной атмосферы, постоянного и высоковольтного импульсного потенциалов на структуру и свойства вакуумно-дуговых покрытий ZrN // Наноструктурные материалы–2014: Беларусь–Россия–Украина «НАНО–2014» : IV Международная научн. конф.. 7–10 октября 2014 г. : тез. докл. Минск, 2014. С. 173.
 11. Sobol' O. V., Andreev A. A., Gorban' V. F., Meylekhov A. A., **Pinchuk N. V.**, Stolbovoy V. A. Effect of pressure working environment and high pulse stimulation on the structure, substructure and mechanical characteristics of vacuum-arc ZrN coatings // The international summer school nanotechnology: from fundamental research to innovations and International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO–2014): 23–30 August 2014, Yaremche–Lviv, 2014. P. 279.
 12. Соболев О. В., **Пінчук Н. В.** Вплив технологічних параметрів при осадженні на структуру та субструктурні характеристики

вакуумно-дугових покриттів ZrN // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я : XXII Міжнар. наук.-практ. конф., 21–23 травня 2014 р. : тези доп. Харків, 2014. С. 44.

13. **Соболь О. В., Пинчук Н. В.,** Постельник А. А., Дума Е. А., Мейлехов А. А. Структура, субструктура и физико-механические свойства многослойных покрытий системы TiN/ZrN, полученных методом вакуумно-дугового испарения // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я : XXIII Міжнар. наук.-практ. конф., 20–22 травня 2015 р. : тези доп. Харків, 2015. С. 352.
14. **Пинчук Н. В.,** Соболь О. В. Компьютерное моделирование импульсной стимуляции на структуру и свойства вакуумнодуговых покрытий TiN // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я : XXVII Міжнар. наук.-практ. конф., 15–17 травня 2019 р. : тези доп. Харків, 2019. С. 313.
15. **Pinchuk N., Sobol' O.** Simulation of the influence of high-voltage pulsed potential supplied during the deposition on the structure and properties of the vacuum-arc nitride coatings // Advances in design, simulation and manufacturing II : proceedings of the 2nd international conference on design, simulation, manufacturing: the innovation exchange (DSMIE-2019), 11–14 June 2019. Lutsk, 2019. P. 447–455. (Scopus).
16. **Пінчук Н. В.,** Соболь О. В. Вплив подачі високовольтного потенціалу в імпульсній формі на структуру та властивості вакуумно-дугових покриттів TiN // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я : XXVIII Міжнар. наук.-практ. конф., 13–15 травня 2020 р. : тези доп. Харків, 2020. С. 294.
17. **Пінчук Н. В.,** Соболь О. В. Особливості формування вакуумно-дугових покриттів TiN в залежності від постійного потенціалу зміщення та температури підкладки // Наукові підсумки 2020 року : IX Наукова конференція, 29 грудня 2020 р. Харків, 2020. С. 17.

18. **Pinchuk N., Sobol' O.** Effects of high-voltage potential bias in pulsed form on the structure and mechanical characteristics of multilayer and multielement coatings obtained by vacuum arc evaporation // Grabchenko's international conference : Advanced manufacturing processes (InterPartner-2019), 10–13 September 2019. Odessa, 2020. P. 451–460. (Scopus).

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

19. Соболь О. В., Андреев А. А., Столбовий В. А., **Кіданова Н. В.**, Храмова Т. І., Фільчиков В. Є. Вплив високовольтної імпульсної дії на структуру, напружений стан і твердість вакуумно-плазмових TiN-покриттів. *Энергосбережение, энергетика, энергоаудит*. 2012. № 8. С. 50–58. *(Особистий внесок здобувача: визначення граничних параметрів високовольтної імпульсної дії під час нанесення, співставлення субструктурних характеристик з механічними властивостями).*
20. Соболь О. В., Андреев А. А., Григорьев С. Н., Волосова М. А., Столбовой В. А., Фільчиков В. Е., **Киданова Н. В.**, Антоненкова Г. В. Повышение функциональных свойств вакуумно-дуговых TiN-покрытий посредством высоковольтного импульсного воздействия или введения нанометровых пластичных титановых слоев. *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2012. № 12. С. 24–30. *(Особистий внесок здобувача: приймала участь в обговоренні технологічних параметрів осадження вакуумно-дугових нітридних покриттів, обробка результатів рентгеноструктурних досліджень, обговорення результатів визначення твердості, написання статті).*
21. Соболь О. В., Андреев А. О., Сердюк І. В., Горбань В. Ф., **Пінчук Н. В.**, Мейлехов А. О., Дума Є. О., Бабец Д. М. Вплив тиску робочої атмосфери на формування вакуумно-дугових покриттів ZrN та (Zr-Ti-Ta-Hf-V-Nb)N. *Вісник НТУ «ХПИ»*. 2014. Т. 60 (1102). С. 9–14. *(Особистий внесок*

- здобувача: обробка результатів рентгеноструктурного дослідження, аналіз впливу тиску на особливості формування нітридних покриттів ZrN та $(Zr-Ti-Ta-Hf-V-Nb)N$, узагальнення результатів, написання статті).
22. Соболев О. В., **Пинчук Н. В.**, Андреев А. А. Влияние высоковольтного импульсного потенциала, подаваемого на подложку, на фазовый состав и структуру вакуумно-дуговых покрытий TiN. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2015. Т. 7 (2). Р. 02042. (Scopus). (Особистий внесок здобувача: проведено дослідження закономірностей текстуроутворення у вакуумно-дугових покриттях TiN, під дією додаткового імпульсного впливу, аналіз результатів рентгеноструктурного дослідження. Авторкою було побудовано залежність типу аксіальної текстури від амплітуди імпульсного потенціалу зміщення та частки дії цього впливу).
 23. Соболев О. В., Андреев А. А., Горбань В. Ф., Столбовой В. А., **Пинчук Н. В.**, Мейлехов А. А. Структурная инженерия многослойной системы TiN/CrN, полученной вакуумно-дуговым испарением. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2015. Т. 7 (1). Р. 01034-1–01034-6. (Scopus). (Особистий внесок здобувача: проведення рентгеноструктурних досліджень, обробка отриманих результатів, визначення періоду решітки).
 24. Sobol O. V., **Pinchuk N. V.**, Meylekhov A. A., Subbotina V. V., Osman Dur, Stolbovoy V. A., Kovteba D. V. Structural engineering of multi-period (TiMo)N/ZrN vacuum arc coatings. *Functional Materials*. 2020. Vol. 27, Iss. 4. Р. 736–743. (Scopus). (Особистий внесок здобувача: встановлення закономірностей формування багатошарових покриттів, вибір легуючого елемента для введення в багатошарову систему, аналіз отриманих результатів, підготовка статті до друку).

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	20
ВСТУП.....	21
РОЗДІЛ 1 ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ВАКУУМНО-ДУГОВИХ НІТРИДНИХ ПОКРИТТІВ (ОГЛЯД НАУКОВОЇ ЛІТЕРАТУРИ)	28
1.1 Структурні особливості вакуумно-дугових покриттів.....	33
1.2 Залишкові напруження в покриттях.....	39
1.3 Порівняння вакуумно-дугових покриттів TiN та ZrN.....	43
1.4 Механічні випробування на адгезійну міцність.....	46
1.5 Багатошарові покриття.....	49
Висновки до розділу 1.....	52
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ОТРИМАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ПОКРИТТІВ.....	54
2.1 Отримання покриттів.....	54
2.2 Рентгендифракційний метод дослідження зразків.....	56
2.2.1 Рентгеноструктурний якісний фазовий аналіз.....	59
2.2.2 Рентгеноструктурний кількісний фазовий аналіз.....	60
2.2.3 Метод апроксимації.....	60
2.2.4 Визначення пераметра текстури.....	63
2.3 Електронографічні дослідження зразків.....	63
2.4 Методика мікро- і наноіндентування.....	64
2.5 Випробування на зносостійкість.....	66
2.6 Комп'ютерне моделювання іонно-плазмової імплантації та осадження.....	66
2.6.1 Фізика каскадів зіткнень.....	66
2.6.2 Фізика розпилення.....	69
Висновки до розділу 2.....	71

	18
РОЗДІЛ 3 ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЧНИХ УМОВ ОСАДЖЕННЯ НА ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ПОКРИТТІВ TiN.....	72
3.1 Вплив постійного (U_c) та імпульсного (U_i з тривалістю $\tau=4$ мкс, 16 мкс) потенціалів зміщення при формуванні вакуумно-дугових покриттів TiN.....	73
3.1.1 Морфологія вакуумно-дугових покриттів TiN	73
3.1.2 Рентгеноструктурні дослідження покриттів TiN.....	75
3.1.3 Результати визначення твердості покриттів TiN.....	83
3.2 Вплив U_c та U_i на особливості формування покриттів TiN при $\tau=10$ мкс.....	86
3.2.1 Морфологія отриманих покриттів TiN	86
3.2.2 Результати рентгеноструктурного аналізу покриттів TiN ($\tau = 10$ мкс).....	87
3.2.3 Твердість покриттів TiN ($U_c = -200$ В, $\tau = 10$ мкс).....	92
3.2.4 Зносостійкість покриттів TiN ($U_c = -200$ В, $U_i = -850$ В, $\tau = 10$ мкс).....	93
Висновки до розділу 3.....	95
РОЗДІЛ 4 ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ВАКУУМНО-ДУГОВИХ ПОКРИТТІВ ZrN В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД ПАРАМЕТРІВ ОСАДЖЕННЯ.....	97
4.1 Морфологія ZrN покриттів.....	97
4.2 Рентгенофазовий аналіз покриттів ZrN.....	98
4.2.1 Параметр текстури (P_{hkl}) покриттів ZrN.....	102
4.2.2 Субструктурні характеристики покриттів ZrN.....	106
4.3 Макродеформований стан покриттів ZrN.....	109
4.4 Вплив потенціалу зміщення на твердість ZrN покриттів.....	111
4.5 Вплив високовольтного імпульсного потенціалу на формування осі аксіальної текстури кристалітів.....	113
Висновки до розділу 4.....	114

РОЗДІЛ 5 БАГАТОШАРОВІ ВАКУУМНО-ДУГОВІ ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ TiN/ZrN.....	116
5.1 Моделювання процесів, що відбуваються під час отримання покриттів TiN, ZrN та багатошарових покриттів TiN-ZrN.....	116
5.2 Вплив U_c та U_i на морфологію та структуру багатошарових покриттів TiN/ZrN.....	121
5.2.1 Особливості формування покриттів TiN/ZrN при різних значеннях U_c	121
5.2.2 Особливості формування покриттів TiN/ZrN при різних значеннях U_i	124
5.3 Вплив кількості бішарів (k) в багатошарових нанопокриттях TiN/ZrN.....	127
5.3.1 Вплив кількості бішарів (k) на формування багатошарових покриттів TiN/ZrN при $U_c = -200$ В.....	127
5.3.2 Вплив k на формування багатошарових покриттів TiN/ZrN при $U_c = -140$ В.....	130
5.4 Вплив потенціалу зміщення на твердість багатошарових покриттів TiN/ZrN з різною товщиною шарів.....	133
Висновки до розділу 5.....	136
ВИСНОВКИ	138
ПРИМІТКА.....	140
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	141
ДОДАДОК А.....	156
ДОДАДОК Б.....	162
ДОДАДОК В.....	163

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

PIII&D	— імплантація та осадження іонів із зануренням у плазму
MePIII	— імплантація та осадження іонів із зануренням у металеву плазму
PVD	— фізичне осадження із парової фази
U_c	— постійний потенціал зміщення, В
U_i	— імпульсний потенціал зміщення, В
p_N	— тиск азотної атмосфери N_2 , Па
τ	— тривалість імпульсного впливу, мкс
ν	— частота, кГц
λ_{Cu}	— довжина хвилі міді, Å
L	— розмір кристалітів, нм
$\langle \varepsilon \rangle$	— мікродеформація, %
ε	— макродеформація, %
a_0	— період решітки, Å (зустрічається і в нм)
H	— нано- та мікротвердість, ГПа
E	— модуль пружності, ГПа
G	— модуль зсуву, ГПа
h	— загальна товщина покриття, мкм
Δt	— частка часу дії імпульсу, %
k	— кількість бішарів
n	— загальна кількість шарів
λ	— товщина бішару, нм
R_{hkl}	— параметр (коефіцієнт) текстури (метод Харріса)
T_c	— коефіцієнт текстури
d	— відстань між площинами кристалічної решітки, нм
σ	— напруження, МПа
c	— кількість вакансій
E^*	— «ефективний» («контактний») модуль пружності

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. Для вирішення сучасних матеріалознавчих завдань необхідні матеріали з високими характеристиками міцності і можливістю експлуатації при високих температурах в агресивних середовищах. Найчастіше конструкційні метали і сплави не можуть забезпечити необхідної надійності і довговічності виробів в умовах високих робочих навантажень, агресивних середовищ і підвищених температур. Ефективним рішенням даних проблем є нанесення захисних покриттів, що дозволяє істотно розширити сферу застосування виробів і підвищити їх ресурс при експлуатації в несприятливих умовах. Великий внесок у підвищення експлуатаційних властивостей надають зміцнюючі захисні покриття.

Проведені вітчизняними та зарубіжними вченими світового рівня: Верещака А. С., Б. А. Мовчаном, Григор'євим, В.П. Табаковим, A.D. Pogrebnyak, M.M.M. Bilek, J.A. Thornton, J. Musil, D. R. McKenzie, S. Veprek, P.H. Mayrhofer, Xu Shi, L. Hultman дослідження з розробки технологій нанесення зносостійких покриттів дають можливість значно підвищити працездатність інструментальних матеріалів.

Разом з тим, є актуальним створення нових конструкційних матеріалів, розробка нових технологічних процесів їх отримання, після чого ці матеріали матимуть високу твердість, зносостійкість та високі експлуатаційні властивості, що дозволить розширити області застосування інструменту з одним та більше багатофункціональними покриттями. Одним з напрямків цієї роботи є «структурна інженерія».

Нанесення покриття приводить до отримання матеріалу з складною внутрішньою будовою, що характеризується наявністю неоднорідностей різних масштабів: зерна в підкладці, границя розділу «покриття – основний матеріал», пори і включення в покритті. Важлива роль внутрішніх границь розділу на різних структурних і масштабних рівнях.

Основною проблемою створення зносостійких покриттів є отримання певного балансу пластичності і твердості, що відповідають за знос поверхонь. З

одного боку пластичні матеріали в процесі деформування починають руйнуватися по шарам, що надає їм більшу стійкість. З іншого боку, стійкість можна збільшити за рахунок підвищення міцності поверхні, аж до повної відсутності пластичності.

Відомо, що властивості матеріалу не завжди адитивно залежать від властивостей складових його компонентів. Важливим завданням є вивчення фазового складу та механічних властивостей вакуумно-дугових нітридних покриттів в цілому. Вивчення вкладу неоднорідної внутрішньої структури і субструктури дозволяє більш точно оцінювати і варіювати властивості матеріалу, а розуміння закономірностей формування сприяє моделюванню і створенню нових матеріалів із заданими характеристиками. У зв'язку з цим є актуальним дослідження особливостей і закономірностей формування вакуумно-дугових нітридних покриттів.

Внаслідок значної кількості визначальних параметрів і характеристик внутрішньої структури матеріалів створення експериментальної бази даних для розуміння закономірностей формування покриттів і можливого контролю їх експлуатаційних властивостей є досить витратним з матеріальної та часової точок зору. Поряд з експериментальними методиками, важливим інструментом дослідження є моделювання, що дозволяє відтворити процес високоенергетичної стимуляції при осадженні нітридних покриттів з використанням програми TRIM. Чисельні експерименти дають можливість отримати детальну інформацію про еволюцію дефектів в структурі покриття (створення вакансій та глибина проникнення іонів) в об'ємі в процесі його нанесення, а також ефективно виділити і вивчити вплив окремих факторів, що важко піддається відтворенню в експерименті. У цьому зв'язку моделювання поведінки композицій «покриття – підкладка», «багатошарове покриття-підкладка» в умовах високоенергетичного іонного бомбардування є ефективним інструментом для вирішення завдань в рамках позначеної тематики досліджень.

Виходячи з цього дослідження таких процесів в даній дисертаційній роботі є актуальним і направлено на розробку наукових основ технології отримання вакуумно-дугових одно- та багат шарових нітридних покриттів, вивчення закономірностей формування структури і характеристик міцності шляхом зміни технологічних умов осадження, які сприяють зменшенню розміру кристалитів до нанометрової розмірності та зниженню мікродеформації, і як результат підвищення їх характеристик міцності та радіаційної стійкості.

Мета та завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є вирішення наукового завдання, яке полягає в отриманні наноструктурних та високоміцних вакуумно-дугових нітридних покриттів TiN, ZrN та багат шарових TiN/ZrN, а також встановлення фізичної суті впливу параметрів осадження на структуроутворення та функціональні властивості цих покриттів.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішення наступних завдань:

1. Визначити вплив параметрів осадження на закономірності формування структури вакуумно-дугових нітридних покриттів TiN, ZrN та TiN/ZrN.
2. Встановити фізичні механізми, що сприяють формуванню нанорозмірної структури, високих значень нано- та мікротвердості вакуумно-дугових нітридних покриттів, а також допустимого рівня залишкових напружень.
3. Виявити особливості формування вакуумно-дугових нітридних покриттів та зв'язок властивостей з характеристиками структури.
4. Встановити взаємозв'язок мікротвердості, отриманих наноструктурних покриттів з характеристиками структури.
5. Визначити залежність типу текстури від параметрів високовольтного імпульсного впливу.
6. Провести моделювання процесів, що відбуваються при дії високовольтного потенціалу в імпульсній формі в системі «іон-покриття».

7. Встановити залежність твердості шарових композитів ZrN/TiN від параметрів осадження та товщини бішарів.

8. Визначити параметри осадження, які зменшать кількість краплинної фази.

Об'єкт досліджень – процес формування одно- та багат шарових нітридних покриттів (TiN, ZrN та багат шарових TiN/ZrN), їх структури і властивостей, які одержані вакуумно-дуговим осадженням на неорієнтованих підкладках в атмосфері азоту.

Предмет досліджень – закономірності впливу постійного потенціалу, високовольтного потенціалу в імпульсній формі та тиску азотної атмосфери на формування нанорозмірної структури, субструктури та механічних властивостей вакуумно-дугових нітридних покриттів.

Методи дослідження: вивчення структури і фазового складу зразків дослідження здійснювалося методами оптичної, електронної мікроскопії, рентгеноструктурного аналізу. Елементний склад визначався з використанням рентгенофлуоресцентного методу і енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDS). Механічні випробування матеріалів проводили в режимі мікроіндентування, зокрема – активного навантаження, із застосуванням піраміди Берковича (установка згідно з ISO 14577). Визначались параметри зносостійкості.

Наукова новизна отриманих результатів полягає у таких вперше встановлених положеннях:

1. Запропоновані фізичні механізми при формуванні нової фази (TiN, ZrN), коли відбуваються радіаційне пошкодження і одночасно процес релаксації дефектів будови, які реалізуються під дією теплових потоків. В залежності від інтенсивності та скважності високоенергетичного впливу формуються відповідні аксіальні текстури, внутрішні напруження, і, як наслідок, – зміна функціональних властивостей.

2. Проведене дослідження комплексного впливу постійного (U_c) та імпульсного (U_i) потенціалів зміщення в порівнянні з дією лише U_c , або U_i .

Показано, що в багатопараметричній задачі максимум властивостей відповідає зіставленості процесів накопичуванню пошкоджень та їх релаксації, які відповідають значенню постійного потенціалу -200 В, імпульсного потенціалу (-850...-1000) В та тривалості імпульсних потенціалів (τ) 7 – 10 мкс.

3. Встановлено, що особливо текстурний стан та дефекти впливають на механічні властивості покриттів, а саме нано- та мікротвердість і це значення досягає рівня 42 – 45 ГПа.

4. Проведено моделювання (програма TRIM) глибини проникнення та кількості вакансій при всіх каскадних пошкодженнях. Показано, що по глибині шару через радіаційну пошкоджуваність змінюється розподіл вакансій, але перемішування шарів для багатошарових композитів не відбувається, хоча глибина проникнення іонів Zr більша ($h = 63 \text{ \AA}$), ніж у іонів Ti ($h = 52 \text{ \AA}$), що пов'язане з атомарними розмірами та масою цих двох елементів.

5. Вперше показано, що за рахунок створення радіаційних пошкоджень і їх релаксації спостерігається не тільки оптимум твердості, але і зносостійкості. Так, швидкоріжучі інструменти з покриттям, отриманні при вищевказаних умовах ($U_i = -1000 \text{ В}$, $\tau = 10 \text{ мкс}$, $U_c = -200 \text{ В}$), більш ніж в 3 рази збільшують термін роботи (експлуатаційні характеристики) ріжучої кромки, чому сприяє оптимальні значення субструктурних характеристик та макронапружень ($\epsilon \leq -2 \%$).

Особистий внесок здобувача полягає у безпосередній участі у виборі теми дисертаційної роботи та постановці задач, які були вирішені в дисертації. Дисертація є повністю завершеною науковою роботою, в ній узагальнені результати досліджень, отримані особисто автором і в співавторстві. Автору роботи належить основна роль в плануванні експериментів [104–106, 108, 113, 122, 123, 127], отриманні та обробці експериментальних даних [109, 110, 112, 116, 119, 124, 126] (особисто проводила рентгеноструктурні дослідження (ДРОН 3М) [114, 121]), моделювання процесів, що відбуваються при осадженні [117, 118], аналіз та узагальнення всіх отриманих результатів [107, 111, 115, 120, 125]. Обговорення отриманих результатів дослідження проводилося

спільно з науковим керівником дисертаційної роботи і співавторами статей. Усі інші дослідження виконувались за безпосередньою участю здобувача або під її керівництвом. Результати та положення, що виносяться на захист дисертаційної роботи, отримані та сформульовані здобувачем особисто.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертації доповідалися та обговорювалися на науково-практичних конференціях: XX – XXIII, XXVII, XXVIII Міжнародних науково-практичних конференціях «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» MicroCAD (Харків, Україна, 2012–2015, 2019, 2020), III-й международной Самсоновской конференции «Материаловедение тугоплавких соединений» (Київ, Україна, 2012), The International Summer School “Nanotechnology: from fundamental research to innovations” and International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO – 2014) (Львів, Україна, 2014), IV Міжнародній науковій конференції «Наноструктурные материалы – 2014: Беларусь–Россия–Украина» (Мінськ, Білорусь, 2014), International conference on Design, simulation, manufacturing: the innovation exchange (Луцьк, Україна, 2019), 7th International Conference “Nanotechnologies and Nanomaterials” NANO-2019 (Львів, Україна, 2019), Grabchenko’s International Conference on Advanced Manufacturing Processes (InterPartner-2019) (Одеса, Україна, 2019), IX Науковій конференції «Наукові підсумки 2020 року» (Харків, Україна, 2020).

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі матеріалознавства Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» у відповідності із планом аспірантури та науково-дослідних робіт за темами: «Розробка матеріалознавчих основ створення нанокомпозитних покриттів і модифікованих поверхневих шарів з підвищеними високотемпературними функціональними властивостями» (ДР № 0112U000402), «Розроблення матеріалознавчих основ створення композиційних матеріалів з високими фізико-механічними властивостями» (ДР № 0115U000508), «Розробка

матеріалознавчих основ використання високопродуктивних іонно-плазмових технологій для трьохрівневої інженерії поверхні» (ДР № 0118U002044) (Додаток Б).

Практична значимість отриманих результатів.

Результати виконаних досліджень доповнюють знання щодо особливостей структуроутворення та механічних властивостей одно- та багатошарових вакуумно-дугових нітридних покриттів. Особливості формування напружено-деформованого стану в результаті радіаційних пошкоджень та релаксація залишкових напружень. Підхід оцінки типу аксіальної текстури, запропонований у дослідженні може бути використаний при розробці новітньої технології отримання покриттів такого типу «Me – N».

Матеріали дисертаційної роботи використані в держбюджетних темах, а також впроваджені в навчальний процес кафедри і використовуються при читанні лекцій та проведенні лабораторних робіт за дисциплінами «Наноматеріали», «Нові функціональні матеріали» на кафедрі «Матеріалознавство» НТУ «ХП» (Додаток В).

Публікації. За темою дисертації здобувачем у співавторстві опубліковано 24 наукові праці, із яких – 11 статей у провідних вітчизняних та міжнародних наукових виданнях, 13 тез та матеріалів доповідей на міжнародних конференціях. Вісім праць включено до наукометричної бази Scopus.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з анотації двома мовами, змісту, вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел, примітки та 3 додатків. Обсяг загального тексту дисертації складає 163 сторінок. Робота ілюстрована 68 рисунками та 16 таблицями. Список використаних джерел містить 127 бібліографічних найменування.

РОЗДІЛ 1

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ВАКУУМНО-ДУГОВИХ НІТРИДНИХ ПОКРИТТІВ (ОГЛЯД НАУКОВОЇ ЛІТЕРАТУРИ)

В останні десятиліття, осадження покриттів перетворилося з перспективної розробки [1, 2] в необхідну для розвитку промисловості технологію, яка втілюється і впроваджується в усі основні галузі виробництва пов'язані з покриттями (машинобудування (інструментальна галузь) [3, 4], атомна енергетика [5], оптоелектроніка [6, 7], оптика [8, 9], медицина [10, 11], і аерокосмічне обладнання [12, 13], а також всі верстатобудування [14, 15]). Відповідно, існує велика різноманітність методів осадження покриттів. Фізичне осадження з парової фази (PVD-Physical Vapor Deposition) це технологія, що найбільше використовується для отримання покриттів з унікальними заданими властивостями на різних підкладках [2, 16]. Тобто змінюючи параметри осадження можна в широких діапазонах впливати на властивості, осаджених покриттів.

Збільшення енергії частинок, що осаджуються, сприяє формуванню щільних шарів з гладкою поверхнею. При цьому різкої границі між покриттям і підкладкою не спостерігається. Виявляється перехідна зона [17], яка обумовлена перемішуванням частинок, що осаджуються, і матеріалу підкладки під час бомбардування підкладки прискореними частинками, що забезпечує хорошу адгезію. Для багатьох покриттів, осаджених іонно-плазмовими методами при невисоких температурах підкладки, розмір кристалітів становить менше $10 \div 20$ нм, а морфологія структурних особливостей найчастіше характеризується як стовпчата [18 – 21].

Таким чином, розмір кристалітів, структуру, механічні властивості та інше в іонно-плазмових конденсатах можна регулювати не тільки зміною швидкості конденсації і температури підкладки, але і змінюючи енергію частинок, що беруть участь у формуванні покриттів, а також змінюючи параметри осадження.

При вакуумно-дуговому осадженні умови конденсації в процесі напилення змінюються за рахунок зміни величини прискорюючого потенціалу, що подається на підкладку, і дозволяють в широких межах регулювати енергію іонів, що осаджуються [22]. Відмінною особливістю вакуумно-дугових джерел є можливість досить гнучкого регулювання щільності плазмового потоку в процесі формування покриття.

Особливістю структури іонно-плазмових конденсатів, осаджених з потоків частинок, є присутність переважної орієнтації кристалітів і стискаючих залишкових напружень, які виникають в покриттях такого типу. Збільшення товщини покриття, що осаджується, змінює його властивості через значні внутрішні напруження. Так, з одного боку, високі напруження забезпечують підвищення твердості плівки, а з іншого, можуть привести до її руйнування і відшарування від підкладки [23, 24].

Зростання покриттів в умовах іонної імплантації в контексті внутрішніх напружень були досліджені в роботах [25 – 29]. Було показано, що шляхом використання імпульсного потенціалу зміщення, що подається на підкладку в процесі осадження, внутрішні напруження можна контролювати, а також суттєво зменшувати.

Однією з найбільш перспективних методик у цьому напрямку є використання негативного потенціалу зміщення, при якому іонізовані частинки падають на поверхню з енергіями від 50 до декількох сотень електрон-вольт, дозволяючи отримувати покриття з унікально високими фізико-механічними характеристиками. Ця методика заснована на тому, що при зіткненні зазначеної вище енергії достатньо, щоб впровадити іони на кілька атомних шарів під поверхню зростаючого покриття, і вона так само забезпечує іонам рухливість для здійснення малих атомних перебудов. Це ущільнює структуру і зменшує можливість виникнення колон і пустот, підвищуючи, таким чином, його функціональні характеристики. При цьому слід зазначити, що вторинним ефектом впровадження іонів є виникнення тенденції до роздуття і поперечного розширення матеріалу, що осаджується. Дійсно впровадження іона, що

імплантується, за відсутності будь-яких додаткових великих атомних перебудов породжує в покритті великі стискаючі напруження, оскільки локально кількість атомів в одиниці об'єму збільшується. При великому ступені іонізації, характерному для вакуумно-дугового методу, і, відповідно, високій щільності потоку прискорених частинок, можуть створюватися дуже великі стискаючі напруження в покритті, що викликає істотне розтягнення підкладки. По мірі збільшення товщини покриття її стиснення і, відповідно, накопичена енергія розтягнення підкладки зростають. Через високі напруження в зоні контакту «покриття–металева основа (підкладка)» відбувається течія матеріалу основи.

Однак існує можливість релаксувати високі імплантаційні напруження, якщо використовувати ще більш високі енергії зіткнення. Експериментальні дані [30] показують, що енергія зіткнення від бомбардуючого іона з енергією більш ніж 1 кеВ забезпечує умови, необхідні, щоб атоми в зоні зіткнення зазнали значну перебудову і, отже, відбулася релаксація початкових напружень в покритті.

В працях [21, 31] представлені результати про застосування імпульсного потенціалу (від великих негативних значень до нуля або близько до нуля при отриманні покриття). В праці [31] наносили покриття з нітриду титана на різні підкладки з використанням фіксованих значень потенціалу на підкладці, тривалості імпульсу і частоти імпульсів, тиск азотної атмосфери становив 0.26 – 2.6 Па. Далі визначили, що рівень стискаючих напружень в отриманих покриттях відповідають значенням в межах 1 – 2 ГПа, в той час як в покриттях, отриманих без використання імпульсного потенціалу, це значення досягало рівня 3 ГПа. Таким чином, даний метод дозволяє осаджувати покриття з низьким рівнем напружень.

В праці [31] покриття нітриду титану були осаджені на титанові пластини (розміром 5 см x 10 см, товщиною 0.5 см) при дії імпульсного потенціалу зміщення величиною -4500 В з тривалістю 20 мкс і частотою 10 кГц (форма якого зображена на рис.1.1).

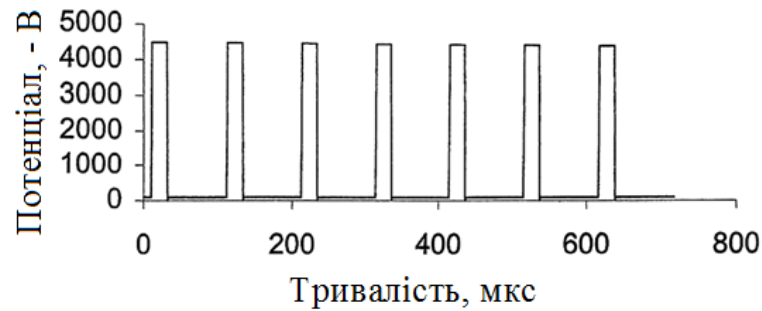


Рис. 1.1 Імпульсний сигнал (імпульсний потенціал амплітудою -4500 В, тривалість $\tau = 20$ мкс і частотою 10 кГц) [31]

Встановлено, що значення напружень становило близько 1 ГПа, а твердість на рівні 25 – 40 ГПа. Це вигідно відрізняється від напружень в покриттях нітриду титану, отриманих без імпульсного потенціалу зміщення, в яких величина напружень склала 3 ГПа.

При іншому режимі нанесення покриття нітриду титану на тест-підкладку, що має ті ж характеристики, як і у попередньому випадку, подавали імпульсний потенціал амплітудою -50 В, з тривалістю 20 мкс і частотою 10 кГц. Напруження в покриттях становили від 500 МПа до 1 ГПа [31]. Хоча отримані покриття мають відносно низькі напруження, вони мають високу твердість близько 40 – 50 ГПа.

З метою оптимізації процесу осадження покриттів TiN в праці [31] протягом нанесення відбувалося варіюванням потенціалу (рис. 1.2). В результаті формувалося багатошарове покриття нітриду титану, як показано на рис.1.3.

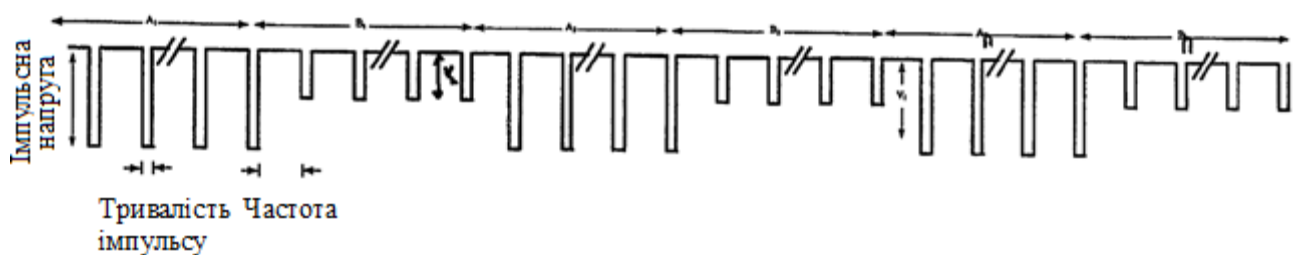


Рис. 1.2 Схема зміни потенціалу в процесі нанесення покриття [31]

Отримані шари схематично представлені на рис. 1.3 і відповідають системі в якій шари (L_1, L_2, L_3, L_4) твердіше, а також вони мають менші напруження, ніж сусідні шари (H_1, H_2, H_3), що з ними чергуються.



Рис. 1.3 Багатошарове покриття нітриду титану на титановій підкладці при зміні амплітуди зміщення в процесі осадження [31]

У ряді випадків створення багатошарових покриттів дозволяє вирішити проблему залишкових напружень. Крім того, такий підхід дозволяє створювати композиції, що вигідно поєднують переваги окремих шарів [32, 33].

Вплив величини імпульсного потенціалу зміщення і частоти при PIP&D були детально досліджені для TiN і TiAlN покриттів [34 – 37]. Збільшення внутрішніх напружень спостерігається до імпульсної напруги зміщення -500 В, які поступово зменшуються з ростом величини напруги зміщення. Зміна в рівні внутрішніх напружень, яка спостерігається, пояснюється моделлю, що була запропонована Девісом [38]. Ця модель заснована на конкурентних ефектах, які відбуваються під час субімплантації іонів при зростанні поверхні покриття і релаксації напружень під час високоенергетичного іонного бомбардування. У цих покриттях спостерігається зміна текстури при збільшенні величини напруги зміщення. Переважна орієнтація (111) поступово змінюється на (220), а потім на (200) зі збільшенням імпульсної напруги зміщення. Причини зміни орієнтації, що викликані іонним бомбардуванням і

імплантацією під час осадження чітко поки не пояснені. Для пояснення цього ефекту запропоновано декілька механізмів, заснованих на переважному розпиленні [39], на напруженнях, які викликані деформацією зростаючої плівки [40] і на формуванні структури з мінімальною поверхневою енергією [41 – 43]. Вплив енергії іонів при зростанні нітридних покриттів описаний в ряді робіт [44, 45]. Більшість досліджень в літературі зосереджені на особливостях магнетронного розпилення [24, 46 – 48], але цей метод має ряд недоліків (малий ступінь іонізації, висока енергоємність процесу (близько 500 eV на атом), неможливість наносити рівномірні по товщині покриття на деталі складної форми). Проте, в катодно-дуговому PVD методі пари металу практично повністю іонізуються на відміну від магнетронного розпилення.

Всі вищевказані зміни (внутрішні напруження, орієнтації зерен і їх досконалість), які викликані збільшенням величини імпульсного потенціалу зміщення у PIII&D методі, впливають на трибологічні властивості покриттів. У дослідженні [49] чітко викладено позитивний вплив застосування імпульсного потенціалу зміщення при осадженні на ерозію і швидкості її поширення (Ti, Al) N + 1 ат.% Y покриттів під дією кавітаційних зіткнень. До дослідження [50], не було систематизованої інформації в літературі про трибологічні властивості TiN покриттів, отриманих PIII&D, в залежності від величини, частоти імпульсів, що призводить до сильної переважної орієнтації і структурних змін.

1.1 Структурні особливості вакуумно-дугових покриттів

Система Ti -N часто використовується для моделювання процесу росту покриття. Зміну переважної орієнтацій з (200) і (111) на орієнтацію (220) було помічено при збільшенні середньої енергії частинок в іонному пучку при осадженні [24, 51]. Відповідно до цього, спостерігався вплив текстури на механічні властивості в плівках з орієнтацією (200), яка приводить до

збільшення твердості і кращої зносостійкості в порівнянні з плівками із текстурою [111] [52, 53].

У праці [50] в процесі нанесення TiN покриттів на підкладку подавали постійний потенціал (-150 В) і імпульсний потенціал зміщення (-0.5, -1.0, -1.5, -2.5 кВ), частота і тривалість високої напруги залишались постійними і дорівнювали 24 кГц і 5 мкс, відповідно. Максимальна температура підкладки змінювалась зі збільшенням амплітуди імпульсної напруги зміщення і дорівнювала 120 °С і 200 °С при 0.5 кВ та 2.5 кВ, відповідно. Основні характеристики, осаджених покриттів, представлені в таблиці 1.1. Товщина покриттів була 9 – 10 мкм. Таким чином, швидкість осадження була близька до 20 мкм/год.

Таблиця 1.1

Твердість, товщина і розмір зерна TiN покриттів, осаджених при різних потенціалах зміщення, що подавалися на підкладку [50]

Потенціал зміщення	Товщина, мкм	Твердість, ГПа	Розмір кристалітів, нм
Без додаткової подачі імпульсів	7.1	36	23
$U_i = -0.5$ кВ	9.0	36	12
$U_i = -1$ кВ	8.5	34	12
$U_i = -1.5$ кВ	10.5	32	13
$U_i = -2.5$ кВ	9.0	32	17
Постійний потенціал ($U_c = -150$ В)	9.2	28	39

Методами рентгенівської дифрактометрії в праці [50] було виявлено, що TiN покриття, осадженні з фільтрованої плазми з різними потенціалами зміщення на підкладці, мають чітку переважну орієнтацію в залежності від величини і типу зміщення (рис. 1.4), на що вказали їх розраховані коефіцієнти текстури (рис. 1.5).

Коли імпульсний потенціал зміщення на підкладку не подавали, відбувалось формування переважної орієнтації росту кристалітів TiN (111).

Покриття, отримані при постійному потенціалі -150 В також мали сильно-орієнтовану текстуру у напрямку [111] [50].

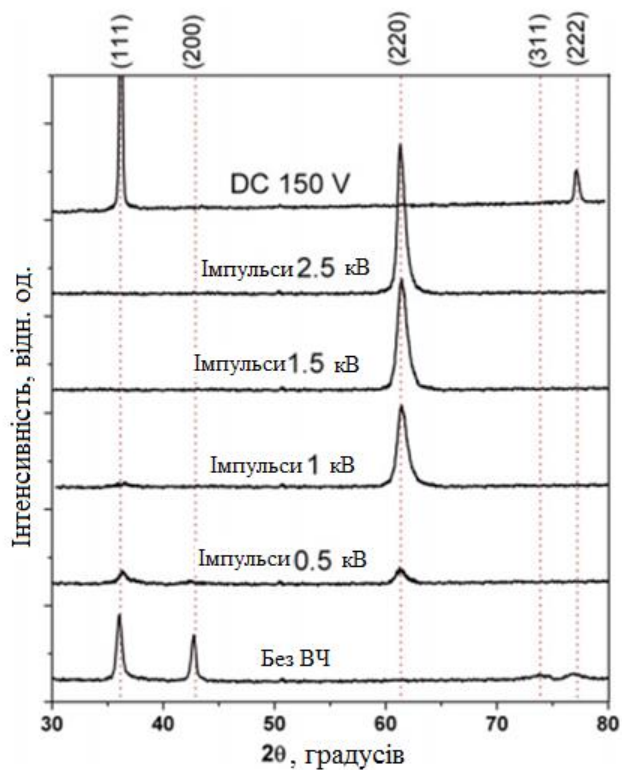


Рис. 1.4 Рентгенограми TiN покриттів в залежності від потенціалу зміщення, отриманих методом PIII&D [50]

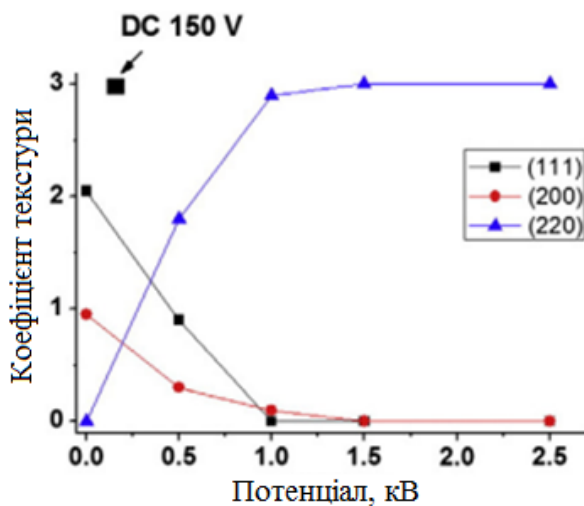


Рис. 1.5 Залежність коефіцієнта текстури покриттів TiN від потенціалу зміщення, отриманих методом PIII&D, для площин відбиття (111), (200) і (220) [50]

При застосуванні імпульсного потенціалу зміщення -500 В, почала з'являтися переважна орієнтація площини (220) в якості однієї з площин (рис. 1.4). Зі збільшенням напруги зміщення, ця переважна орієнтація зростання стала більш вираженою. Ці результати знаходяться у відповідності з іншими дослідженнями [37, 45], в яких, спостерігається аналогічний вплив імпульсної напруги зміщення на текстуру. Таким чином, застосування імпульсного потенціалу зміщення, на відміну від постійного, приводить до зростання кристалітів з переважною орієнтацією з віссю $[110]$ перпендикулярної площини зростання, а рівень досконалості текстури зростає, коли амплітуда імпульсного потенціалу збільшується від 1 кВ до 2.5 кВ.

В праці [54] при швидкості осадження $0.7 - 0.8$ нм/с, були отримані покриття з товщиною близько 240 нм, в умовах відсутності постійного потенціалу зміщення і з імпульсною напругою до -10 кВ [55].

На рис. 1.6 зображено чотири приклади вимірних полюсних фігур TiN (111) , кожна з яких показує яскраво виражену текстуру, незважаючи на порівняно невелику товщину шару: в центрі зразка, перехід від $[220]$ при -1 кВ/ 2 кГц на рис. 1.6 а в напрямку орієнтації $[200]$; при -5 кВ/ 2 кГц на рис. 1.6 б помітно, що максимальна інтенсивність зміщується від полярного кута $\chi = 35^\circ - 55^\circ$. На рис. 1.6 в і г, одні і ті ж зразки, виміряні в положенні 2.5 мм від краю. Для зразка, отриманного при імпульсному потенціалі -1 кВ (рис. 1.6 в), можна помітити відсутність різниці від центрального положення (в порівнянні зі зразком на рис. 1.6 а), в той час як при -5 кВ (рис. 1.6 г), вісь волокна нахилена приблизно на 25° до краю (що відповідає азимутальному напрямку, зазначеному стрілкою).

Зміна текстури в залежності від напруги і частоти імпульсів наведені на рис. 1.7. При зменшенні частоти, граничні значення для зміни текстури зміщуються в бік більш високих значень імпульсного потенціалу зміщення. Точніше, вплив напруги і частоти, позначені двома лініями, відмічені ($U \times f = \text{const.}$) на рис. 1.7, і виходить, вони є вирішальними факторами. Проте,

повинно бути прийнято до уваги, що напруга залежить від потоку іонів в імпульсі (D).

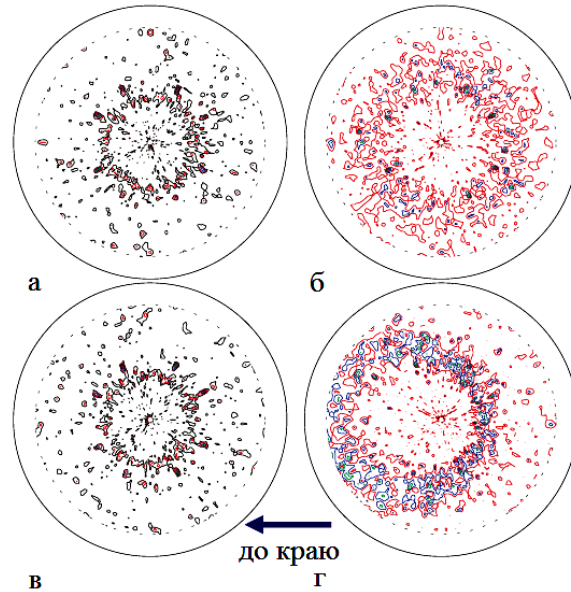


Рис. 1.6 Полусні фігури TiN (111), виміряні для різних зразків при різних положеннях: (а) 1 кВ, 2 кГц, в центрі; (б) 5 кВ, 2 кГц, в центрі; (в) 1 кВ, 2 кГц, 2.5 мм від краю; (г) 5 кВ, 2 кГц, 2.5 мм від краю. Стрілка вказує напрямок в сторону кромки для зразків, виміряних в положеннях, зміщених від центру в разі (в) і (г) [54]

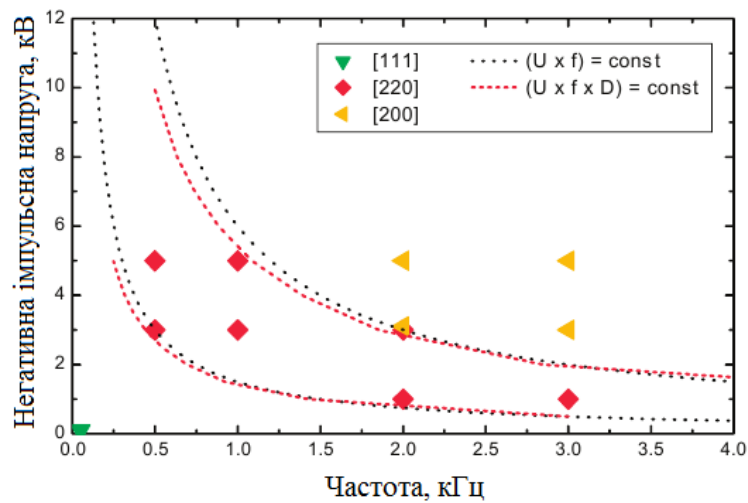


Рис. 1.7 Графік вимірної текстури в залежності від імпульсної напруги і частоти імпульсів. Лінії пояснюються в тексті [54]

Використовуючи відому щільність плазми в передній частині підкладки біля 10^{11} см^{-3} [56], ширина стаціонарної оболонки плазми в кінці імпульсу від 5 до 25 мм була розрахована для потенціалів, які мають значення між -1 і -10 кВ. Відповідні залежності постійної енергії на рис. 1.7 після цієї незначної корекції позначені ($U \times f \times D$). З цього можна побачити, що дані про щільність в праці [54] все ще занадто малі, щоб спостерігати різницю між двома моделями.

Мабуть, існує розбіжність між цими результатами і попередніми літературними даними, в яких представлена зміна текстури коли змінюється імпульсний потенціал зміщення і тривалість імпульсів при постійній частоті, щоб зберегти середню енергію постійною [37]. Однак автори [54] не виконали корекцію на зміну потоку при різній імпульсній напрузі або поправку на енергію, що подається між імпульсами. Отже, збільшується температура підкладки від 100°C до 150°C в той час, як напруга зростає від -500 В до -4000 В (і одночасно зменшується тривалість імпульсу), що свідчить про збільшення енергії, що осаджується, яка здатна пояснити зміну текстури від [111] при низькому потенціалі до [200] і [220] зі збільшенням потенціалу зміщення, і, таким чином, вирішення очевидної розбіжності.

При напрузі імпульсів -10 кВ, розрахована ширина оболонки, яку можна порівняти з радіусом підкладки (див. рис. 1.8). Отже, двовимірні ефекти оболонки, як очікується, будуть помітні [57]. Особливо кут падіння іонів буде відхилятися від нормалі до поверхні і ставати залежним від положення підкладки і величини напруги, як показано схематично стрілками на рис. 1.8, починаючи від нормалі до плазмової оболонки. В праці [58], спостерігався прямий зв'язок між кутом падіння іонів і нахилом волокна текстури з високою робочою частотою 9 %, що відповідає частоті імпульсів 3 кГц.

Результати для MeP3D узгоджуються з моделями, які передбачають, що зі збільшенням величини імпульсної напруги збільшується середня енергія іонів, а текстура змінюється від напрямку [111] через [220] до [200]. Тому, обидві моделі розпилення (спрямована і переважна) можуть пояснити розвиток

текстури в залежності від середньої енергії осадження в TiN покриттях після MePVD, так як вони приводять до того ж результату.

У разі більш низької щільності струму або більш низької частоти імпульсів буде спостерігається низький рівень розпилення. Отже, підкладка все ще може впливати на напрямок росту кристалітів, і може розвиватися проміжна орієнтація. Зі збільшенням частоти імпульсів вплив підкладки зменшується, а нахил текстури поблизу краю збільшується. Однак ці процеси переорієнтації не залежить від формування орієнтації текстури, зображеного на рис. 1.7.

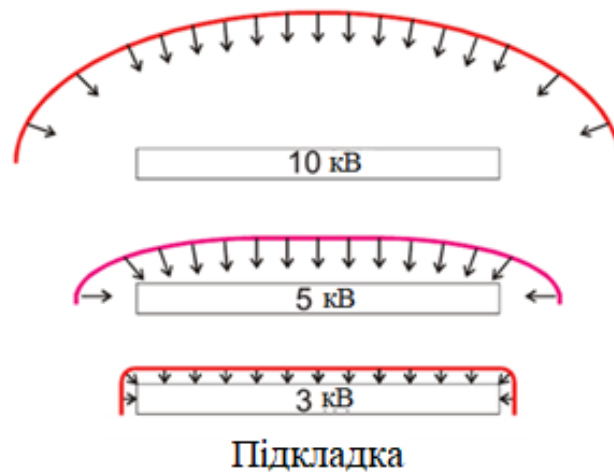


Рис. 1.8 Схематичне зображення кінцевого положення плазмової оболонки в залежності від напруги імпульсів навколо підкладки [54]

1.2 Залишкові напруження в покриттях

Ряд дослідників виявили, що напруження в тонких плівках, отриманих з використанням PVD методу з РІІ, який застосовувався під час осадження, зменшуються при збільшенні напруги імпульсів РІІ [59 – 61]. Аналогічний ефект також спостерігався при збільшенні частоти імпульсу. В праці [61] встановлено, що залишкові напруження можуть бути описані, як функція добутку двох величин «напруги зміщення · частоти імпульсів» ($V \cdot f$). На рис. 1.9 представлені внутрішні напруження, як функцію добутку «напруга зміщення–частота імпульсів» для тонких плівок нітриду титану.

У праці [62] проведено аналіз проблеми мінімального значення прикладеної напруги зміщення, яке може забезпечити зняття напружень в покриттях.

В ході експериментів в праці [62] тривалість імпульсів підтримувалась на рівні 20 мкс і частота була 200 Гц. Модель, яку пропонують, щоб пояснити фізику створення і зняття напружень в плівках, отриманих з RPD методом заснованої на концепції термічного піку - область в якій енергія від іонного впливу поширюється в плівку. Атоми в області термічного піку отримують енергію від осаджених іонів через процеси зіткнень. Атоми стають мобільними і, як правило, були змушені покинути свої початкові позиції. Об'єм термічного піку також може розглядатися, як об'єм, в якому відбувається пошкодження в результаті імплантації енергетичного іона.

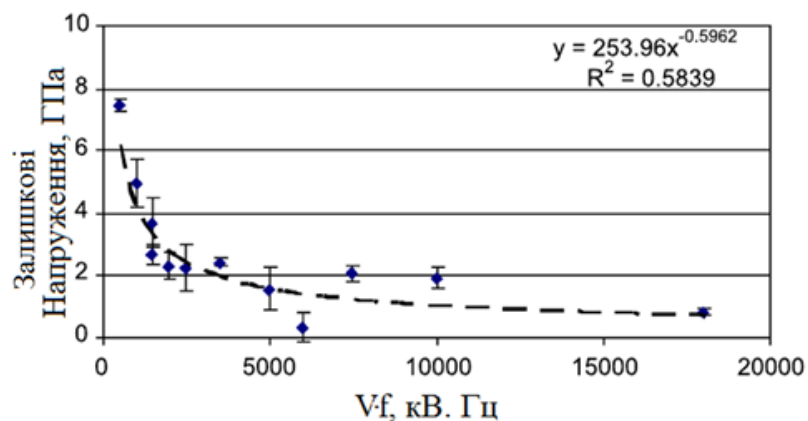


Рис. 1.9 Залишкові напруження, як функція добутку величин ($V \cdot f$) в нітриді титану (діапазон напруг від 1.7 до 20 кВ і ν від 100 до 1200 Гц [62])

Оскільки енергія іонів, що імплантуються, збільшується в об'ємі так само є закритий термічний пік в результаті впливу кожного іона. Об'єм теплового піку може бути оцінений як:

$$V_{spike} = \frac{E}{\rho E_A} \quad (1.1)$$

де E – енергія іона, що імплантується;

ρ – щільність атомів в плівці, яка обробляється;

E_A – середня енергія активації, необхідна для зміщення і приведення в рух кожного з атомів в тепловому піку.

Використовуючи дане визначення теплового піку, в праці [62] визначили, що об'єм зростає пропорційно енергії від нуля і більше. Низька енергія області іонного бомбардування була детально досліджена в працях [63, 64], в яких була визначена універсальна залежність між залишковими напруженнями і енергією іонного впливу, результати схематично представлені на рис. 1.10. Моделі, які відтворюють основні форми цього відношення при низьких енергіях (до декількох сотень електрон-вольт), були опубліковані Девісом [38] і Робертсоном [65].

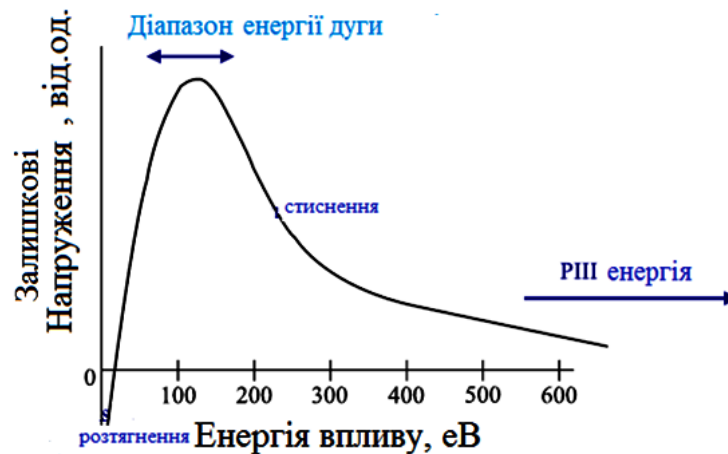


Рис. 1.10 Принципова схема, що показує універсальну поведінку, яка спостерігається для внутрішніх напружень, як функція енергії іонів під час осадження. Шкала, що використовується на енергетичній осі, є орієнтовною і дещо відрізнятиметься залежно від характеристик матеріалу, що осаджуються [63, 64]

Час першої ітерації для достатнього руху атомів було розглянуто в моделі термічного піку Маркса [66]. Маркс виявив, що час охолодження для області з підвищеною температурою, яка відповідає термічному піку збільшується, коли об'єм області збільшується. Його розрахунок області півкуль підвищеної температури вказує, що час для охолодження йде у вигляді квадрата радіуса, з рівняння (1.1) пропорційна $E^{2/3}$. В праці [61] використовували результати Маркса і оцінили мінімальну енергію іонів, при якій знімаються стискаючі

напруження. Запропонований розрахунок, свідчить, що час для зняття напружень атомним методом і перегрупуваннями, має бути достатньо великим, щоб атоми змогли переміститися на довжину одного зв'язку, і визначили мінімальну енергію імпульсів до 400 еВ [61]. Таким чином, траєкторії атомів пересікаються і утворюють єдиний об'єм вільного простору, за рахунок чого відбувається переміщення атомів на периферію і за рахунок цього виникають вакансії.

Друге питання про можливість мінімізації енергії системи з урахуванням обмежень також було розглянуто в іншій праці [67]. Навіть якщо атоми в об'ємі теплового піку мають достатню енергію протягом досить тривалого часу, щоб отримати доступ до всіх можливо розташованих атомів, обмеження, що накладаються границями системи, повинні бути прийняті до уваги. Атоми на краях теплового піку повинні утворювати зв'язки з периферійною областю, в якій атоми більш-менш фіксовані. Таким чином, цілком імовірно, що досягнення зниження енергії деформації в об'ємі теплового піку буде відбуватися за рахунок деякого збільшення деформації на периферії піку. Чи буде це енергетично вигідним в цілому, буде залежати від відношення об'єму піку до об'єму периферійної області. Об'єм периферійної області пропорційний площі поверхні теплового піку. Припускаючи, що форма піка є циліндричною або сферичною, а також, що периферійна область простягається на 2 і 3 довжини зв'язку від зовнішнього краю теплового піку всередину, енергії піку, були розраховані для периферійних оболонок з енергіями 170 і 400 еВ в разі полусферичної і циліндричної форми теплового піка, відповідно. Таким чином, цілком розумно очікувати ефекту зняття напружень при енергетичному впливі більше 400 еВ. Це узгоджується з даними релаксації напружень при низьких енергіях, показаними на рис. 1.9, де бомбардування іонами з енергіями до 500 еВ явно знижує залишкові напруження в зростаючому покритті, рівень яких значно нижче ніж в покриттях, отриманих з потоку іонів при помірній енергії (десятки еВ).

В праці [50] було визначено, що внутрішні напруження в покриттях, отриманих при "плаваючому" потенціалі і з постійною напругою зміщення -150 В становило (4.2 – 4.5) ГПа для TiN покриттів. З використанням імпульсного потенціалу зміщення -500 В, внутрішні напруження в покриттях досягають дуже високого рівня, а саме 9.7 ГПа. При подальшому збільшенні напруги зміщення, внутрішні напруження поступово знижується до 5.7 ГПа для зразків, отриманих при імпульсному зміщенні -1500 В (рис. 1.11). Ці результати знову знаходять відповідність з результатами попередніх досліджень, проведених аналогічним чином [35, 37].

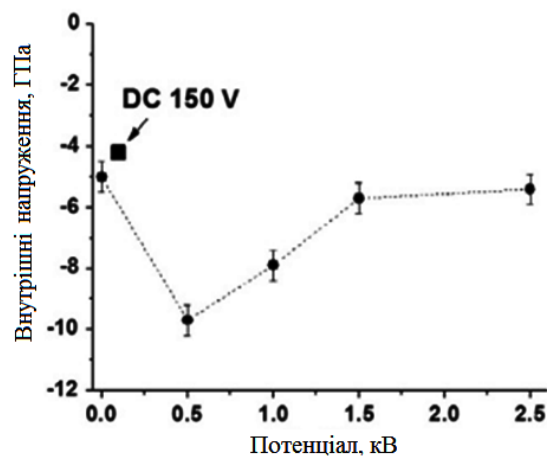


Рис. 1.11 Вплив величини імпульсного потенціалу зміщення на рівень залишкових внутрішніх напружень в покриттях TiN [50]

1.3 Порівняння вакуумно-дугових покриттів TiN та ZrN

Нітрид титану має високу твердість та корозійну стійкість, і широко використовується як покриття для ріжучого інструменту та ін., але останнім часом плівки нітриду цирконію все більше привертають увагу завдяки кращій корозійній стійкості та зносостійкості, ніж TiN [68, 69]. У праці [70] запропонована порівняльне дослідження TiN та ZrN плівок, отриманих з металічної плазми, що була створена катодною дугою в атмосфері азоту, з подачею високовольтних імпульсів на підкладку.

Морфологія покриттів представлена на рисунку 1.12. Спостерігається щільне стовбчасте зростання TiN та ZrN у всіх досліджених покриттях. У той же час, невелике збільшення розміру зерен зі збільшенням потоку енергії спостерігається в обох системах. При великих збільшеннях, незначні забруднення мікрочастками з розміром меншим ніж 1 мкм спостерігаються в покриттях TiN. При детальному дослідженні поверхневого шару, що зароджується поряд з підкладкою, можна побачити слідувачу за нею стовбчасту структуру. Цей поверхневий шар стає тоншим для ZrN при більш високому імпульсному потенціалі [70].

Відповідні рентгеноструктурні спектри від різних зразків показані на рисунку 1.13. Присутні рефлекси відбиття від підкладки, лінії (004) та (002). Для TiN покриттів спостерігається добре відомий перехід від переважної орієнтації (111) до (200) при збільшенні імпульсного потенціала зміщення. Без імпульсного потенціала зміщення виявляється слабка переважна текстура [111], що змінюється до (220) при 1 кВ та (200) із появою (220) при 3 кВ.

Інша ситуація спостерігається для ZrN, тому що текстуру [200] можна побачити вже при потенціалі зміщення 1 кВ, а бітекстурний стан з осями текстури [200] та [220] при 3 кВ.

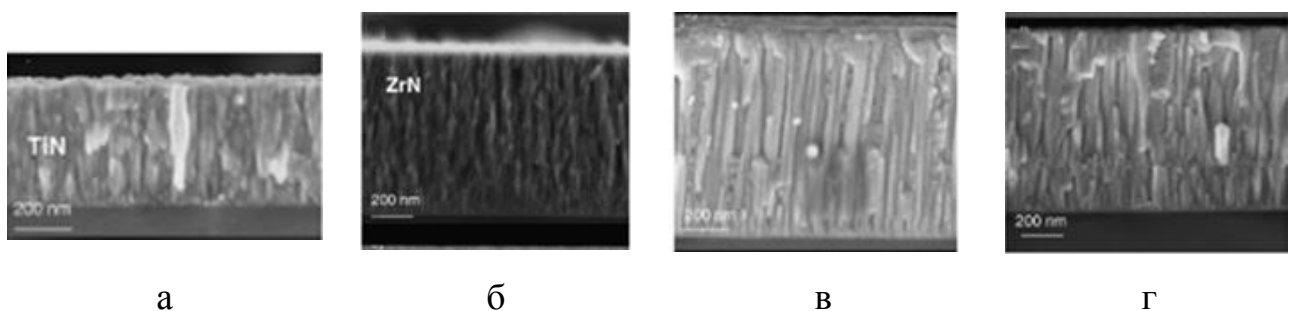


Рис. 1.12 Морфологія покриттів TiN та ZrN при різних умовах осадження: а) TiN, 3 кВ; б) ZrN, 0 кВ; в) ZrN, 1 кВ; д) ZrN, 3 кВ. Час осадження завжди був 45 хвилин [70]

На рисунку 1.14 представлена зміна твердості покриттів TiN та ZrN в залежності від імпульсного потенціала зміщення та товщини покриття.

Покриття ZrN мали значення твердості в діапазоні 22 – 24 ГПа, яка майже не залежить від величини імпульсної потенціалу зміщення, а покриття TiN мали сильну залежність твердості від товщини плівки в той час, як нижнє значення твердості 18 – 20 ГПа було отримане при використанні потенціалу зміщення 1 та 3 кВ. По-перше, це свідчить про те, що товщина покриття достатньо впливає на твердість, і по-друге, всі показники твердості приблизно на 25 % нижче, ніж показники для PVD покриттів, що є у літературі [71].

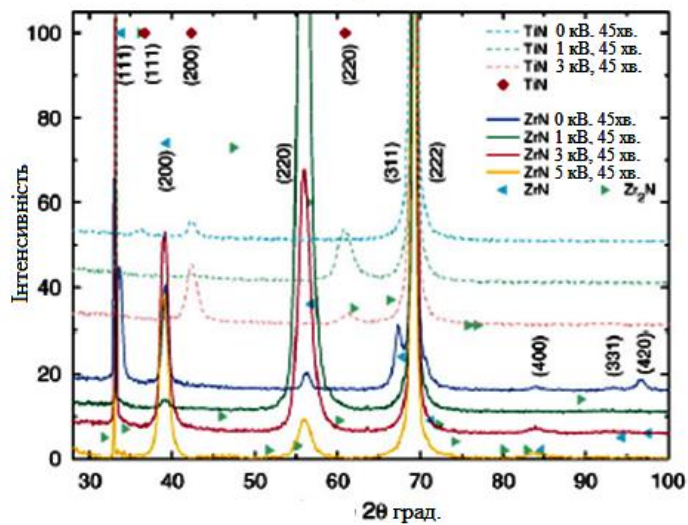


Рис. 1.13 Рентгеноструктурні спектри від плівок TiN та ZrN [70]

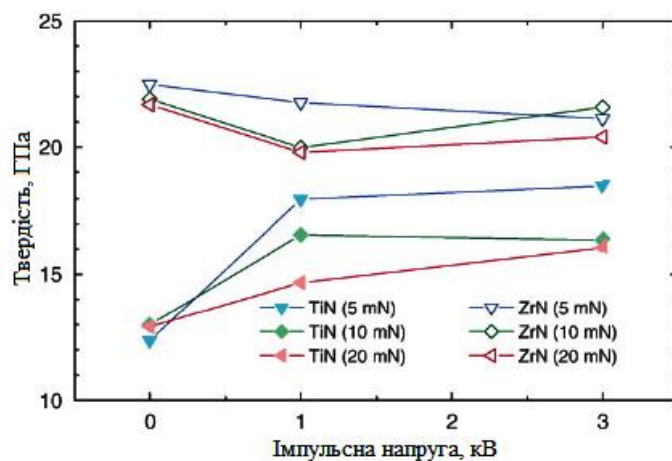


Рис. 1.14 Зміна твердості покриттів TiN та ZrN в залежності від імпульсного потенціалу зміщення та товщини покриття. Загальний час осадження 45 хв. [70]

Покриття ZrN ($\delta = 4$ мкм), отримані при подачі постійного потенціала на підкладку -200 В і температурі підкладки близько 450 °С, мали показники нанотвердості 27–28 ГПа з модулем пружності $E = 394$ ГПа. Покриття ZrN ($\delta = 4$ мкм), отримані з використанням ВЧ напруги, мали твердість 32–34 ГПа з модулем пружності $E = 403$ ГПа (табл. 1.2).

Таблиця 1.2

Фізичні, механічні властивості нанокристалічних покриттів ZrN

Покриття	ОКР, нм	a, нм	ϵ , %	σ , ГПа	H, ГПа	E, ГПа
ZrN–стандартна технологія	60	0.459	0.73	4.0	28	394
ZrN–ВЧ осадження	20	0.458	0.35	3.0	33	403

З порівняння результатів випливає, що зростання твердості пов'язане з покращенням гомогенності об'ємної структури покриттів ZrN по фазовому складу з однієї сторони, а з іншої – зростання твердості може бути зумовлене зменшенням структури зерна (правило Холла-Петча) при іонному бомбардуванні під час подачі високовольтних імпульсів на підкладку в процесі осадження.

1.4 Механічні випробування на адгезійну міцність

В праці [50] проводили випробування на адгезійну міцність і стан покриття був визначений, виходячи з SEM зображень, в залежності від нормального навантаження, яке діяло на покриття. Крім SEM зображень, були побудовані графіки F_n - F_r -AE (рис. 1.15), результати отримані при проведенні тесту, які були також використані для доповнення висновків, як описано у відповідному ASTM стандарті [72]. Тест на подряпини, проведений на зразку, який був отриманий при постійному потенціалі -150 В, і прийнятий в якості еталону для оцінок.

На зразку отриманому при постійному потенціалі -150 В, бічні тріщини почали з'являтися при F_n 20 Н. Сколювання покриття почало відбуватися при нормальному навантаженні 50 Н, паралельно почали з'являтися тріщини в покритті. Значення L_{C1} і L_{C2} дорівнюють 35 Н і 49 Н, відповідно. Така поведінка характерна для твердих покриттів, осаджених на загартовані підкладки [72]. На рис. 1.16 а, б представлені тріщини і сколювання, що спостерігаються на цьому зразку при такому режимі.

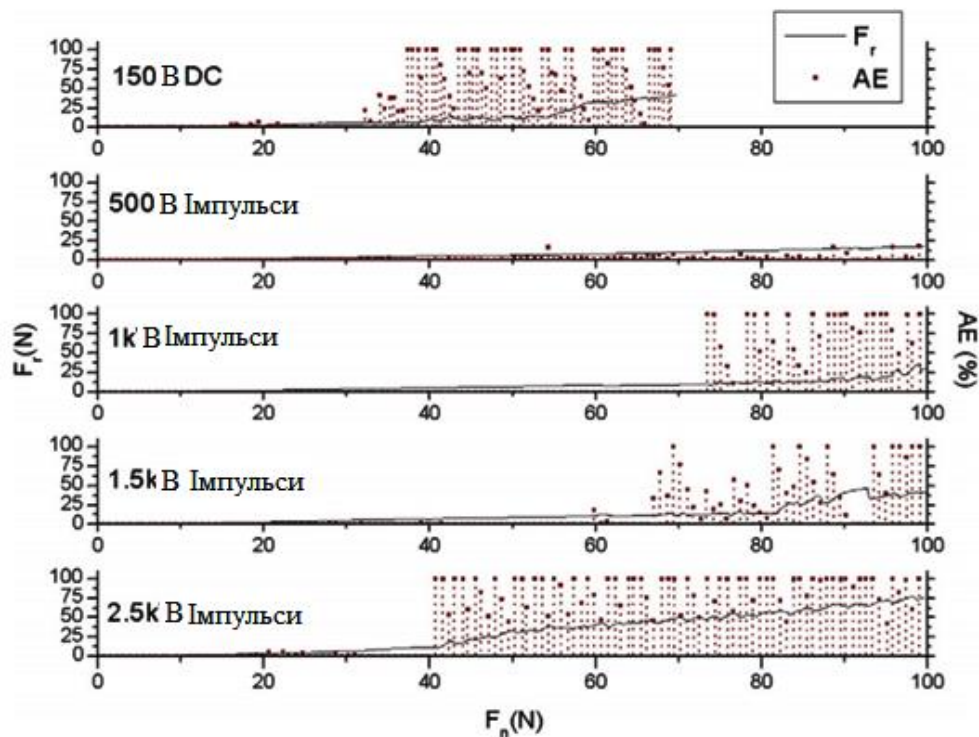


Рис. 1.15 Графіки залежності бічного навантаження (F_r) від нормального навантаження (F_n) при випробуваннях на подряпини зі швидкістю навантаження 10 Н/мм. На правій стороні показані значення акустичної емісії (%) [50]

Зразок, отриманий за допомогою імпульсного потенціалу зміщення -500 В мав іншу поведінку. В цьому покритті, розтріскування ініціює появу бічних тріщин. Спостерігається область добре помітних тріщин в межах нормального діапазону навантаження від 55 Н до 80 Н. Зі збільшенням

нормального навантаження, починають з'являтися перші тріщини, які потім призводять до розтріскування покриття. Значення L_{C1} і L_{C2} досягає 60 Н і 81 Н, відповідно. Тобто, це покриття з найвищою твердістю і всі зразки зі стискаючими напруженнями, демонстрували кращу поведінку при проведенні тесту на подряпини, в порівнянні з іншими покриттями.

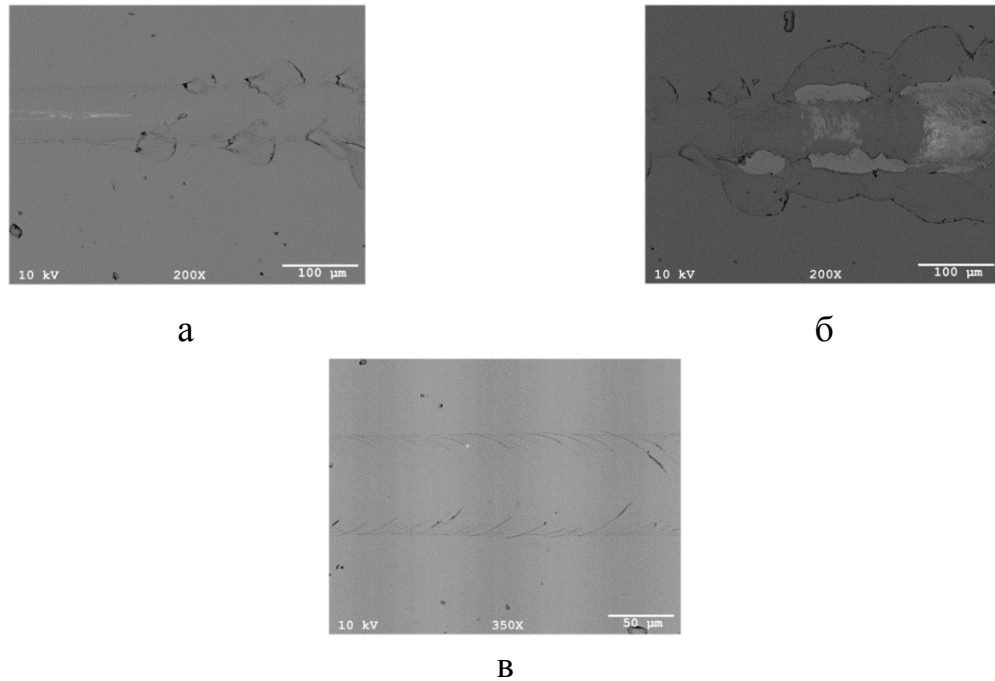


Рис. 1.16 SEM зображення доріжок подряпини зразків отриманих:
 а – при $U_c = -150$ В, $F_n = 40 - 42$ Н; б – при $U_c = -150$ В, $F_n = 50 - 52$ Н; в – при $U_i = -500$ В, $F_n = 60 - 62$ Н [50]

Вплив на матеріал підкладки не відбувається в межах нормального навантаження 0 – 100 Н. Через більш високий рівень напружень стиснення в цьому покритті, спостерігається погана когезія, це ж підтверджують дані акустичної емісії, отримані в ході тестування подряпинами (рис. 1.15). Рівень акустичної емісії цього покриття є вкрай низьким порівняно з іншими покриттями незважаючи на чіткий візерунок тріщин, що спостерігався всередині доріжки подряпин (рис. 1.16 в). Це свідчить про тріщину, яка міститься в структурі покриття, і не досягає поверхні покриття–підкладка.

Покриття, що були отримані при постійному потенціалі зміщення, мали зону з Т структурою, що має шаблонне руйнування по його перетину (згідно з моделлю Торнтонна [17]). У цьому випадку початок тріщини, як очікувалось, мали когезійну природу. Спостерігається дроблення і розтріскування, яке іде слідом за когезійним розтріскуванням покриття при збільшенні нормального навантаження.

Покриття, отримане при імпульсному потенціалі -500 В, мало найкращу поведінку після тесту (рис. 1.16 в). Це покриття має структуру, яка може бути визначена, як перехідна зона між станом Т і зоною 2 [17]. Це забезпечує найвищу твердість і стискаючі напруження у всіх покриттях. Сукупний вплив цих властивостей привів до гарних результатів після випробування на адгезійну міцність. Разорієнтація кристалічних площин, паралельних поверхні, можливо, також сприяли такій поведінці, створюючи довгі шляхи руху для тріщини до границі «покриття–підкладка».

Всі інші покриття, отримані з використанням імпульсного потенціалу зміщення -1...-2.5 кВ показали аналогічну поведінку. Ці покриття мають особливу структуру зони 2 з переважною орієнтацією (220). У цих покриттях, тріщина починає ініціюватися, руйнуючи границі між колонами. Щільна (однорідна) структура і високий модуль пружності орієнтованих площин (220) [37] уповільнює утворення тріщин між стовпчатою структурою, як показано при високому критичному навантаженні (L_{C1}). Однак, як тільки починається сколювання покриття, то тріщина швидко поширюється на границі «покриття–підкладка» через стовпчасту структуру росту.

1.5 Багатошарові покриття

На сьогоднішній день найбільш перспективними є багатошарові покриття з нанорозмірним періодом, які забезпечують комплекс унікальних властивостей, а саме: високу зносостійкість, корозійну стійкість, надтвердість, низький коефіцієнт тертя та ін. Виходячи з цього, з'являється все більший

інтерес до особливостей формування багатошарових покриттів з різною комбінацією елементів в залежності від умов осадження.

В праці [73] провели дослідження структури та механічних властивостей багатошарових покриттів TiN/ZrN та порівняли їх з одношаровими покриттями TiN та ZrN. Тривалість процесу нанесення покриттів – 30 хв. Загальна товщина багатошарових покриттів TiN/ZrN становила 13 – 15 мкм. Товщина бішару становила близько 100 нм, а загальна кількість бішарів TiN і ZrN – 140.

Типова наноструктура багатошарового покриття TiN/ZrN, отримана вакуумним дуговим осадженням, показана на рис. 1.17. Видно, що композитне покриття має добре виражену шарувату структуру із середньою товщиною бішару ~ 100 нм. Бішари мають деякі нерівності через неоднорідність плазми під час осадження випарів на підкладки (рис. 1.17 а). На рис. 1.17 б добре видно наявність мікрокрапель на поверхні покриття (середній розмір яких не перевищує 5 – 10 мкм). Для одношарових покриттів TiN та ZrN спостерігалась аналогічна структура поверхні.



Рис. 1.17 SEM-знімок перерізу вакуумно-дугового покриття TiN/ZrN : а – поперечний знімок; б – вид зверху (морфологія) [73]

Рентгенівський аналіз показав, що багатошарове покриття TiN/ZrN складається зі стехіометричних шарів TiN та ZrN з кубичною структурою і переважною орієнтацією (111) різної інтенсивності (рис. 1.18 в). Одношарове покриття TiN і ZrN (рис. 1.18 а, б), також має ГЦК решітку з переважною орієнтацією (111).

Як видно з таблиці 1.3, багат шарові покриття мають більш високу твердість (45 ГПа), межу плинності (1500 МПа) та коефіцієнт H^3/E^{*2} (0.73), ніж однокомпонентні покриття (TiN і ZrN). Як правило, твердість і модуль пружності співвідносяться у визначеній мірі. Знаючи ці дані, можна визначити ступінь стійкості до пластичної деформації в покритті. Він росте швидше з збільшення відношення H^3/E^{*2} . Це означає, що для підвищення опору пластичної деформації матеріалу, що має високу твердість, необхідно отримати мінімально можливий модуль пружності [73].

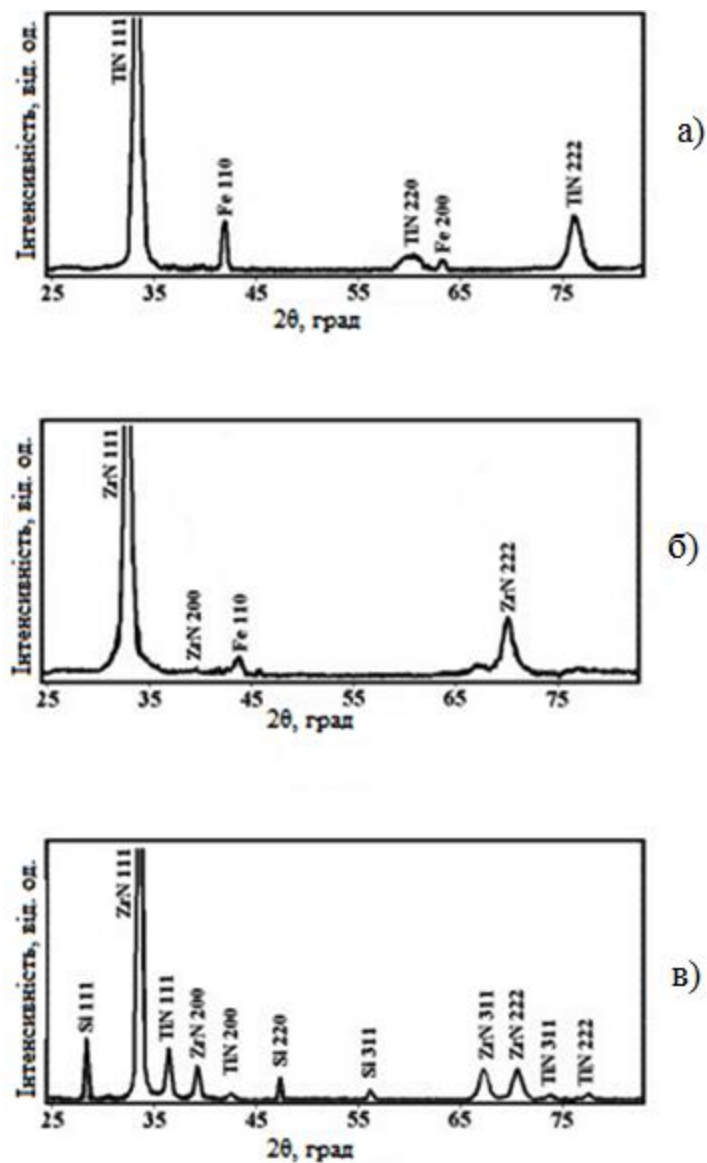


Рис. 1.18 Рентгенограми покриттів: одношарових а) TiN, б) ZrN, в) багат шарового TiN/ZrN [73]

Мікротвердість в праці [73] TiN/ZrN досліджували у двох площинах відносно до покриттів. Значення, отримані з поверхні конденсату з текстурою (111), показали високу твердість 45 ГПа, але в поперечному перерізі покриттів твердість становила лише 24 ГПа. Наведені дані характеризують анізотропію покриття. Модуль пружності багат шарового покриття TiN/ZrN дорівнював 320 ГПа, що знаходиться між двома модулями пружності окремих компонентів, TiN (370 ГПа) та ZrN (245 ГПа). Крім того, багат шарові покриття проявили високу рівень стійкості до пластичної деформації, тоді як однокомпонентні покриття, TiN і ZrN, мають низький рівень H^3/E^{*2} .

Таблиця 1.3

Механічні властивості покриттів TiN, ZrN та TiN/ZrN [73]

Зразок	H, ГПа	E, ГПа	G, ГПа	σ_1 , МПа	H^3/E^{*2}
TiN	23	370	142	766	0.07
ZrN	21	245	94	700	0.12
TiN/ZrN	45	320	123	1500	0.73

Висновки по розділу 1

Підводячи підсумок проведеного аналізу літературних джерел зроблено висновок про актуальність досліджень особливостей і закономірностей формування одно- та багат шарових нітридних покриттів з явним урахуванням особливостей його структури, субструктури, механічних властивостей та напружено-деформованого стану, сформульовані мета і завдання дисертаційної роботи та обрані методи вирішення поставлених завдань. Виконаний аналіз може бути використаний для вибору літератури за тематикою і для оцінки новизни, актуальності і ступеня розробленості обраної теми.

Проведений аналіз робіт вітчизняних і зарубіжних фахівців дозволяє зробити наступні висновки:

1. Тематика досліджень матеріалів з різними типами покриттів є досить добре розробленою. Необхідно, однак, відзначити, що великий обсяг наукових праць в цій галузі зосереджений на вузькому інтервалі постійних та імпульсних

потенціалів зміщення (обо дуже маленькі значення, або дуже великі значення), а також недостатньо визначений вплив тривалості імпульсної стимуляції на особливості формування вакуумно-дугових нітридних покриттів. Чисельні дослідження в цій області проводяться на досить простих моделях і уявленнях в плані розвитку і зняття внутрішніх напружень в покриттях, що осаджуються.

2. Значна кількість робіт присвячено теоретичним і практичним питанням отримання покриттів різного типу, включаючи вивчення їх властивостей і областей застосування. Багато з робіт сфокусовані на вивченні мікроструктури і характеристик самих покриттів.

3. Важливою проблемою є дослідження фазового складу, субструктурних характеристик і властивостей вакуумно-дугових нітридних покриттів в залежності від умов осадження.

4. Покриття отриманні при додатковій імпульсній стимуляції є досить новими і перспективними напрямком для досліджень. Питання, пов'язані з дослідженням особливостей структурного та напружено-деформованого станів матеріалів з такими покриттями слабо висвітлені в роботах вітчизняних вчених, в той час як за кордоном дана тематика користується попитом.

5. Внутрішні макронапруження, що розвиваються в покриттях мають суттєвий вплив на властивості отриманого вакуумно-дугового нітридного покриття. Різні сфери застосування диктують необхідність в розробці нових типів покриттів, які можуть працювати в різних умовах праці, в тому числі буди радіаційностійкими. Методи структурної інженерії дозволяють вирішити ці завдання і дають можливість використання отриманої моделі для такого типу покриттів.

6. Питання, пов'язані з причинами досягнення високих фізико-механічних властивостей в поверхневих шарах багатошарової композиції і можливістю керувати цими властивостями, залишилися відкритими.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ОТРИМАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ПОКРИТТІВ

2.1 Отримання покриттів

В роботі використовувався метод іонно-плазмової імплантації та осадження (plasma-based ion implantation with deposition {PBIID}) [30]. У цьому методі до поверхні нанесення, зануреної в плазму, прикладається високий імпульсний негативний потенціал. У плазмі присутні іони азоту та одно- і двократно заряджені іони цирконію та іони титану з приблизно однаковими концентраціями [74]. Іони прискорюються в дебаєвському шарі і бомбардують покриття, що осаджується. Щоб уникнути перегріву підкладки та інтенсивного розпилення при високих (більше 1 кеВ) енергіях бомбардуючих іонів, був використаний імпульсний режим подачі потенціалу зміщення [30].

Осадження покриттів проводилось на установці «Булат-6М», яка додатково забезпечена генератором високовольтних імпульсів, що подаються на підкладку в процесі осадження. Схема установки «Булат-6М» наведена на рис. 2.1.

Поліровані підкладки з нержавіючої сталі 12Х18Н9Т з розмірами 20х20х3 мм і мідної фольги товщиною 0.2 мм попередньо промивали лужним розчином в ультразвукової ванні і потім у нефрасі С2-80/120. Після відкачування вакуумної камери до тиску 0.001 Па на підкладки подавали негативний потенціал 1000 В і при струмі дуги 100 А і проводили очищення і активацію їх поверхні бомбардуванням іонами титану протягом 3...4 хв. Як відомо, однією з основних обов'язкових операцій перед нанесенням покриття є ретельне очищення поверхні підкладки іонами інертних газів (зазвичай, аргону). Процеси, які відбуваються на підкладці, мають вирішальне значення в технологіях синтезу з'єднань. Вони безпосередньо впливають на властивості покриттів, які осаджуються на її поверхню.

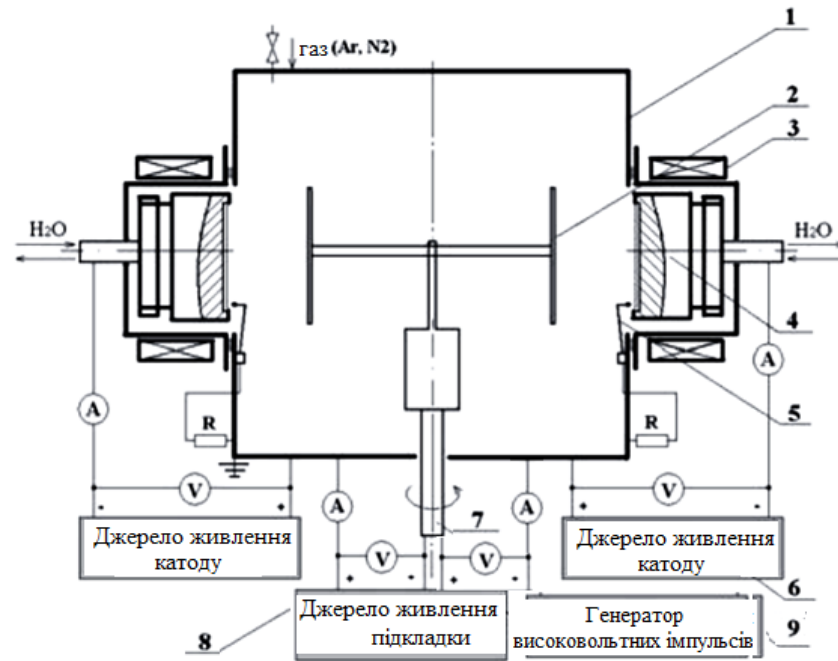


Рис. 2.1 Схема вакуумної камери «Булат-6М»: 1 – вакуумна камера, 2 – підкладка, 3 – стабілізуюча котушка (соленоїд), 4 – катод, 5 – запалюючий електрод, 6 – джерело живлення дугового розряду, 7 – поворотний пристрій, 8 – джерело живлення негативного потенціалу зміщення, що подається на підкладку, 9 – генератор високовольтних імпульсів [30]

Метод іонного бомбардування полягає в обробці поверхні іонним пучком інертного газу з енергією іонів в кілька сотень електрон-вольт. При такій обробці видаляються всі поверхневі домішки і кілька верхніх шарів решітки вихідної речовини. Для проведення процесу очищення поверхні підкладка (або який-небудь інший об'єкт) поміщається в плазмовий тліючий розряд, найчастіше розряд постійного струму. Очищення поверхні відбувається за рахунок сукупної дії цілого ряду механізмів, у тому числі нагріву в результаті іонного бомбардування; десорбції домішок внаслідок бомбардування електронами, нейтральними частинками або іонами малих енергій. Однак найбільш істотним чинником, що обумовлює ефективність очищення від органічних забруднень, є можливість використання реактивного механізму при використанні кисневмісних сумішей робочих газів. У цьому випадку очищення

забезпечується за рахунок утворення летючих сполук в результаті взаємодії органічної домішки з дисоційованим киснем.

Іонне розпилення матеріалів починається, коли енергія іонів E_i перевищує деяку величину $E_{\text{пор}}$, що отримала назву порогової енергії розпилення. $E_{\text{пор}}$ для матеріалів, що розпиляються, лежить в діапазоні 10...30 еВ. При $E_i < E_{\text{пор}}$ іони не розпиляють матеріал і при взаємодії з атомарно чистою поверхнею відбувається їх відбиття, адсорбція з подальшою десорбцією і нейтралізацією, здійснюваною електронами, емітованими з матеріалу. Якщо на поверхні матеріалу присутні адсорбовані чужорідні частки і хімічні з'єднання, то в результаті іонного бомбардування відбувається їх десорбція і можливі хімічні перетворення.

Потім в камеру напускали азот, на підкладки подавали негативний потенціал зміщення величиною $U_c = -5$ В («плаваючий» потенціал), -40 В і -230 В. У ряді випадків на підкладку в процесі осадження поряд з постійним потенціалом зміщення подавали імпульсний потенціал зміщення (U_i) амплітудою -850 В, -1000 В, -1200 В, -2000 В тривалістю $\tau = 4, 7, 10$ або 16 мкс і частотою пульсації 7 кГц. Ток дугового розряду в випарнику (I_d) становив $100...110$ А, тиск азоту $p_N = 0.26...0.66$ Па.

2.2. Рентгендифракційний метод дослідження зразків

Інформацію про елементний склад різних об'єктів можна отримати з використанням різноманітних аналітичних методів, які найчастіше передбачають руйнування речовини. Складні речовини володіють найрізноманітнішими властивостями, причому відмінність цих властивостей обумовлюються відмінностями хімічного складу та відмінностями у взаємному розташуванні атомів. Лише дифракційні методи (рентгенівський, нейтронографічний або електроннографічний) володіють унікальною можливістю давати характеристику кристалічним фазам. Основна перевага рентгенографічного аналізу полягає в тому, що досліджується саме тверде тіло

в незмінному стані і результатом аналізу є безпосереднє визначення речовини або його складових [75]. Для дослідження зразків потрібна дуже невелика кількість речовини, яка в процесі проведення аналітичної операції не руйнується.

Фазовий склад і структурний стан покриттів досліджувався методом рентгенівської дифракції на дифрактометрі ДРОН-3 у випромінюванні Cu-K_α (довжина хвилі $\lambda = 0.154178$ нм) з використанням у вторинному пучку графітового монохроматора. Зйомка дифракційного спектра для фазового аналізу проводилася за схемою θ - 2θ сканування з фокусуванням по Бреггу-Брентано (рис. 2.2) в інтервалі кутів $25 \dots 90$ град. Зйомка здійснювалася в поточечному режимі з кроком сканування $\Delta(2\theta) = 0.02 \dots 0.2$ град і тривалістю накопичення імпульсів в кожній точці $10 \dots 40$ с (в залежності від ширини та інтенсивності дифракційних максимумів). Для розшифровки дифрактограм використовувалася база дифракційних даних JCPDS, опублікованими Міжнародним центром дифракційних даних (ICDD) [76] та з використанням картотеки ASTM (American Society for Testing Materials). Виділення дифракційних профілів в разі їх накладення здійснювалося за програмою розділення ліній "New profile" [77], що накладаються. Об'ємна доля фаз в плівці розраховувалася по стандартній методиці, що враховує інтегральну інтенсивність і відбивну здатність декількох ліній кожній з фаз.

Джерело випромінювання і щілина S_3 детектора (лічильника) розташовуються на колі R_r , в центрі якої знаходиться плоский зразок. При фокусуванні площина зразка дотична фокусуючому колу. Розбіжний пучок рентгенівських променів проходить через обмежувальні щілини S_1 та S_2 , відбивається від плоского полікристалічного зразка і фокусується на приймальні щілини S_3 лічильника квантів.

Щілинні діафрагми, тримач зразка і лічильник встановлені в гоніометричному пристрої. Кутова швидкість переміщення лічильника вдвічі більше швидкості повороту зразка, завдяки чому схема зйомки по

Бреггу-Брентано зберігається незмінною. Таку зйомку часто називають зйомкою за схемою “ $\theta - 2\theta$ ”.

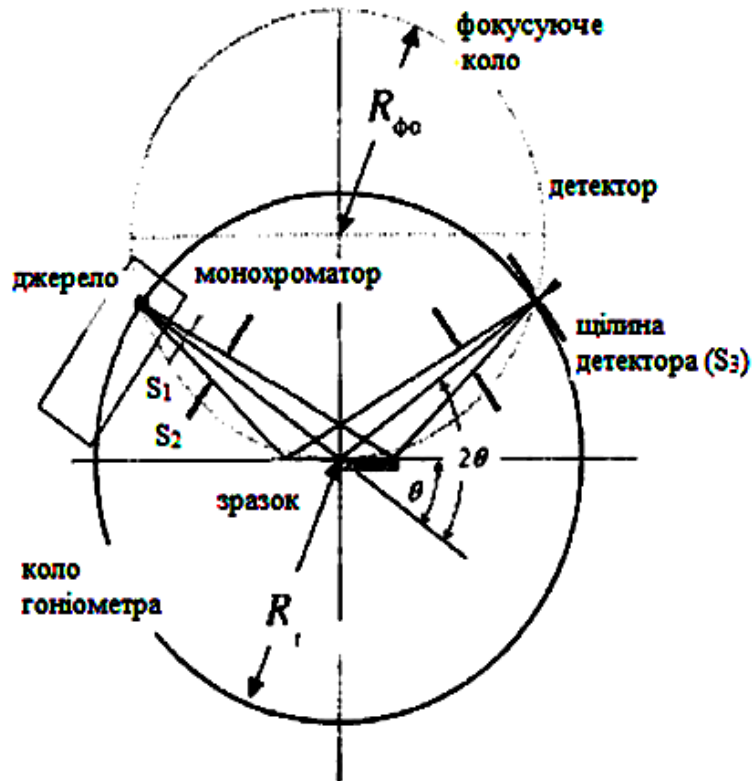


Рис. 2.2 Схема зйомки по Бреггу – Брентано: S_1 і S_2 – щілини, що обмежують первинний пучок; S_3 - вхідна щілина детектора (лічильника) [75]

Розмір кристалітів визначався по розширенню перших дифракційних ліній (для найменшого впливу мікрODEформації) знятих при найменшому кроці сканування 0.02 град. із співвідношення Селякова–Шеррера [75].

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta_{\text{HKL}}} , \quad (2.1)$$

де: K – коефіцієнт, який дорівнює 0.94 для рентгенографічного аналізу;

λ – довжина хвилі випромінювання;

β – дійсне фізичне уширення дифракційної лінії на половині висоти;

θ_{HKL} – положення дифракційної лінії.

Визначення залишкових макронапружень в покриттях TiN з кубічною (структурний тип NaCl) кристалічною решіткою здійснювалося методом

рентгенівської тензометрії (“ $a - \sin^2\psi$ ”-метод) і його модифікацією в разі сильної текстури аксіального типу. В останньому випадку вимірювання міжплощинних відстаней проводилося від різних площин при певних, кристалографічних заданих кутах нахилу ψ зразка [78 – 80].

В якості базисних для визначення пружної макродеформації крім площин текстури використовувалися відбиття від площин (420), (422) і (511) під відповідними до площин текстури кутами ψ .

2.2.1 Рентгеноструктурний якісний фазовий аналіз

Рентгенограма багатофазної системи представляє собою результат накладення рентгенограм окремих фаз, інтенсивність ліній яких пропорційна кількості фаз у системі. Цю рентгенограму необхідно знімати у «м'якому» випромінюванні, а для зменшення числа ліній без втрати точності ідентифікації фази необхідно застосовувати селективно-поглинаючий фільтр.

Для встановлення природи фаз, які присутні у зразку, слід отримані значення d_{hkl} порівняти з табличними даними для кожної з фаз або ж порівняти «теоретичну» рентгенограму для визначення фази з рентгенограмою, отриманою експериментально. Якщо фаза, яка визначається, присутня у зразку, який досліджується у невеликій кількості, то порівняння слід проводити по 3 – 4 найбільш інтенсивним лініям. Якщо у таблицях потрібного порядку d_{hkl} немає, то слід отримати цей ряд самостійно, розрахувавши його по квадратичним формулам, беручи табличні значення періодів та індекси інтерференції з урахуванням закону погасання. Отримавши тим чи іншим шляхом d_{hkl} , відповідний відомій фазі, виключають d_{hkl} відомої фази. У багатофазній системі виключення d_{hkl} відбуваються багаторазово, уважно стежачи за можливим накладенням ліній. Накладення не виключаються, а займають місця, що їм належать у двох чи більш рядах d_{hkl} . Найсильніші лінії даної фази називаються реперними. Вони зникають на рентгенограмі останніми, якщо вміст даної фази у зразку зменшується (по реперним лініям, зазвичай, виявляють фази). Рентгенографічну зйомку зразків проводять при

кімнатній температурі на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 у випромінюванні монохроматизованого мідного аноду в інтервалі кутів $2\theta = 20^\circ - 120^\circ$.

2.2.2 Рентгеноструктурний кількісний фазовий аналіз

Кількісний фазовий аналіз проводять дифрактометричним методом у випромінюванні Cu – аноду з використанням еталонних зразків, цей метод пов'язаний з вимірюванням інтенсивності інтерференцій. Використовуючи іонізаційну реєстрацію дифракційної картини, можливо проводити експресний фазовий аналіз. Необхідно попередньо виміряти інтегральну інтенсивність однієї якої-небудь дифракційної лінії фази, що визначається. Якщо інтенсивність лінії для еталонного зразка дорівнює $I_{\text{еталон}}$, а для зразка, який вивчається з невідомим вмістом ($C_{\text{зразка}}$) фази, що вивчається $I_{\text{зразка}}$, то:

$$C_{\text{зразка}} = \frac{I_{\text{зразка}} \cdot C_{\text{еталон}}}{I_{\text{еталон}}}, \quad (2.2)$$

Точність фазового аналізу при використанні іонізаційних ґраток може бути дуже високою і складати 1 – 3%.

2.2.3 Метод апроксимації

Метод дозволяє визначити не тільки розміри ОКР, але й оцінити величину мікродеформацій решітки. У загальному випадку ширина і форма ліній визначається двома групами факторів: фізичних і геометричних. Розширення ліній, обумовлене розміром кристалітів та їх дробленням на дрібні, разорієнтовані відносно один одного блоки, мікродеформації кристалітів, наявність в кристалітах дефектів пакування, називають фізичним розширення (β). Геометричні умови реєстрації рентгенограми - збіжність і розходження первинного пучка, розміри і розташування щілин, власна ширина спектральної лінії характеристичного випромінювання визначають геометричне або інструментальне розширення (b).

Щоб визначити розміри кристалітів, необхідно виміряти величину, яку називають істинної шириною інтерференційної лінії або фізичним розширенням, виключивши вплив геометричних умов. Для цього одночасно з досліджуваним зразком отримують рентгенограму еталонного зразка, ширина ліній якого визначається тільки геометричними факторами. Розміри блоків у кристалітів еталонного зразка повинні бути більше 1500 \AA , блоки не повинні містити мікродеформацій і дефектів пакування.

Істинне фізичне розширення (β) може бути визначене, як різниця між шириною лінії досліджуваного зразка (B) і еталона (b):

$$\beta = B - b, \quad (2.3)$$

Застосовувати розрахунок (2.3) можливе лише для випадку, коли $b < B$. Точне відношення між β , B і b може бути виражене рівнянням:

$$B = \frac{\beta \cdot b}{\int_{-\infty}^{+\infty} g(x)f(x)dx} \quad (2.4)$$

де $g(x)$ – функція, яка описує розподілення інтенсивності лінії еталона;

$f(x)$ – функція істинного фізичного розширення.

Розв'язання рівняння (2.4) з підстановкою та лежать в межах:

$$\beta_1 = \sqrt{B^2 - b^2}, \text{ (розподілення Гауса)} \quad (2.5)$$

$$\beta_2 = \left(1/2\right) \left(B - b + \sqrt{B(B - b)}\right), \text{ (проміжне розподілення)} \quad (2.6)$$

$$\beta_3 = B - b, \text{ (розподілення Коши (Лоренца))} \quad (2.7)$$

Придатність апроксимуючої функції можна перевірити, отримавши профіль лінії і розділивши α_1 і α_2 -компоненти. Далі всі розрахунки ведуться по α_1 - компоненті. Будується графік: по осі x відкладаються в довільному масштабі рівні відрізки, кожному з яких відповідає значення ординати експериментального профілю. Потім будують графіки, з використанням апроксимуючих функцій: $\ln y = f(x^2)$ - для функції Гауса; $\frac{1}{y} - 1 = f(x^2)$ - для

проміжного розподілення; $\frac{1}{\sqrt{y}} - 1 = f(x^2)$ - для розподілення Лоренца. Кращою апроксимуючою функцією буде та, графік якої в випрямлених осях за експериментальними точкам буде ближче до прямої. Значення коефіцієнта визначається із нахилу відповідної прямої.

Якщо апроксимуюча функція відома, то визначення величини фізичного розширення проводять наступним чином. Знімають дифрактограми від досліджуваного та еталонного зразків. Визначають площі під кривими однією й тією ж самою обраною інтерференційною лінією для досліджуваного та еталонного зразків. Розділивши відповідні площі на висоту максимумів кривих, отримують інтегральну напівширину B' (для досліджуваного зразка) і b' (для еталона).

При достатньо великих кутах θ інтерференційні лінії починають розділятися на $K_{\alpha 1}$ - і $K_{\alpha 2}$ - компоненти. Таке розподілення зручно проводити методом Речінгера (рис. 2.4), який заснований на таких допущеннях: інтенсивність двох компонентів дублетів α_1 і α_2 відносяться як 2:1, міждублетна відстань $\theta(2\theta) = 2 \lambda_{\alpha 1} - \lambda_{\alpha 2} \text{tg} \theta / \lambda_{\alpha 1}$.

Були застосовані апроксимації профілю рентгенівської лінії функціями Коші та Гауса [81]. Подальше розділення внесків від дисперсності ОКР та мікродеформацій здійснювалося графічним методом Холла–Вільямсона, оскільки ці параметри по різному залежать від кута дифракції. Виходячи з цього, будувалися графіки у координатах $\beta \cos \theta / \lambda - (4 \sin \theta) / \lambda$ та $(\beta \cos \theta / \lambda)^2 - ((4 \sin \theta) / \lambda)^2$. Перетин прямих з віссю ординат дозволяє знайти значення $1/L$ у випадку апроксимації Коші та $1/L^2$ -апроксимації Гауса. Тангенс кута нахилу відповідних прямих до осі абсцис визначається рівнем мікродеформацій уплівак [81]. Таким чином, задача дослідження субструктури покриттів зводиться до вимірювання фізичного уширення двох порядків відбиття від площин з кратними індексами Міллера. У випадку покриттів з кубічною структурою розрахунок параметрів субструктури проводився за уширенням дифракційних піків (111)–(222) та (200)–(400) кубічної фази.

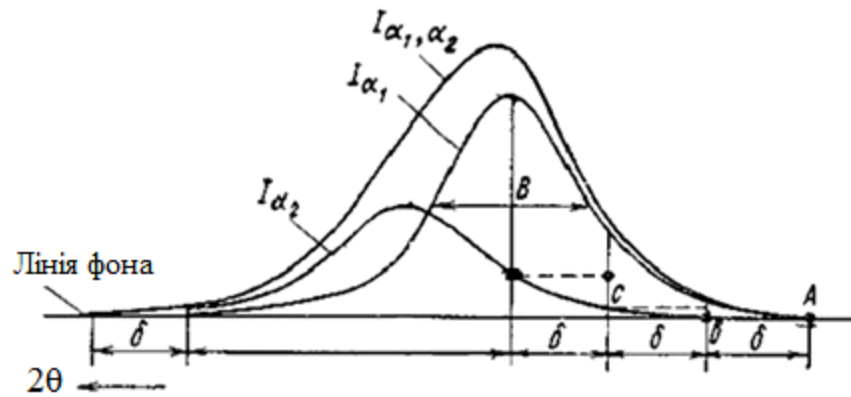


Рис. 2.4 Розділення дублета методом Речінгера [82]

2.2.4 Визначення параметра текстур

Параметр текстур визначався шляхом розрахунку за методом Харріса полюсної щільності P_{hkl} в напрямку нормалі до поверхні зразка [75, 81, 83]. Для розрахунку P_{hkl} використовували відношення:

$$P_{hkl} = \frac{(I_i/I_{0i})}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (I_i/I_{0i})}, \quad (2.8)$$

де I_i, I_{0i} – інтегральні інтенсивності i -го дифракційного піку отриманого покриття та для еталону (JCPDS 35-0753);

N – кількість ліній, присутніх на рентгенограмі.

Для розрахунку сумарної інтегральної інтенсивності використовували діапазон кутів $2\theta = 30^\circ \dots 80^\circ$ в який потрапляють відображення всіх основних площин.

2.3 Електронографічні дослідження зразків

Електронна мікроскопія проводилась з використанням електронних пучків для сканування зразка дозволяє спостерігати об'єкти з роздільною здатністю майже атомного рівня. Топографічний контраст виникає за рахунок впливу рельєфу поверхні на відбиті і вторинні електрони і має велику схожість з зображенням, який формується в світловому мікроскопі, тому інтерпретація

його у багатьох випадках аналогічна. Коефіцієнт вторинної емісії істотно залежить від орієнтації зразка по відношенню до падаючого пучка, причому з ростом кута падіння зростає і коефіцієнт вторинної емісії. З іншого боку, в розсіянні електронів присутній орієнтаційний ефект – найбільша кількість відбитих електронів лежить в площині падіння і направлена в сторону руху первинних електронів (кут падіння приблизно дорівнює куту віддзеркалення).

Зазвичай для отримання інформації про структуру поверхні використовуються вторинні або відображені (назад–розсіяні) електрони. Контраст у вторинних електронах найсильніше залежить від рельєфу поверхні, тоді як відбиті електрони несуть інформацію про розподіл електронної щільності (області, збагачені елементом з великим атомним номером виглядають яскравіше) [84]. Тому назад-розсіяні електрони, які генеруються одночасно з вторинними, окрім інформації про морфологію поверхні містять додаткову інформацію і про склад зразка. Опромінення зразка пучком електронів призводить не тільки до утворення вторинних і відбитих електронів, а також викликає випускання характеристичного рентгенівського випромінювання. Аналіз цього випромінювання дозволяє визначити елементний склад мікрооб'єктів зразка.

Мікрофрактографії покриттів, підданих руйнуванню вигином при кімнатній температурі, досліджувалися на растровому електронному мікроскопі (РЕМ) JEOL JSM-840. Для їх отримання покриття осаджували на мідній підкладці товщиною 0.2 мм.

2.4 Методика мікро- і наноіндентування

В основі способу вимірювання нанотвердості лежить метод безперервного індентування, при якому фіксується переміщення індентора і навантаження. На основі вимірювання цих параметрів отримують діаграми індентування, які потім оброблюються різними способами, і розраховують значення нанотвердості.

Мікро- і наноіндентування проводили з використанням мікроіндентора «Мікрон-Гамма» [85] з пірамідою Берковича при навантаженні в межах 20 Г з автоматичним навантаженням та розвантаженням протягом 30 с, а також записом діаграм навантаження та розвантаження в координатах $F-h$ (F – навантаження, h – переміщення індентора). Значення характеристик F , h_{\max} , h_p , h_c , H_{IT} , E_{IT} , E_{IT} визначалися і обчислювалися автоматично за стандартом ISO 14577-1:2002. Схема вимірювання нанотвердості наведена на рис. 2.5.

Зі збільшенням глибини індентування мікро- і нанотвердість значно зменшується, що дозволяє стверджувати про наявність розмірного ефекту при проведенні експерименту.

При використанні в якості індентора піраміди Берковича, твердість при індентуванні H_{IT} [МПа], розраховують за формулою:

$$H_{IT} = \frac{F}{A_p(h)} = \frac{F}{24.49 \cdot h^2} \quad (2.9)$$

де F – сила опору впровадження піраміди, Н;

h – глибина впровадження піраміди, мм;

$A_p(h)$ – площа проекції бокової поверхні S впровадження, мм^2 .

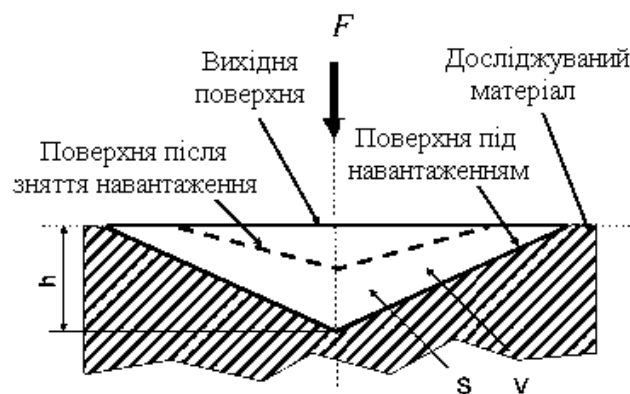


Рис. 2.5 Схема вимірювання універсальної та істинної нанотвердості пірамідою Берковича: F – сила опору вдавлення індентора, Н; h – глибина занурення індентора, мм; V – об'єм зануреної частини індентора, мм^3 ; S – площа поверхні зануреної частини індентора, мм^2 [85]

2.5 Випробування на зносостійкість

Експериментальні дослідження зносу і стійкості інструменту виконували на вертикально-фрезерному верстаті за схемою зустрічного фрезерування торцевими фрезами конструкції ВНДІ інструмент діаметром 160 мм, оснащеними п'ятигранними пластинками з металокерамічного твердого сплаву Т5К10 за схемою зустрічного фрезерування в діапазоні режимів різання швидкістю 100...200 м/хв., в суху.

Обробка різанням проводилася фрезами без покриттів і з покриттями нітриду титану. Для виключення крихкого руйнування, відколів, викришування ріжучих лез, які негативно впливають на знос і знижують стійкість інструменту, а також виключають можливість точної оцінки зносостійкості інструменту і тим більше впливу покриття, на всіх зубах фрез проводилося формування зміцнюючої фаски величиною 0.16 ... 0.18 мм, розташованої під кутом 45°. Випробування на зносостійкість здійснювалося на ріжучих пластинах зі швидкорізальної сталі Р6М5 з покриттями TiN на передній поверхні шляхом точіння Сталі 45 зі швидкістю 10^3 м/хв, подачі 0.15 мм/об і глибині різання 3 мм.

2.6 Комп'ютерне моделювання іонно-плазмової імплантації та осадження

2.6.1 Фізика каскадів зіткнень

Найпростіший шлях до розуміння каскадів зіткнень - це запуск програми TRIM в режимі full cascade calculation (все каскадні ушкодження) і натискання клавіші "С", в результаті якого енергія кожного стикається атома і іона буде записуватися в файл "COLLISION.TXT". Зазначимо, що можна натиснути клавішу під час розрахунків енергії гальмування на початку програми, і запис файлу "COLLISION.TXT" розпочнеться з першого іона. Цей файл може вийти

досить великим, тому для першої експериментальної спроби достатньо всього кількох хвилин обчислень. Потім необхідно зупинити виконання програми та відредагувати файл “COLLISION.TXT” з використанням текстового редактора. З’являться таблиці для кожного іона, стикається з різними атомами мішені, і докладні результати для каскадів зіткнень. У таблиці містяться лише ті зіткнення, в результаті яких відбулося хоча б одне зсув, тобто, записується не кожне зіткнення.

У файлі “COLLISION.TXT” наводиться, по-перше, поточна енергія іона і глибина, потім поточна швидкість втрати енергії іона за рахунок електронів мішені, тобто, енергія електронного гальмування, позначена як “Se” в eV/Å. Після цього визначається атом в решітці, який отримав поштовх і почав каскад віддачі, відповідно до його енергією віддачі. Таким чином, кожен каскад включає зіткнення, що зміщують вакансії, які заміщають зіткнення і міжвузольні атоми, як це описано нижче.

Кількість зіткнень, що можуть зміщати атоми, показує, скільки атомів решітки рухається в каскаді з енергією, що перевищує енергію їх усунення, величина якої вибиралася на самому початку роботи програми TRIM. Наступним пунктом таблиці є вакансії в решітці. Вакансія - це порожнеча, що залишається після відходу-атома віддачі з вузла решітки. Далі в таблиці наводяться заміщаючі зіткнення, які зменшують кількість вакансій. Якщо рухомий атом передає нерухомому атому в решітці енергію, що перевищує енергію зміщення, а решта у нього енергія недостатня для подальшого просування, то в разі їх ідентичності, він заміщає вибитий атом і вакансія не утворюється. Незважаючи на зовнішню складність цього процесу, він здатний знизити загальну кількість вакансій аж до 30%.

Нарешті, у таблиці наводиться список власних міжвузольних атомів (ВМА). Коли атом віддачі зупиняється, не змістивши атом, він стає міжвузольний. Це можна підсумувати наступним чином, що вакансії складаються з ВМА плюс атоми, що покинули мішень.

Якщо атом каскаду залишає мішень, то він більше не розглядається. А саме, він відбраковується, якщо йде через фронтальну або тільну поверхню мішені. Однак TRIM безперервно відстежує атоми, що йдуть в сторону, навіть коли вони виходять за рамки екрану. Але якщо вони йдуть через поверхню мішені, то вони відкидаються і не враховуються. Таким чином, в мішені утворюються вакансії, а на деякій відстані від них зупиняються атоми віддачі, що їх утворили. Ясно, що якщо атом віддачі залишає мішень, то кількість міжвузольний атомів буде менше кількості вакансій через втрату цього атома. Заміщають зіткнення не входять в це рівняння, оскільки кожне заміщає зіткнення зменшує як кількість вакансій, так і кількість міжвузольний атомів, не порушуючи рівновагу Нарешті, атом, який зупинився в верхньому моношарі мішені, завжди вважається таким, що належить решітці, якщо він належав цьому шару, тобто, він не заміщає міжвузольний атомом.

Розрахунок каскадів, зміщень, що заміщають зіткнень і так далі проводиться при певних припущеннях, які докладно викладені нижче.

Припустимо, що падаючий атом має атомний номер Z_1 і енергію E . Він стикається в мішені з атомом, що має атомний номер Z_2 . Після зіткнення падаючий іон має енергію E_1 , а його партнер по зіткненню енергію E_2 . Для мішені заздалегідь вказується енергія зміщення - E_d , енергія зв'язку граткової атома з його вузловий позицією - E_b і кінцева енергія рухомого атома в решітці - E_f , оскільки при меншій енергії атом вважається, що зупинився.

Зсув відбувається, коли $E_2 > E_j$, тобто, наголошений атом отримує достатню енергію для виходу з вузла. Вакансія утворюється, якщо і $E_1 > E_d$, і $E_2 > E_j$, тобто, обидва атома мають достатню енергію, щоб залишити вузол. Це означає, що обидва атоми стають рухомими атомами каскаду. Енергія E_2 атома Z_2 зменшується на величину E_b до того як він вчинить таке зіткнення. Якщо $E_2 < E_d$, то наголошений атом не володіє достатньою енергією, і буде коливатися навколо вузлової позиції, розсіюючи енергію E_2 у вигляді фононів.

Якщо $E_1 < E_j$, а $E_2 > E_d$ і $Z_1 = Z_2$, то прилетів атом залишиться у вузлі, зіткнення буде називатися заміщає, а енергія E_1 розсіється у вигляді фононів.

Атом у вузлі решітки буде замінений таким же, але прилетів атомом. Такий тип сутичок звичайний для великих каскадів в одноелементні мішенях. Якщо $E_1 < E_j$, а $E_2 > E_d$ при $Z_1 = Z_2$, то атом Z_1 перетвориться в зупинений міжвузольний атом.

Нарешті, якщо $E_1 < E_d$ і $E_2 < E_j$, то атом Z , стане міжвузольний атомом, а сумарна енергія $E_1 + E_2$ розсіється у вигляді фононів. Якщо мішень складається з декількох різних елементів, і кожен має свою енергію зміщення, то E_d буде змінюватися для кожного атома каскаду, що потрапляє в різні атоми мішені.

Для розрахунку ушкоджень мішені в режимі швидкий (Quick) в TRIM застосовується аналітичне рішення Кінчіна-Піза, модифіковане двома пізнішими авторами.

2.6.2 Фізика розпилення

Розпилення – це процес видалення приповерхневих атомів з мішені. Коли каскад передає атому мішені енергію, що перевищує поверхневу енергію зв'язку, то атом може розпорошитися. Щоб дійсно розпорошитися, нормальна до поверхні складова швидкості атома повинна забезпечити енергію, що перевищує поверхневу енергію зв'язку при перетині площині поверхні. Розпилення поверхні характеризується коефіцієнтом розпилення, який визначається як середнє число атомів мішені, розпорошених падаючим іоном. Якщо мішень складається з кількох елементів, то вводяться окремі (парціальні) коефіцієнти розпилення для кожного елемента.

Поверхнева енергія зв'язку - surface binding energy (SBE), атома з поверхнею відома лише для деяких матеріалів, але загальноприйнято оцінювати її величиною теплоти сублимації. Типовими значеннями поверхневої енергії зв'язку є наступні: V (4.46 eV), Si (3.52 eV), Pd (3.91 eV), Ag (2.97 eV), Pt (5.86 eV) і Al (3.80 eV). Ці величини пропонуються як базовими при підготовці до обчислень.

Можна розрахувати розпорошення шляхом проведення нормального розрахунку в режимі детальний розрахунок з урахуванням всіх каскадних

ушкоджень (Detailed Calculation with full Damage Cascades). Проте в режимі "Sputtering", зіткнення іон-мішень розраховуються для кожного моношару. Це може бути особливо важливо при розпилюванні легкими атомами.

Якщо вимагати створити файл даних "SPUTTER.TXT", то буде зроблено опис кожного розпорошеного атома. Ця вимога може бути висунута або при запуску програми TRIM, або під час обчислень після натискання клавіші «5». Натискання клавіш "Alt+S" у час обчислень – ний дозволяє побачити залежність коефіцієнта розпилення від величини поверхневої енергії зв'язку. Ці ж «гарячі» клавіші дозволяють перемикатися до стандартних залежностям і зображень. Зауважимо, що «гарячі» клавіші не впливають на хід обчислень і не створюють файл "SPUTTER.TXT". Важливими для процесу розпилення є тільки ті каскади, які досягають поверхні мішені. Тому зазвичай для моделювання розпилення досить використовувати тільки тонку мішень (розрахунок розпилення дуже детальний і займає більше часу, ніж розрахунок каскадів ушкоджень). Для важких іонів, наприклад, важче, ніж 20 АЕМ, зазвичай виявляється достатньої товщина мішені 40–50 А. Використання дуже тонкої мішені зменшує час, що витрачається на розрахунок каскадів, що не дають вклад в розпорошення. Для легких іонів, наприклад He, необхідно використовувати більш товсті мішені, товщина яких може досягати 300–500 А, так як легкі іони можуть розсіюватися у зворотному напрямку з більшої глибини і викликати розпорошення, виходячи до поверхні мішені. Необхідну для розрахунку глибину мішені можна оцінити шляхом швидкого прогону програми для кількох малих товщин і визначення глибини, при якій коефіцієнт розпилення стає постійним.

Для каскадів з дуже малою енергією, які дають найбільший вклад в розпорошення, в програмі застосовується модель розсіювання твердих сфер, описана в роботі.

На закінчення кілька зауважень про достовірність результатів. Коефіцієнт розпилення дуже сильно залежить від величини поверхневої енергії зв'язку (SBE), яка вводиться при обчисленнях. Необхідно усвідомлювати, що для реальної поверхні ця величина змінюється під час іонної бомбардування

внаслідок розвитку поверхневої шорсткості і зміни поверхневої стехіометрії в разі сполук. Далі, розпорошення відбувається головним чином з самого верхнього моношару мішені. Для таких мішеней, як Ni, або більш важких, електронні втрати енергії атома мішені, що рухається крізь верхній моношар, порядку поверхневої енергії зв'язку. Отже, шорсткості моношарової висоти можуть змінити величину коефіцієнта розпилення.

Чутливість коефіцієнта розпилення до величини поверхневої енергії зв'язку можна відтворити під час обчислень з використанням графічного меню. Залежність коефіцієнта розпилювання від, поверхневої енергії зв'язку має точністю близько 30 %.

Наявність поверхневої шорсткості не враховується величиною поверхневої енергії зв'язку, яка відповідає енергії сублімації, і тому реальні коефіцієнти розпилення можуть бути більшими, ніж розрахункові.

Висновки до розділу 2

У розділі описано методи та умови отримання експериментальних зразків, а також режими роботи обладнання, що використовували для дослідження зразків при виконанні дисертаційної роботи.

1. Методами вакуумно-дугового осадження отримано покриття TiN, ZrN та багат шарові покриття TiN/ZrN.

2. Проведені рентгеноструктурні дослідження на установці «ДРОН – 3», для визначення фазового складу, структури та субструктури покриттів, що досліджувались.

3. Визначення нано- та мікротвердості на установці «Мікрон-Гамма» з пірамідою Берковича при навантаженні в межах 20 Г з автоматичним навантаженням та розвантаженням протягом 30 с.

4. Проведено моделювання процесу осадження на основі програмного забезпечення TRIM.

РОЗДІЛ 3

ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЧНИХ УМОВ ОСАДЖЕННЯ НА ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ПОКРИТТІВ TiN

В останні роки в матеріалознавстві широкого розповсюдження набув новий напрямок отримання унікальних властивостей завдяки направленої зміни структурного стану приповерхневих шарів матеріалів, включаючи наноструктурний стан. Цей напрямок в матеріалознавстві отримав назву «структурна інженерія поверхні». В основі цього методу лежить встановлення зв'язку між умовами отримання матеріалів, їх фазово-структурним, напружено-деформованим, субструктурним станом та функціональними властивостями. Завдяки застосуванню цього методу стала можливим направлена модифікація властивостей матеріалів вакуумно-дугових покриттів, які осаджуються в дуже нерівноважних умовах. Особливо це важливо при використанні додаткового високовольтного потенціалу, який дозволяє значно підвищити енергію частинок, що осаджуються, та ще більше ускладнює моделювання нерівноважних умов при формуванні таких матеріалів.

Нітрид титану є найбільш поширеним захисним покриттям. Для підвищення його технологічних властивостей існує багато різних технологій: легування, використання спеціальних технологічних умов (широкий діапазон тисків, різний за типом потенціал зміщення, різні температурні умови та ін.), використання в якості одного з шарів в багатошарових композитах та ін. Тому нітрид титану є дуже зручним матеріалом в якості модельного для нових технологій. В якості такої технології в даній роботі використовували вплив постійного потенціалу, високовольтного потенціалу в імпульсній формі з різною тривалістю імпульсів, та визначався комплексний вплив імпульсного та постійного потенціалів. У цьому дослідженні також враховувався вплив тиску робочої атмосфери N_2 в діапазоні значень (0.26...0.66) Па.

3.1 Вплив постійного (U_c) та імпульсного (U_i з тривалістю $\tau=4$ мкс, 16 мкс) потенціалів зміщення при формуванні вакуумно-дугових покриттів TiN

3.1.1 Морфологія вакуумно-дугових покриттів TiN

Як було зазначено в літературному огляді, велике значення на формування покриттів мають технологічні параметри осадження. Тому у роботі в якості основних структуроутворюючих параметрів були обрані такі важливі параметри, як: тиск робочої азотної атмосфери при нанесенні; постійний негативний потенціал зміщення та вплив високовольтних імпульсів, що подаються на підкладку в процесі осадження.

Відомо, що головним недоліком існуючих технологій отримання покриттів є наявність краплинної фази (матеріалу катоду), що значно знижує функціональні властивості покриттів [86]. Виходячи з цього, перш за все, було проаналізовано вплив тиску робочої атмосфери на морфологію TiN покриттів.

На рис. 3.1, 3.2 наведені фрактограми зламів покриттів, отриманих при тисках 0.02 Па й 0.66 Па. Видно, що при низькому тиску 0.02 Па краплі є як на поверхні покриттів, так і в самих покриттях, у той час як при тиску 0.66 Па в покриттях помітні тільки сліди крапель. Це пов'язано з більш інтенсивним розпиленням краплинної фази за рахунок збільшення кількості атомів азоту в робочому просторі камери.

Наступним етапом дослідження був вплив постійного негативного потенціалу зміщення на морфологію TiN покриттів. Покриття TiN, були отримані при різних значеннях постійного негативного потенціалу зміщення (від 0 В, що більш точно відповідає «плаваючому», який складає (-5...-8) В, і до -230 В), що подаються на підкладку під час осадження.

Дослідження морфології зламу таких покриттів (рис. 3.3) показало, що в цьому випадку розвивається висока деформації стиснення в покритті, яка стимулює розвиток компенсуючих напружень розтягу в приграничній області підкладки і у випадку невисокої пружності підкладки відбувається її течія в

зоні контакту з покриттям (рис. 3.3). Це призводить до зняття напружень і часткового (або повного) відшарування покриття від підкладки.

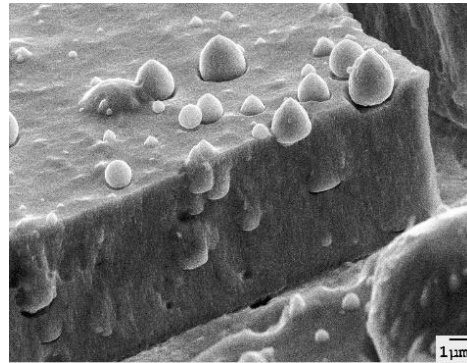


Рис. 3.1 Фрактограма зламу покриття, осадженого при тиску азотної атмосфери 0.02 Па при негативному постійному потенціалі зміщення 230 В [109]

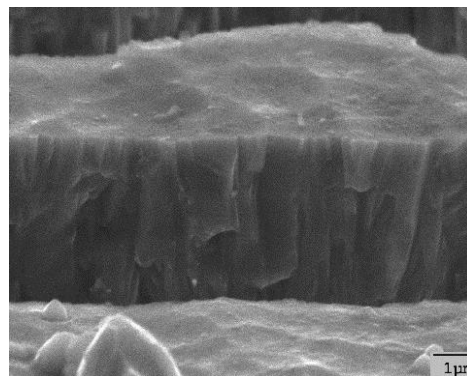


Рис. 3.2 Фрактограма зламу покриття, осадженого при тиску азотної атмосфери 0.66 Па при негативному постійному потенціалі зміщення 230 В [109]

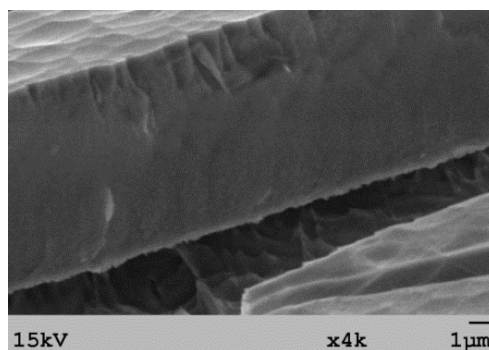


Рис. 3.3 Морфологія зламу нітридного високонапруженого вакуумно-дугового покриття на мідній підкладці [104]

3.1.2 Рентгеноструктурні дослідження покриттів TiN

Виходячи з цього, стало необхідним запропонувати технологію отримання вакуумно-дугових покриттів TiN з меншим значенням залишкових напружень. Як відомо [21, 30, 31], подача високовольтних імпульсів сприяє релаксації цих напружень і не призводить до відриву покриття.

Виходячи з цього в роботі були використані 3 схеми для аналізу впливу потенціалів, що подаються на підкладку в процесі осадження: 1) вплив постійного потенціалу («плаваючого» (-5...-8) В і -200 В) без подачі високовольтного потенціалу в імпульсній формі; 2) при близькому до нуля («плаваючий») постійному потенціалі U_c досліджувався вплив високовольтного потенціалу в імпульсній формі (U_i); 3) вплив поєднаного постійного (величина -200 В) і високовольтного потенціалів.

Для першої схеми впливу наведено результати порівняння рентгеноструктурного аналізу покриттів TiN, отриманих при «плаваючому» постійному потенціалі, а також $U_c = -200$ В, при двох тисках азотної атмосфери 0.26 Па і 0.66 Па (рис. 3.4). Видно, що в разі меншого тиску робочої атмосфери 0.26 Па без спеціальної подачі на підкладку потенціалу формуються полікристалічні покриття з невеликою переважною орієнтацією зростання з віссю [100] (рис. 3.4, спектр 1). Про це свідчить повний спектр дифракційних піків з характерною для різних площин TiN решітки інтенсивністю (картка PDF JCPDS 38-1420).

При більшому тиску азотної атмосфери 0.66 Па і «плаваючому» потенціалі відбувається формування покриттів TiN з явно вираженою віссю переважної орієнтації кристалітів [100] (рис.3.4, спектр 2). У разі подачі великого $U_c = -200$ В (рис.3.4, спектр 3, 4) відбувається формування переважної орієнтації з віссю текстури [111].

Далі були проаналізовані особливості структурного стану для другої схеми впливу, яка включала подачу високовольтного імпульсного потенціалу при «плаваючому» U_c . При цьому в якості додаткових факторів впливу

використовувався тиск у вакуумній камері при осадженні та тривалість подачі високовольтного потенціалу.

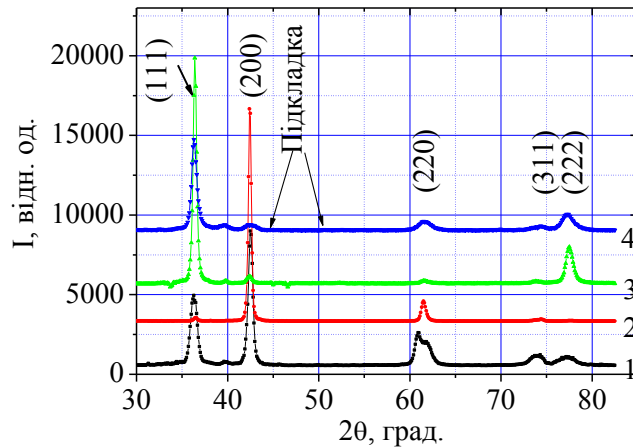


Рис. 3.4 Ділянки рентгендіфракційних спектрів від покриттів TiN, отриманих при $U_i = 0$ В: 1 – $U_c = (-5 \dots -8)$ В, $p_N = 0.26$ Па; 2 – $U_c = (-5 \dots -8)$ В, $p_N = 0.66$ Па; 3 – $U_c = -200$ В, $p_N = 0.26$ Па; 4 – $U_c = -200$ В, $p_N = 0.66$ Па [107]

На рис. 3.5 а і б наведено рентгендіфракційні спектри для різних режимів осадження. Видно, що для обох тисків і різних режимів U_i відбувається формування однофазного (TiN) стану з кубічною кристалічною решіткою (структурний тип NaCl, JCPDS 38-1420). Подача U_i приводить до зростання інтенсивності піків (200) і (220) (рис.3.5 а – в), тобто до появи біаксіальної текстури з осями [100] і [110].

Подача високовольтного імпульсного потенціалу зміщення ($\tau = 4$ мкс) при тиску азотної атмосфери 0.66 Па і «плаваючому» потенціалі приводить до незначного зниження інтенсивності піків (111) і (220) (рис. 3.5 в).

Осадження покриттів TiN при «плаваючому» постійному потенціалі і зміні імпульсного негативного потенціалу від 850 В до 2000 В з максимальною тривалістю ($\tau = 16$ мкс) сприяє посиленню текстури з віссю [110]. Це видно на рис. 3.5 г у вигляді значного збільшення відносної інтенсивності піків (220).

Третьою схемою технології осадження було формування покриттів при $U_c = -200$ В і різних значеннях U_i . Як показали результати обробки

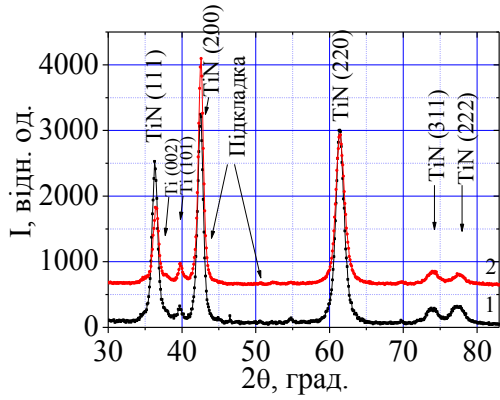
дифрактограм покриттів TiN, отриманих при найменшому тиску ($p_N = 0.26$ Па) незалежно від величини U_i , відбувається формування текстурованих покриттів з віссю текстури [111]. Збільшення тривалості імпульсного впливу до 16 мкс сприяє вдосконаленню цієї текстури.

На рис. 3.5 д наведені результати рентгеноструктурного аналізу покриттів TiN, отриманих при дії як імпульсного, так і постійного потенціалів зміщення ($p_N = 0.66$ Па). При найменшій тривалості впливу 4 мкс (3% від загального часу впливу) видно, що подача додаткового імпульсного потенціалу зміщення призводить формуванню осі переважної орієнтації кристалітів [111] при невисокому значенні U_i (-850 В) (рис.3.5 д, спектр 1). Подальше збільшення U_i призводить до переходу від осі текстури [111] до [110] (рис. 3.5 д, спектр 3).

При подачі U_i з найбільшою тривалістю імпульсів $\tau = 16$ мкс та $U_c = -200$ В радіаційно-стимульовані процеси проходять найбільш інтенсивно. Це призводить до того, що текстура [110] стає практично єдиною при $U_i = -2000$ В, тому що на дифракційних спектрах рефлекси від інших площин мають дуже низьку відносну інтенсивність або взагалі відсутні (рис. 3.5 е).

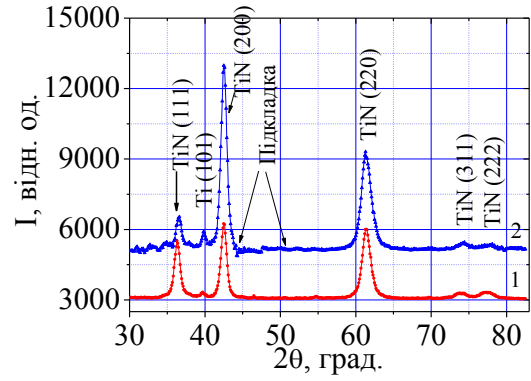
Зсув дифракційних рефлексів в область менших кутів при зйомці в умовах « $\theta-2\theta$ » пов'язане з дією високих стискаючих напружень [87]. Таке зміщення добре видно на великих кутах дифракції 2θ . Так відстань між площинами d для дифракційного піку (220) покриття, отриманого при -850 В, складає 0.15122 нм, а при -2000 В $d = 0.15162$ нм.

Дослідження субструктурних характеристик було проведено методом апроксимації форми дифракційних рефлексів від двох порядків відбиття. Для покриттів, отриманих при використанні першої технологічної схеми і найменшому тиску азотної атмосфери 0.26 Па розмір кристалітів складав 31 нм, а значення мікродеформацій одно 0.28 %. Зі збільшенням тиску до $p_N = 0.66$ Па і «плаваючому» постійному потенціалі розмір кристалітів зменшився до 24 нм, а мікродеформація дорівнювала 0.12 %. подача великого постійного потенціалу -200 В ($p_N = 0.66$ Па) призводить до зростання L від 53 нм до 91 нм і помітного збільшення $\langle \epsilon \rangle$ від 0.37 % до 0.7 %. Результати представлені в таблиці 3.1.



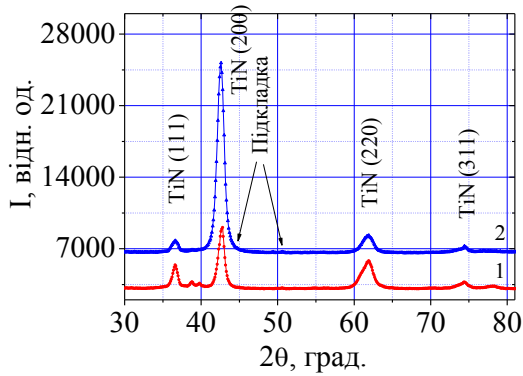
$U_c = (-5 \dots -8) \text{ В}$, $p_N = 0.26 \text{ Па}$, $\tau = 4 \text{ мкс}$,
 U_i : 1 – -850 В, 2 – -2000 В

а



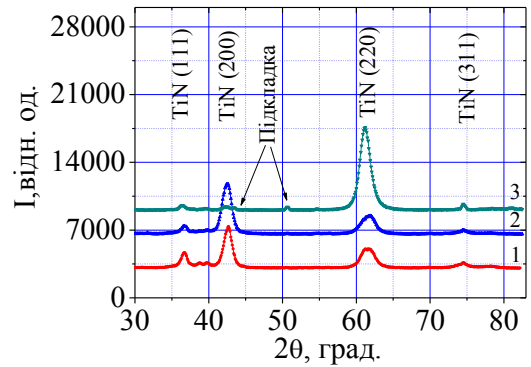
$U_c = (-5 \dots -8) \text{ В}$, $p_N = 0.26 \text{ Па}$, $\tau = 16 \text{ мкс}$,
 U_i : 1 – -850 В, 2 – -2000 В

б



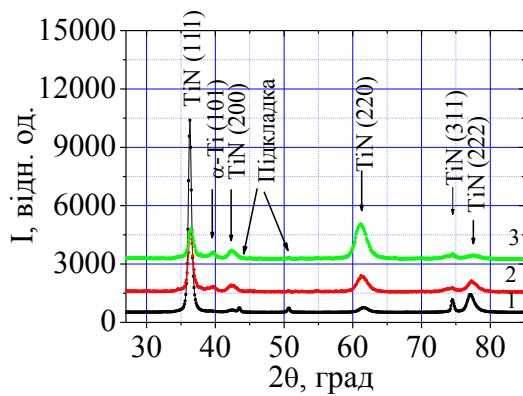
$U_c = (-5 \dots -8) \text{ В}$, $p_N = 0.66 \text{ Па}$, $\tau = 4 \text{ мкс}$,
 U_i : 1 – -850 В, 2 – -1200 В

в



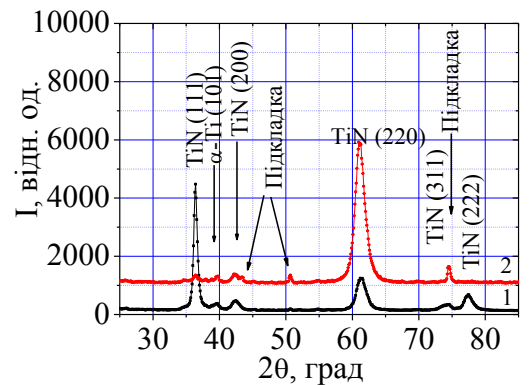
$U_c = (-5 \dots -8) \text{ В}$, $p_N = 0.66 \text{ Па}$, $\tau = 16 \text{ мкс}$,
 U_i : 1 – -850 В, 2 – -1200 В, 3 – -2000 В

г



$U_c = -200 \text{ В}$, $p_N = 0.66 \text{ Па}$, $\tau = 4 \text{ мкс}$,
 U_i : 1 – -850 В, 2 – -1200 В, 3 – -2000 В

д



$U_c = -200 \text{ В}$, $p_N = 0.66 \text{ Па}$, $\tau = 16 \text{ мкс}$,
 U_i : 1 – -850 В, 2 – -2000 В

е

Рис. 3.5 Ділянки рентгендифракційних спектрів покриттів TiN, отриманих при різних технологічних режимах осадження [107]

Результати розрахунку субструктурних характеристик покриттів, отриманих при використанні другої технологічної схеми, показали, що зі збільшенням U_i (при $\tau = 4$ мкс, $p_N = 0.26$ Па) відбувається незначне збільшення розміру кристалітів від 31 нм до 42 нм, і немонотонна зміна мікродеформації (табл. 3.1). Це можна пов'язати із зростанням температури на фронті осадження (кристалізації). Особливо помітно відбувається зменшення мікродеформації при впливі з тривалістю 16 мкс. Таким чином, збільшення тривалості процесу дозволяє більш ефективно протікати релаксаційним процесам.

Таблиця 3.1

Субструктурні характеристики покриттів TiN при різних схемах нанесення [107]

p_N , Па	U_c , В	U_i , В	τ , мкс	L , нм	$\langle \varepsilon \rangle$, %
Перша схема нанесення					
0.26	(-5....-8)	-	-	31	0.28
0.66	(-5....-8)	-	-	24	0.12
0.26	-200	-	-	53	0.37
0.66	-200	-	-	91	0.7
Друга схема нанесення					
0.26	(-5....-8)	-850	4	31	1.1
0.26	(-5....-8)	-2000	4	42	0.65
0.26	(-5....-8)	-850	16	53	0.87
0.26	(-5....-8)	-2000	16	26	0.64
0.66	(-5....-8)	-850	4	22	0.45
0.66	(-5....-8)	-1200	4	37	1.02
0.66	(-5....-8)	-850	16	9.8	0.08
0.66	(-5....-8)	-1200	16	11.3	0.16
0.66	(-5....-8)	-2000	16	11.4	0.15
Третя схема нанесення					
0.26	-200	-850	4	45	0.34
0.26	-200	-1200	4	63	0.38
0.26	-200	-850	16	50	0.34
0.26	-200	-1200	16	83	0.42
0.66	-200	-850	4	62.5	0.52
0.66	-200	-1200	4	55.5	0.68
0.66	-200	-2000	4	28.5	
0.66	-200	-850	16	111.1	0.67
0.66	-200	-2000	16	90.9	

При збільшенні тиску до $p_N = 0.66$ Па на субструктурному рівні відбувається укрупнення зерен-кристалітів від 9.8 нм до 11.4 нм. Мікродеформації при цьому теж збільшуються (табл. 3.1). Певне це пов'язано з тим, що при цьому тиску 0.66 Па кількість плівкоутворюючих частинок збільшується і відповідно більша їх кількість імпантується в поверхню покриття, і релаксаційні процеси не встигають пройти.

Отримані результати для покриттів, осаджених за третьою технологічною схемою, представлені в табл. 3.1. Видно, що зі збільшенням величини імпульсного потенціалу зміщення при найменшому тиску азотної атмосфери 0.26 Па відбувається зростання розміру кристалітів від 45 нм до 63 нм і від 50 нм до 83 нм (при тривалості імпульсного впливу 4 мкс і 16 мкс, відповідно). При цьому спостерігається зростання $\langle \epsilon \rangle$ від 0.34 % до 0.42 %. У разі осадження покриттів при $p_N = 0.66$ Па відбувається зменшення розміру кристалітів від 62 нм до 29 нм для $\tau = 4$ мкс і від 110 нм до 90 нм для $\tau = 16$ мкс і спостерігається зменшення мікродеформації від 0.7 % до 0.52 %. Це, певно, викликано релаксаційними процесами, які відбуваються в покритті TiN при більшій тривалості впливу. Також зменшенню розміру кристалітів сприяє поява другої переважної орієнтації росту кристалітів [88].

Як відомо, одним з критичних параметрів, що визначають фізико-механічні властивості покриттів і подальшу їх працездатність, є макродеформація [89]. Для дослідження макродеформованого стану був використаний “ $a\text{-sin}^2\psi$ ” – метод і його модифікація (метод «кристалічних груп» [79, 80]) при явно вираженій текстурі. У покриттях, отриманих без високовольтних імпульсів при $p_N = 0.66$ Па, величина макродеформацій становила близько -0.1 % для «плаваючого» потенціалу і -1.95 % для $U_c = -200$ В.

Результати, отримані для другої схеми осадження при $p_N = 0.66$ Па, наведені в таблиці 3.2. Бачимо, що відбувається формування бітекстурного стану. Для визначення макродеформації були використані 2 кристалічні групи з віссю [100] і [110]. Видно, що для обох тисків при високовольтному

імпульсному впливі з тривалістю 16 мкс величина макродеформації значно більша, ніж для покриттів отриманих при $\tau = 4$ мкс. При цьому в кристалічних групах з віссю [100] при $U_i = -850$ В формується деформація розтягнення і тільки при більшому U_i – деформація стиснення. В кристалітах з віссю [110] деформація стиснення формується при всіх умовах осадження.

Таблиця 3.2

Макродеформація в різних кристалографічних напрямках покриттів TiN, отриманих при $U_c = (-5 \dots -8)$ В і різних режимах U_i [107]

U_i , В	τ , мкс	(hkl)	ε , %
$p_N=0.26$ Па			
0	-	[110]	-0.49
-850	4	[110]	-1.5
-2000	4	[100]	+0.33
		[110]	-1.6
-850	16	[110]	-2.21
-2000	16	[100]	-0.14
		[110]	-1.6
$p_N=0.66$ Па			
0	-		-1.1
-850	4	[100]	+0.6
		[110]	-0.3
-1200	4	[100]	-0.14
		[110]	-0.37
-850	16	[100]	+0.3
		[110]	-1.1
-1200	16	[100]	-0.42
		[110]	-0.65

На перший погляд, дані табл. 3.2 суперечливі. Тобто, при певних умовах осадження присутні напруження, що розтягують і стискають, або для останніх маємо кратну різниця між їх рівнями. З формальної точки зору це неможливо, бо для зерен даної кубічної фази з фактором анізотропії $k = 1.3$, які розташовані в одній площині (шарі), при плоському напруженому стані різниця між макродеформаціями не може перевищувати 30 – 40 %. Це дозволяє запропонувати модель, згідно з якою в приповерхній зоні, по мірі накопичення

дефектів (вакансії, петлі Франка, дислокації), під час дії імпульсного потенціалу та імплантації іонів на певній глибині відбувається перебудова кристалічної решітки з формуванням текстури [100]. Тобто, відбувається не тільки локальна перебудова дефектів, але в таких випадках і завдяки тієї ж перебудові формування нової текстури. Це призводить до релаксації як мікро-, так і макронапружень в своєму підшарі поряд з текстурою [110] зі значними макродеформаціями на інших глибинах.

Для покриттів, отриманих по третій схемі при $p_N = 0.26$ Па, формується одноосьова текстура (вісь [111]) зі своїми макродеформаціями – рис. 3.6 а.

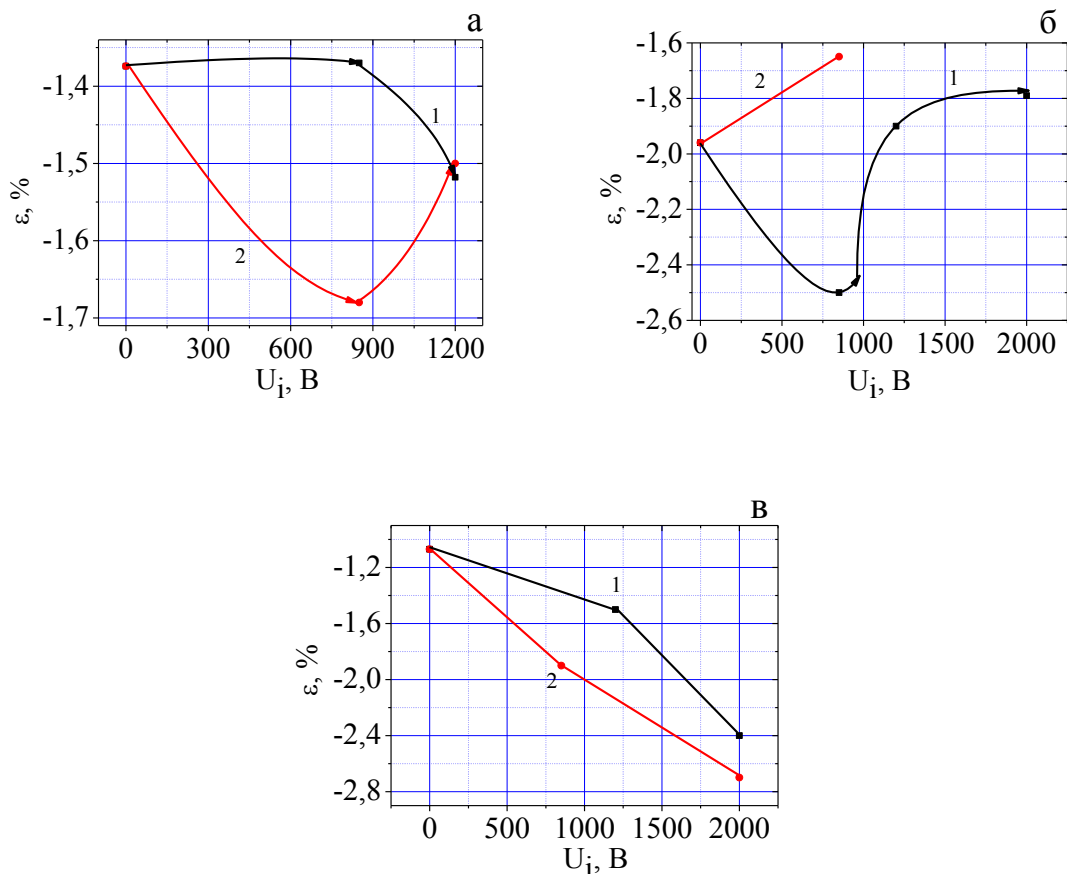


Рис. 3.6 Залежність макродеформацій від величини імпульсного потенціалу, який подається на підкладку при $U_c = -200$ В: а – фракція кристалітів з віссю [111] при $p_N = 0.26$ Па, б – фракція кристалітів з віссю [111] при $p_N = 0.66$ Па і в – фракція кристалітів з віссю [110] при $p_N = 0.66$ Па; 1 – 4 мкс, 2 – 16 мкс [107]

Для текстури (111), як видно з рис. 3.6 а, зі збільшенням U_i при $\tau = 4$ мкс деформація стиснення збільшується тільки при великому $U_i = -1200$ В (залежність 1). При більшому $\tau = 16$ мкс відносно збільшення деформації стиснення відбувається вже при $U_i = -850$ В, а при великих U_i відбувається зменшення ε . Причина цього, певно, є вплив релаксаційних процесів через розігрівання при великій тривалості імпульсного впливу (τ).

У покриттях, отриманих при $p_N = 0.66$ Па, теж формується двоосний напружений стан. Для цих покриттів макродеформований стан збільшується для текстурованої фракції кристалітів з віссю [110] при підвищенні U_i до 2 кВ (рис. 3.6 в). У той же час в кристалічній фракції з переважною орієнтацією кристалітів з віссю [111] відбуваються релаксаційні процеси, що призводять до зменшення величини макродеформації (рис. 3.6 б). Відзначимо, що різниця в наведених макродеформаціях для двох текстур не перевищує 40 %, що не протирічить їх співіснування в одних шарах.

3.1.3 Результати визначення твердості покриттів TiN

Визначена методом мікро- і наноіндентування твердість для зразків покриття TiN, осаджених при «плаваючому» потенціалі зміщення, представлена на рис. 3.7. У покриттях, отриманих при найменшому тиску робочої атмосфери ($p_N = 0.26$ Па), максимум твердості досягає значення 40 ГПа (при $\tau = 4$ мкс і $U_i = -850$ В) (рис. 3.7 а, залежність 1). Це можна пов'язати з формування бітекстурного стану з осями [100] і [110], а також з досить великим значенням макродеформації $\varepsilon_{[110]} = -1.5$ % (табл. 3.2). Зменшення твердості при $U_i > 850$ В можна пояснити релаксаційними процесами при утворенні другої осі текстури [100]. Аналогічна залежність спостерігається для максимальної тривалості імпульсного впливу ($\tau = 16$ мкс) (рис. 3.7 а, б, залежність 2), як при меншому, так і при більшому тиску робочої атмосфери. Слід зазначити, що високі значення твердості при $U_i = -850$ В можна пояснити зростанням щільності дефектів та мікродеформацій в осадженому покритті (табл. 3.1). У

разі $p_N = 0.66$ Па твердість при $\tau = 4$ мкс має менше значення (максимум 31 ГПа) (рис. 3.7 б, залежність 1), ніж при $p_N = 0.26$ Па.

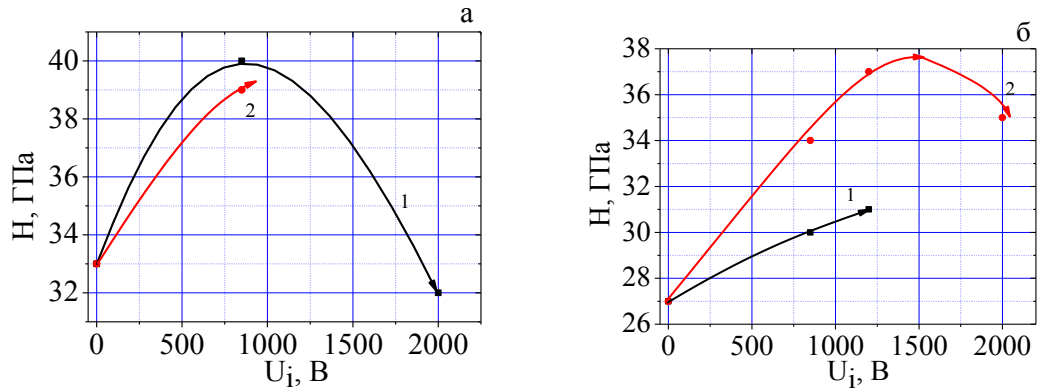


Рис. 3.7 Залежність зміни твердості покриттів TiN від величини U_i при «плаваючому» постійному потенціалі зміщення і тиску робочої атмосфери $p_N = 0.26$ Па (а), $p_N = 0.66$ Па (б); 1 – 4 мкс, 2 – 16 мкс [107]

Результати вимірювання твердості для покриттів TiN, отриманих при $U_c = -200$ В і подачі імпульсного потенціалу, представлені на рис. 3.8.

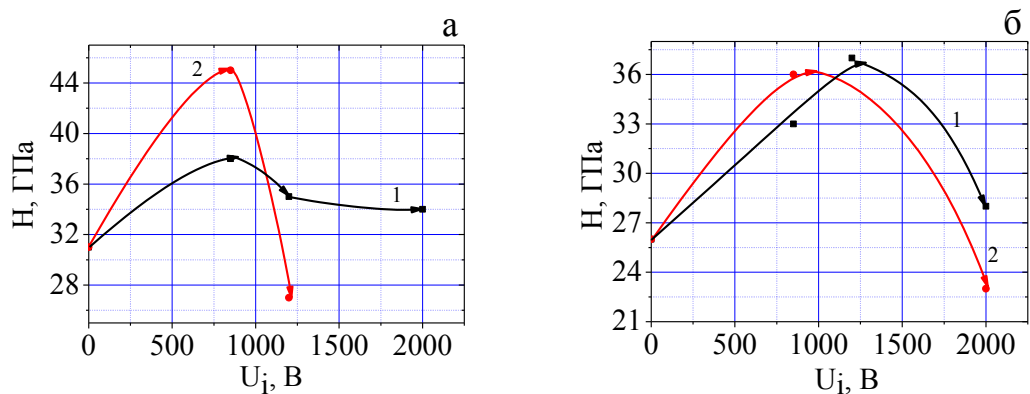


Рис. 3.8 Залежність зміни твердості покриттів TiN від величини U_i при $U_c = -200$ В, $p_N = 0.26$ Па (а) і $p_N = 0.66$ Па (б); 1 – 4 мкс, 2 – 16 мкс [107]

Видно, що зміна значення твердості має аналогічну залежність, як і на рис. 3.7 а і б, тобто немонотонна залежність з максимумом при

$U_i = (-850 \dots -1000)$ В. Слід зазначити, що максимум твердості ($H = 45$ ГПа) спостерігається для покриття TiN, отриманого при найменшому тиску ($p_N = 0.26$ Па), $U_i = -850$ В і $\tau = 16$ мкс. Структурними особливостями покриттів, отриманих при цьому режимі, є одноосьова текстура [111], найбільше значення $\varepsilon = -1.68$ % для цієї серії покриттів при відносно невеликому $L = 50$ нм і $\langle \varepsilon \rangle = 0.34$ % (табл. 3.1). Для покриттів, отриманих при більшому тиску азотної атмосфери ($p_N = 0.66$ Па), максимум твердості не перевищує 36 – 37 ГПа.

Зіставивши, отримані результати твердості з субструктурними характеристиками, можна відзначити, що характерною особливістю впливу високовольтних імпульсів (при «плаваючому» постійному потенціалі) є зниження розміру кристалітів (від 83 нм до 10 нм), а також рівня мікродеформації (аж до 0.16 %). Сильно ці зміни проявляються при найбільшій тривалості впливу ($\tau = 16$ мкс) і $p_N = 0.66$ Па (табл. 3.1). Як відомо, зерна-кристаліти з наномасштабними розмірами (< 40 нм) виступають як границі для руху дислокацій і таким чином, чим менше L , тим складніше відбувається рух дислокацій, в результаті чого твердість зростає.

Подача як імпульсного так і великого постійного потенціалу ($U_c = -200$ В), призводить до значно більших значень розміру зерен-кристалітів, це пов'язано з інтенсивним нагріванням покриття на фронті кристалізації в процесі осадження. Зв'язок твердості з субструктурними характеристиками практично аналогічний, хоча інструментальні обмеження не дозволили отримати дані по мікродеформаціям при $U_i = -2000$ В. Так як були отримані значні відмінності в структурному стані і властивостях покриттів, отриманих при тривалості імпульсного впливу 4 мкс та 16 мкс, то стало необхідним дослідити особливості високовольтного впливу з часом близьким до середнього між цими значеннями.

Виходячи з цього, наступним етапом дослідження було проаналізувати вплив високовольтного потенціалу зміщення в імпульсній формі з середньою тривалістю імпульсного впливу 10 мкс на особливості формування покриттів TiN.

3.2 Вплив U_c та U_i на особливості формування покриттів TiN при тривалості імпульсного впливу 10 мкс

3.2.1 Морфологія отриманих покриттів TiN

Дослідження морфології покриттів, отриманих при $U_c = -(5...8)$ В та -200 В, $U_i = -1.2$ кВ ($\tau = 10$ мкс), показало, що покриття отримані при використанні додаткового імпульсного впливу, але при відносно низькому постійному потенціалі зміщення -5 В, мають в об'ємі велику кількість крапельної фази (рис. 3.9).

Покриття, отримані при використанні височастотних імпульсів і відносно великого постійного потенціалу -230 В мають стовпчасту структуру росту, а макрочастинки краплинної фази α -Ti візуально не виявляються (рис. 3.10), що викликано їх розпиленням через інтенсивне іонне бомбардування [90].

Збільшення кількості макрочастинок при зниженні потенціалу підкладки можна пояснити наступним. Макрочастинки в плазмовому об'ємі заряджені негативно і при наближенні до підкладки, що має негативний потенціал, відштовхуються від неї [91]. При більш високих потенціалах ($-200...-400$) В на підкладку можуть потрапляти тільки великі макрочастинки, а при малих ($-5...-40$) В – практично всі, що перебувають в плазмовому потоці.

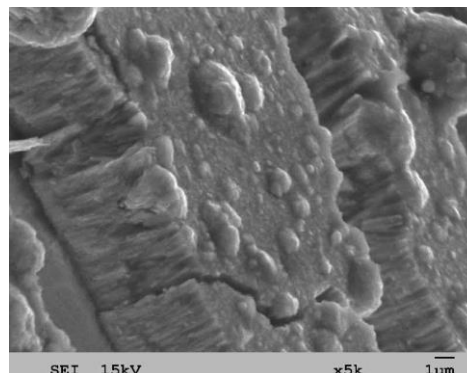


Рис. 3.9 Морфологія зламу TiN покриття. $U_c = -5$ В, $U_i = -1$ кВ, $\tau = 10$ мкс, $p_N = 0.66$ Па, $f = 7$ кГц [122]

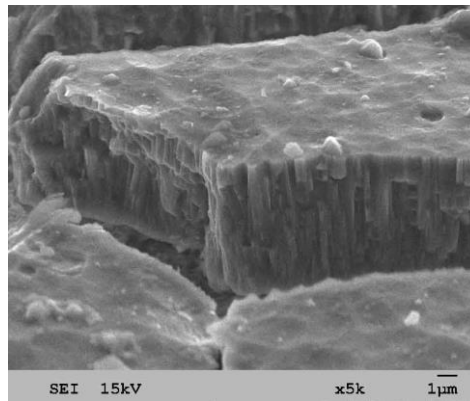


Рис. 3.10 Морфологія зламу TiN покриття. $U_c = -230$ В, $U_i = -1$ кВ, $\tau = 10$ мкс, $p_N = 0.66$ Па, $f = 7$ кГц [122]

3.2.2 Результати рентгеноструктурного аналізу покриттів TiN при $\tau=10$ мкс

Як видно з рентгендифракційних спектрів, представлених для цієї тривалості імпульсів ($\tau = 10$ мкс) на рис. 3.11, подача високовольтних імпульсів приводить до появи сильної текстури з віссю [110], паралельної падаючому пучку високоенергетичних плівкоутворюючих частинок.

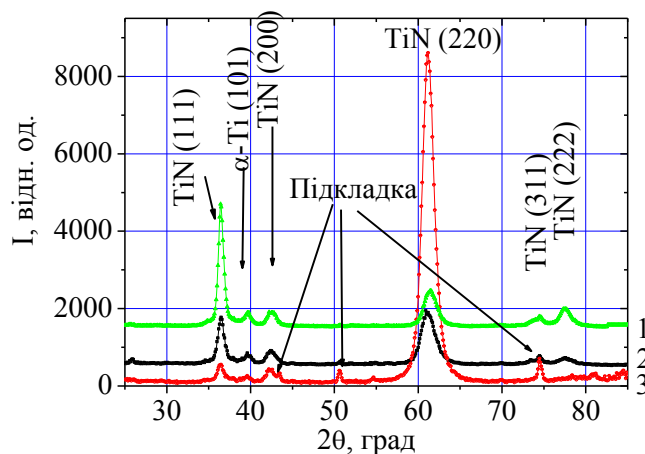


Рис. 3.11 Ділянки рентгендифракційних спектрів від покриттів TiN, отриманих при $U_c = -200$ В, $p_N = 0.66$ Па, $\tau = 10$ мкс, U_i : 1 – -850 В, 2 – -1200 В, 3 – -2000 В [104]

Результати розрахунку субструктурних характеристик при тривалості впливу 10 мкс представлені в табл. 3.3, з яких видно, що в даному випадку зменшення розміру кристалітів більше в порівнянні з результатами, представленими в табл. 3.1 для 4 мкс. Це свідчить про те, що переважають імплантаційні процеси. Величина мікродеформації практично на тому ж рівні, але в той же час менше, ніж в покриттях, отриманих без додаткових високовольтних імпульсів.

Таблиця 3.3

**Субструктурні характеристики покриттів TiN, отриманих при
 $\tau = 10$ мкс, $U_c = -200$ В, $p_N = 0.66$ Па [104]**

U_i , В	L , нм		ε , %
	(111)	(220)	
-850	36.2		0.61
-1200	23.2	10.1	
-2000	27.7	13.6	

При цій тривалості імпульсу, для якої при частоті проходження 7 кГц тривалість імпульсу становить близько 7 % від загального часу впливу, при збільшенні U_i відбувається плавне зменшення текстури [111], тобто ($I_{(111)}/I_{(200)}$) зменшується від 10.82 до 0.046 (див. рис. 3.12, залежність 2).

На рис. 3.12 представлена узагальнена для різної тривалості імпульсів залежність відношення інтенсивності рефлексів від площин (111) та (220). Видно, що при тривалості імпульсу 10 і 16 мкс спостерігається монотонне зменшення такого відношення при збільшенні U_i на відміну від малої тривалості (4 мкс), коли на залежності спостерігається пік, який відповідає $U_i = -850$ В.

Результати визначення значення макродеформації покриттів TiN в залежності від величини імпульсного потенціалу представлені в таблиці 3.4. Макронапружений стан змінюється при $\tau = 10$ мкс досить монотонно, зростаючи для текстурованою фракції з віссю [110] при підвищенні U_i до 2 кВ.

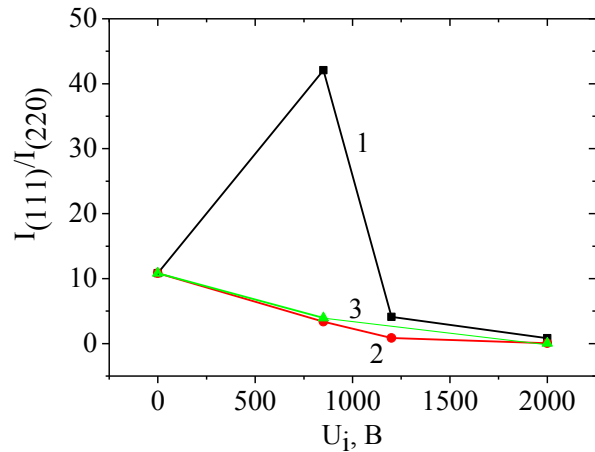


Рис. 3.12 Залежність відношення $I_{(111)}/I_{(220)}$ від U_i для покриттів TiN, отриманих при $U_c = -200$ В, $p_N = 0.66$ Па і різній тривалості імпульсного впливу (τ): 1 – 4 мкс, 2 – 10 мкс, 3 – 16 мкс [109]

У той же час в кристалічній фракції з переважною орієнтацією кристалітів з віссю [111] відбуваються релаксаційні процеси, що приводять до зменшення пружно-деформованого стану кристалічної решітки – табл. 3.4.

Таблиця 3.4

Макродеформація TiN покриттів від U_i для різних кристалографічних напрямків ($\tau = 10$ мкс, $U_c = -200$ В, $p_N = 0.66$ Па) [104]

U_i , В	ϵ , %	
	[111]	[110]
- 850	-1.89	-1.97
- 1200	-1.8	-2.04
- 2000		-2.52

Такий характер зміни макродеформації (тобто наявність двох типів текстур зі своїм значенням деформації таблиці 3.1 та 3.4) свідчить тільки про можливість формування модульованого шару, бо різниця значень ϵ не перевищує коефіцієнт анізотропії (40 %). Недовготривалий вплив імпульсного потенціалу зміщення приводить до перебудови кристалічної решітки, сприяючи

формуванню іншого типу текстури. Ці процеси відбуваються в об'ємі сформованого покриття (під поверхнею фронту кристалізації).

Період решітки a_0 в ненапруженому перетині змінюється також монотонно без екстремумів зі збільшенням введеної енергії шляхом подачі великого по величині U_i (рис. 3.13). Нагадаємо, що табличне значення періода решітки TiN становить 0.4244 нм [76]. При цьому в кристалічній фракції переважно орієнтованої з віссю [111] зі збільшенням U_i відбувається зменшення періоду в ненапруженому перерізі, що є характерним для фаз впровадження (до яких відноситься TiN) і це свідчить про появу вакансій в неметалевій підрешітці. У теж час в кристалічній фракції переважно орієнтованою з віссю [110] спостерігається протилежний ефект: зі збільшенням U_i відбувається зростання періоду решітки. Останнє свідчить про появу надлишкових (міжвузольний) атомів в решітці при осадженні.

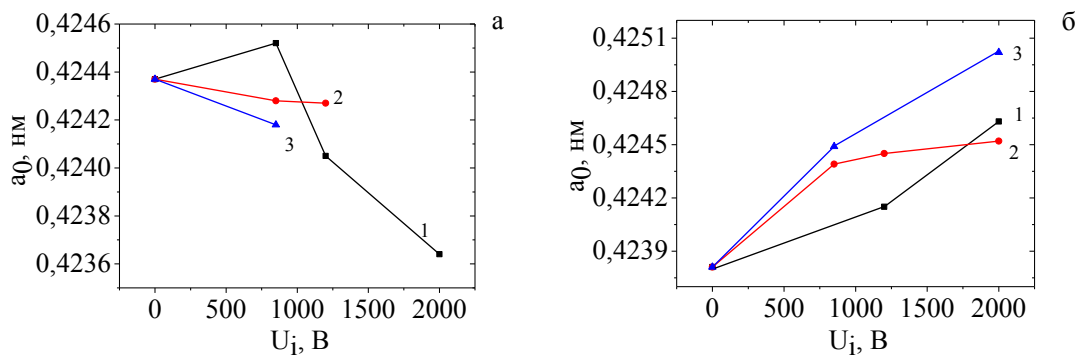


Рис. 3.13 Залежність періоду решітки від U_i при $U_c = -200$ В, $p_N = 0.66$ Па (а – лінія (111), б – лінія (220)): 1 – 4 мкс, 2 – 10 мкс, 3 – 16 мкс [104]

Таким чином, як свідчать результати структурних досліджень в підрозділах 3.1.2 і 3.2.2, використання U_i з різною тривалістю, тобто – коефіцієнтом заповнення періоду імпульсного впливу, показало, що при найменшому $\tau = 4$ мкс релаксаційні процеси відбуваються, але менш інтенсивно з причини малого коефіцієнту заповнення (близько 2.7 %), що впливає на поверхню. При найбільшому $\tau = 16$ мкс інтенсивне тепловиділення

на поверхні осадження та певну глибину імплантації призводить спочатку до зростання розмірів зерен-кристалітів, але по досягненні $U_i = -2000$ В і до їх зменшення.

Вищенаведене дозволяє запропонувати більш детальний аналіз субструктурних характеристик. Концентрація імплантаційних дефектів, по-перше, повинна зростати з підвищенням тиску азоту p_N , тобто – бути пропорційною його значенням. Енергія іонів, що імплантуються в поверхню, по-друге, пропорційна як постійному, так і імпульсному потенціалам зміщення з урахуванням часу дії. По результатам, які наведені в таблиці 3.1, в першій технологічній схемі при підвищенні тиску p_N та постійного потенціалу U_c спостерігається зростання значень як мікродеформацій $\langle \epsilon \rangle$, так і розміру ОКР. Це можна пояснити тим, що через зростання щільності потоку іонів та їх енергії завдяки потенціалу U_c відповідно зростає і щільність дефектів імплантаційного походження, а підвищення U_c , крім того, із-за термічного збудження на фронті (поверхні) кристалізації (осадження) одночасно підвищує і рухомість атомів на неї, що призводить до збільшення розміру ОКР.

Зазначимо, що термін «рухомість атомів» в даному випадку можна застосовувати тільки для фронту кристалізації, поверхні. І дійсно, при значенні коефіцієнта температуропровідності для TiN $\alpha = 8.8 \cdot 10^{-6}$ м²/с, відстань передачі температурного піку (X) за час 10 коливань атомів на частоті Дебая ($f \approx 10^{12}$ Гц) становить 9.4 нм. При розрахункових оцінках застосовували співвідношення, що виходить з рівняння теплопровідності, вида $X = (\alpha \cdot \tau)^{0.5}$. Тобто, при невеликій глибині втручання іонів температурне збудження швидко розповсюджується, зменшую свою амплітуду, з поверхні в середину покриття.

При дії тільки імпульсного потенціалу U_i в другій технологічній схемі (табл. 3.1), у цілому, маємо зниження значень як $\langle \epsilon \rangle$, так і розміру ОКР при зростанні параметру впливу. В цьому випадку глибина втручання іонів значно більше, чим в першій технологічній схемі. Тому термічне збудження формується на відповідній глибині і має амплітуду, яка пропорційна U_i і часу дії імпульсу. Як наслідок, відбувається перерозподіл атомів на цій глибині, що

знижує як мікрореформації, так і формує нові області ОКР, розмір яких тим менше, чим більше початкова та поточна при втручанні іона щільність дефектів.

Для третьої технологічної схеми (табл. 3.1) маємо поєднання вищенаведених процесів, тому маємо для ОКР зниження їх значень, тобто – релаксацію. На жаль при $U_i = -2000$ В даних по мікрореформації вельми недостатньо, але в наяві зменшення темпів зростання значень $\langle \epsilon \rangle$ в порівнянні з першим технологічним режимом, суттєве зменшення твердості при $U_i = -2000$ В, що свідчить про проходження перерозподілу, релаксаційних процесах.

Відповідно до модифікованого рівняння Холла-Петча, в цілому релаксація при $\tau = 10$ мкс повинна призводити до погіршення механічних властивостей. Тому для проведення механічних випробувань на твердість і зносостійкість покриттів використовувалась тривалість імпульсного впливу (τ) 10 мкс.

3.2.3 Твердість покриттів TiN ($U_c = -200$ В, $\tau = 10$ мкс)

Отримана методом мікроіндентування залежність твердості від U_i при $\tau = 10$ мкс і $U_c = -200$ В наведена на рис. 3.14.

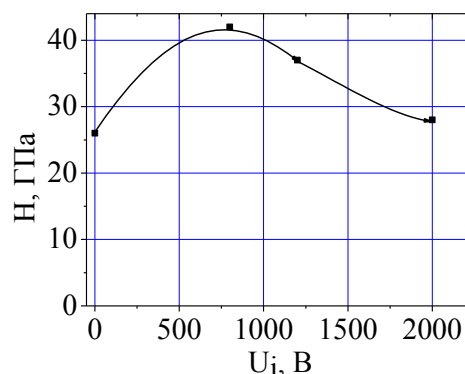


Рис. 3.14 Залежність зміни твердості покриттів TiN від величини високовольтного імпульсного потенціалу в процесі осадження для тривалості імпульсу 10 мкс [122]

Видно, що вплив U_i при осадженні покриття приводить до збільшення його твердості, причому максимум твердості припадає на величину U_i близько -850 В. Той факт, що незалежно від високої деформації стиснення кристалічної решітки при великих $U_i = -1200$ В і -2000 В спостерігається зниження твердості, свідчить про визначальний вплив на твердість покриття структурного стану, а не деформації стиснення, як передбачалося раніше в ряді робіт [21, 31].

Отримана надвисока твердість покриттів TiN знаходить своє пояснення в рамках масштабного фактора. Оскільки мінімальні напруження необхідні для дислокаційних джерел (таких як Франка-Ріда), зворотно пропорційно відстані між точками зачеплення дислокації, ці напруження будуть зростати зі зменшенням розміру кристалітів в нанокристалічних матеріалах завдяки обмеженій відстані між такими точками зачеплення. Тому подрібнення кристалітів до наноструктурного рівня зменшує щільність дислокацій в об'ємі кристалітів і в такому бездислокаційному кристалі можуть бути досягнуті теоретичні значення межі плинності і твердості. Оцінки показують, що дислокаційні петлі в разі джерел дислокацій типу Франка-Ріда не можуть бути стійкими, якщо їх радіус $R < R_c \approx G \cdot b/\tau_d$, де G – модуль зсуву; b – вектор Бюргерса; τ_d – стартові напруги для дислокацій. При τ_d , близькому до теоретичної межі міцності решітки на зсув ($\sim 0.01 \dots 0.1$ G), $R_c < 10 \dots 100$, $b \approx 3 \dots 30$ нм. Таким чином, при розмірі джерел, близькому до середнього з отриманого інтервалу (15 нм), необхідні для їх дії напруги повинні бути вище теоретичної міцності.

3.2.4 Зносостійкість покриттів TiN ($U_c = -200$ В, $U_i = -850$ В, $\tau = 10$ мкс)

Одним з важливіших показників працездатності TiN покриттів є їх зносостійкість. В роботі проведені дослідження стійкості ріжучих пластин зі швидкорізальної сталі Р6М5 з покриттями TiN шляхом точіння сталі 45. На рис. 3.15, 3.16 наведені мікрознімки задньої грані різців після точіння, як без покриття, так і з покриттям, осадженим в режимі імпульсної імплантації,

відповідно, а також результати зносу різця по глибині. Видно, що у випадку точіння сталі 45 перші прояви зносу на різці з'являються вже через 2 хвилини роботи (рис. 3.15), а повне руйнування настає через 8 хвилин.

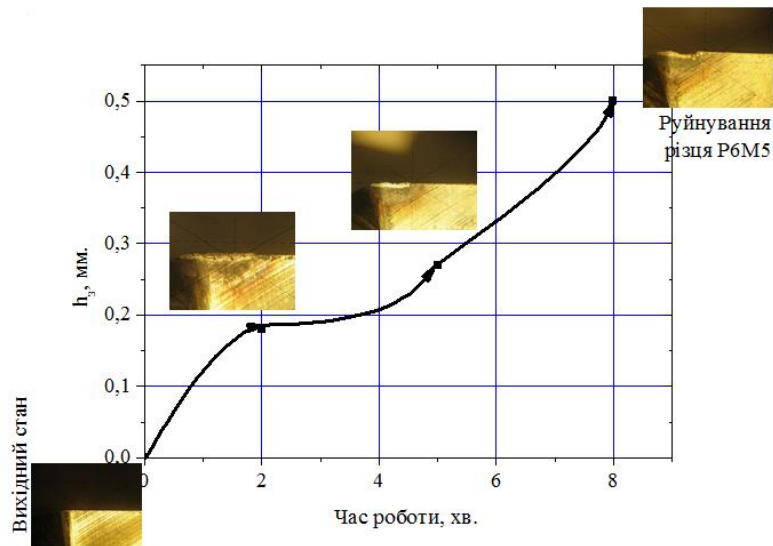


Рис. 3.15 Графік залежності зносу по задній поверхні різця Р6М5 без покриття. Матеріал, що оброблявся – сталь 45, $V = 10^3$ м/хв, $S = 0.15$ мм/об, $t = 3$ мм [108]

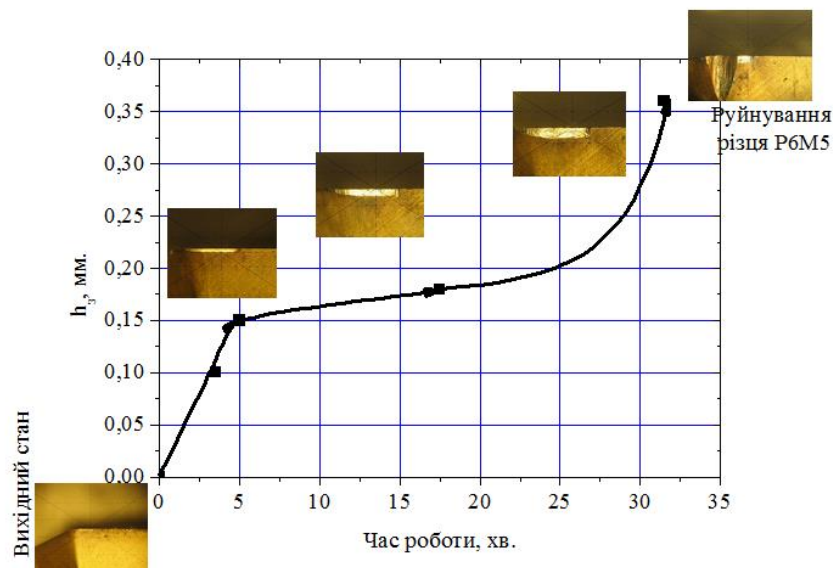


Рис. 3.16 Графік залежності зносу по задній поверхні різця Р6М5 з покриттям TiN. Матеріал, що оброблявся – сталь 45, $V = 10^3$ м/хв, $S = 0.15$ мм/об, $t = 3$ мм [108]

З рисунку 3.16 видно, що знос стає помітний після 17 хвилин роботи, при цьому цілісність покриття не пошкоджена. Покриття на поверхні стримує знос, запобігає утворенню на ній лунки і стійкість різця визначається, головним чином, зносом задньої поверхні. Вихід з ладу різця спостерігається після 30 хвилин роботи. Виходячи з чого, нанесення захисного зносостійкого покриття TiN дає можливість збільшити працездатність ріжучого інструменту майже в 3.5 рази.

На рисунку 3.17 показані результуючі данні випробувань покриттів на стійкість до абразивного зносу. Видно, що найбільшу зносостійкість мають покриття, що були отримані у режимі високовольтного імпульсного впливу (залежність 2 на рис. 3.17). Спостерігається також характерна тенденція збільшення зносостійкості зі збільшенням тиску.

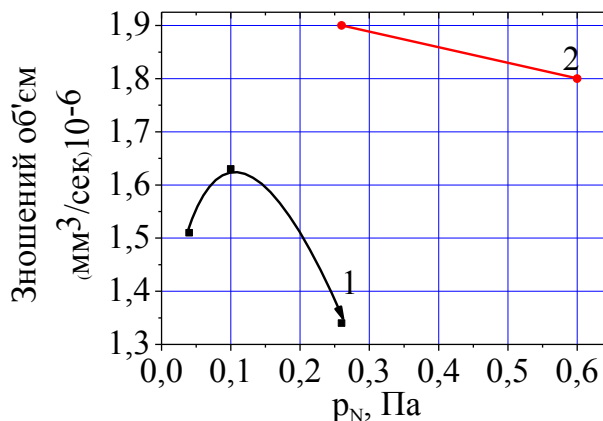


Рис. 3.17 Залежність величини абразивного зносу TiN покриттів від тиску азоту в вакуумній камері: 1 – без імпульсного впливу, 2 – з високовольтним імпульсним впливом [108]

Висновки по розділу 3

1. При всіх схемах осадження ($U_c = -(5 \dots 8) \text{ В} \dots -200 \text{ В}$, $U_i = -(800 \dots 2000) \text{ В}$, тривалість імпульсів 4, 10, 16 мкс) TiN покриттів відбувається формування однофазного стану з ГЦК решіткою.

2. Збільшення p_N з одночасною дією U_c (-200 В) та U_i сприяє зменшенню краплинної фази, як на поверхні так і в об'ємі покриття.

3. При дії лише U_c відбувається формування покриттів з текстурою [111], при цьому L змінюється в діапазоні від 20 нм до 90 нм, а $\langle \epsilon \rangle$ – від 0.12 % до 0.37 %. Але великий рівень макродеформації ($\epsilon = -1.95$ %) не дає можливості використовувати ці покриття для виробництва відповідальних деталей.

4. Подача U_i дозволяє отримувати новий тип захисних покриттів TiN, які розширюють можливості використання їх в інших галузях виробництва, за рахунок формування радіаційно-стійкої текстури [110], особливо при найбільшій частці імпульсного впливу ~ 12 % ($\tau = 16$ мкс). При найменшій тривалості імпульсного впливу спостерігається формування бітекстурного стану з осями текстури [100] та [110]. Це в свою чергу приводить до високих значень твердості покриттів TiN при середньому значенні U_i (-850 В).

5. Імпульсний потенціал зміщення сприяє зменшенню макродеформації, але при цьому не помічено зростання L за рахунок унікальної технології іонного бомбардування в імпульсній формі, при якій за рахунок високої енергії формуються каскади зміщенні і відбувається релаксація напружень, а за рахунок малого часу дії (до 16 мкс) не дає можливості росту зерен-кристалітів.

6. Встановлено, що при формуванні бітекстурного стану, малого розміру кристалітів ($L = 50$ нм) та мікродеформації ($\langle \epsilon \rangle = 0.34$ %) при режимі $U_c = -200$ В, $U_i = -850$ В, $p_N = 0.26$ Па і часі імпульсу 16 мкс досягається найбільша твердість 45 ГПа.

7. Використання технології високовольтного вакуумно-дугового осадження в імпульсній формі при нанесенні покриттів TiN на ріжучу кромку різців збільшує зносостійкість в 3.5 рази.

Основні результати даного розділу опубліковані в статтях [104, 107, 108, 122, 123, 125] і повідомлені на міжнародних конференціях [109, 111, 112, 117, 119, 120].

4 РОЗДІЛ

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ВАКУУМНО-ДУГОВИХ ПОКРИТТІВ ZrN В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД ПАРАМЕТРІВ ОСАДЖЕННЯ

На сьогоднішній день підвищений інтерес проявляється до покриттів ZrN, які мають високу ерозійною стійкістю, міцністю в поєднанні з досить високою твердістю. Також, такий інтерес пов'язаний з інтенсивним розвитком радіаційних технологій та використання ZrN покриттів, як радіаційно-стійкого матеріалу.

У цьому зв'язку гостро стоїть науково-практичне завдання щодо структурної інженерії вакуумно-дугових ZrN покриттів з метою прогнозованого отримання необхідних структурних станів та функціональних фізико-механічних характеристик.

4.1 Морфологія ZrN покриттів

Виходячи з того, що Zr має більшу атомарну масу в порівнянні з Ti (майже в два рази) в якості найменшого значення постійного потенціалу було обрано -40 В. Тому насамперед було проаналізовано вплив постійного потенціалу на морфологію покриттів ZrN. Так покриття отримані при відносно низькому постійному потенціалі зміщення -40 В, мають, як в об'ємі, так і на поверхні досить велику кількість крапельної фази (рис. 4.1 а, б). При цьому не має вираженої стовпчастої структури. На рисунку 4.1 в, г показана морфологія поверхні і фрактограмма зламу покриттів, отриманих при подачі потенціалу зміщення величиною $U_c = -220$ В. Видно, що в покриттях практично відсутні мікрочастинки крапельної фази, як в об'ємі, так і на поверхні, а структура зростання покриття має стовпчастий вигляд (рис. 4.1 в). Таке значне зменшення вмісту крапельної фази можна пояснити тим, що крапельна складова в плазмі набуває негативний («плаваючий») потенціал і відштовхується поверхнею на

яку подається негативний потенціал (в даному випадку поверхнею підкладки), така сама залежність спостерігається і для TiN покриттів [91].

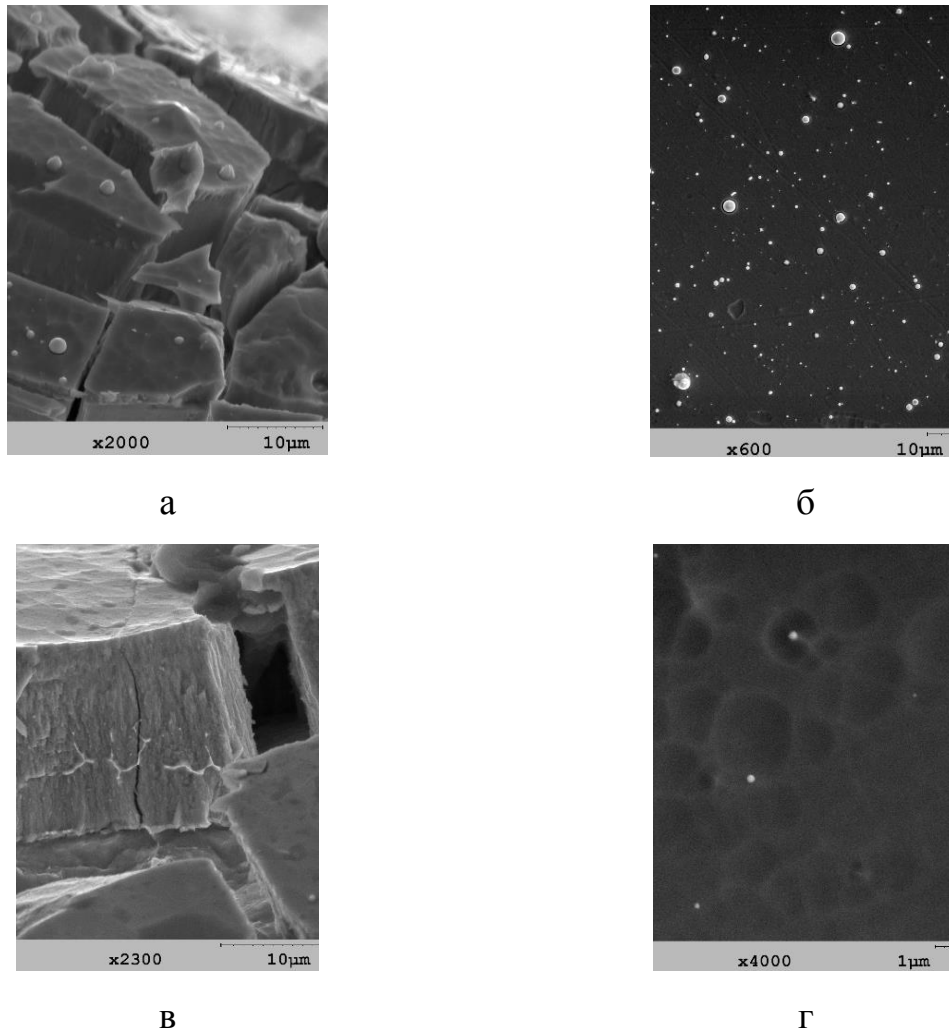


Рис. 4.1 Фрактограми зламів і морфологія поверхні покриттів ZrN ($p_N = 0.65$ Па): а, б – $U_c = -40$ В; в, г – $U_c = -220$ В [105]

4.2 Рентгенофазовий аналіз покриттів ZrN

По аналогії з покриттями TiN були отримані 3 серії вакуумно-дугових покриттів ZrN з наступними умовами осадження: 1) вплив лише постійного потенціалу (-27 В, -150 В та -220 В) без додаткової імпульсної стимуляції; 2) при низькому постійному потенціалі ($U_c = -27$ В....-30 В) визначався вплив імпульсного потенціалу на особливості формування ZrN покриттів;

3) одночасна подача великого постійного (-150...-220) В та імпульсного потенціалів.

На рисунку 4.2 наведені дифракційні спектри покриттів ZrN, отримані по першій схемі осадження. Видно, що при всіх значеннях постійного потенціалу зміщення (-27 ... -300) В відбувається формування однофазного структурного стану, характерного для ZrN з гранецентрованою кубічною решіткою (структурний тип NaCl) (ICDD PDF-2 № 35-0753). При цьому залежно від величини негативного потенціалу зсуву змінюється відношення інтенсивностей дифракційних піків від різних площин, що свідчить про появу текстури (переважної орієнтації кристалітів). При низькому потенціалі зміщення (-27...-40) В велика інтенсивність піку від площини (200) свідчить про текстури з віссю [100] (рис.4.2, спектр 2), яка перпендикулярна площині зростання. Зі збільшенням U_c відбувається зміна текстури: при $U_c = -150$ В – на бітекстурний стан з переважною орієнтацією кристалітів з осями [111] і [311] перпендикулярними площині росту, а при $U_c = -220$ В змінюється на практично одноосьову текстуру з віссю [111] (див. рис. 4.2, спектр 4).

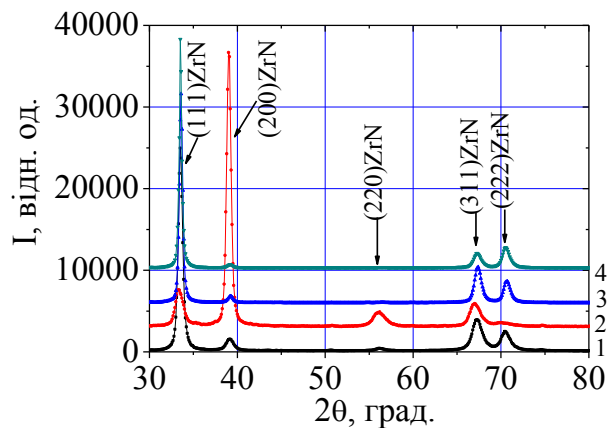


Рис. 4.2 Ділянки рентгендифракційних спектрів від покриттів ZrN, отриманих без додаткової імпульсної стимуляції при: 1 – $U_c = -150$ В, $p_N = 0.133$ Па; 2 – $U_c = -30$ В, $p_N = 0.63$ Па; 3 – $U_c = -150$ В, $p_N = 0.63$ Па; 4 – $U_c = -220$ В, $p_N = 0.63$ Па [124]

Відповідно до другої схеми осадження були отримані ZrN покриття при найменшому значенні постійного потенціалу ($U_c = -27$ В), але при дії високовольного потенціалу в імпульсній формі з тривалістю впливу 7 мкс.

При подачі потенціалу $U_i = -800$ В відбувається помітне зростання інтенсивності піку (311) і формуванню бітекстурного стану з осями [111] і [311] (рис.4.3, спектр 1). Слід зазначити, що при $U_i = -1200$ В ($U_c = -27$ В) відсутня текстура [100]. При цьому подача U_i при малій величині U_c стимулює формування текстури з віссю [110], що проявляється в посиленні відбиття від площини (220) (рис. 4.3, спектри 2).

Подача найбільшого потенціалу $U_i = -2000$ В призводить до посилення текстури з віссю [110] при найменшому $U_c = -27$ В зі зменшенням області бітекстурного стану [311] і [111] (рис.4.3, спектр 3).

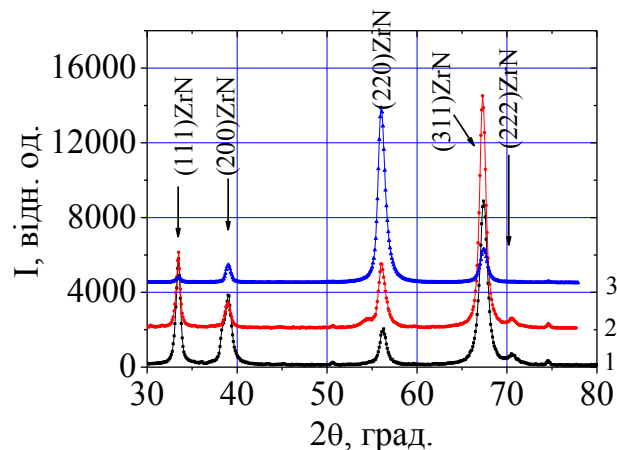


Рис. 4.3 Ділянки рентгендифракційних спектрів від покриттів ZrN, отриманих при ($\tau = 7$ мкс, $p_N = 0.63$ Па): 1 – $U_c = -(5 \dots 8)$ В, $U_i = -800$ В; 2 – $U_c = -27$ В, $U_i = -1200$ В; 3 – $U_c = -27$ В, $U_i = -2000$ В [105]

Далі було проаналізовано вплив високовольного імпульсного потенціалу з амплітудами -800 В, -1200 В і -2000 В (третья схема осадження), результати представлені на рисунках 4.4 та 4.5, осаджених при різних тисках азотної атмосфери.

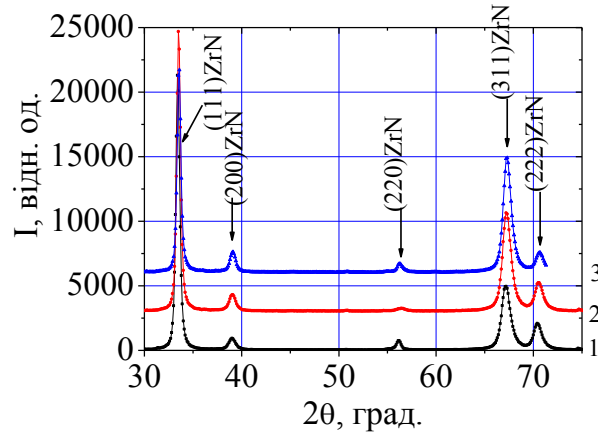


Рис. 4.4 Ділянки рентгендифракційних спектрів від покриттів ZrN, отриманих при ($\tau = 7$ мкс, $U_c = -150$ В): 1 – $U_i = -800$ В, $p_N = 0.16$ Па; 2 – $U_i = -1200$ В, $p_N = 0.133$ Па; 3 – $U_i = -2000$ В, $p_N = 0.133$ Па [105]

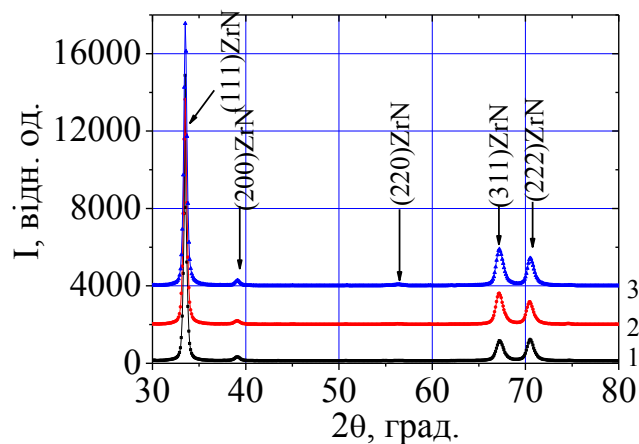


Рис. 4.5 Ділянки дифракційних спектрів від покриттів ZrN, отриманих ($\tau = 7$ мкс, $U_c = -150$ В): 1 – $U_i = -800$ В, $p_N = 0.4$ Па; 2 – $U_i = -1200$ В, $p_N = 0.63$ Па; 3 – $U_i = -2000$ В, $p_N = 0.63$ Па [105]

Видно, що тенденція переходу від бітекстурного стану (з осями текстури [311] і [111]) при $p_N = (0.1 \dots 0.3)$ Па до монотекстурного (з віссю текстури [111]) при $p_N > 0.3$ Па (рис. 4.5) (за аналогією з режимами нанесення без імпульсної стимуляції) зберігається і в цьому випадку. При цьому дія протягом 7 % часу з амплітудою потенціалу зміщення -800 В при порівняно невисокому тиску

$p_N < 0.1$ Па призвела до появи бітекстурного стану з осями [110] і [311]. Зі збільшенням значення негативного імпульсного потенціалу, який подається на підкладку, до -2000 В ступінь досконалості такого бітекстурного стану підвищується (рис. 4.4, спектр 3).

Подача $U_c = -220$ В з одночасною дією імпульсних потенціалів призводить до формування практично одноосьової текстури з віссю [111] (рис. 4.6). Однак на відміну від формування покриття без імпульсної стимуляції, подача $U_i = -2000$ В призвела до незначного ослаблення відносної інтенсивності (111) (тобто зменшення ступеня текстурування з віссю [111] (див. рис. 4.6, спектр 2).

Таким чином, подача U_i призводить до значної зміни переважного зростання кристалітів при невисоких значеннях U_c , а також їх ступеня досконалості.

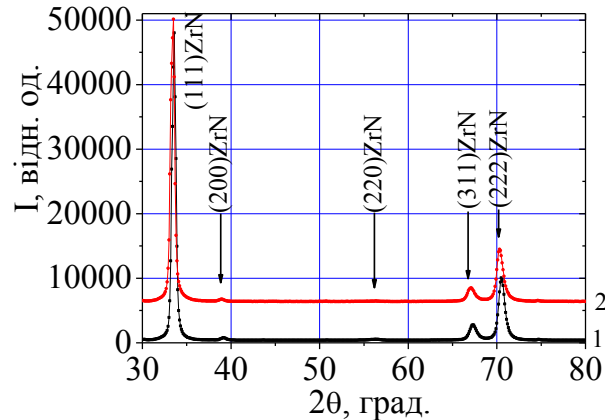


Рис. 4.6 Ділянки дифракційних спектрів від покриттів ZrN, отриманих ($\tau = 7$ мкс, $U_c = -220$ В): 1 – $U_i = -1200$ В, $p_N = 0.63$ Па; 2 – $U_i = -2000$ В, $p_N = 0.63$ Па [105]

4.2.1 Параметр текстури (P_{hkl}) покриттів ZrN

Для визначення текстури використовувався метод Харріса [75, 81, 83]. При цьому визначався параметр текстури P_{hkl} для основних площин в покриттях

отриманих для трьох режимів. На рисунках 4.7 – 4.9 представлені відповідні залежності для 4-х основних площин відбиття (111), (200), (220) і (311).

Видно, що при порівняно низькому постійному потенціалі зміщення (до -50 В) без імпульсного впливу (перша серія) відбувається формування текстури з віссю [100] (рис 4.7 б). Збільшення потенціалу до -100 В призводить до нового типу текстури з віссю [311] (рис. 4.7 г). При більш високих потенціалах, коли визначальний вплив робить деформаційний фактор – відбувається формування текстури [111] (рис. 4.7 а).

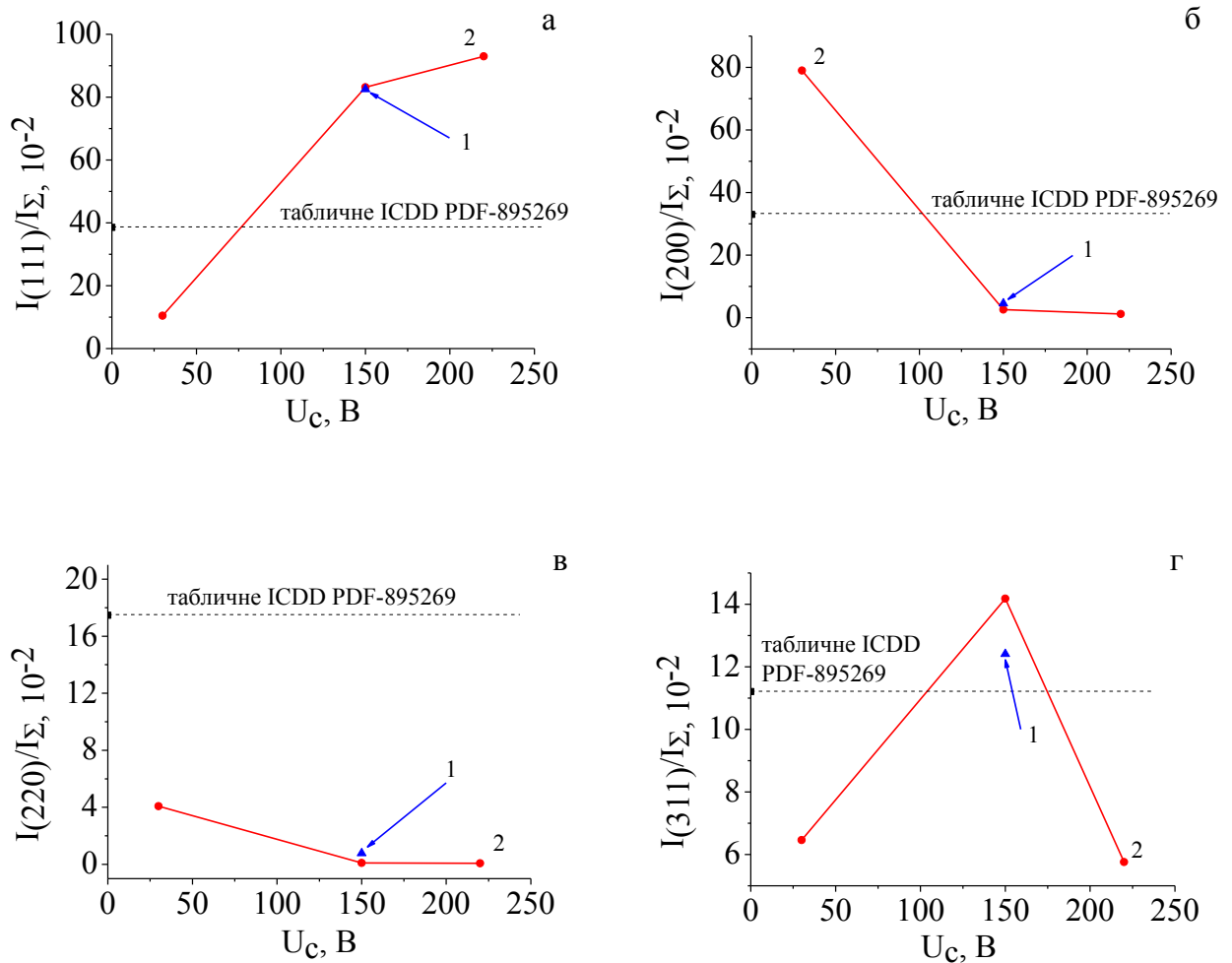


Рис. 4.7 Залежність параметра текстури P_{hkl} для першої серії покриттів ZrN від величини U_c для різних площин: а – (111), б – (200), в – (220), г – (311); 1 – $p_N = 0.133$ Па, 2 – $p_N = 0.63$ Па [105]

Наявність високовольтного імпульсного потенціалу якісно змінює характер текстуроутворення при низькому постійному потенціалі зміщення (друга серія). Зі збільшенням величини імпульсного потенціалу - визначальною стає текстура [110] (рис. 4.8 в). При постійному потенціалі, що перевищує -100...-150 В високовольтний імпульсний вплив не призводить до якісної зміни текстури [111] (рис. 4.9 а). Таким чином, є граничний характер енергії постійного потенціалу при якому відзначається додатковий високовольтний імпульсний вплив.

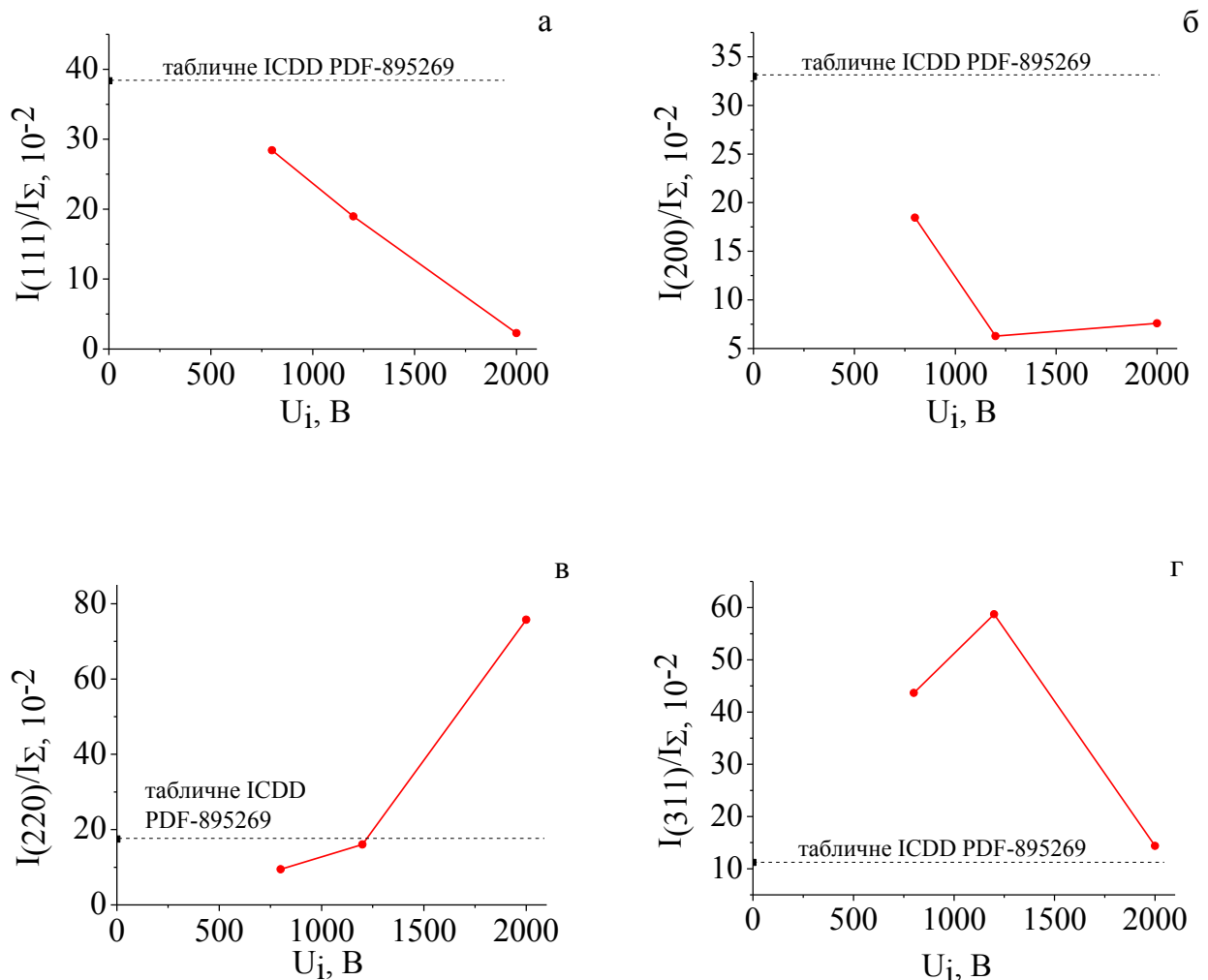


Рис. 4.8 Залежність параметра текстури P_{hkl} для другої серії покриттів ZrN ($U_c = (0 \dots -27)$ В, $p_N = 0.63$ Па) від величини U_i для різних площин: а – (111), б – (200), в – (220), г – (311) [105]

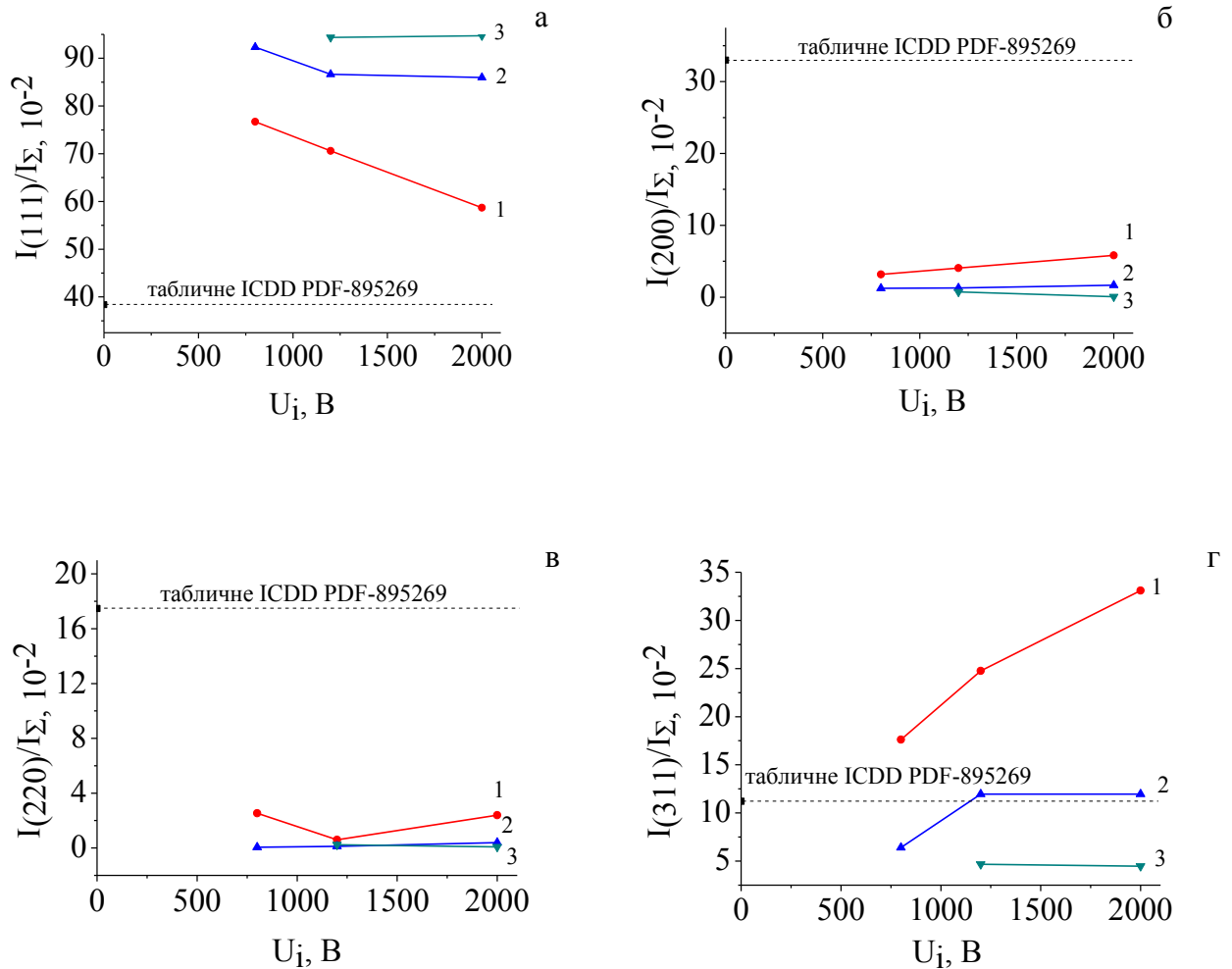


Рис. 4.9 Залежність параметра текстури P_{hkl} для третьої серії покриттів ZrN від величини U_i для різних площин: а – (111), б – (200), в – (220), г – (311); 1 – $U_c = -150$ В, $p_N = (0.133 \dots 0.16)$ Па; 2 – $U_c = -150$ В, $p_N = (0.4 \dots 0.63)$ Па, 3 – $U_c = -220$ В, $p_N = 0.63$ Па [105]

Як показали розрахунки, характерна енергія дефектоутворення при іонній імплантації з плазми з утворенням «термічного піку» становить для нітриду титану 500–700 еВ [22, 92]. Таким чином при подібних енергіях можна очікувати появу «термічних піків» і в разі ізоструктурного нітриду цирконію. Як відомо, в цьому випадку в міру того, як росте енергія зіткнення, а разом з нею і радіус «термічного піку», збільшується і час, необхідний для охолодження зони зіткнень до початкової температури. Тоді якщо «термічний

пик» тримається досить довго, то це дає час, необхідний для істотних атомних переміщень і релаксації, відповідної локальному відпалу. Таким чином, високоенергетична імплантація, що породжує «термічні піки» з часом його існування, необхідного для релаксації напружень покриттів, що формуються, є ефективним способом зняття внутрішніх напружень в процесі осадження.

При цьому, якщо поява переважної орієнтації [111] визначається досягненням високого рівня стискаючих напружень, зокрема, при збільшенні товщини покриття нітридних покриттів [93], то при знятті напруження відбувається формування текстури [100], яка має найменшу поверхневу енергію, або в умовах імплантації текстури з віссю [110] або [311], що забезпечує мінімальне радіаційне пошкодження.

4.2.2 Субструктурні характеристики покриттів ZrN

Дослідження субструктурних характеристик було проведено методом апроксимації форми дифракційних рефлексів від двох порядків відбиття. Результати представлені в таблиці 4.1.

Аналіз субструктурних характеристик для покриттів ZrN, отриманих по першій схемі осадження, показує, що при низькому тиску 0.1 Па і $U_c = -150$ В розмір кристалітів досягає значення 100 нм, а мікродеформація має найбільше значення у цій серії 0.69 %. Тобто при меншому тиску і високому $U_c = -150$ В втрата енергії на зіткнення та спільні втрати енергії менше через незначну кількість атомів в об'ємі камери, тому це призводить до таких значень L та $\langle \epsilon \rangle$. Це можна пов'язати з формуванням твердорозчинного стану Zr(N), нижчого нітриду цирконію або нітриду цирконію з кубічною решіткою. Це може бути пов'язано з процесом полігонізації при достатньо високій рухливості плівкоутворюючих частинок осаджених при низькому тиску. При цьому порівняно невисока щільність заповнення октаедричних міжвузлів атомами азоту дозволяє в значній мірі релаксувати виникаючі при осадженні мікродеформації решітки шляхом руху дислокацій та утворення нових границь.

При тиску азотної атмосфери 0.63 Па і найменшому постійному потенціалі ($U_c = -30$ В) L та $\langle \epsilon \rangle$ мають найменші значення 10 нм та 0.25 %, відповідно. Подальше збільшення U_c призводить до виходу залежності мікродеформації на практично постійний рівень (0.55...0.6) % і до значного збільшення середнього розміру кристалітів у напрямку падіння плівкоутворюючих частинок. В якості однієї з основних причин такого процесу є збільшення ступеня взаємодії між атомами азоту і металу, активовану підвищенням енергії. Слід зазначити, що в цьому випадку відбувається формування кристалітів стовпчатого типу (рис.4.1 в) з віссю переважної орієнтації зростання [111] (рис. 4.2, спектри 3, 4). Таку зміну субструктурних характеристик можна пов'язати з повним насиченням сформованого покриття атомами азоту до стехіометричного і свехстехіометричного по азотним атомам. Останнє визначає досягнення постійного значення мікродеформації решітки та зростання до більш великих значень розмірів кристалітів.

В покриттях ZrN, отриманих по другій схемі осадження, мікродеформація має менше значення, але спостерігається зростання розміру кристалітів (досягає максимуму 100 нм) зі зростанням U_i . Тобто відбуваються процеси релаксації.

На субструктурному рівні подача високовольтного імпульсного потенціалу при одночасній дії високого постійного потенціалу (третя схема) при формуванні покриття призводить до зменшення мікродеформації при низьких тисках (табл. 4.1) і більш плавного виходу на значення близькі до (0.5...0.6) %. При цьому зі збільшенням U_i у всьому діапазоні тисків зменшується відхилення від середнього значення мікродеформації. Як вже зазначалося вище, вихід залежності на практично постійне значення при високих тисках обумовлено заповненням октаедричних міжвузлів атомами азоту, які перешкоджають деформації за рахунок утворених сильних зв'язків з металевими атомами решітки. Подача високовольтних імпульсів стимулює активацію фізико-хімічних реакцій, що призводить до підвищення ефективності процесу нітридоутворення при порівняно низьких тисках і таким

чином значення мікродеформації тримається на рівні (0.5...0.6) % у всьому інтервалі тисків (0.133...0.63) Па.

Подача U_i призводить до якісної зміни залежності L від p_N . Видно, що на відміну від безімпульсного режиму, для якого характерно зменшення розміру кристалітів при тиску 0.133 Па подача високовольтних імпульсів призводить до зростання середнього розміру кристалітів. Таку залежності, що спостерігається при високовольтній імпульсній стимуляції, можна пояснити більшою енергією, яка передається частками, що осаджуються і, відповідно, їх більшою рухливістю і хімічною активністю при формуванні нітридів, що зумовлює підвищення досконалості структури із зростанням тиску азотної атмосфери.

Таблиця 4.1

Субструктурні характеристики покриттів ZrN при різних схемах нанесення [105]

p_N , Па	U_c , В	U_i , В	τ , мкс	L , нм	$\langle \varepsilon \rangle$, %
Перша схема осадження					
0.133	-150	-	-	100	0.69
0.63	-30	-	-	10.2	0.25
0.63	-150	-	-	14.1	0.53
0.63	-220	-	-	300	0.65
Друга схема осадження					
0.63	-	-800	7	30.3	0.42
0.63	-27	-1200	7	40	0.36
0.63	-27	-2000	7	111	
Третя схема осадження					
0.16	-150	-800	7	142.8	0.57
0.133	-150	-1200	7	123.4	0.55
0.133	-150	-2000	7	200	0.56
0.4	-150	-800	7	300	0.74
0.63	-150	-1200	7	476.1	0.56
0.63	-150	-2000	7	163.9	0.48
0.63	-220	-1200	7	21.3	0.19
0.63	-220	-2000	7	21.7	0.22

У той же час зменшення розміру кристалітів при високому тиску 0.63 Па при найбільшій амплітуді імпульсного впливу -2000 В, обумовлено радіаційним

впливом, який пов'язаний з високою енергією частинок, що осаджуються при дії імпульсного високовольтного потенціалу, достатньої для каскадоутворення. У поєднанні з пересиченням покриття по атомам азоту при великому тиску це призводить до збільшення числа місць зародження і тим самим зменшення середнього розміру кристалітів покриття (табл. 4.1).

Як і в підпункті 3.2.2, проаналізуємо дані табл. 4.1. Для першої технологічної схеми спостерігається накопичування дефектів при збільшенні постійного потенціалу зміщення та тиску азотної атмосфери. При другому технологічному режимі відбувається зниження мікрореформації в результаті релаксації, на жаль даних не досить багато, але, враховуючи типову залежність (спорідненість) з TiN, можна припустити такий же хід графіку при збільшенні імпульсного потенціалу зміщення. Комплексний вплив постійного та імпульсного потенціалів зміщення сприяє спершу накопичуванню дефектів, а при переході через граничне значення $U_i = -1000 \text{ В} \dots -1500 \text{ В}$ активуються релаксаційні процеси і в результаті спостерігається зниження розміру кристалітів та мікрореформації.

4.3 Макродеформований стан покриттів ZrN

Результати визначення макродеформації представлені в таблиці 4.2. Для покриттів отриманих по першій схемі осадження характерне формування одноосьової текстури (вісь [111]) особливо в діапазоні значення постійного потенціалу $-100 \dots -220 \text{ В}$. Для покриттів цього типу спостерігається збільшення величини макродеформації стиснення зі збільшенням U_c .

Для третьої схеми покриттів подача додаткового імпульсного потенціалу приводить до зменшення макродеформації від -2.19% до -1.78% (рис. 4.10). Причиною цього є вплив релаксаційних процесів через підвищення температури при дії імпульсного потенціалу зміщення. В усіх умовах отримання формується деформація стиснення.

Макродеформація ZrN покриттів для першої та третьої схеми осадження (тривалість імпульсного впливу 7 мкс) [114]

Перша схема осадження		Третя схема осадження	
$p_N = 0.63$ Па			
$U_i = 0$ В		$U_c = -220$ В	
U_c , В	ε , %	U_i , В	ε , %
150	-1.87	800	-
220	-2.15	1200	-2.06
-	-	2000	-2.23

В свою чергу макро-деформований стан впливає на функціональні властивості покриттів нітриду цирконію. Тому далі було досліджено вплив потенціалу зміщення на твердість покриттів.

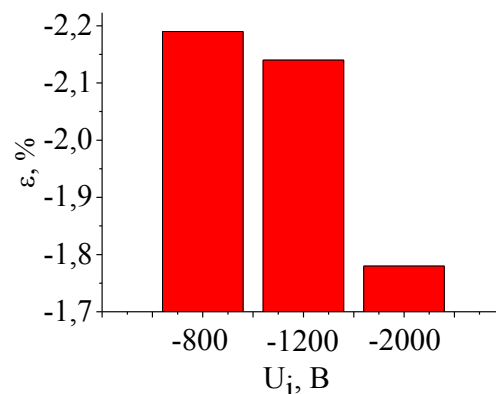


Рис. 4.10 Гістограма залежності макродеформації від величини імпульсного потенціалу для покриттів ZrN, отриманих при $U_c = -150$ В, $p_N = 0.63$ Па, $\tau = 7$ мкс [115]

Нітрид цирконію має інші закономірності формування текстурного стану в покриттях при осадженні. За рахунок відмінності ZrN (інша температура плавлення, більший зв'язок на атомному рівні) від TiN, модель створення модельованого шару в цьому випадку не виконується, тобто при коефіцієнті анізотропії для ZrN ≈ 1.7 є можливість існуванню двоосного напруженого стану і такої різниці в значеннях макронапружень не спостерігається. Таким чином

відбувається накопичення дефектів і ближньої перебудови з формуванням в глибині нової текстури при релаксації не відбувається.

4.4 Вплив потенціалу зміщення на твердість ZrN покриттів

Результати вимірювання твердості, як основного експрес-критерію механічних характеристик, представлені в табл. 4.3. При меншому тиску 0.133 Па значення твердості досягає рівня 32 – 42 ГПа. У випадку більшого тиску азотної атмосфери при осадженні (0.63 Па), твердість залишається практично постійною на рівні 37 – 38 ГПа, це може бути обумовлено дією двох взаємоконкуруючих і протилежних по ефектам процесам, які впливають на твердість – насичення покриття атомами азоту, з утворенням сильних ковалентних нітридних зв'язків, і з істотним зростанням середнього розміру кристалітів (табл. 4.1).

Що стосується впливу постійного потенціалу на твердість, то подача його при осадженні призводить до немонотонного ефекту зміни мікротвердості (табл. 4.3).

Така зміна полягає в зростанні твердості при потенціалі зміщення -100 В, що може бути пов'язано зі збільшенням напруження стиснення і більшою ефективністю утворення нітридів. Падіння твердості при більш високому постійному потенціалі може бути обумовлено підвищенням дефектності структури. Однак в інтервалі (-100...-150) В твердість підвищується, переводячи отримані при цьому покриття в розряд надтвердих. Як впливає з порівняння з субструктурними характеристиками – поява в цьому інтервалі U_c високої твердості при імпульсній стимуляції корелює зі зменшенням середнього розміру кристалітів (табл. 4.1). Також, як відомо, імпульсна високовольтна стимуляція підвищує ефективність утворення нітридів.

При зростанні тиску відбувається збільшення розмірів кристалітів при одночасному підвищенні ефективності нітридоутворення при подачі U_i

діють, як взаємопротилежні фактори впливу на механічні властивості покриттів, що проявляється в невеликій зміні твердості (табл. 4.3).

Залишаючи максимальне значення твердості на високому рівні (40 – 43) ГПа підвищення енергії частинок при формуванні покриття шляхом подачі U_i призводить до зміщення положення максимуму за шкалою тисків: при збільшенні величини U_i максимум твердості зміщується в область більших робочих тисків азотної атмосфери при формуванні покриття. Фактором, що призводить до зниження твердості при великих тисках, можна вважати збільшення середнього розміру кристалітів, яке пов'язане з імпульсним високоенергетичним впливом (табл. 4.1). Однак, можна зазначити, що використання імпульсного режиму дозволяє уникнути катастрофічно великого зростання зерен, яке може погіршити механічні властивості, і яке можна було б очікувати в разі високоенергетичного впливу частками прискореними при подачі безперервного високовольтного потенціалу зміщення.

Таблиця 4.3

Залежність твердості покриттів ZrN від умов осадження [114]

Умови осадження						
	Без імпульсного впливу ($U_i = 0$ В)			Додаткова імпульсна стимуляція ($U_c = -150$ В, $\tau = 7$ мкс)		
	U_c , В			U_i , В		
	30	150	220	800	1200	2000
p_N , Па	H , ГПа					
0.133	-	-	-	39.5	42.5	32
0.63	38	41	36	39	33	40

Завдяки зменшенню середньої енергії прискорених часток при високому тиску спостерігається зменшення розміру кристалітів, і це є основним чинником, що обумовлює деяке підвищення твердості, виявлене для цього типу покриттів.

Стосовно ZrN покриттів, то при великих значеннях U_c (-200 В), в усьому діапазоні імпульсних потенціалів, відбувається формування текстури з віссю

[111], на відміну від покриттів TiN, в яких при таких умовах осадження формується радіаційно стимульована текстура [110].

4.5 Вплив високовольтного імпульсного потенціалу на формування осі аксіальної текстури кристалітів

На підставі отриманих результатів і виходячи з літературних даних [21, 22, 31, 62] побудована узагальнена діаграма осі аксіальної текстури, що відображає залежність осі текстури від величини амплітуди потенціалу при високовольтному імпульсному впливі і частки часу дії цього впливу в процесі осадження (рис. 4.11) для покриттів TiN та ZrN.

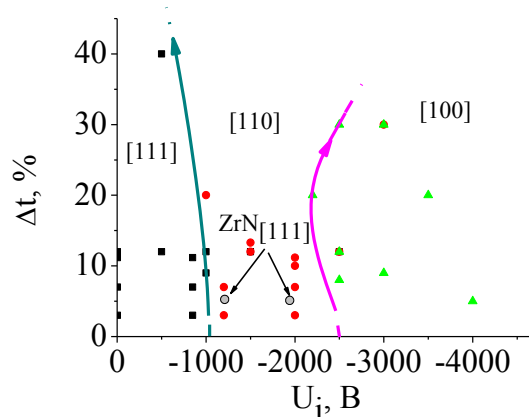


Рис. 4.11 Тип осі аксіальної текстури в залежності від величини амплітуди імпульсного потенціалу (U_i) і частки часу дії імпульсу (Δt) для покриттів TiN та ZrN (при $U_c = -200$ В) [125]

Побудова даної текстурної діаграми базується на переважно радіаційній дії, як визначального фактору при формуванні текстурного стану. Подача U_i величиною до -1000 В призводить до формування переважної орієнтації зростання зерен-кристалітів з віссю текстури деформації [111] в покриттях TiN, яка визначається мінімізацією енергії деформації (з якою також пов'язане зменшення розміру кристалітів) це, в свою чергу, дає можливість отримувати

покриття з максимальною $H = 42 - 45$ ГПа (рис. 3.8, 3.14). У діапазоні $U_i \approx -1000 \dots -2500$ В відбувається формування текстури [110]. Такий вплив є свого роду моделюючим, який дозволяє спрогнозувати поведінку покриттів під дією високоенергетичної іонної імплантації прискореними частками до кеВ-них енергій. Подальше збільшення амплітуди імпульсного потенціалу ($U_i \approx -2500 \dots -4000$ В) сприяє формуванню текстури з віссю [100], яка визначається високою рухливістю атомів, що осаджуються.

За рахунок особливостей атомів Zr (вдвічі важчі ніж Ti), осадження покриттів ZrN при найбільшому постійному потенціалі зміщення – 200 В при всіх значеннях U_i , характеризуються формуванням текстури з віссю [111] (рис. 4.13), тобто при такому середньому $\tau = 7$ мкс (~5 % від загального часу дії імпульсу) не спостерігається формування радіаційно-стимульованої текстури з віссю [110]. Така текстура з'являється при найменшому U_c .

Таким чином для покриттів TiN постійний потенціал зміщення (U_c) грає значну роль при формуванні текстури, але за рахунок каскадів, що утворюються в процесі осадження, зменшується дефектність структури. У випадку ZrN покриттів U_c не являється визначальним, при цьому зростає дефектність структури. Детальний процес утворення дефектів буде розглянуто в наступному розділі 5.

Використовуючи закономірності «структурної інженерії покриттів», залежно від величини імпульсного потенціалу існують можливості в широкому діапазоні впливати на текстуру в процесі осадження, забезпечуючи таким чином отримання покриттів з необхідним комплексом функціональних властивостей.

Висновки по розділу 4

1. При дії лише постійного потенціалу зміщення відбувається зміна текстури. При збільшенні U_c від -27 В до -220 В спостерігається перехід від [100], до бітекстурного стану [111]+[311] і в подальшому до [111]. На субструктурному рівні (перша схема) з підвищенням U_c зростають значення, як

розмір кристалітів (L) так і мікродеформації ($\langle \epsilon \rangle$), та одночасно покриття ZrN мають високі значення рівня макродеформації ($\epsilon = -1.87 \% \dots -2.15 \%$) та за рахунок цього ці покриття мають високу твердість ($H = 41$ ГПа). Слід зазначити, що цей максимум спостерігаються при $U_c = -150$ В.

2. Подача імпульсного потенціалу зміщення ($U_i = -800$ В) стимулює формування бітекстурного стану з осями текстури $[111]+[311]$, навіть при найменшому $U_c = -27$ В. подальше збільшення U_i викликає появу радіаційно-стимульованої текстури $[110]$. Розмір кристалітів та мікродеформація зростають при збільшенні величини U_i , це пов'язано з додатковим імпульсним впливом, який при малому значенні U_c призводить до укрупнення зерен-кристалітів. Твердість залишається практично на постійному рівні 37 – 38 ГПа.

3. Тиск азотної атмосфери в процесі осадження покриттів ZrN має великий вклад в особливості структуроутворення. Так, при найменшому тиску ($p_N = 0.133$ Па) з одночасною дією $U_c = -150$ В і зростанням U_i відбувається формування бітекстурного стану $[111]+[311]$, при цьому практично відсутня текстура $[110]$. При цьому L та $\langle \epsilon \rangle$ зростають і за рахунок великого рівня макронапружень ($\epsilon = -2.0 \% \dots -2.2 \%$) ці покриття мають високу твердість на рівні 40...42 ГПа в діапазоні імпульсного потенціалу -1000...-1200 В.

4. У випадку $U_c = -220$ В, $p_N = 0.63$ Па та збільшення U_i , формується текстура $[111]$, майже так як для покриттів ZrN, отриманих по першій схемі осадження.

5. Використовуючи данні діаграми осі аксіальної текстури, можна обрати саме ті технологічні умови осадження, які забезпечать отримання покриттів з заданим комплексом властивостей, тобто отримані данні в роботі для покриттів TiN в подальшому можуть бути застосовані для інших систем «Me-N», так як TiN виступає у ролі модельного матеріалу, який часто застосовують у виробництві та інших важливих галузях (медицина, електроніка та ін.).

Основні результати даного розділу опубліковані в статтях [105, 124, 125] і повідомлені на міжнародних конференціях [113-115].

РОЗДІЛ 5

БАГАТОШАРОВІ ВАКУУМНО-ДУГОВІ ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ TiN/ZrN

Багатошарові покриття характеризуються унікально високими механічними властивостями, які пов'язані з відносно великим вмістом границь розділу фаз. Ці границі, серед іншого, запобігають поширенню тріщин в покриттях, змінюючи механізм руйнування від одно- (одношарове покриття) до багатоступінчатому (багатошарове покриття), тим самим збільшуючи термін служби покриттів. Тому, встановлення закономірностей формування наночарових TiN/ZrN-покриттів, які були отримані методом вакуумно-дугового осадження, представляють як науковий, так і практичний інтерес. З точки зору практичного застосування така конструкція покриття дозволяє поєднувати високу зносостійкість, корозійну стійкість та ін. Науковий інтерес пов'язаний з поглибленням розуміння маловивчених процесів формування наночарових структур на основі взаємно розчинних систем типу TiN- ZrN в умовах осадження високо-іонізованих компонентів вакуумно-дугової плазми [86, 94-99].

5.1 Моделювання процесів, що відбуваються під час отримання покриттів TiN, ZrN та багатошарових покриттів TiN-ZrN

Для наночарових структур дуже важливими є процеси, які відбуваються на глибині декілька нанометрів, так як такого ж порядку і товщина всього шару та міжфазної границі. Тому, для розуміння процесів, що відбуваються під час дії високовольтного потенціалу в імпульсній формі, було проведено комп'ютерне моделювання у режимі, що найбільше відповідає вимогам для отримання одношарових покриттів TiN, ZrN та багатошарових композитних покриттів на їх основі.

Для цього при моделюванні використовувався режим “Monolayer Collision Steps/Surface Sputtering” [100, 101]. Під час моделювання в цьому режимі враховуються всі каскадні пошкодження. Кожен атом спостерігається до того часу, доки його енергія не впаде нижче мінімальної порогової енергії зміщення будь-якого атома шару. Таким чином, аналізуються всі ушкодження в шарі, що виникли під час його формування.

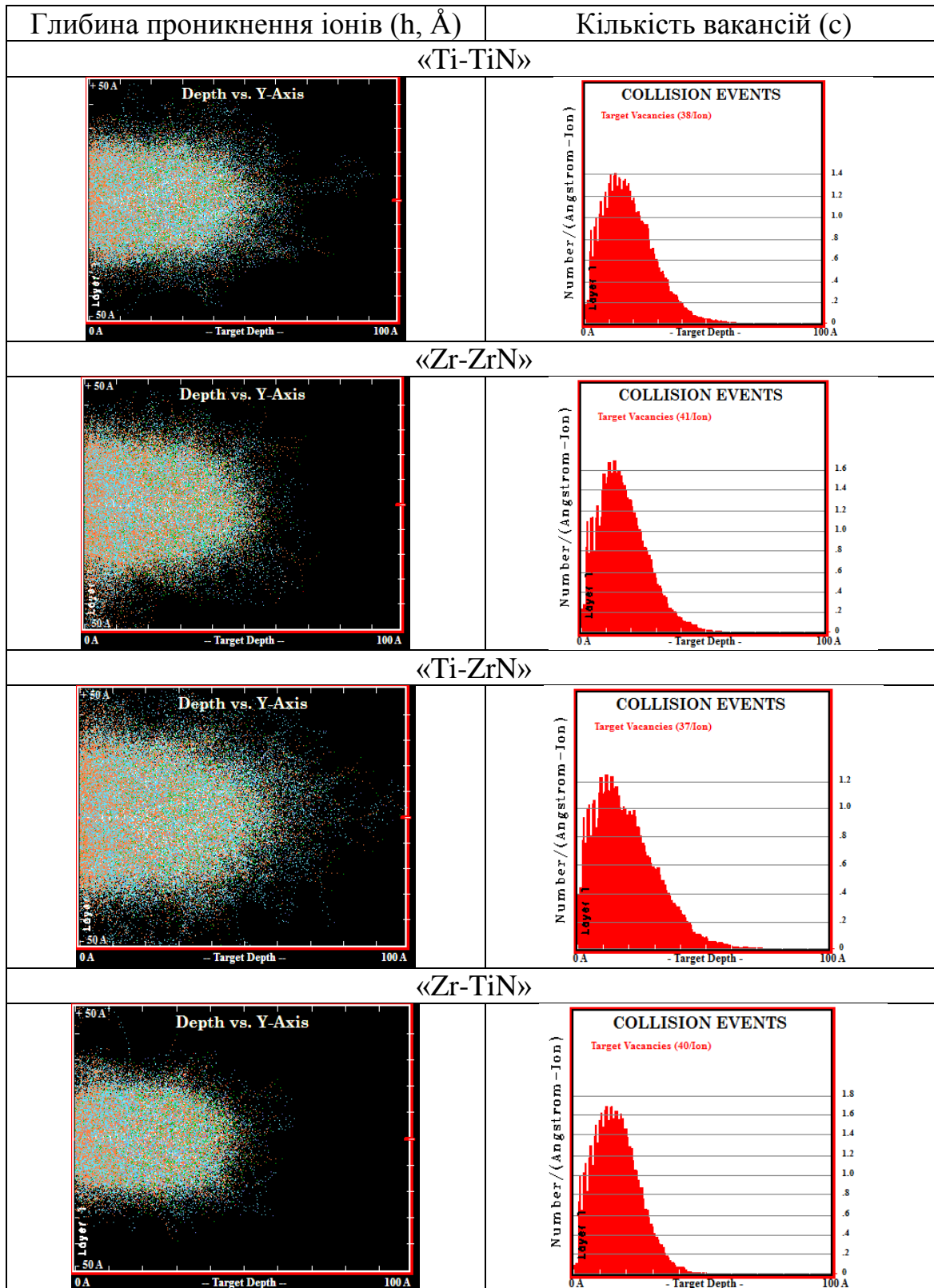
Моделювання виконувалось для чотирьох типів, а саме було змодельовано процес бомбардування та створення при цьому вакансій з урахуванням наступних режимів: 1) вплив іонів Ti на покриття TiN, що формується; 2) вплив іонів Zr на покриття ZrN; 3) вплив іонів Ti на покриття ZrN, що формується, для визначення особливостей перемішування шарів в багатошаровій системі, а також 4) вплив іонів Zr на покриття TiN.

При розрахунках були використані енергії різної величини, що найбільш відповідають реальним умовам при отриманні нітридних покриттів. Ця енергія становила 50, 100, 200, 800, 1200 та 2000 еВ. Тобто було розглянуто 6 різних величини потенціалу, що подається на підкладку в процесі осадження, у кожному з них розглядалися перші тисячу ітерацій, для того щоб отримати загальну картину процесів, що моделюються. В таблиці 5.1 представлені типові результати моделювання при дії потенціалу величиною -2000 В, які є найбільш інформативними. Результати моделювання для всіх потенціалів наведені в таблицях 5.2–5.5.

Встановлено, що для усіх типів системи «іон-покриття» зі збільшення потенціалу зміщення, який подається на підкладку, глибина проникнення іонів збільшується, і це зумовлене збільшенням енергії іонів. Різниця полягає в тому, що в системі «іони Zr – покриття ZrN» глибина проникнення загалом більше ($h_{\text{макс}} = 63 \text{ \AA}$ при $U = -2000 \text{ В}$), при цьому кількість вакансій, які створюють іони Zr теж більша ($c_{\text{макс}} = 1.68$ при $U = -2000 \text{ В}$), це можна пов'язати з більшою атомною масою Zr, ніж Ti.

Результати моделювання для чотирьох систем покриттів при високоенергетичному бомбардуванні іонами ($U = -2000$ В, 1000 ітерацій)

[116]



При моделюванні процесів осадження багат шарових покриттів TiN-ZrN виявлено, що не спостерігається перемішування шарів, бо максимальна глибина проникнення іонів Ti в покриття ZrN та іонів Zr в покриття TiN, навіть при максимальному значенні потенціалу ($U = -2000$ В), досягає 81 \AA та 57 \AA , тобто не перевищує товщину шару в багат шаровій системі. Стосовно кількості вакансій, то для системи «Ti – ZrN» $c_{\text{макс}} = 1.21$, для системи «Zr – TiN» $c_{\text{макс}} = 1.7$. Такий ефект пов'язаний з тим, що іони Zr більші і важчі ніж Ti, тому створюють більше вакансій.

Таблиця 5.2

Глибина проникнення іонів Ti в покриття TiN та кількість вакансій, що створюються в процесі осадження (моделювання), 1000 ітерацій [116]

U, В	Глибина проникнення		Кількість вакансій	
	$h_{\text{макс}}, \text{ \AA}$	$h_{\text{ср}}, \text{ \AA}$	$c_{\text{макс}}$	$c_{\text{ср}}$
50	13	6.5	0.17	0.085
100	16	8	0.48	0.24
200	18	9	0.66	0.33
800	42	21	1	0.5
1200	51	25.5	1.2	0.6
2000	68	34	1.4	0.7

Таблиця 5.3

Глибина проникнення іонів Zr в покриття ZrN та кількість вакансій, що створюються в процесі осадження (моделювання), 1000 ітерацій [116]

U, В	Глибина проникнення		Кількість вакансій	
	$h_{\text{макс}}, \text{ \AA}$	$h_{\text{ср}}, \text{ \AA}$	$c_{\text{макс}}$	$c_{\text{ср}}$
50	18	9	0.16	0.08
100	21	10.5	0.43	0.215
200	23	11.5	0.6	0.3
800	38	19	1.1	0.55
1200	49	24.5	1.3	0.65
2000	63	31.5	1.68	0.84

Таблиця 5.4

Глибина проникнення іонів Ti в покриття ZrN та кількість вакансій, що створюються в процесі осадження (моделювання), 1000 ітерацій [116]

U, В	Глибина проникнення		Кількість вакансій	
	$h_{\text{макс}}, \text{Å}$	$h_{\text{ср}}, \text{Å}$	$c_{\text{макс}}$	$c_{\text{ср}}$
50	15	7.5	0.13	0.065
100	18	9	0.33	0.165
200	22	11	0.48	0.24
800	46	23	0.81	0.405
1200	60	30	1.1	0.505
2000	81	40.5	1.21	0.605

Таблиця 5.5

Глибина проникнення іонів Zr в покриття TiN та кількість вакансій, що створюються в процесі осадження (моделювання), 1000 ітерацій [116]

U, В	Глибина проникнення		Кількість вакансій	
	$h_{\text{макс}}, \text{Å}$	$h_{\text{ср}}, \text{Å}$	$c_{\text{макс}}$	$c_{\text{ср}}$
50	17	8.5	0.15	0.075
100	19	9.5	0.43	0.215
200	22	11	0.65	0.325
800	35	17.5	1.18	0.59
1200	42	21	1.45	0.725
2000	57	28.5	1.7	0.85

Таким чином, враховуючі ці данні, можна прогнозувати максимальну та мінімальну глибину проникнення іонів в покриття, а це в свою чергу дає розуміння про те, яка критична товщина шарів може формуватися аби не відбувалося перемішування. Наприклад, товщина покриттів в даній роботі досягає 9 мкм і навіть при найбільшій кількості шарів ($n = 524$ шари) товщина шару, що осаджується, досягає 25 нм, тобто навіть при найбільшому потенціалі зміщення -2000 В важкі атоми Zr не будуть виходити за границі шару ($h_{\text{макс Zr}} = 63 \text{ Å}$).

5.2 Вплив U_c та U_i на морфологію та структуру багатошарових покриттів TiN/ZrN

5.2.1 Особливості формування покриттів TiN/ZrN при різних значеннях U_c

Як показали дослідження мікроструктури зламів (рис 5.1) - багатошарові покриття навіть при подачі великого постійного потенціалу зміщення -200 В, що призводить до високої енергії заряджених плівкоутворюючих частинок, зберігає хорошу планарність шарів, що осаджуються без явно виражених великих крапельних внутрішніх дефектів (між шарами і всередині шарів).

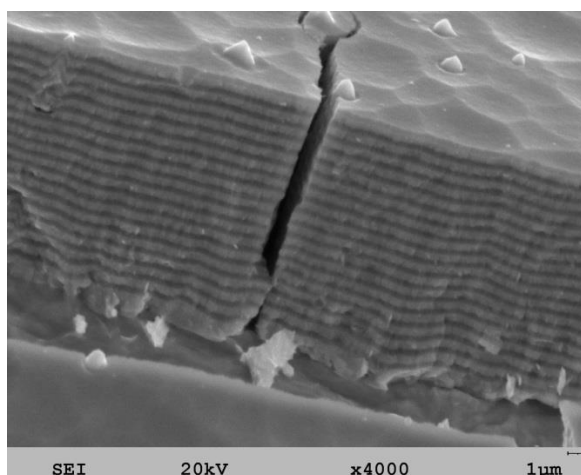


Рис. 5.1 Мікроструктура зламу багатошарового покриття TiN/ZrN, отриманого при $p_N = 0.4$ Па і дії $U_c = -200$ В [118]

За даними рентгенівської дифрактометрії для всіх режимів, що були використані в роботі, характерно формування двофазного стану з TiN і ZrN фазами з кристалічними решітками структурного типу NaCl [96, 102].

Зміна постійного потенціалу зміщення без імпульсного впливу для багатошарової системи з найменшою товщиною бішару (λ) близько 50 нм і кількістю бішарів (k) 262 також призводить до формування переважної орієнтації кристалітів з віссю [111] і посилення такої текстури, як в TiN, так і в ZrN шарах при збільшенні U_c (рис. 5.2).

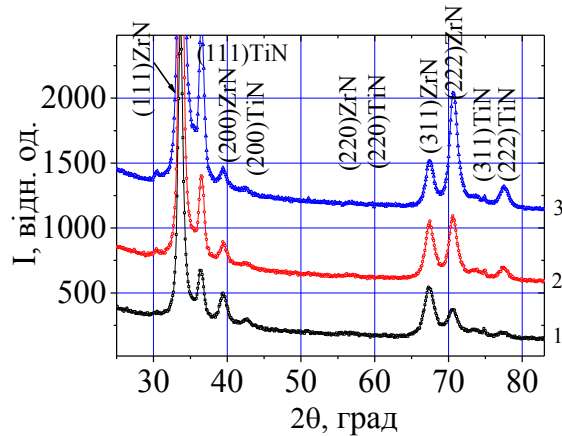


Рис. 5.2 Ділянки дифракційних спектрів від покриттів TiN/ZrN, отриманих без імпульсного високовольтного впливу з кількістю бішарів 162 ($p_N = 0.4$ Па) при постійному потенціалі U_c : 1 – -70 В, 2 – -140 В, 3 – -200 В [121]

На субструктурному рівні підвищення постійного потенціалу зміщення без імпульсного впливу призводить до зниження мікродеформації і зменшення розміру кристалітів в TiN складовій і збільшення розмірів кристалітів в ZrN складовій (рис. 5.3).

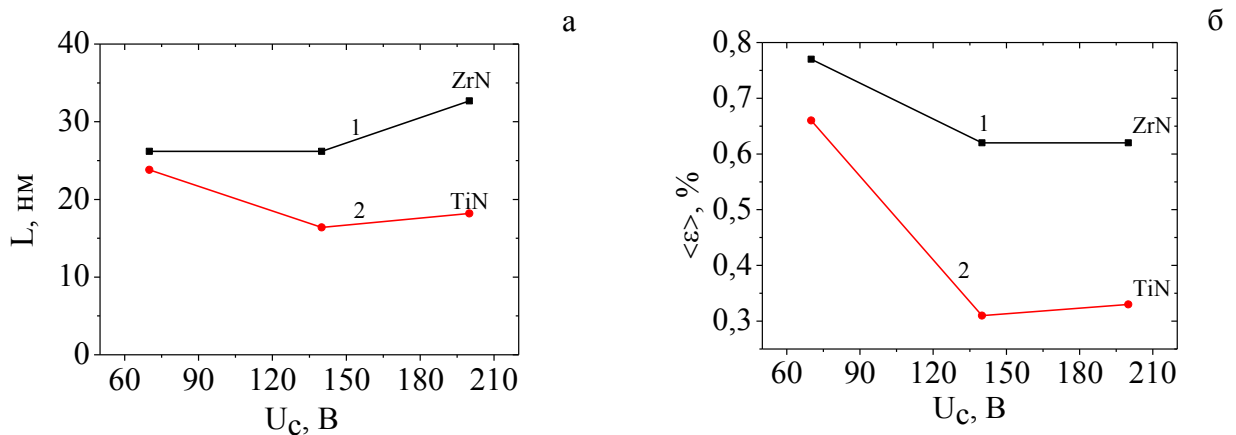


Рис. 5.3 Зміна субструктурних характеристик (розміру кристалітів, L (а) і мікродеформації, $\langle \epsilon \rangle$ (б)) від величини потенціалу зміщення U_c ($p_N = 0.4$ Па): 1 – відноситься до шарів ZrN, 2 – до шарів TiN [121]

Причина неоднорідних змін, що спостерігається може бути пов'язана з більш сильною радіаційною пошкоджуваністю ZrN шарів через велику масу Zr атомів, що бомбардують поверхню при зростанні цих шарів. Зменшення мікродеформації і збільшення середнього розміру кристалітів при найбільшому $U_c = -200$ В можна пов'язати з більшою середньою енергією частинок, що осаджуються, і температурою нагріву поверхні. І перше і друге - дозволяє збільшити поверхневу дифузію і відповідно сприяє більш рівномірному заповненню місць, що і визначає збільшення середнього розміру кристалітів. При цьому, як видно з рисунку 5.4 в результаті ущільнення покриття зменшується період решітки, як в ZrN, так і в TiN шарах. Нагадаємо, що табличне значення періода решітки ZrN становить 0.4577 нм [76].

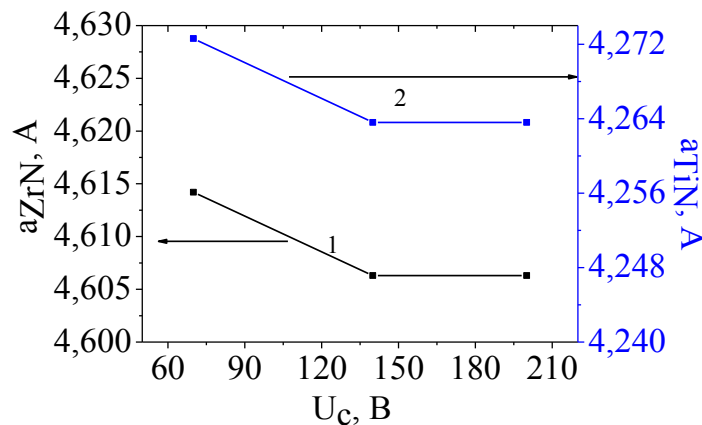


Рис. 5.4 Залежність зміни періоду решітки (a_0) від величини потенціалу зміщення U_c ($p_N = 0.4$ Па): 1 – $a_{0\text{ZrN}}$, 2 – $a_{0\text{TiN}}$ [121]

При середній величині потенціалу зміщення -140 В, при якому досягаються найменші період решітки, розмір кристалітів і мікродеформацій, спостерігається найбільша твердість 43 ГПа. Слід зазначити, що при цьому відношення твердості (Н) до модуля пружності (Е) дорівнює $H/E = 0.14$. Таке високе значення відповідає високим пружним характеристикам матеріалу і практично не досягне в одношарових покриттях.

5.2.2 Особливості формування покриттів TiN/ZrN при різних значеннях U_i

Подача високовольтних імпульсів під час осадження, навіть при найменшому $U_c = -30$ В не змінює ні структурного типу покриттів, ні двофазного стану, характерного для TiN і ZrN шарів, що чергуються (рис. 5.5). Подача високовольтних імпульсів призводить до змін на рівні орієнтації кристалічної структури. Так без подачі високовольтних імпульсів відбувається формування текстури з віссю [111] невисокої досконалості (рис. 5.5, спектр 1). Подача високовольтного потенціалу в імпульсній формі призводить до принципової зміни текстури і формуванню бітекстурного стану з осями [100] і [110] перпендикулярними площині зростання, це видно по відносному збільшенню інтенсивності піків від площин (200) та (220), як в TiN, так і ZrN фазах (рис. 5.5, спектр 2). Період решітки під дією U_i зменшується в обох фазах. У ZrN період зменшується від 0.4609 нм до 0.4583 нм, а в TiN від 0.4259 нм до 0.4248 нм. Таке зменшення періоду решітки може бути пов'язане з релаксацією напружень стиснення в шарах.

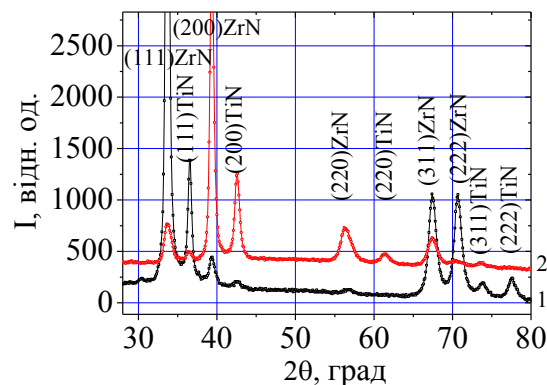


Рис. 5.5 Ділянки дифракційних спектрів від покриттів TiN/ZrN, отриманих при постійному $U_c = -30$ В, $p_N = 0.4$ Па і кількістю бiшарів (k)134: 1 – без імпульсного високовольтного впливу; 2 – при подачі $U_i = 1200$ В ($\tau = 7$ мкс) в процесі формування покриття [121]

На субструктурному рівні подача імпульсного потенціалу призводить до невеликого зростання мікродеформації і зменшення середнього розміру кристалітів. Такі структурні зміни збільшують твердість покриття від 33 ГПа без імпульсного впливу до 34 ГПа при подачі високовольтних імпульсів під час осадження.

Подача імпульсного високовольтного потенціалу зміщення з амплітудою -2000 В призводить до змін, як на структурному, так і на субструктурному рівнях. На структурному рівні це проявляється в разорієнтуючій дії при формуванні переважної орієнтації (рис. 5.6).

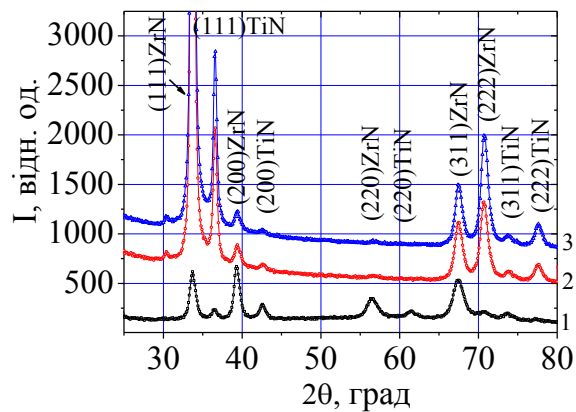


Рис. 5.6 Ділянки дифракційних спектрів від покриттів TiN/ZrN, отриманих при $p_N = 0.4$ Па, з кількістю бішарів 162, $U_i = -2000$ В ($\tau = 7$ мкс), при дії постійного потенціалу зміщення U_c : 1 – -70 В, 2 – -140 В, 3 – -200 В [121]

З рис. 5.6 видно, що в разі подачі високовольтного імпульсного потенціалу при осадженні та відносно невисокому $U_c = -70$ В немає явно вираженої текстури. Порівняння з еталонними значеннями для відповідних порошкових рентгенограм і визначення відносної інтенсивності за методом Харріса [75, 81, 83] показує (рис. 5.7), що при малому потенціалі $U_c = -70$ В в обох типах шарів спостерігається переважна орієнтація кристалітів з віссю [110], яка перпендикулярна площині зростання (рис. 5.7, залежність I і

3-еталон). Підвищення постійного потенціалу призводить до розвитку – текстури з віссю [111], характерної для покриттів без імпульсного впливу.

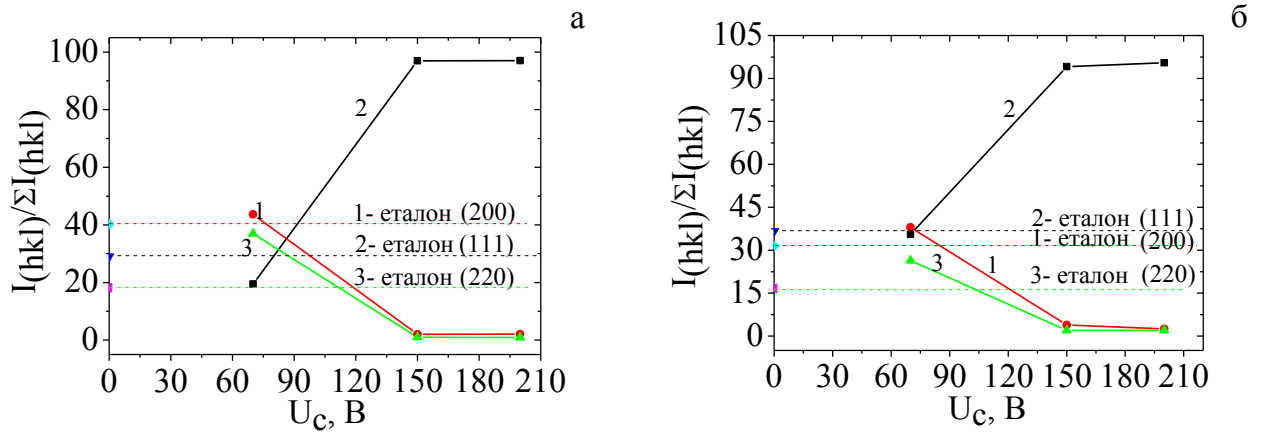


Рис. 5.7 Розподіл інтенсивностей дифракційних піків при різному потенціалі зміщення для TiN (а) і ZrN (б) в багатошарових покриттях TiN/ZrN ($k = 162$, $p_N = 0.4$ Па, $U_i = -2000$ В, $\tau = 7$ мкс): 1 – (200), 2 – (111), 3 – (220) і відповідні рівні табличних еталонних значень [121]

На субструктурному рівні в цьому випадку відбувається характерне і для зразків одержаних без U_i – зменшення мікродеформації і збільшення середнього розміру кристалітів при підвищенні U_c . Це є свідченням того, що подача відносно великого постійного негативного потенціалу зміщення є визначальною на субструктурному рівні, а істотний вплив імпульсного потенціалу помітний при порівняно невисокому $U_c < 100$ В.

Період решітки для TiN складової змінюється аналогічно, як для режимів без U_i (див. рис. 5.4) - зменшується зі збільшенням U_c (рис 5.8, залежність 2). У той же час для ZrN складової зміна періоду не монотонна в порівнянні з аналогічним параметром для покриттів, отриманих в безімпульсному режимі (рис.5.8, залежність 1).

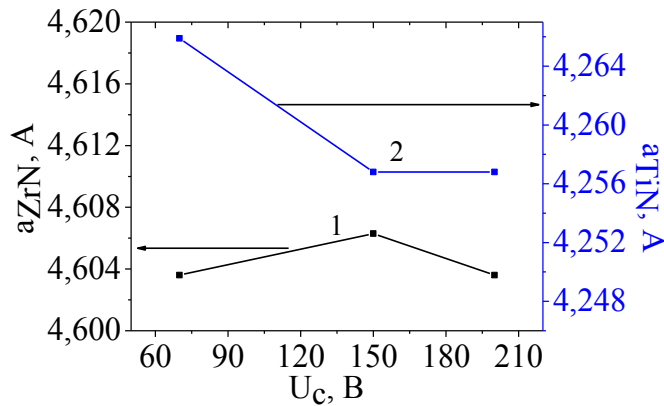


Рис. 5.8 Залежність зміни періодів решітки від величини потенціалу зміщення U_c ($U_i = -2000$ В, $\tau = 7$ мкс, $p_N = 0.4$ Па): 1 – $a_{0\text{ZrN}}$, 2 – $a_{0\text{TiN}}$ [121]

5.3 Вплив кількості бішарів (k) в багат шарових нанопокриттях TiN/ZrN

При використанні великих негативних потенціалів зміщення $U_c = -100 \dots -300$ В, товщина шарів є критичним параметром працездатності покриття [96 – 98, 103].

В рамках даної роботи розглянуто вплив постійних потенціалів зміщення величиною -200 В і -140 В на фазовий склад, структуру і механічні властивості (твердість) з урахуванням різної кількості бішарів (k) (кількість бішарів $k = n/2$, де n – число шарів).

5.3.1 Вплив кількості бішарів (k) на формування багат шарових покриттів TiN/ZrN при $U_c = -200$ В

На рисунку 5.9 представлені ділянки дифракційних спектрів від багат шарових покриттів з різною кількістю бішарів (шар TiN і шар ZrN). Всі покриття отримані під дією постійного потенціалу зміщення (U_c) величиною -200 В, але різною тривалістю нанесення. У першому випадку кожен з шарів наносився на протязі найменшого часу – 10 сек. (рис. 5.9, спектр 1), що призводить до орієнтовної сумарної товщини бішару 50 нм. У другому випадку

тривалість нанесення шарів складала 20 сек. (рис. 5.9, спектр 2), що відповідає сумарній товщині бішару близько 100 нм, коли час осадження шару складав 40 сек. орієнтовна товщина бішару (λ) 200 нм, при часі осадження 150 сек. орієнтовна товщина бішару (λ) 750 нм, а для останнього типу покриттів час осадження 300 сек. орієнтовна товщина бішару (λ) 1500 нм.

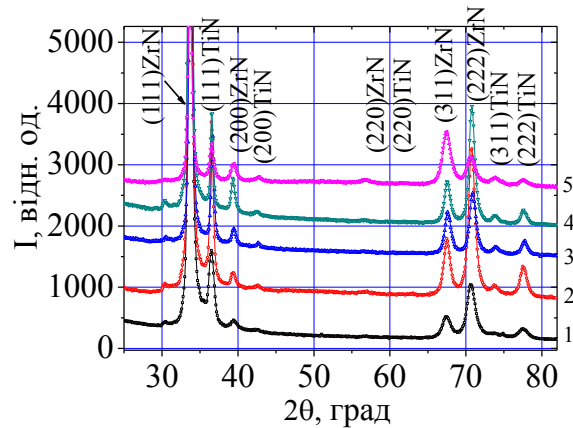


Рис. 5.9 Ділянки дифракційних спектрів від покриттів TiN/ZrN, отриманих при постійному $U_c = -200$ В, $p_N = 0.4$ Па, з різною кількістю бішарів (k): 1 – 267 бішарів, 2 – 180 бішарів, 3 – 67 бішарів, 4 – 18 бішарів, 5 – 12 бішарів [106]

Видно, що для всіх покриттів характерне утворення двофазного стану ZrN і TiN фаз. Відзначимо, появу при всіх значеннях k - переважної орієнтації кристалітів обох фаз (тобто в обох шарах) з віссю текстури [111] перпендикулярній площині зростання. Однак ступінь досконалості цієї текстури для різної кількості бішарів відрізняється. З рисунка 5.9 видно, що найбільша ступінь досконалості (найбільша відносна інтенсивність для піків сімейства площин {111}) властива другому типу покриттів з сумарною товщиною бішару (λ) близько 100 нм (спектр 2, на рис. 5.9). Для близьких по товщині покриттів зменшення кількості бішарів, і збільшення при цьому числа шарів призводить до зниження ступеня досконалості текстури. При цьому найменша ступінь досконалості спостерігається при найбільшій товщині

бішару (λ), що відповідає спектру 5 на рис. 5.9. Такий вид зміни можна пояснити відмінностями на атомарному рівні міжплощинних відстаней (відповідно, і періодів решітки) між ZrN і TiN. І відповідно, напруження, що розвиваються в них при зростанні покриття, підвищуючись, зі збільшенням товщини шару, призводять до деформації на границі розділу і втрати досконалості такої структури.

Аналіз субструктурних характеристик проведений по виділених дифракційним профілям методом апроксимації з використанням функції Коші показав, що зі збільшенням товщини бішару відбувається зменшення середнього розміру кристалітів, а мікродеформація змінюється немонотонно. Видно, що в ZrN шарах зі збільшенням числа таких шарів в багатошаровому покритті (що супроводжується зменшенням їх k) мікродеформація зростає (рис. 5.10 б, залежність 1) в той час, як в TiN шарах спостерігається її падіння (рис. 5.10 б, залежність 2). При меншій кількості шарів i , відповідно найбільшому k мікродеформація знижується в кристалітах обох фаз.

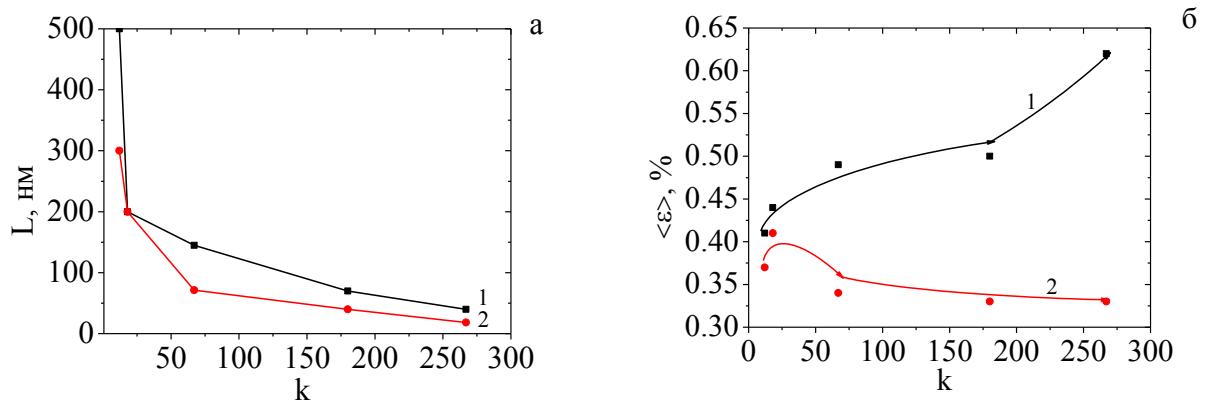


Рис. 5.10 Залежність субструктурних характеристик (розміру кристалітів, L (а) і мікродеформації, $\langle \epsilon \rangle$ (б)) від кількості бішарів (k): 1 – ZrN, 2 – TiN [106]

Розмір кристалітів (рис. 5.10 а) при найбільшій кількості шарів за своїми значеннями близький до розрахункових розмірів товщини шару для кожного з нітрідів. Слід зазначити, що в цьому випадку (при зйомці з фокусуванням по

Бреггу-Брентано) розмір визначався в напрямку перпендикулярному площині шару. У той же час при меншій кількості бішарів розрахункове значення товщини шару перевищує розміри кристалітів, що можна пов'язати з їх дробленням через великі макронапруження в товстих шарах.

На рисунку 5.11 наведені залежності зміни періоду кристалічної решітки фаз в шарах від кількості бішарів (k). Видно, що найменше значення періоду кристалічної решітки a_0 , як для TiN так і для ZrN шарів характеризується $k = 67$ і товщиною бішару (λ) 0.2 мкм. Найбільшою мірою відбувається зміна періоду решітки в шарі нітриду титану, що може бути пов'язано з відносно малою масою атомів титану в порівнянні з цирконієм, що робить її більш схильною до радіаційних пошкоджень.

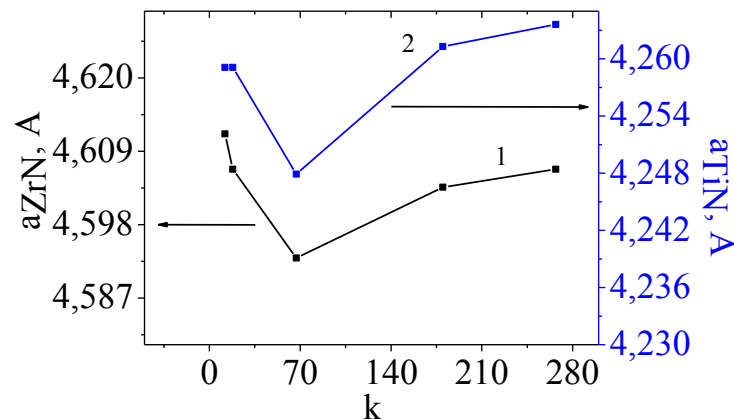


Рис. 5.11 Залежність зміни періоду кристалічної решітки (a_0) від k для багатшарових покриттів TiN/ZrN, отриманих при $U_c = -200$ В, $p_N = 0.4$ Па: 1 – $a_{0 \text{ ZrN}}$, 2 – $a_{0 \text{ TiN [106]}}$

5.3.2 Вплив k на формування багатшарових покриттів TiN/ZrN при $U_c = -140$ В

При використанні меншого потенціалу зміщення, величиною -140 В, встановлено, що збільшення кількості бішарів (k) (тобто зменшення їх товщини бішару, λ), приводить до зменшення ступеня досконалості текстури з віссю [111], що проявляється в зменшенні відносної інтенсивності піків від системи

площин $\{111\}$ (рис. 5.12). При цьому, як показує порівняння ступеня текстурування (по віднесеній до еталонних значень інтенсивності піків від площин, що дають рефлекси в діапазоні $2\theta = 30^\circ \dots 65^\circ$) (рис. 5.13), як в шарах нітриду титану, так і нітриду цирконію текстура з віссю $[111]$ є визначальною, проте в шарах TiN ступінь текстурування вище і співвідношення $I_{(111)}/\Sigma I_{(hkl)}$ досягає 99 %, а в шарах ZrN $I_{(111)}/\Sigma I_{(hkl)}$ не перевищує 92 %. Останнє може бути пов'язано з більш інтенсивним бомбардуванням важкими атомами Zr при зростанні шарів ZrN, що сприяє створенню дефектів більшої щільності, що стимулюють разорієнтацію кристалітів.

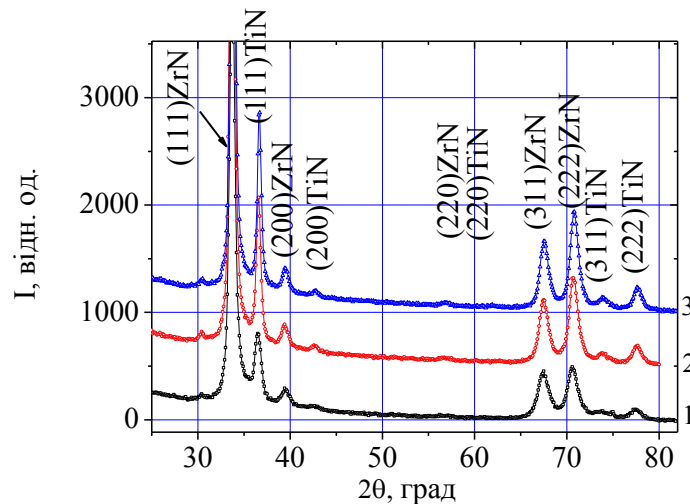


Рис. 5.12 Ділянки дифракційних спектрів від покриттів TiN/ZrN, отриманих при постійному $U_c = -140$ В, $p_N = 0.4$ Па з різною кількістю бішарів: 1 – 267 бішарів, 2 – 134 бішари, 3 – 67 бішарів [106]

Аналіз субструктурних характеристик, представлений на рисунку 5.14 показує, що як і у випадку $U_c = -200$ В (рис. 5.10) зменшення числа шарів (n) при одночасному збільшенні їх товщини призводить до більшої величини кристалітів і мікродеформації в шарах ZrN. При цьому в шарах TiN значне зменшення розміру кристалітів сприяє зниженню мікродеформації.

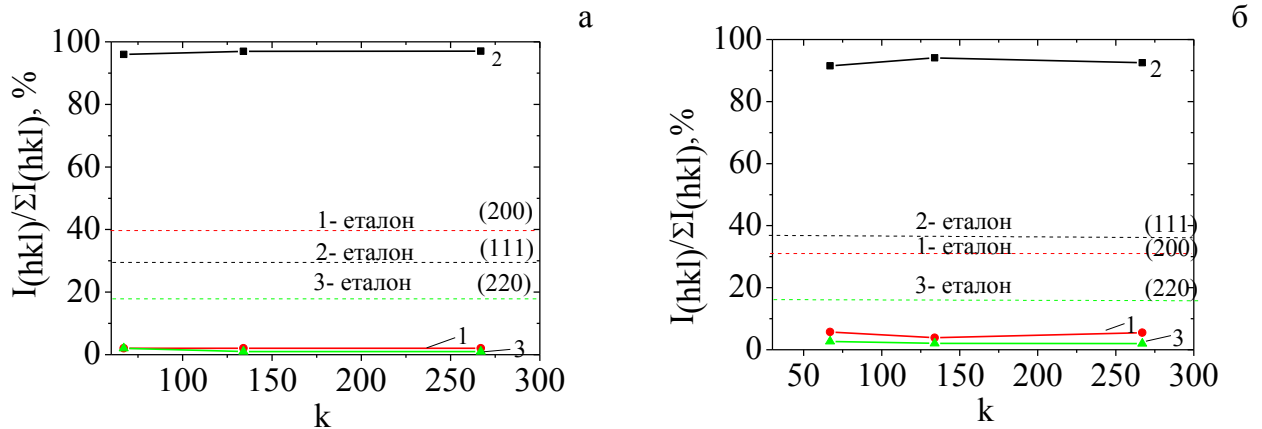


Рис. 5.13 Розподіл інтенсивностей дифракційних піків при різних кількості бішарів (k) для TiN (а) і ZrN (б), покриттів системи TiN-ZrN, отриманих при $U_c = -140$ В, $p_N = 0.4$ Па: 1 – (200), 2 – (111), 3 – (220) і відповідні рівні табличних еталонних значень [106]

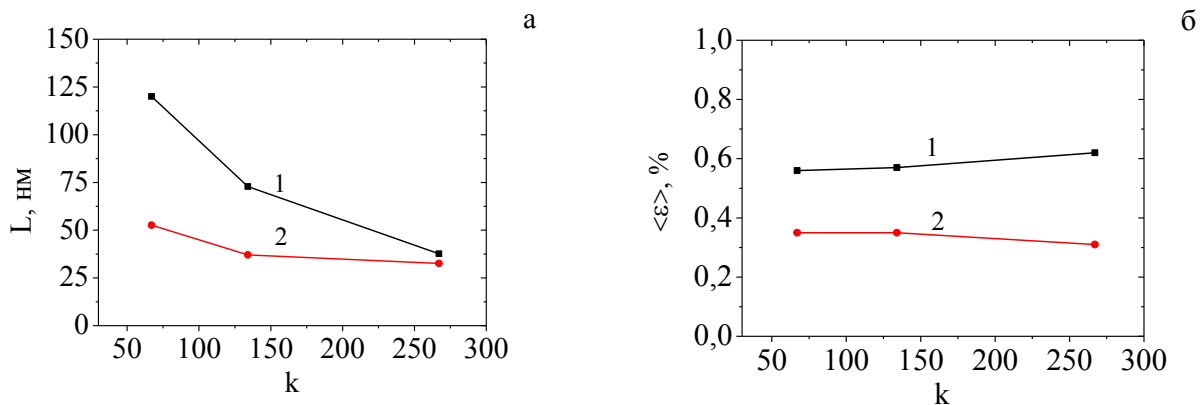


Рис. 5.14 Зміна субструктурних характеристик (розміру кристалітів, L (а) і мікродеформації, $\langle \varepsilon \rangle$ (б)) від кількості бішарів (k) в покриттях, отриманих при $U_c = -140$ В, $p_N = 0.4$ Па: 1 – ZrN, 2 – TiN [106]

Необхідно відзначити аналогічне, як для $U_c = -200$ В (рис. 5.11), так і для $U_c = -140$ В (рис. 5.15) збільшення періоду кристалічної решітки (a_0) в перпендикулярному напрямку росту покриття зі збільшенням кількості бішарів (k) і зменшенням товщини складових шарів (λ), прояв якого більш виражений в

шарах TiN. Найбільш імовірною причиною цього є збільшення періодів решітки в результаті насичення шарів атомами з перехідною зони в початковій стадії осадження кожного з шару TiN/ZrN багат шарового покриття.

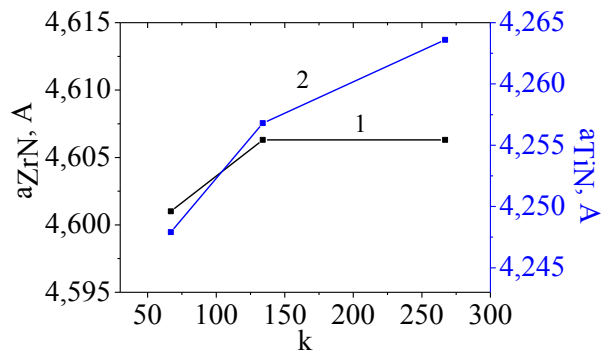


Рис. 5.15 Залежність зміни періоду кристалічної решітки (a_0) від k для багат шарових покриттів TiN/ZrN, отриманих при $U_c = -140$ В, $p_N = 0.4$ Па: 1 – a_{ZrN} , 2 – a_{TiN} [106]

5.4 Вплив потенціалу зміщення на твердість багат шарових покриттів TiN/ZrN з різною товщиною шарів

Якщо зіставити отримані дані з результатами вимірювання твердості (рис. 5.16, крива 1) і модуля пружності (рис. 5.16, крива 2), то видно, що зі збільшенням кількості бішарів (k) (і відповідно зі зменшенням товщини бішарів λ) спостерігається збільшення твердості, особливо в разі переходу від найменшої кількості бішарів з найбільшою товщиною бішару (близько 1.5 мкм). В подальшому зі зростанням k значення твердості знаходиться майже на постійному рівні 31 – 37 ГПа.

Модуль пружності змінюється немонотонно (рис. 5.16, залежність 2), зростаючи на початковому етапі збільшення кількості бішарів від 12 до 67 (і зменшення при цьому товщини бішару від 1.5 мкм до 0.2 мкм). При більшій кількості шарів і меншій k зниження величини модуля пружності, швидше за

все, обумовлено значним збільшенням в цьому випадку кількості нерівноважних міжфазних границь.

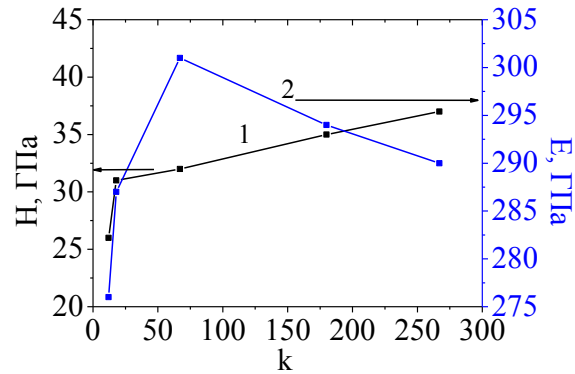


Рис. 5.16 Результуючі дані механічних випробувань покриттів TiN/ZrN з різним k , отриманих при $U_c = -200$ В, $p_N = 0.4$ Па: 1 – твердість (H, ГПа), 2 – модуль пружності (E, ГПа) [106]

Аналіз результатів механічних випробувань багатошарових покриттів TiN/ZrN у другому випадку показує, що і в разі меншого за величиною $U_c = -140$ В (як і для розглянутого вище $U_c = -200$ В) збільшення числа шарів і відповідно збільшення при цьому k приводить до зростання твердості (рис. 5.17, залежність 1). Однак модуль пружності покриття зростає зі збільшенням k (рис. 5.17, залежність 2), на відміну від цієї характеристики для покриттів, отриманих при більшому $U_c = -200$ В. Також можна відзначити, що в разі меншого $U_c = -140$ В значення твердості і модуля пружності – вище за абсолютною величиною.

Залежність твердості від постійного потенціалу зміщення при імпульсному впливі має подібний характер, як для покриттів без U_i , при найбільшій кількості бішарів ($k = 267$). У разі використання $U_i = -2000$ В значення твердості може досягати 44 ГПа (табл. 5.6), тобто високовольтна стимуляція позитивно впливає на механічні властивості багатошарових покриттів TiN/ZrN.

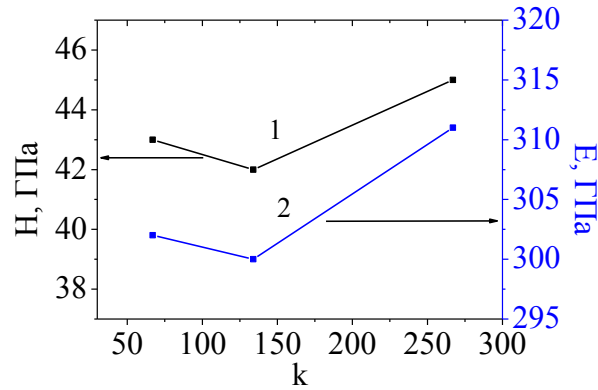


Рис. 5.17 Результуючі дані механічних випробувань покриттів TiN/ZrN з різним k , отриманих при $U_c = -140$ В, $p_N = 0.4$ Па: 1 – твердість (H, ГПа), 2 – модуль пружності (E, ГПа) [106]

Таблиця 5.6

Результуючі дані механічних випробувань покриттів TiN/ZrN, отриманих при $k = 267$, $p_N = 0.66$ Па, $U_i = -2000$ В ($\tau = 7$ мкс) і різних U_c [106]

U_c , В	H, ГПа	E, ГПа
(-5...-8)	26	270
20	20	215
230	44	400

Такий характер зміни твердості при різній U_c можна пояснити різним рівнем радіаційного впливу на процеси перемішування на міжфазних границях при осадженні кожного з шарів. Дійсно, якщо вважати, що при збільшенні середньої енергії з підвищенням U_c – підвищується щільність дефектів на міжфазній границі шару, а це сприяє перемішуванню і утворення твердого розчину в міжшаровій області товщиною до 2 нм (див. результати моделювання табл. 5.2–5.5). Тому збільшення k приводить до збільшення кількості таких міжшарових областей, які в свою чергу підвищують твердість та модуль пружності.

Висновки по розділу 5

1. Таким чином, для вище описаних випадків можна зробити висновок, що зі збільшенням енергії збільшується глибина проникнення іонів, змінюється певним чином розподіл вакансій по глибині шару, що свідчить про зміну процесів, які відбуваються під час отримання TiN та ZrN покриттів. Показано, що при моделюванні процесів осадження покриттів нітриду цирконію та нітриду титана глибина проникнення іонів цирконію більша, ніж іонів титана, що пов'язане з атомарними розмірами та вагою цих двох матеріалів. Через те, що цирконій має більшу атомарну масу, то через це він здатен проникати в поверхню осадження на більшу глибину та утворювати більшу кількість різноманітних дефектів. Результати моделювання знайшли своє підтвердження в експериментальних даних.

2. Подача негативного постійного потенціалу зміщення в процесі осадження покриття у всьому діапазоні величин $U_c = -30 \dots -200$ В не призводить до помітного перемішування шарів, залишаючи їх планарними і однорідними, що забезпечує високі механічні характеристики багат шарових покриттів ZrN/TiN.

3. Отримані покриття, як в разі $U_c = -200$ В, так і -140 В, відрізняються високим ступенем текстуровання, як в ZrN так і TiN шарах, з віссю текстури [111].

4. Подача високовольтного імпульсного потенціалу ($-1200 \dots -2000$) В під час осадження супроводжується приповерхневим каскадоутворенням з формуванням радіаційно-стимульованої текстури зростання кристалітів з віссю [110] при найменшому $U_c = -30$ В або разорієнтацією кристалітів при $U_c = -70$ В.

5. Збільшення кількості бішарів (k) і зменшення при цьому розміру кристалітів на субструктурного рівні призводять до зростання мікродеформації в ZrN і збільшення періоду кристалічної решітки, як в ZrN так і TiN.

6. Збільшення числа границь при зменшенні k призводить до збільшення твердості до 45 ГПа, що перевищує твердість кожного з шарів окремо при меншому рівні макронапружень.

7. Зміна твердості в залежності від U_c в багат шарових покриттях ZrN/TiN (з товщиною бішару 50 – 100 нм) має немонотонний характер з максимумом при $U_c = -140...-150$ В, при якому досягається найвища твердість 45 ГПа. При цьому в найбільш твердих покриттях відношення $H/E = 0.14$, що відповідає високим релаксаційним характеристикам матеріалу.

Основні результати даного розділу опубліковані в статтях [106, 121, 126, 127] і повідомлені на міжнародних конференціях [110, 116, 118].

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішене наукове завдання, яке полягало в отриманні наноструктурних та високоміцних вакуумно-дугових нітридних покриттів TiN, ZrN та багат шарових TiN/ZrN, а також у встановленні фізичної суті впливу параметрів осадження на структуроутворення цих покриттів.

За результатами проведених досліджень можна зробити такі висновки:

1. Встановлено, що при енергетичній дії постійного та імпульсного потенціалів процеси фазоутворення, наведення радіаційних пошкоджень та їх релаксація відбувається за своїми інтервалами часу та певними глибинами в залежності від параметрів осадження.

2. Показано, що максимальні рівні твердості з допустимими макронапруженнями виконуються при умовах, коли процеси накопичування дефектів, обумовлені тиском азотної атмосфери та постійним потенціалом співставленні з процесами релаксації, внаслідок дії імпульсного потенціалу.

3. Виявлено, що при осадженні монопокриттів TiN при релаксації формуються підшари, які мають свою кристалографічну текстуру, мікродеформацію, розмір кристалітів і головне – низький рівень макронапружень. Це обумовлено перебудовою кристалічної решітки завдяки дії імпульсного потенціалу.

4. Показано, що твердість нітридних покриттів обумовлено типом аксіальної текстури, параметрами субструктури, а також макронапруженнями. Максимум твердості формується при величині імпульсного впливу -850...-1000 В.

5. Побудована узагальнена діаграма осі аксіальної текстури для покриттів TiN та ZrN, що відображає залежність осі текстури від величини амплітуди та часу дії імпульсного потенціалу, яка дозволяє спрогнозувати тип текстури в залежності від умов осадження, що впливають на властивості покриття.

6. За результатами моделювання для багат шарових покриттів встановлено, що з ростом енергії імпульсів збільшується глибина проникнення

іонів, змінюється розподіл вакансій по глибині шару. Показано, що міжфазна границя між шарами зберігається, хоча максимальна глибина проникнення іонів при 2000 В становить 63 Å для Zr та 52 Å для Ti.

7. Виявлено, що зменшення міжфазного інтервалу, тобто збільшення щільності міжфазних границь в багатошарових композитах приводить до зростання твердості до 45 ГПа, що відповідає максимальній твердості в монопокриттях TiN, але при меншому рівні макронапружень. Це спостерігається при $U_c = -140$ В, $p_N = 0.4$ Па.

8. Показано, що при комплексному використанні великого постійного та імпульсного потенціалів зміщення, як на поверхні та і у самому покритті відсутня краплинна фаза, це характерно для всіх типів покриттів.

ПРИМІТКА

За результатами досліджень, які проведені в дисертаційній роботі, в співавторстві з Соболев О. В., Андреевим А. О., Горбанем В. Ф., Стовбовим В. О. опубліковано 24 наукові праці, серед них 11 статей у провідних вітчизняних та міжнародних наукових виданнях, 13 тез та матеріалів доповідей на міжнародних конференціях. Вісім праць включено до наукометричної бази Scopus.

Автор вважає за необхідне висловити глибоку вдячність і щире подяку науковому керівнику – доктору фіз.-мат. наук професору Соболю О. В. за вибір цікавої теми, формулювання завдання даної роботи, керівництво роботи, неоціненну допомогу і невпинну увагу при виконанні роботи; кандидату фіз.-мат. наук доценту Терлецькому О. С. – за допомогу, моральну підтримку, за цінні зауваження та корисне обговорення дисертаційної роботи; доктору технічних наук Андрееву А. О. – за всебічне обговорення результатів і незмінно добре ставлення на всіх етапах виконання дисертаційної роботи.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Orhing M. Materials science of thin films: deposition and structure. London, 2001. 817 p.
2. Smith D. L. Thin-film deposition: principles and practice. New York, 1995. 616 p.
3. Kirsten Bobzin. High-performance coatings for cutting tools. *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology*. 2017. Vol. 18. P. 1–9.
4. Aharon Inspektor, Paul A.Salvador. Architecture of PVD coatings for metalcutting applications: A review. *Surface and Coatings Technology*. 2014. Vol. 257. P. 138–153.
5. Маринін В. Г. Покриття для захисту елементів теплоенергетичного устаткування. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2011. 5/5 (53). С. 32–37.
6. Nakamura S.; Fasol G. The blue laser diode. Springer: Berlin, Germany, 1997.
7. Ellmer K. Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties. *J. Phys. D Appl. Phys.* 2000. 33. R17–R32.
8. Baumeister P. W. Optical coating technology. Bellingham, 2004. 840 p.
9. Schulz U. Review of modern techniques to generate antireflective properties on thermoplastic polymers. *Appl. Optics*. 2006. 45. P. 1608–1618.
10. Carla Giles, Stephanie J.Lamont-Friedrich, Thomas D.Michl, Hans J.Griesser, Bryan R.Coad. The importance of fungal pathogens and antifungal coatings in medical device infections. *Biotechnology Advances*. 2018. Vol. 36, Is. 1. P. 264–280.
11. Lan Geyao, Deng Yang, Chen Wanglin, Wang Chengyonga. Development and application of physical vapor deposited coatings for medical devices: A review. *Procedia CIRP*. 2020. Vol. 89. P. 250–262.
12. Twite R.L.; Bierwagen G.P. Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys. *Prog. Org. Coat.* 1998. Vol. 33. P. 91–100.

13. Gray J.E., Luan B. Protective coatings on magnesium and its alloys - A critical review. *J. Alloy Comp.* 2002. 336. P. 88–113.
14. Bewilogua K., Bräuer G., Dietz A., Gäbler J., Goch G., Karpuschewski B., Szyszka B. Surface technology for automotive engineering. *CIRP Ann. — Manuf. Technol.* 2009. Vol. 58. P. 608–627.
15. Bruzzone A.A.G., Costa H.L., Lonardo P.M., Lucca D.A. Advances in engineered surfaces for functional performance. *CIRP Ann. — Manuf. Technol.* 2008. Vol. 57. P. 750–769.
16. Schneider J.M., Rohde S., Sproul W.D., Matthews A. Recent developments in plasma assisted physical vapour deposition. *J. Phys. D Appl. Phys.* 2000. Vol. 33. R173–R186.
17. Thornton J.A. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings. *J. Vac. Sci. Technol.* 1974. Vol. 11. P. 666–670.
18. Rauschenbach B., Gerlach J.W. Texture development in titanium nitride films grown by low-energy ion assisted deposition. *Cryst. Res. Technol.* 2000. Vol. 35. Is. 6–7. P. 675–688.
19. Windischmann H. Intrinsic stress in AlN prepared by dual-ion-beam sputtering. *Thin Solid Films.* 1987. Vol. 154. Is. 1–2. P. 159–170.
20. Veprek S., Nesladek P., Niederhofer A. Glatz F., Jílek M., Šíma M. Recent progress in the super hard nanocrystalline composites: towards their industrialization and understanding of the origin of the superhardness. *Surface and Coatings Technology.* 1998. Vol. 108–109. P. 138–147.
21. Reducing stress in coatings produced by physical vapour deposition: pat. US20050183944. Filed January 19, 2005; publication date August 25, 2005.
22. Bilek M.M.M., McKenzie D.R., Rarrant R., Lim S., McCulloch D.G. Plasma-based ion implantation utilising a cathodic arc plasma. *Surf. Coat. Technol.* 2002. Vol. 156. Is. 1–3. P. 136–142.
23. Martin P.J., Bendavid A. Review of the filtered vacuum arc process and materials deposition. *Thin Solid Films.* 2001. Vol. 394. Is. 1–2. P. 1–14.

24. Hultman L., Sundgren J. -E., Greene J. E., Bergstrom D. B., Petrov I. Highflux lowenergy (20 eV) N₂ ion irradiation during TiN deposition by reactive magnetron sputtering: Effects on microstructure and preferred orientation. *J. Appl. Phys.* 1995. Vol. 78. P. 5395–5403.
25. Huber P., Manova D., Mändl S., Rauschenbach B. Homogeneity of metal plasma immersion ion implantation and deposition. *Vacuum.* 2002. Vol. 69. Is. 1–3. P. 133–137.
26. Huber P., Manova D., Mändl S., Rauschenbach B. Lateral texture evolution during formation of TiN by MePIIID. *Surf. Coat. Technol.* 2002. Vol. 156. Is. 1–3. P. 176–181.
27. Tian X.B., Zhang T., Zeng Z.M., Tang B.Y., Chu P.K. Dynamic mixing deposition/implantation in a plasma immersion configuration. *J. Vac. Sci. Technol. A.* 1999. Vol. 17. Is. 6. P. 3255–3259.
28. Chou W.J., Yu G.P., Huang J.H. Mechanical properties of TiN thin film coatings on 304 stainless steel substrates. *Surf. Coat. Technol.* 2002. Vol. 149. Is. 1. P. 7–13.
29. Bottiger J., Chevallier J., Kringhoj K. and Schweitz K.O.. Stresses in thin films. *Adhesion Aspects of Thin Films.* 2001. Vol.1. P.1–16.
30. Metel A.S., Grigoriev S.N., Melnik Yu.A., Panin V.V. Filling the vacuum chamber of a technological system with homogeneous plasma using a stationary glow discharge. *Plasma physics reports.* 2009. Vol.12. P. 1058–1067.
31. Reducing stress in coatings produced by physical vapour deposition technical field: pat. US20060270219. Filed April 20, 2006; publication date November 30, 2006.
32. Береснев В.М., Толлок В.Т., Швец О.М. и др. Микро-нанослойные покрытия, сформированные методом вакуумно-дугового осаждения с использованием ВЧ – разряда. *ФИП.* 2006. Т. 4, № 1-2. С. 93–97.
33. Андреев А.А., Кунченко В.В., Шулаев В.М., Китаевский К.М. Нанесение вакуумно-дуговых покрытий на подложки из чугуна и стали с

- последующей термообработкой. *Сб. докл. III Международной конференции ОТ-ТОМ-3*. Харьков: НИЦ "ХФТИ". 2002. Ч. 2. С. 86–88.
34. Zhang G. P., Gaob G. J., Wang X. Q., Lv G. H., Zhou L., Chen H., Pang H., Yang S. Z. Influence of pulsed substrate bias on the structure and properties of Ti-Al-N films deposited by cathodic vacuum arc. *Applied Surface Science*. 2012. Vol. 258. P. 7274–7279.
 35. Mukherjee S., Prokert F., Richter E., Möller W. Comparison of TiN and $Ti_{1-x}Al_xN$ coatings deposited on Al using plasma immersion ion implantation assisted deposition. *Surf. Coat. Technol.* 2005. Vol. 200. Is. 7. P. 2459–2464.
 36. Vasyliiev V.V., Luchaninov A.A., Reshetnyak E.N., Strel'nitskij V.E. Comparative characteristics of stress and structure of TiN and $Ti_{0.5-x}Al_{0.5}Y_xN$ coatings prepared by filtered vacuum-arc PIIID method. *Proceedings of the International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties*. 2012. Vol. 1. No 2. P. 02NFC24-1-02NFC24-3.
 37. Mukherjee S., Prokert F., Richter E., Möller W. Intrinsic stress and preferred orientation in TiN coatings deposited on Al using plasma immersion ion implantation assisted deposition. *Thin Solid Films*. 2003. Vol. 445. Is. 1. P. 48–53.
 38. Davis C.A. A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment. *Thin Solid Films*. 1993. Vol. 226. Is. 1. P. 30–34.
 39. Bradley R.M., Harper J.M.E., Smith D.A. Theory of thin-film orientation by ion bombardment during deposition. *J. Appl. Phys.* 1986. Vol. 60. Is.12. P. 4160–4165.
 40. Pelleg J., Zevin L.Z., Lungo S. Reactive-sputter-deposited TiN films on glass substrates. *Thin Solid Films*. 1991. Vol. 197. Is. 1–2. P. 117–128.
 41. Hultman L., Munz W.-D., Musil J., Kadlec K., Petrov I., Greene J.E. Low-energy (~ 100 eV) ion irradiation during growth of TiN deposited by reactive magnetron sputtering: Effects of ion flux on film microstructure. *J. Vac. Sci. Technol. A9*. 1991. P. 434–438.

42. Knuyt G., Quaeyhaegens C., D'Haen J., Stals L.M. A quantitative model for the evolution from random orientation to a unique texture in PVD thin film growth. *Thin Solid Films*. 1995. Vol. 258. Is. 1–2. P. 159–169.
43. Knuyt G., Quaeyhaegens C., D'Haen J., Stals L.M. A model for texture evolution in a growing film. *Surf. Coat. Technol.* 1995. Vol. 76–77. Part 1. P. 311–315.
44. Ma C.-H., Huang J.-H., Chen Haydn. Texture evolution of transition-metal nitride thin films by ion beam assisted deposition. *Thin Solid Films*. 2004 Vol. 446. Is. 2. P. 184–193.
45. Manova D., Gerlach J.W., Mändl S. Thin film deposition using energetic ions. *Materials*. 2010. Vol. 3. Is. 8. P. 4109–4141.
46. Adibi F., Petrov I., Greene J.E., Hultman L., Sundgren J.-E. Effects of high-flux low-energy (20–100 eV) ion irradiation during deposition on the microstructure and preferred orientation of $\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ alloys grown by ultra-high-vacuum reactive magnetron sputtering. *J. Appl. Phys.* 1993. Vol. 73. Is. 12. P. 8580–8589.
47. Petrov I., Hultman L., Sundgren J.-E., Greene J.E. Polycrystalline TiN films deposited by reactive bias magnetron sputtering: Effects of ion bombardment on resputtering rates, film composition, and microstructure. *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1992. Vol. 10. Is. 2. P. 265–272.
48. Greene J.E., Sundgren J.-E., Hultman L., Petrov I., Bergstrom D.B. Development of preferred orientation in polycrystalline TiN layers grown by ultrahigh vacuum reactive magnetron sputtering. *Appl. Phys. Lett.* 1995. Vol. 67. Is. 20. P. 2928–2930.
49. Belous V., Vasyliiev V., Luchaninov A., Marinin V., Reshetnyak E., Strel'nitski V., Goltvyanytsya S., Goltvyanytsya V. Cavitation and abrasion resistance of Ti–Al–Y–N coatings prepared by the PIII&D technique from filtered vacuum-arc plasma. *Surf. Coat. Technol.* 2013. Vol. 223. P. 68–74.
50. Akkaya S.S., Vasyliiev V.V., Reshetnyak E.N., Kazmanlı K., Solak N., Strel'nitskij V.E., Ürgen M. Structure and properties of TiN coatings produced

- with PIII&D technique using high efficiency rectilinear filter cathodic arc plasma. *Surface and Coatings Technology*. 2013. Vol. 236. P. 332–340.
51. Zhao J.P., Wang X., Chen Z.Y., Yang S.Q., Shi T.S., Liu X H. Overall energy model for preferred growth of TiN films during filtered arc deposition. *J. Phys. D Appl. Phys.* 1997. Vol. 30. P. 5–12.
 52. Combadiere L., Machet J. Reactive magnetron sputtering deposition of TiN films. II. Influence of substrate temperature on the mechanical properties of the films. *Surf. Coat. Technol.* 1997. Vol. 88. P. 28–37.
 53. Fortuna S.V., Sharkeev Y.P., Perry A.J., Matossian J.N., Shulepov I.A. Microstructural features of wear-resistant titanium nitride coatings deposited by different methods. *Thin Solid Films*. 2000. Vol. 377–378. P. 512–517.
 54. Mändl S., Thorwarth G., Stritzker B., Rauschenbach B.. Two-dimensional texture and sheath evolution in metal plasma immersion ion implantation. *Surface & Coatings Technology*. 2005. Vol. 200. P. 589–593.
 55. Huber P., Manova D., Mändl S., Rauschenbach B. Optical characterization of TiN produced by metal-plasma immersion ion implantation. *Surf. Coat. Technol.* 2001. Vol. 142–144. P. 418–423.
 56. Thorwarth G., Mändl S., Rauschenbach B. Plasma immersion ion implantation using titanium and oxygen ions. *Surf. Coat. Technol.* 2000. Vol. 128–129. P. 116–120.
 57. Sheridan T.E. Effect of target size on dose uniformity in plasma-based ion implantation. *J. Appl. Phys.* 1997. Vol. 81. P. 7153–7157.
 58. Huber P., Manova D., Mändl S., Rauschenbach B. Lateral homogeneity variation in metal plasma immersion ion implantation and deposition. *Surf. Coat. Technol.* 2002. Vol. 151–152. P. 355–358.
 59. Anders A. (Ed.), Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition. Wiley, New York. 2000. P. 553–636.
 60. Anders A. Energetic deposition using filtered cathodic arc plasmas. *Vacuum*. 2002. Vol. 67. Is. 3–4. P. 673–686.

61. Bilek M.M.M., Tarrant R.N., McKenzie D.R., Lim S.H.N., McCulloch D.G. Plasma-based ion implantation and deposition: a review of physics, technology, and applications. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2003. Vol. 31. P. 939–944.
62. Bilek M.M.M., McKenzie D.R., Moeller W. Use of low energy and high frequency PBII during thin film deposition to achieve relief of intrinsic stress and microstructural changes. *Surface & Coatings Technology*. 2004. Vol. 186. P. 21–28.
63. Bilek M.M.M., McKenzie D.R. A comprehensive model of stress generation and relief processes in thin films deposited with energetic ions. *Surface & Coatings Technology*. 2006. Vol. 200. P. 4345–4354.
64. Manova Darina, Gerlach Jürgen W., Mändl Stephan. Thin film deposition using energetic ions. *Materials*. 2010. Vol. 3. P. 4109–4141.
65. Robertson J. Deposition mechanisms for promoting sp³ bonding in diamond-like carbon. *Diamond and Related Materials*. 1993. Vol. 2. P. 984–989.
66. Marks N.A. Evidence for subpicosecond thermal spikes in the formation of tetrahedral amorphous carbon. *Physical Review. B*. 1997. Vol. 56. Is. 5. P. 2441–2446.
67. Bilek M.M.M., McKenzie D.R., Tarrant R.N., Oates T.W.H., Ruch P., Newton-McGee K., Yang Shi K., Thompsett D., Nyugen H.C., Kwok D.T. Use of low energy and high frequency PBII during thin film deposition to achieve relief of intrinsic stress and microstructural changes. *Contributions to Plasma Physics*. 2004. Vol. 186. Is. 1–2. P. 21–28.
68. Pilloud D., Dehlinger A.S., Pierson J.F., Roman A., Pichon L. Reactively sputtered zirconium nitride coatings: structural, mechanical, optical and electrical characteristics. *Surf. Coat. Technol.* 2003. Vol. 174–175. P. 338–344.
69. Atar E., Sabri Kayali E., Cimenoglu H. Sliding wear behaviour of ZrN and (Zr, 12 wt% Hf)N coatings. *Tribol. Int.* 2006. Vol. 39. P. 297–302.
70. Heinrich S., Schirmer S., Hirsch D., Gerlach J.W., Manova D., Assmann W., Mändl S.. Comparison of ZrN and TiN formed by plasma based ion

- implantation & deposition. *Surface & Coatings Technology*. 2008. Vol. 202. P. 2310–2313.
71. Jianxin D., Jianhua L., Jinlong Z., Wenlong S., Ming N. Friction and wear behaviors of the PVD ZrN coated carbide in sliding wear tests and in machining processes. *Wear*. 2008. Vol. 264. Is. 3–4. P. 298–307.
72. ASTM C-1624-05, (Reapproved 2010) Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing.
73. Tokarev O.A., Demchyshyn A.V., Avtonomov G.A. The structure and mechanical properties of multilayer nanocrystalline TiN/ZrN coatings obtained by vacuum-arc deposition. *Processing and Application of Ceramics*. 2007. Vol. 1. P. 43–47.
74. Демиденко И.И., Ломино Н.С., Овчаренко В.Д., Падалка В.Г., Полякова Г.Н.. Исследование состояния титановой плазмы. *Химия высоких энергий*. 1986. Т. XX. В. 6. С. 538–540.
75. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н. и др. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982, 632 с.
76. International centre for diffraction data [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.icdd.com>. — Загл. с экрана.
77. Решетняк М. В., Соболев О. В. Расширение возможностей анализа структуры и субструктурных характеристик нанокристаллических конденсированных и массивных материалов квазибинарной системы W_2B_5 - TiB_2 при использовании программы обработки рентгendifракционных данных "new_profile". *Фізична інженерія поверхні*. 2008. Т. 6. № 3–4. С. 180–188.
78. Noyan I.C. and Cohen J.B. Residual stress measurement by diffraction and interpretation. Springer-Verlag, New York. 1987. 350 p.

79. Genzel C., Reinmers W. A Study of X-ray residual-stress gradient analysis in thin-layers with strong fiber texture. *Phys. Stat. Solidi: A-Applied Research*. 1998. Vol.166. №2. P. 751–762.
80. Gargaud P., Labat S., Thomas O. Limits of validity of the crystallite group method in stress determination of thin film structures. *Thin Solid Films*. 1998. Vol. 319. P. 9–15.
81. Палатник Л.С. Структура и физические свойства твердого тела. Лабораторный практикум. Київ: Вища школа, 1983. 264 с.
82. Русаков А. А. Рентгенография металлов. М.: Атомиздат, 1977. 480 с.
83. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ. Получение и измерение рентгенограмм: Справочное руководство. Москва:Наука. 1976. 326 с.
84. Standard Operating Procedure for the JEOL JSM-840A SEM data [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://ncmn.unl.edu/enif/about/SEM_Std_Op_Prc.pdf. — Загл. с экрана.
85. Aznakayev E. Micron-gamma for estimation the physico-mechanical properties of micro-materials. *Proceedings of the International Conference "Small Talk – 2003"*. San Diego, California, USA. 2003. TP.001. P. 8–10.
86. Андреев А.А., Саблев Л.П., Григорьев С.Н.. Вакуумно-дуговые покрытия. -Харьков: НИЦ ХФТИ. 2010. 317с.
87. Sobol' O. V., Andreev A. A., Gorban' V. F., Stolbovoy V. A., Melekhov A. A., Postelnyk A. A.. Possibilities of structural engineering in multilayer vacuum-arc ZrN/CrN coatings by varying the nanolayer thickness and application of a bias potential. *Technical Physics*. 2016. Vol. 61. Is. 7. P. 1060–1063.
88. Sobol' O.V., Dur Osman. Effect of the deposition temperature on the phase-structural state and hardness of ion-plasma coatings obtained on the basis of the quasi-binary WB_2 - TiB_2 system. *Funct. Mater.* 2020. Vol. 27. Is. 1. P. 100–106.
89. Sobol O.V., Andreev A.A., Stolbovoy V.A. and Filchikov V.E.. Structural-phase and stresses state of vacuum-arc-deposited nanostructural Mo-N coatings

- controlled by substrate bias during deposition. *Technical Physics Letters*. 2012. Vol 38. No 2. P. 168–171.
90. Grigoriev S.N., Metel A.S. Plasma- and beam-assisted deposition methods. Nanostructured thin films and nanodispersion strengthened coatings. *Book Series: NATO Science series, Series II: Mathematics, Physics and Chemistry*. 2004. P. 147–154.
91. Хороших В. М., Леонов С. А., Белоус В. А., Василенко Р. Л., Колодий И. В., Куприн А. С., Тихоновский М. А., Толмачева Г. Н. Структура и механические свойства покрытий ZrN, получаемых осаждением потоков плазмы вакуумной дуги. *Физическая инженерия поверхности*. 2014. т. 12. № 1. С. 45–56.
92. Sobol' O. V., Andreev A. A., Grigoriev S. N., Gorban' V. F., Volosova M. A., Aleshin S. V., Stolbovoi V. A. Effect of high-voltage pulses on the structure and properties of titanium nitride vacuum-arc coatings. *Metal Science and Heat Treatment*. 2012. Vol. 54. Is. 3–4. P. 195–203.
93. Lima S.H.N., McCulloch D.G., Bilek M.M.M., McKenzie D.R. Minimisation of intrinsic stress in titanium nitride using a cathodic arc with plasma immersion ion implantation. *Surface and Coatings Technology*. 2003. Vol. 174 –175. P. 76–80.
94. Cavaleiro, Albano; De Hosson, Jeff Th. M. Nanostructured coatings. Springer. Verlag. 2006. 648 p.
95. Пат. № 4 436 830 США, МКИ С04В 35/3. Coating for metal-cutting tools. А.А. Andreev, I.V. Gavrilko, А.Г. Gavrilov, А.С. Vereschaka, V.P. Zhed, V.G. Padalka, А.К. Sinelschikov. Открытия. Изобретения, 1984.
96. Siao-Fan Chen, Yu-Chu Kuo, Chaur-Jeng Wang, Sung-Hsiu Huang, Jyh-Wei Lee, Yu-Chen Chan, Hsien-Wei Chen, Jenq-Gong Duh, Tsung-Eong Hsieh. The effect of Cr/Zr chemical composition ratios on the mechanical properties of CrN/ZrN multilayered coatings deposited by cathodic arc deposition system. *Surface & Coatings Technology*. 2013. Vol. 231. P. 247–252.

97. Lomello F., Arab Pour Yazdi M., Sanchette F., Schuster F., Tabarant M., Billard A. Temperature dependence of the residual stresses and mechanical properties in TiN/CrN nanolayered coatings processed by cathodic arc deposition. *Surface & Coatings Technology*. 2014. Vol. 238. P. 216–222.
98. Wieciński P., Smolik J., Garbacz H., Kurzydłowski K.J. Failure and deformation mechanisms during indentation in nanostructured Cr/CrN multilayer coatings. *Surface & Coatings Technology*. 2014. Vol. 240. P. 23–31.
99. Анищик В.М., Углов В.В., Злоцкий С.В., Емельянов В.А., Пономарь В.Н., Ухов В.А. Многослойные наноструктурированные покрытия TiN/ZrN: структура и механические свойства. *Перспективные материалы*. 2003. № 4. С. 75–78.
100. TRIM – setup and input: transport of ions in matter [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.srim.org/SRIM/SRIM%2008.pdf>. — Загл. с экрана.
101. Ziegler J.F., Ziegler M.D., Biersack J.P. SRIM – The stopping and range of ions in matter. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*. 2010. Vol. 268. P. 1818–1823.
102. Beresnev V.M., Sobol' O.V., Pogrebnjak A.D., Turbin P.V., Litovchenko S.V. Thermal stability of the phase composition, structure, and stressed state of ion-plasma condensates in the Zr-Ti-Si-N system. *Technical Physics*. 2010. Vol. 55. Is. 6. P. 871–873.
103. Пат. № RU2390578, РФ. Способ получения эрозионно-стойкого покрытия, содержащего нанослой, для лопаток турбомашин из титановых сплавов. А.М. Смыслов, М.К. Смыслова, А.Д. Мингажев и др. / Открытия. Изобретения, 2007.
104. Соболев О. В., Андреев А. А., Григорьев С. Н., Волосова М. А., Столбовой В. А., Фильчиков В. Е., **Киданова Н. В.**, Антоненкова Г. В., Черкасова Н. Ю. Влияние постоянного отрицательного потенциала смещения на структуру, субструктуру и напряжённо-деформированное

- состояние TiN-покрытий. *Металлофиз. новейшие технол.* 2013. Т. 35, № 7. С. 943–951.
105. Sobol' O. V., Andreev A. A., Stolbovoy V. A., Gorban V. F., **Pinchuk N. V.**, Meylekhov A. A. Using a bias potential in a constant and pulse modes for structural engineering vacuum arc nanocrystalline coatings of zirconium nitride. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2014. Vol. 6, Iss. 4. Art. numb. 04013.
106. Sobol' O. V., Andreev A. A., Gorban V. F., Stolbovoy V. A., **Pinchuk N. V.**, Meylekhov A. A. Influence of the thickness of the bilayer TiN/ZrN on structure and properties of the multilayer coating obtained by vacuum-arc evaporation. *Problems of Atomic Science and Technology*. 2015. Vol. 96, Iss. 2. P. 124–129.
107. **Pinchuk N. V.**, Sobol' O. V., Subbotina V. V., Zelenskaya G. I. Influence of the bias potential applied in the process of deposition in constant and pulsed form on the structure, substructure, stress-strain state and hardness of TiN vacuum-arc coatings. *Functional Materials*. 2020. Vol. 27, Iss. 3. P. 595–604.
108. Andreev A. A., Sobol' O. V., Serdyuk I. V., **Pinchuk N. V.**, Metel A. A., Fedorov S. V., Cherkasova N.Y. Regularities of the influence of the structural state of vacuum-arc-deposited TiN coatings on their resistance to abrasion. *Journal of Friction and Wear*. 2014. Vol. 35, Iss. 6. P. 497–500.
109. **Кіданова Н. В.**, Фільчиков В. Є., Соболев О. В. Фазовий склад, структура і напружений стан вакуумно-дугових покриттів TiN, отриманих під впливом високовольтних імпульсів // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я : XX Міжнар. наук.-практ. конф., 15–17 травня 2012 р. : тези доп. Харків, 2012. С. 20.
110. Андреев А. А., Соболев О. В., Столбовой В. А., **Киданова Н. В.** Закономерности формирования фазово-структурного состояния TiN-MoN многослойных вакуумно-дуговых покрытий // Материаловедение тугоплавких соединений : труды III-й международной Самсоновской конф., 23–25 мая 2012 г. : тез. докл. Киев, 2012. С. 156.

111. **Пінчук Н. В.**, Фільчиков В. Є., Соболев О. В., Осипенко Ю. Л. Субструктурні характеристики вакуумно-дугових покриттів TiN, отриманих при різному тиску азоту в робочій камері // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я : XXI Міжнар. наук.-практ. конф., 29–31 травня 2013 р. : тези доп. Харків, 2013. С. 45.
112. Мейлехов А. А., Соболев О. В., Андреев А. А., Столбовой В. А., **Пінчук Н. В.** Моделирование процесса ионно-плазменной имплантации под влиянием высоковольтного импульсного потенциала при формировании структуры вакуумно-дуговых покрытий нитрида титана // Актуальные проблемы прочности : материалы 55-й Международной конференции, 9–13 июня 2014 г. Харьков, 2014. С. 93.
113. Андреев А. А., Соболев О. В., Столбовой В. А., **Пінчук Н. В.**, Мейлехов А. А. Влияние рабочего давления азотной атмосферы, постоянного и высоковольтного импульсного потенциалов на структуру и свойства вакуумно-дуговых покрытий ZrN // Наноструктурные материалы–2014: Беларусь–Россия–Украина «НАНО–2014» : IV Международная научн. конф.. 7–10 октября 2014 г. : тез. докл. Минск, 2014. С. 173.
114. Sobol' O. V, Andreev A. A., Gorban' V. F., Meylekhov A. A., **Pinchuk N. V.**, Stolbovoy V. A. Effect of pressure working environment and high pulse stimulation on the structure, substructure and mechanical characteristics of vacuum-arc ZrN coatings // The international summer school nanotechnology: from fundamental research to innovations and International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO–2014): 23–30 August 2014, Yaremche–Lviv, 2014. P. 279.
115. Соболев О. В., **Пінчук Н. В.** Вплив технологічних параметрів при осадженні на структуру та субструктурні характеристики вакуумно-дугових покриттів ZrN // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я : XXII Міжнар. наук.-практ. конф., 21–23 травня 2014 р. : тези доп. Харків, 2014. С. 44.

116. Соболев О. В., Пинчук Н. В., Постельник А. А., Дума Е. А., Мейлехов А. А. Структура, субструктура и физико-механические свойства многослойных покрытий системы TiN/ZrN, полученных методом вакуумно-дугового испарения // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я : XXIII Міжнар. наук.-практ. конф., 20–22 травня 2015 р. : тези доп. Харків, 2015. С. 352.
117. Пинчук Н. В., Соболев О. В. Компьютерное моделирование импульсной стимуляции на структуру и свойства вакуумнодуговых покрытий TiN // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я : XXVII Міжнар. наук.-практ. конф., 15–17 травня 2019 р. : тези доп. Харків, 2019. С. 313.
118. Pinchuk N., Sobol' O. Simulation of the influence of high-voltage pulsed potential supplied during the deposition on the structure and properties of the vacuum-arc nitride coatings // Advances in design, simulation and manufacturing II : proceedings of the 2nd international conference on design, simulation, manufacturing: the innovation exchange (DSMIE-2019), 11–14 June 2019. Lutsk, 2019. P. 447–455.
119. Пинчук Н. В., Соболев О. В. Вплив подачі високовольтного потенціалу в імпульсній формі на структуру та властивості вакуумно-дугових покриттів TiN // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я : XXVIII Міжнар. наук.-практ. конф., 13–15 травня 2020 р. : тези доп. Харків, 2020. С. 294.
120. Пинчук Н. В., Соболев О. В. Особливості формування вакуумно-дугових покриттів TiN в залежності від постійного потенціалу зміщення та температури підкладки // Наукові підсумки 2020 року : IX Наукова конференція, 29 грудня 2020 р. Харків, 2020. С. 17.
121. Pinchuk N., Sobol' O. Effects of high-voltage potential bias in pulsed form on the structure and mechanical characteristics of multilayer and multielement coatings obtained by vacuum arc evaporation // Grabchenko's international

- conference : Advanced manufacturing processes (InterPartner–2019), 10–13 September 2019. Odessa, 2020. P. 451–460.
122. Соболев О. В., Андреев А. А., Столбовий В. А., **Киданова Н. В.**, Храмова Т. И., Фильчиков В. С. Влияние высоковольтной импульсной дуги на структуру, напряженный стан и твердость вакуумно-плазменных TiN-покрытий. *Энергосбережение, энергетика, энергоаудит*. 2012. № 8. С. 50–58.
123. Соболев О. В., Андреев А. А., Григорьев С. Н., Волосова М. А., Столбовой В. А., Фильчиков В. Е., **Киданова Н. В.**, Антоненкова Г. В. Повышение функциональных свойств вакуумно-дуговых TiN-покрытий посредством высоковольтного импульсного воздействия или введения нанометровых пластичных титановых слоев. *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2012. № 12. С. 24–30.
124. Соболев О. В., Андреев А. О., Сердюк И. В., Горбань В. Ф., **Пинчук Н. В.**, Мейлехов А. О., Дума С. О., Бабец Д. М. Влияние тиску робочої атмосфери на формування вакуумно-дугових покриттів ZrN та (Zr-Ti-Ta-Hf-V-Nb)N. *Вісник НТУ «ХПИ»*. 2014. Т. 60 (1102). С. 9–14.
125. Соболев О. В., **Пинчук Н. В.**, Андреев А. А. Влияние высоковольтного импульсного потенциала, подаваемого на подложку, на фазовый состав и структуру вакуумно-дуговых покрытий TiN. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2015. Т. 7 (2). Р. 02042.
126. Соболев О. В., Андреев А. А., Горбань В. Ф., Столбовой В. А., **Пинчук Н. В.**, Мейлехов А. А. Структурная инженерия многослойной системы TiN/CrN, полученной вакуумно-дуговым испарением. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2015. Т. 7 (1). Р. 01034-1–01034-6.
127. Sobol O. V., **Pinchuk N. V.**, Meylekhov A. A., Subbotina V. V., Osman Dur, Stolbovoy V. A., Kovteba D. V. Structural engineering of multi-period (TiMo)N/ZrN vacuum arc coatings. *Functional Materials*. 2020. Vol. 27, Iss. 4. P. 736–743.

ДОДАТОК А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці у наукових фахових виданнях України:

1. Соболев О. В., Андреев А. А., Григорьев С. Н., Волосова М. А., Столбовой В. А., Фильчиков В. Е., **Киданова Н. В.**, Антоненкова Г. В., Черкасова Н. Ю. Влияние постоянного отрицательного потенциала смещения на структуру, субструктуру и напряжённо-деформированное состояние TiN-покрытий. *Металлофиз. новейшие технол.* 2013. Т. 35, № 7. С. 943–951. (Особистий внесок здобувача: брала участь у виборі матеріалів катодів, які наносились на підкладки, обробці даних рентгеноструктурного аналізу, плануванні експериментів і обговоренні їх результатів).

Наукові праці у наукових фахових виданнях України, що входять до міжнародної наукометричної бази Scopus:

2. Sobol' O. V., Andreev A. A., Stolbovoy V. A., Gorban V. F., **Pinchuk N. V.**, Meylekhov A. A. Using a bias potential in a constant and pulse modes for structural engineering vacuum arc nanocrystalline coatings of zirconium nitride. *Journal of Nano- and Electronic Physics.* 2014. Vol. 6, Iss. 4. Art. numb. 04013. (Scopus). (Особистий внесок здобувача: приймала участь у виборі граничних технологічних параметрів осадження покриттів нітриду цирконію; приймала участь в аналізі морфології покриттів за результатами оптичної мікроскопії).
3. Sobol' O. V., Andreev A. A., Gorban V. F., Stolbovoy V. A., **Pinchuk N. V.**, Meylekhov A. A. Influence of the thickness of the bilayer TiN/ZrN on structure and properties of the multilayer coating obtained by vacuum-arc evaporation. *Problems of Atomic Science and Technology.* 2015. Vol. 96, Iss. 2. P. 124–129. (Scopus). (Особистий внесок здобувача: приймала участь у виборі параметрів вакуумно-дугового процесу нанесення

багатошарових, проведення рентгеноструктурних досліджень, обробка та трактовка отриманих результатів).

4. **Pinchuk N. V.**, Sobol' O. V., Subbotina V. V., Zelenskaya G. I. Influence of the bias potential applied in the process of deposition in constant and pulsed form on the structure, substructure, stress-strain state and hardness of TiN vacuum-arc coatings. *Functional Materials*. 2020. Vol. 27, Iss. 3. P. 595–604. (Scopus). (Особистий внесок здобувача: визначено граничні параметри вакуумно-дугового процесу осадження нітридних покриттів. Проведені рентгеноструктурні дослідження, аналіз отриманих результатів).

Наукові праці у зарубіжних наукових спеціалізованих виданнях, що входять до міжнародної наукометричної бази Scopus:

5. Andreev A. A., Sobol' O. V., Serdyuk I. V., **Pinchuk N. V.**, Metel A. A., Fedorov S. V., Cherkasova N. Y. Regularities of the influence of the structural state of vacuum-arc-deposited TiN coatings on their resistance to abrasion. *Journal of Friction and Wear*. 2014. Vol. 35, Iss. 6. P. 497–500. (Особистий внесок здобувача: аналіз результатів зносу поверхні різця Р6М5 з покриттям та без нього. За результатами рентгеноструктурного аналізу визначені субструктурні характеристики, приймала участь в обговоренні результатів, написання статті).

Наукові праці апробаційного характеру (тези доповідей на наукових конференціях) за темою дисертації:

6. **Кіданова Н. В.**, Фільчиков В. Є., Соболев О. В. Фазовий склад, структура і напружений стан вакуумно-дугових покриттів TiN, отриманих під впливом високовольтних імпульсів // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я : XX Міжнар. наук.-практ. конф., 15–17 травня 2012 р. : тези доп. Харків, 2012. С. 20.
7. Андреев А. А., Соболев О. В., Столбовой В. А., **Киданова Н. В.** Закономерности формирования фазово-структурного состояния TiN-MoN

- многослойных вакуумно-дуговых покрытий // Материаловедение тугоплавких соединений : труды III-й международной Самсоновской конф., 23–25 мая 2012 г. : тез. докл. Киев, 2012. С. 156.
8. **Пінчук Н. В.**, Фільчиков В. Є., Соболев О. В., Осипенко Ю. Л. Субструктурні характеристики вакуумно-дугових покриттів TiN, отриманих при різному тиску азоту в робочій камері // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я : XXI Міжнар. наук.-практ. конф., 29–31 травня 2013 р. : тези доп. Харків, 2013. С. 45.
 9. Мейлехов А. А., Соболев О. В., Андреев А. А., Столбовой В. А., **Пинчук Н. В.** Моделирование процесса ионно-плазменной имплантации под влиянием высоковольтного импульсного потенциала при формировании структуры вакуумно-дуговых покрытий нитрида титана // Актуальные проблемы прочности : материалы 55-й Международной конференции, 9–13 июня 2014 г. Харьков, 2014. С. 93.
 10. Андреев А. А., Соболев О. В., Столбовой В. А., **Пинчук Н. В.**, Мейлехов А. А. Влияние рабочего давления азотной атмосферы, постоянного и высоковольтного импульсного потенциалов на структуру и свойства вакуумно-дуговых покрытий ZrN // Наноструктурные материалы–2014: Беларусь–Россия–Украина «НАНО–2014» : IV Международная научн. конф.. 7–10 октября 2014 г. : тез. докл. Минск, 2014. С. 173.
 11. Sobol' O. V, Andreev A. A., Gorban' V. F., Meylekhov A. A., **Pinchuk N. V.**, Stolbovoy V. A. Effect of pressure working environment and high pulse stimulation on the structure, substructure and mechanical characteristics of vacuum-arc ZrN coatings // The international summer school nanotechnology: from fundamental research to innovations and International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO–2014): 23–30 August 2014, Yaremche–Lviv, 2014. P. 279.
 12. Соболев О. В., **Пінчук Н. В.** Вплив технологічних параметрів при осадженні на структуру та субструктурні характеристики

- вакуумно-дугових покриттів ZrN // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я : XXII Міжнар. наук.-практ. конф., 21–23 травня 2014 р. : тези доп. Харків, 2014. С. 44.
13. **Соболь О. В., Пинчук Н. В.,** Постельник А. А., Дума Е. А., Мейлехов А. А. Структура, субструктура и физико-механические свойства многослойных покрытий системы TiN/ZrN, полученных методом вакуумно-дугового испарения // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я : XXIII Міжнар. наук.-практ. конф., 20–22 травня 2015 р. : тези доп. Харків, 2015. С. 352.
 14. **Пинчук Н. В.,** Соболь О. В. Компьютерное моделирование импульсной стимуляции на структуру и свойства вакуумнодуговых покрытий TiN // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я : XXVII Міжнар. наук.-практ. конф., 15–17 травня 2019 р. : тези доп. Харків, 2019. С. 313.
 15. **Pinchuk N., Sobol' O.** Simulation of the influence of high-voltage pulsed potential supplied during the deposition on the structure and properties of the vacuum-arc nitride coatings // Advances in design, simulation and manufacturing II : proceedings of the 2nd international conference on design, simulation, manufacturing: the innovation exchange (DSMIE-2019), 11–14 June 2019. Lutsk, 2019. P. 447–455. (Scopus).
 16. **Пинчук Н. В.,** Соболь О. В. Вплив подачі високовольтного потенціалу в імпульсній формі на структуру та властивості вакуумно-дугових покриттів TiN // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я : XXVIII Міжнар. наук.-практ. конф., 13–15 травня 2020 р. : тези доп. Харків, 2020. С. 294.
 17. **Пинчук Н. В.,** Соболь О. В. Особливості формування вакуумно-дугових покриттів TiN в залежності від постійного потенціалу зміщення та температури підкладки // Наукові підсумки 2020 року : IX Наукова конференція, 29 грудня 2020 р. Харків, 2020. С. 17.

18. **Pinchuk N., Sobol' O.** Effects of high-voltage potential bias in pulsed form on the structure and mechanical characteristics of multilayer and multielement coatings obtained by vacuum arc evaporation // Grabchenko's international conference : Advanced manufacturing processes (InterPartner-2019), 10–13 September 2019. Odessa, 2020. P. 451–460. (Scopus).

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

19. Соболь О. В., Андреев А. А., Столбовий В. А., **Кіданова Н. В.**, Храмова Т. І., Фільчиков В. Є. Вплив високовольтної імпульсної дії на структуру, напружений стан і твердість вакуумно-плазмових TiN-покриттів. *Энергосбережение, энергетика, энергоаудит*. 2012. № 8. С. 50–58. (*Особистий внесок здобувача: визначення граничних параметрів високовольтної імпульсної дії під час нанесення, співставлення субструктурних характеристик з механічними властивостями*).
20. Соболь О. В., Андреев А. А., Григорьев С. Н., Волосова М. А., Столбовой В. А., Фільчиков В. Е., **Киданова Н. В.**, Антоненкова Г. В. Повышение функциональных свойств вакуумно-дуговых TiN-покрытий посредством высоковольтного импульсного воздействия или введения нанометровых пластичных титановых слоев. *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2012. № 12. С. 24–30. (*Особистий внесок здобувача: приймала участь в обговоренні технологічних параметрів осадження вакуумно-дугових нітридних покриттів, обробка результатів рентгеноструктурних досліджень, обговорення результатів визначення твердості, написання статті*).
21. Соболь О. В., Андреев А. О., Сердюк І. В., Горбань В. Ф., **Пінчук Н. В.**, Мейлехов А. О., Дума Є. О., Бабец Д. М. Вплив тиску робочої атмосфери на формування вакуумно-дугових покриттів ZrN та (Zr-Ti-Ta-Hf-V-Nb)N. *Вісник НТУ «ХП»*. 2014. Т. 60 (1102). С. 9–14. (*Особистий внесок*

- здобувача: обробка результатів рентгеноструктурного дослідження, аналіз впливу тиску на особливості формування нітридних покриттів ZrN та $(Zr-Ti-Ta-Hf-V-Nb)N$, узагальнення результатів, написання статті).
22. Соболев О. В., **Пинчук Н. В.**, Андреев А. А. Влияние высоковольтного импульсного потенциала, подаваемого на подложку, на фазовый состав и структуру вакуумно-дуговых покрытий TiN. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2015. Т. 7 (2). Р. 02042. (Scopus). (Особистий внесок здобувача: проведено дослідження закономірностей текстуроутворення у вакуумно-дугових покриттях TiN, під дією додаткового імпульсного впливу, аналіз результатів рентгеноструктурного дослідження. Авторкою було побудовано залежність типу аксіальної текстури від амплітуди імпульсного потенціалу зміщення та частки дії цього впливу).
 23. Соболев О. В., Андреев А. А., Горбань В. Ф., Столбовой В. А., **Пинчук Н. В.**, Мейলেখов А. А. Структурная инженерия многослойной системы TiN/CrN, полученной вакуумно-дуговым испарением. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2015. Т. 7 (1). Р. 01034-1–01034-6. (Scopus). (Особистий внесок здобувача: проведення рентгеноструктурних досліджень, обробка отриманих результатів, визначення періоду решітки).
 24. Sobol O. V., **Pinchuk N. V.**, Meylekhov A. A., Subbotina V. V., Osman Dur, Stolbovoy V. A., Kovteba D. V. Structural engineering of multi-period (TiMo)N/ZrN vacuum arc coatings. *Functional Materials*. 2020. Vol. 27, Iss. 4. Р. 736–743. (Scopus). (Особистий внесок здобувача: встановлення закономірностей формування багатошарових покриттів, вибір легуючого елемента для введення в багатошарову систему, аналіз отриманих результатів, підготовка статті до друку).

ДОДАТОК В



ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з науково-педагогічної роботи
 Національного технічного університету
 «Харківський політехнічний інститут»
 Руслан МИГУЩЕНКО

«10» 02 2021 р.

АКТ

про впровадження результатів дисертаційної роботи
 Пінчук Наталії Володимирівни
 на тему: «Вплив потенціалу зміщення в імпульсній та постійній формах
 на структуру та властивості нітридних покриттів»
 Спеціальність 01.04.07

Комісія у складі: в.о. завідувача кафедри «Матеріалознавство», доцента, к.т.н, Субботіної В.В. (голова комісії), професора кафедри «Матеріалознавство» к.ф.-м.н. Зубкова А.І., професора кафедри «Матеріалознавство» к.т.н. Білозерова В.В., склали цей акт про те, що результати науково-дослідної дисертаційної роботи Пінчук Н.В. на тему: «Вплив потенціалу зміщення в імпульсній та постійній формах на структуру та властивості нітридних покриттів» впроваджені в навчальний процес кафедри «Матеріалознавство» Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» і використовуються при читанні лекцій, проведенні лабораторних та практичних занять по курсам «Наноматеріали», «Нові функціональні матеріали».

Голова комісії

Валерія СУББОТИНА

Члени комісії:

Анатолій ЗУБКОВ

Валерій БІЛОЗЕРОВ