

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ В.Н. КАРАЗИНА
ННІ «ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ»
КАФЕДРА МАТЕРІАЛІВ РЕАКТОРОБУДУВАННЯ ТА ФІЗИЧНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Пояснювальна записка

до дипломної роботи
БАКАЛАВРА

на тему:

Вивчення структурних особливостей та морфології поверхні іонно-плазмових композиційних покриттів

An investigation into the structural characteristics and surface morphology of ion-plasma composite coatings

Виконала: студентка 4 курсу навчання
за ОПІ бакалавр
спеціальності 105 Прикладна фізика та наноматеріали
освітня програма: Прикладна фізика

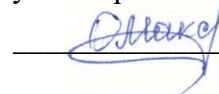
ХЛУДОВА Тетяна Андріївна



(підпис)

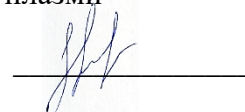
Керівник канд. фіз.-матем. наук, ст. наук. співр.

МАКСАКОВА Ольга Василівна



Рецензент канд. фіз.-матем. наук, ст. наук. співр.
кафедри прикладної фізики та фізики плазми

ГРЕЧКО Ярослав Олегович



Харків – 2025 рік

АНОТАЦІЯ

Тетяна Хлудова. – Вивчення структурних особливостей та морфології поверхні іонно-плазмових композиційних покриттів. – рукопис. Дипломна робота бакалавра з прикладної фізики – Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, м. Харків, 2025. 49 сторінок, 17 рисунків, 1 таблиця, 17 джерел.

У дипломній роботі досліджено особливості структури та фазового складу композиційних моно- та багат шарових покриттів на основі нітридів та карбідів W та Nb, отриманих методом іонно-плазмового осадження з використанням двокаатодного джерела в умовах змінного газового середовища (азот/ацетилен).

У першому розділі узагальнено властивості експериментальних покриттів, їхню класифікацію та роль у підвищенні зносостійкості й термостабільності функціональних поверхонь.

Другий розділ присвячено огляду іонно-плазмового методу формування покриттів з акцентом на його фізичні механізми та вплив технологічних параметрів та формування багатофазних структур.

У третьому розділі представлено результати структурного та елементного аналізу трьох типів моно шарових WNbN та багат шарових WNbN/WNbC покриттів, що відрізняються умовами осадження. Показано, що підвищення струму дуги W-катода сприяє утворенню щільної кристалічної структури з домінуванням кубічної фази WNbN типу NaCl, тоді як поява гексагональних фаз W₂N/Nb₂N асоціюється з локальним дефіцитом азоту та нерівномірністю інкорпорації. Найбільш структурно досконале покриття отримано за умов поєднання високого струму дуги W-катоду і помірного напруження зміщення, що свідчить про ефективність керування енергетичними параметрами процесу для отримання стабільних наночарових структур із прогнозованими властивостями.

Ключові слова: іонно-плазмові технології, нітриди, карбіди, покриття, структура, склад.

ABSTRACT

Tetyana Khludova. – An investigation into the structural characteristics and surface morphology of ion-plasma composite coatings. Thesis of bachelor in applied physics – V.N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, 2025. 49 pages, 17 figures, 1 table, 17 references.

The thesis investigates the structural features and phase composition of composite mono- and multilayer coatings based on nitrides and carbides of W and Nb, obtained by ion-plasma deposition using a dual-cathode source in a variable gas environment (nitrogen/acetylene).

The first chapter summarizes the properties of experimental coatings, their classification, and their role in enhancing the wear resistance and thermal stability of functional surfaces.

The second chapter reviews the ion-plasma method of coating synthesis, focusing on its physical mechanisms and the influence of technological parameters on the formation of multiphase structures.

The third chapter presents the results of structural and elemental analysis of three types of monolayer WNbN and multilayer WNbN/WNbC coatings, which differ in deposition conditions. It is shown that increasing the arc current of the W cathode promotes the formation of a dense crystalline structure with the dominant cubic NaCl-type WNbN phase, while the appearance of hexagonal W_2N/Nb_2N phases is associated with local nitrogen deficiency and non-uniform incorporation. The most structurally advanced coating was obtained under conditions that combined a high arc current of the W cathode with a moderate substrate bias, indicating the effectiveness of controlling the energetic parameters of the process to achieve stable nanoscale layered structures with predictable properties.

Keywords: ion-plasma technologies, nitrides, carbides, coatings, structure, composition.

ЗМІСТ

ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1	
СУЧАСНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРО КОМПОЗИЦІЙНІ ПОКРИТТЯ.....	6
1.1 Загальні уявлення та класифікація композиційних покриттів.....	6
1.2 Особливості нітридів на основі W та Nb.....	10
1.3 Особливості карбідів на основі W та Nb.....	11
РОЗДІЛ 2	
ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ ПОКРИТТІВ.....	14
2.1 Іонно-плазмова технологія.....	14
2.2 Методи структурного та хімічного аналізу	22
РОЗДІЛ 3	
ЕКСПЕРИМЕНАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ВИВЧЕННЯ СТРУКТУРИ ТА МОРФОЛОГІЇ КОМПОЗИЦІЙНИХ ПОКРИТТІВ	27
3.1. Структура та морфологія WNbN покриттів.....	28
3.2. Структура та морфологія WNbN/WNbC покриттів.....	37
ВИСНОВКИ	47
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ	48

ВСТУП

Розвиток сучасних технологій у машинобудівництві, електронній промисловості, медицині та енергетиці потребує створення матеріалів з високими експлуатаційними характеристиками, включаючи зносостійкість, корозійну стійкість, твердість та термостійкість. Одним з найбільш ефективних способів покращення властивостей поверхні матеріалів є застосування тонкоплівкових покриттів, отриманих методами іонно-плазмового напилення.

Особиста увага надається композиційним покриттям, що поєднують у собі властивості різних компонентів та дозволяють досягнути синергетичного ефекту, недосяжного для однокомпонентних покриттів. Такі покриття формуються на основі складних фізичних процесів, що відбуваються у плазмовому середовищі та залежать від багатьох факторів: складу даного матеріалу, параметрів плазми, температури підкладки, тиску газу та режиму нанесення.

Вивчення структури та морфології поверхні іонно-плазмових композиційних покриттів має важливе значення для розуміння механізмів їх формування та кореляції між структурою та функціональними властивостями. Морфологія поверхні визначає контактні та оптичні характеристики, а структура впливає на механічні властивості, стійкість до появи тріщин та довговічність покриття.

Метою даної роботи є комплексне дослідження структури та морфологічних особливостей поверхні композиційних $WNbN/WNbC$ покриттів, отриманих методами іонно-плазмового напилення. Особлива увага надається впливу технологічних параметрів на формування структури, елементного складу та фазового стану покриттів.

Отримані дані дозволяють оптимізувати процеси нанесення покриттів для виявлення їх експлуатаційних характеристик та практичного призначення.

РОЗДІЛ 1

СУЧАСНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРО КОМПОЗИЦІЙНІ ПОКРИТТЯ

1.1 Загальні уявлення та класифікація композиційних покриттів

Композиційні матеріали (композити) – це матеріали, штучно створені шляхом поєднання двох або більше різнорідних, хімічно нерозчинних між собою компонентів, які утворюють єдину структуру через фізико-хімічні зв'язки. В основі лежить гетерогенна багатофазна система, у якій кожна фаза зберігає свої початкові фізико-механічні властивості, формуючи при цьому новий матеріал з покращеними характеристиками.

Основні ознаки композиційних матеріалів:

1. Хімічний склад і геометрична форма кожного компонента встановлюється на етапі проектування матеріалу.
2. Кількісне співвідношення компонентів підбирається з метою досягнення заданих фізико-механічних показників.
3. Матеріал виглядає як однорідний, незважаючи на мікроструктурну неоднорідність, у масштабі виробу.
4. Між окремими фазами існує чітка межа, яка розділяє зони з різними властивостями.

Композити відрізняються від однорідних матеріалів тим, що їхні властивості не є просто сумою властивостей складових частин – вони формуються внаслідок комплексної взаємодії компонентів, що часто мають різну геометрію та фізичну природу.

Композиційні покриття з'явилися в 1920-х роках, а помітний розвиток відбувся протягом 1960-х та 1970-х років. Основною рушійною силою розвитку композитних покриттів було одночасне досягнення вищих характеристик, таких як покращена зносостійкість та стійкість до корозії.

Для модифікації поверхні матеріалів існують дві основні категорії конструкцій композиційних покриттів:

1. Одношарове покриття, що складається з матриці та вторинної фази, розподіленої в матриці покриття;
2. Покриття, що має шарувату структуру, причому шари відрізняються один від одного та виконують різні функції.

Їх можна додатково класифікувати на три конструкції, як показано на рис.

1.1. У композиційному покритті першого (I) типу вторинна фаза рівномірно розподілена в матриці композитного покриття та виконує армувальну (зміцнюючу) функцію. Ця фаза відповідає за забезпечення міцності, жорсткості та зносостійкості матеріалу. Форма та тип армувальних елементів різноманітні, включаючи волокна, частинки, нанодропи, нанотрубки, тощо, які обирають відповідно до цільових властивостей та застосування. Другий компонент – матриця – є безперервною фазою, що об'єднує армувальні елементи в єдину систему. Матриця не тільки фіксує зміцнювальні частинки, а й бере участь у передачі навантаження, забезпечуючи цілісність матеріалу. Матрицею можуть бути як метали та сплави, так і полімери (органічні чи неорганічні), а також кераміка.

У композиційному покритті другого (II) типу вторинна фаза має безперервний градієнт концентрації в покритті, утворюючи таким чином функціонально-градієнтне покриття (ФГП), яке може досягати різних цілей для різних покриттів. Наприклад, при використанні плазмового напилення для формування функціонального покриття, функціонально-градієнтне покриття може бути розроблено для зменшення залишкового термічного напруження плазмово-напилюваного покриття; або ФГП може бути розроблено для посиленого зчеплення між покриттям та металеву підкладкою. Концепція функціонально-градієнтного покриття походить від виготовлення та використання функціонально-градієнтних матеріалів (ФГМ) у таких галузях, як аерокосмічна промисловість та виробництво електроенергії [5; 6].

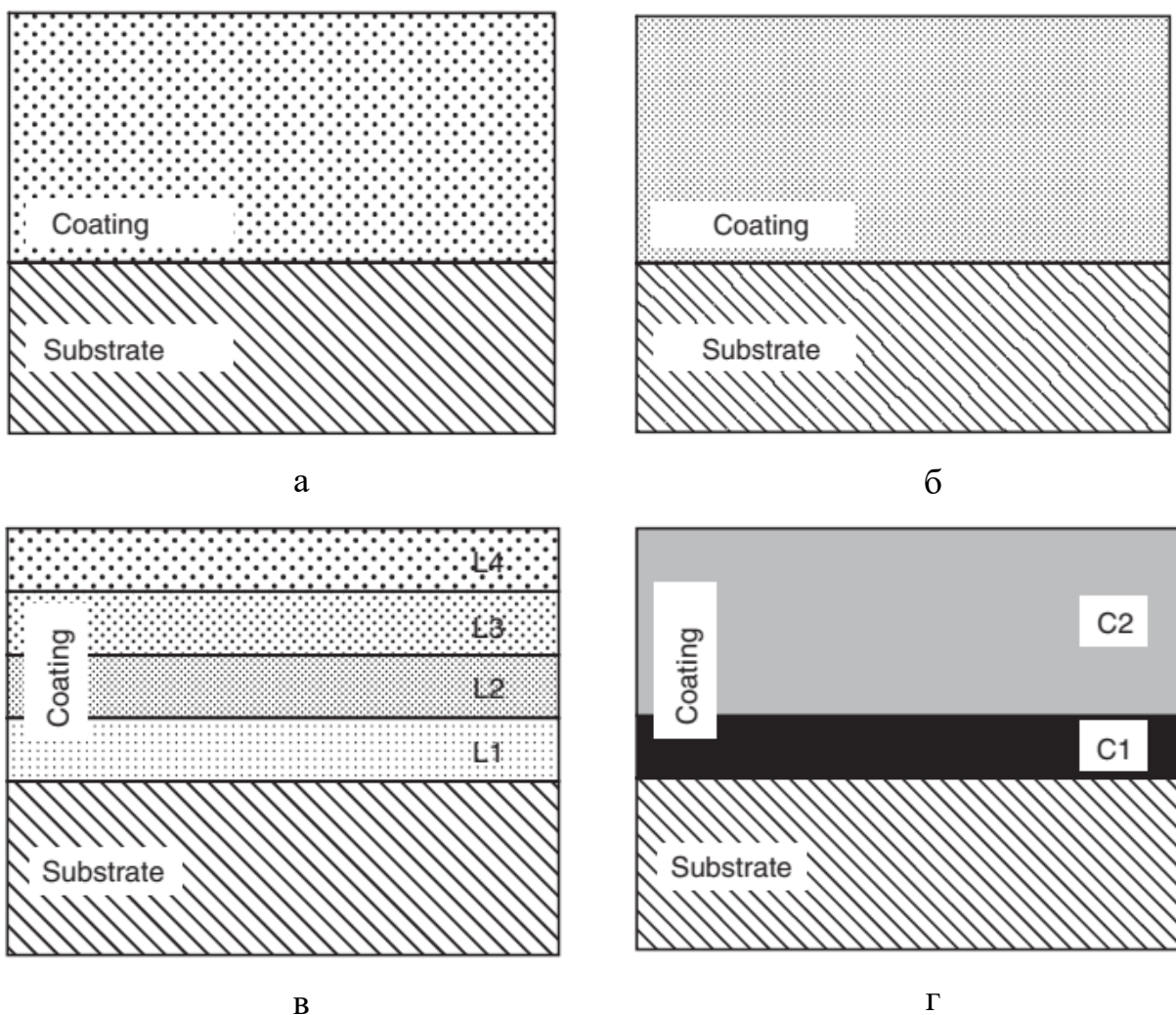


Рис. 1.1. Конструкції композиційних покриттів: (а) конструкція першого (I) типу, (б) конструкція другого (II) типу, (в) конструкція третього (III) типу, (г) конструкція третього (III) типу (проста). (Більша щільність точок у покритті вказує на вищу щільність вторинної фази в покритті [8]).

Композиційне покриття третього (III) типу являє собою шарувате ФГП, яке відносно легко виготовити більшістю технологій нанесення покриттів. Воно складається з дискретних шарів, причому сусідні шари мають подібний композиційний склад, і в кожному шарі вторинна фаза рівномірно розподілена в матриці покриття (лише в межах цього шару загального шару композиційного покриття). Тут важливою є вимога подібного складу між сусідніми шарами, оскільки достатньо різні шари можуть спричинити розшарування всередині шаруватої структури композиційного покриття. З іншого боку, використовуючи

стратегію розшарування, ґрунтове з'єднання шаруватої структури може зменшити ефективну рушійну силу руйнування покриття та зупинити розвиток тріщин між шарами. Це є загальною концепцією для проектування міцних інженерних матеріалів. Приклад композиційного розташування для композиційного покриття III типу може бути наступним: (1) Шар 1 (L1), що містить 100% матеріалу А; (2) Шар 2 (L2), що містить 75% матеріалу А та 25% матеріалу В; (3) Шар 3 (L3), що містить 50% матеріалу А та 50% матеріалу В; (4) Шар 4 (L4), що містить 25% матеріалу А та 75% матеріалу В.

Матеріал В (або А) є рівномірно розподіленим у матеріалі А (або В) у кожному шарі. У найпростішому вигляді композиційне покриття III типу можна звести до композиційного покриття, що складається з двох шарів різних матеріалів (тобто композиційне покриття III типу (просто)), як показано на рис. 1.1. У цій двошаровій структурі нижній шар (тобто шар С1) може діяти як проміжний шар, що зв'яже верхній, захисний шар (тобто шар С2) з підкладкою, покращуючи таким чином початкову погану (або незадовільну) адгезію матеріалу (який утворює початкове моношарове покриття С2) з підкладкою. Цей тип двошарового функціонального композиційного покриття аналогічний деяким термобар'єрним покриттям в аеронавтиці, які складаються з «адгезійного шару» (шар С1) та «верхнього шару» (шар С2), де «С2» виконує функцію ізоляції тепла від металевої підкладки [9].

Висока міцність і твердість композитів досягається завдяки властивостям армувальної фази, тоді як теплостійкість і хімічна інертність переважно визначаються характеристиками матриці. Для виготовлення інструментальних композитів використовують матеріали з великою енергією міжатомного зв'язку, зокрема карбіди, нітриди, карбонітриди (наприклад, WC, TiC, SiC), оксиди (Al_2O_3 , ZrO_2), а також надтверді матеріали на зразок кубічного нітриду бору або алмазу [1].

1.2. Особливості нітридів на основі W та Nb

Нітриди перехідних металів використовуються як покриття в різних технологічно важливих галузях завдяки таким властивостям, як висока твердість, міцність та стабільність за високих температур, а також стійкість до окислення [2]. Особливо нітриди на основі елементів IV-VI груп використовуються для застосування в екстремальних умовах та як кераміка для надвисоких температур [7].

Покриття на основі нітриду вольфраму (WN) є твердим, тугоплавким й зносостійким покриття, яке наносять на металеві або керамічні поверхні з метою покращення їх експлуатаційних характеристик. Воно поєднує високу механічну міцність, подібну до карбіду вольфраму, з термостійкістю та хімічною інертністю, властивим нітридним матеріалам.

Нітрид вольфраму може кристалізуватися у двох основних формах: кубічній (WN) та гексагональній (W_2N). Кубічна форма характеризується більшою пластичністю та термічною стабільністю, тоді як гексагональна є твердішою і більш стійкою до зносу, але водночас більш крихкою.

Ключовими перевагами таких покриттів є висока стійкість до окислення, абразивного та адгезійного зносу. На відміну від оксидних покриттів, WN має високу електропровідність, що є важливою властивістю для застосувань у електроніці. Завдяки дрібнозернистій структурі WN покриття також демонструє підвищену твердість за рахунок ефекту Холла-Петча, що полягає в ускладненні руху дислокацій через велику кількість міжзеренних меж [16].

Однією з найважливіших переваг нітриду вольфраму є його висока сумісність з міддю – він не вступає з нею в реакцію і ефективно блокує дифузю, що особливо доречно в мікроелектроніці. Крім того, WN зберігає стабільність при високих температурах, витримуючи термічні навантаження, пов'язані з пайкою або роботою електронних чіпів [4].

Тонкі плівки нітриду ніобію (NbN) відрізняються високою критичною температурою надпровідності, гарною хімічною стабільністю та здатністю проводити великі критичні струми. Завдяки цим властивостям вони знайшли широке застосування в надпровідникових пристроях, зокрема: в переходах Джозефсона, надпровідникових нанопроволочних однофотонних детекторах, гарячих електронних болометрах і кінетичних індуктивних детекторах [11]. Для таких пристроїв важливо досягати роботи за підвищених температур, оскільки це дозволяє зменшити енергоспоживання, вартість та розміри криогенних систем. Тому підвищення критичної температури надпровідності (T_c) тонких плівок NbN є однією з ключових задач. Найпростішим і найефективнішим шляхом є покращення якості плівок шляхом оптимізації умов їх осадження. Однак для деяких типів надпровідникових пристроїв підвищення T_c не завжди є перевагою. Значну роль також відіграє питомий опір плавки, який істотно впливає на роботу пристрою. Це зумовлює керування як T_c , так і електричним опором тонких плівок NbN.

Серед наявних методів найбільш розвиненим і практичним є контроль цих параметрів за допомогою регулювання товщини плівки. Зі зростанням товщини плівки опір зменшується, а T_c підвищується [13]. Це пояснюється зменшенням кількості дефектів у структурі, таких як порушення на межах зерен, які менш виражені у товстіших шарах.

Таким чином, правильне регулювання товщиною та умовами осадження тонких плівок NbN дозволяє адаптувати їх властивості до вимог конкретного надпровідникового застосування.

1.2 Особливості карбідів на основі W та Nb

Системи на основі карбідів дуже відрізняються від своїх відповідних нітридних аналогів. Основною причиною цього є можливість утворення вільного вуглецю, наприклад, у вигляді аморфної фази, $a\text{-C}(\text{:H})^1$, що оточує нанокристалічні зерна карбиду [3]. Це призведе до утворення плівок з нижчою

твердістю при вищому вмісті вуглецю порівняно з відповідними нітридними плівками перехідних металів та обмежить їх використання, наприклад, у ріжучих інструментах. Однак це також відкриває можливість для створення, наприклад, покриттів з низьким тертям, використовуючи корисні властивості вуглецю для формування графітових структур у трибологічних контактах.

Карбід вольфраму (WC) має надзвичайно високу температуру плавлення та широко використовується для створення термостійких і зносостійких покриттів. Такі покриття забезпечують покращення експлуатаційних властивостей поверхонь, зокрема, підвищують твердість, міцність і стійкість до зношування. При нанесенні методом високошвидкісного киснево-паливного напилення властивості покриттів можна точно регулювати, змінюючи об'ємну частку твердих частинок і розмір зерен.

Залежно від вимог, покриття WC можуть бути адаптовані до різних умов експлуатації. Це особливо актуально в аерокосмічній галузі, де критичні компоненти – такі як осі, штифти, підшипники шасі чи елементи турбін – підвищують зносостійкість і забезпечують ефективний бар'єр проти високотемпературної корозії, зокрема в умовах дії агресивних газів [12].

Нітрид вольфраму (WN) забезпечує відмінну термічну стабільність і твердість, у той час як карбід вольфраму (WC) має високу термічну стабільність, добру механічну міцність і стійкість до окислення.

Отже, WC-покриття оптимальні для захисту деталей від механічного зношування та високотемпературного окислення, тоді як WN-покриття ідеально підходять для застосувань, що вимагають термостійкості, хімічної інертності та електропровідності.

Карбід ніобію (NbC) є потенційно перспективним покриттям, яке використовують для армування композиційних твердих плівок завдяки своїй дуже високій твердості порівняно з іншими видами карбідів (рис 1.2), з високою хімічною стабільністю. Такі характеристики роблять його ефективним у ролі

багатофункціонального захисного покриття для підвищення зносостійкості та корозійної стійкості деталей, особливо в агресивних хімічних або термічних середовищах.

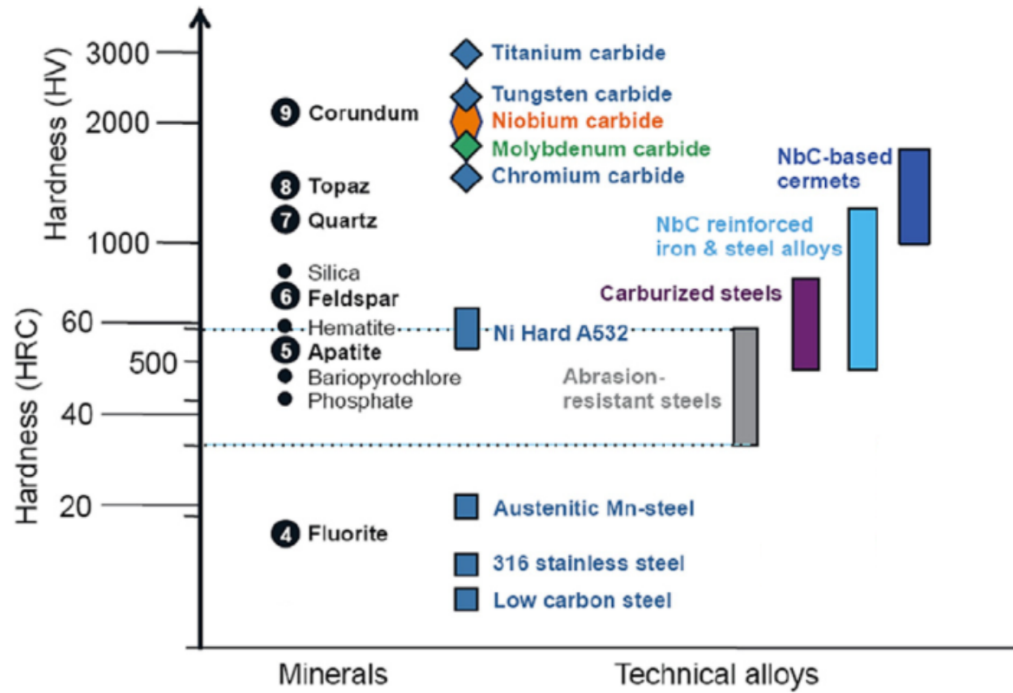


Рис. 1.2. Порівняльна характеристика твердості карбідів з іншими матеріалами [10]

Разом із високою твердістю, NbC відрізняється значною в'язкістю, великим модулем Юнга та дуже високою температурою плавлення. Завдяки цьому покриття на основі NbC здатні витримувати екстремальні температурні навантаження без втрати функціональних властивостей [15]. Такі покриття особливо ефективні в ріжучих інструментах, де забезпечують стійкість до зношування і зберігають механічну міцність навіть при роботі з жорсткими матеріалами, наприклад, вуглепластиками. Вони значно подовжують термін служби інструменту й дозволяють обробляти композитні матеріали з підвищеною точністю.

РОЗДІЛ 2

ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ ПОКРИТТІВ

2.1 Іонно-плазмова технологія

Іонно-плазмове напилення – це метод фізичного осадження з парової фази (PVD, physical vapor deposition), під час якого на поверхню підкладки наноситься тонке функціональне покриття із застосуванням іонізованої плазми. Основною особливістю цього методу є пряме перетворення електричної енергії на енергію технологічного впливу, що базується на структурно-фазових перетвореннях в конденсаті, який осаджується на поверхню, або у самому поверхневому шарі деталі, розміщеної у вакуумній камері [14]. Метод широко використовується у машинобудуванні, мікроелектроніці, медицині, оптиці та інших високотехнологічних галузях.

Іонне розпилення являє собою фізичний процес вибивання атомів із поверхні твердого тіла внаслідок бомбардування її високоенергетичними іонами, зазвичай іонами аргону Ar^+ , схема якого представлена на рис. 2.1.

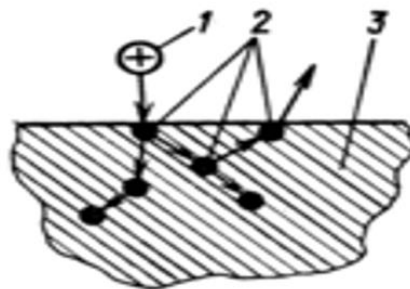


Рис 2.1. Схема іонного розпилення [17]:

1 – іон, 2 – поверхневий атом, 3 – речовина, що розпорошується

Іон 1 прискорюється в електричному полі та вдаряє по поверхні речовини 3 і передає імпульс енергії атомам цієї речовини, зокрема, атому 2. Енергія передається у вигляді підповерхневого каскаду зіткнень (позначено стрілками). Відбувається непружне зіткнення з атомами твердого тіла. У тому випадку, коли поверхневий атом 2 речовини 3, що розпорошується, одержить достатній

для розриву зв'язку з найближчими сусідніми атомами імпульс енергії, спрямований від поверхні, він покине її. Напрямок польоту цього атома відповідає напрямку отриманого імпульсу. Усі вибиті атоми утворюють потік, який може осаджуватись на підкладці для напилення, або покидати камеру для травлення.

Принцип дії пристроїв іонного розпилення заснований на таких фізичних явищах, як іонізація часток газу, тліючого розряду у вакуумі й розпилення речовин бомбардуванням прискореними іонами.

Показником ефективності процесу іонного розпилення є коефіцієнт розпилення. Y , що являє собою середню кількість атомів мішені, які вибиваються з її поверхні одним падаючим іоном. Зазвичай, коефіцієнт напилення становить від часток одиниць до декількох одиниць. Він залежить від енергії іона, його маси, кута падіння, матеріалу, що розпоршується й стану його поверхні.

Ключовими технологічними параметрами при осадженні покриттів іонно-плазмовим методом є негативна напруга зміщення прикладена до підкладки та струм дуги на катоді. Негативна напруга зміщення підкладки впливає на енергію іонів, що осаджуються на поверхню підкладки, відповідно, змінюючи її величину в діапазоні від -50 В до -200 В, можна регулювати щільність, виникнення дефектів та ступінь ущільнення мікроструктури. Струм дуги на катоді визначає інтенсивність випаровування матеріалу катода та іонізацію парів. При формуванні покриттів на основі тугоплавких та перехідних металів величина струму підбирається окремо. Так, для тугоплавких металів вона знаходить в діапазоні $130-150$ А, а для перехідних металів в межах $110-120$ А. Змінюючи зазначені параметри, можна цілеспрямовано формувати структуру покриття (аморфну, нанокристалічну, тощо), а також фазовий склад (утворення нітридів тугоплавких та перехідних металів чи твердих розчинів на їх основі).

Також суттєво змінюється елементний розподіл на границях шарів та на міжфазних границях.

Таким чином, контроль налаштувань процесу іонно-плазмового напилення дозволяє формувати тверді, функціональні покриття з оптимізованими характеристиками, що робить їх перспективними для використання в умовах екстремальних механічних та термічних навантажень, наприклад, для ріжучого інструменту, штампів, а також для деталей у агресивному середовищі.

Ефективна підготовка підкладки є найважливішим етапом технології нанесення захисних покриттів, оскільки саме вона забезпечує потрібний рівень адгезії між покриттям та матеріалом основи (підкладкою). Кількість міжфазного контакту напряму залежить від чистоти, стану поверхні та характеру мікрорельєфу підкладки, що визначає надійність та довговічність захисного шару при роботі.

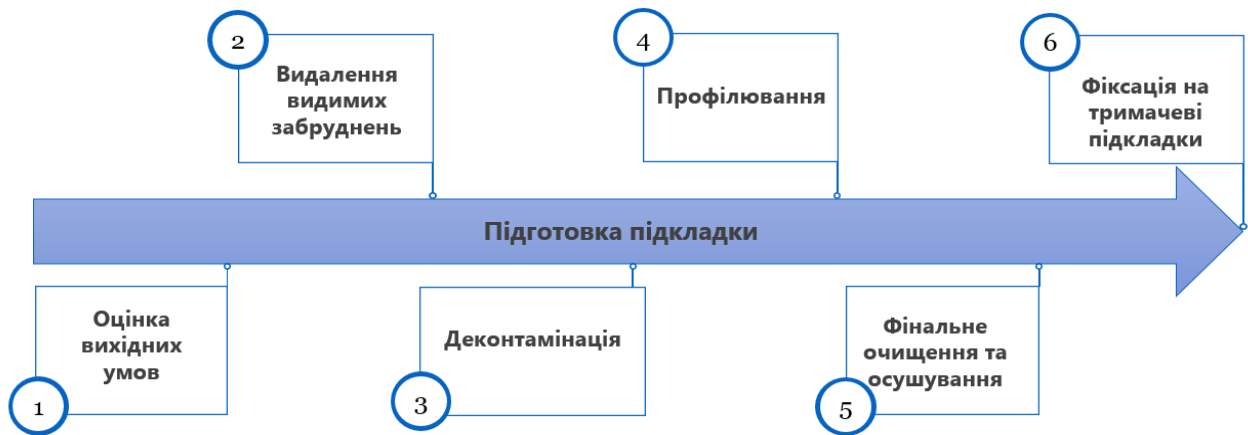


Рис 2.2. Етапи підготовки підкладок для нанесення покриття іонно-плазмовою технологією.

Процес підготовки містить дві ключові стадії: очищення та профілювання поверхні. Очистка напрямлена на видалення забруднень. На початковому етапі виконується оцінка стану поверхні підкладок для виявлення типових забруднень: пухких окисних шарів (наприклад, іржа на інструментальних сталях), пилу, органічних з'єднань, слідів масел та жирів. Ці забруднення можуть суттєво знизити адгезію покриття. Первинне очищення виконується

продувкою стислим повітрям, після чого поверхня знезаражується. Цей етап видаляє як механічні, так і хімічні забруднювачі (вуглеводні, останки миючих засобів, хлориди, оксиди, органічні з'єднання з низькою поверхневою енергією, рис. 2.3.). Найбільш ефективним методом на цьому етапі вважається ультразвукова очистка у спиртовому середовищі, що сприяє глибокому проникненню рідини у мікронерівності поверхні. При цьому слід враховувати, що навіть за використання високочистих реагентів поверхня залишається сприятливою до вторинного забруднення внаслідок присутності кисловмісних компонентів повітря. Такі оксиди мають високу поверхневу енергію та легко адсорбують органічні речовини, що додатково знижує адгезійну здібність. Саме тому перед фіксацією підкладки в установці для іонно-плазмового напилення поверхня додатково піддається травленню, напрямленому на видалення остаточних оксидів та формування активного стану поверхні.

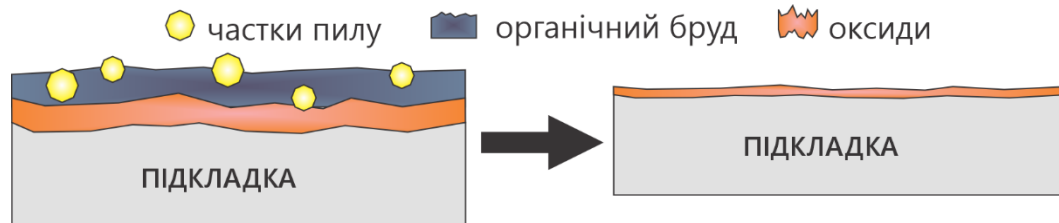


Рис 2.3. Процес деконтамінації поверхні підкладки для нанесення покриття іонно-плазмовою технологією.

Після завершення деконтамінації проводиться профілювання поверхні підкладки, що є важливою умовою для формування надійного міжфазного контакту. Профілювання сприяє не тільки механічному зчепленню покриття з основою, а і покращує розподіл напружень у ньому. Застосовуються механічне шліфування з використанням наждачного паперу на основі карбиду кремнію (SiC) різної зернистості та полірування алмазними суспензіями з різними розмірами мікрочастинок. Оптимальний профіль підкладки поверхні формується в залежності від послідовності обробки та характеристик абразивного матеріалу. При цьому важливо виключити формування

мікротріщин та локальних дефектів, а також контролювати остаточні напруження, які можуть негативно вплинути на стійкість покриття.

Останнім етапом підготовки підкладки є повторне (фінальне) очищення для видалення частинок абразиву, полірувальних середовищ та можливих залишків продуктів зносу. Застосовується ультразвукова ванна з миючим розчином, після чого слідує ретельне ополіскування деіонізованою водою та повне висушування. Останній етап особливо важливий, так як наявність вологи на поверхні може стати причиною утворення дефектів при осадженні (пори та міжфазові розриви). Ретельно організована підготовка підкладки – це основа формування високоякісних покриттів, що забезпечують надійні експлуатаційні характеристики виробів, особливо при використанні технологій іонно-плазмового осадження.

Процес нанесення покриттів методом CAE-PDV можна умовно розділити на декілька послідовних етапів, як зображено на рис. 2.4.



Рис 2.4. Технологічні операції виконані при нанесенні покриттів іонно-плазмовою технологією.

Загрузка та розміщення підкладок. Попередньо підготовлені підкладки фіксуються у камері осадження на тримачеві. Відстань між мішенями (катодами) та підкладками підбирається з урахуванням оптимального балансу між інтенсивністю осадження та мінімізацією теплового впливу – як правило, вона становить близько 250 мм. Така відстань знижує ймовірність перегріву підкладки через випромінювання від дугових джерел.

Підготовка камери та нагрів. Процес починається зі створення високого вакууму, необхідного для запобігання забруднень покриття та неконтрольованих реакцій компонентами залишкового газу. Рівень залишкового тиску досягає ($10^{-3} - 10^{-4}$ Па. Далі здійснюється нагрів камери та підкладок до робочої температури, зазвичай до 500°C , з метою активізації поверхневих процесів та покращення адгезії.

Плазмове травлення (іонне очищення). До початку осадження проводиться плазмове травлення поверхні підкладок, метою якого є видалення залишків забруднень та формування активної шорсткої поверхні для покращення міжфазного зчеплення. Для цього використовується високоенергетичне іонне бомбардування металевими іонами (з металевих катодів) за негативної напруги зміщення підкладки близько -1000 В. При цьому підкладки обертаються, що забезпечує рівномірність впливу металевих елементів обох катодів. Висока енергія іонів призводить до видалення молекулярних забруднень та мікроскопічних оксидних плівок, а також збільшує мікрощорсткість поверхні.

Отримання дуги та формування плазми. Процес випаровування матеріалу покриття починається з запуску дугового розрядку між катодом та допоміжним електродом. На катоді формуються катодні плями – області локального плавлення та інтенсивної іонізації, в яких спостерігається висока густина струму. У результаті відбувається ерозія катода та випаровування матеріалу у вигляді плазми.

Введення реактивних газів. Для формування нітридних та карбідних покриттів до робочої камери подаються реактивні гази – азот (N_2) для нітридів та ацетилен (C_2H_2) для карбідів. Під впливом високоенергетичної плазми ці гази іонізуються та дисоціюють, беручи участь у реакціях синтезу твердої фази покриття.

Осадження покриття. Плазма, що утворилася, містить металеві та іонізовані газові компоненти та прямує до поверхні підкладки. Для збільшення

швидкості та енергії осадження на підкладку подається негативна напруга зміщення ($-50 \div -200$ В). Це створює електричне поле, що прискорює позитивно заряджені іони до поверхні, що, в свою чергу, покращує щільність покриття та адгезію. Процес осадження супроводжується конденсацією іонів покриття на підкладці, хімічною взаємодією між компонентами плазми та підкладки, а також утворенням суцільного тонкого шару покриття. Для отримання багатошарових структур використано чергування режимів струму дуги та реактивних потоків, що дозволяє варіювати склад та властивості покриття в залежності від товщини окремих шарів.

На рис. 2.5 показано конфігурацію установки іонно-плазмового напилення, що була використана нанесення покриттів у цьому дослідженні. Одношарові та багатошарові покриття наносилися за змінними технологічними параметрами, як показано в таблиці 2.1.

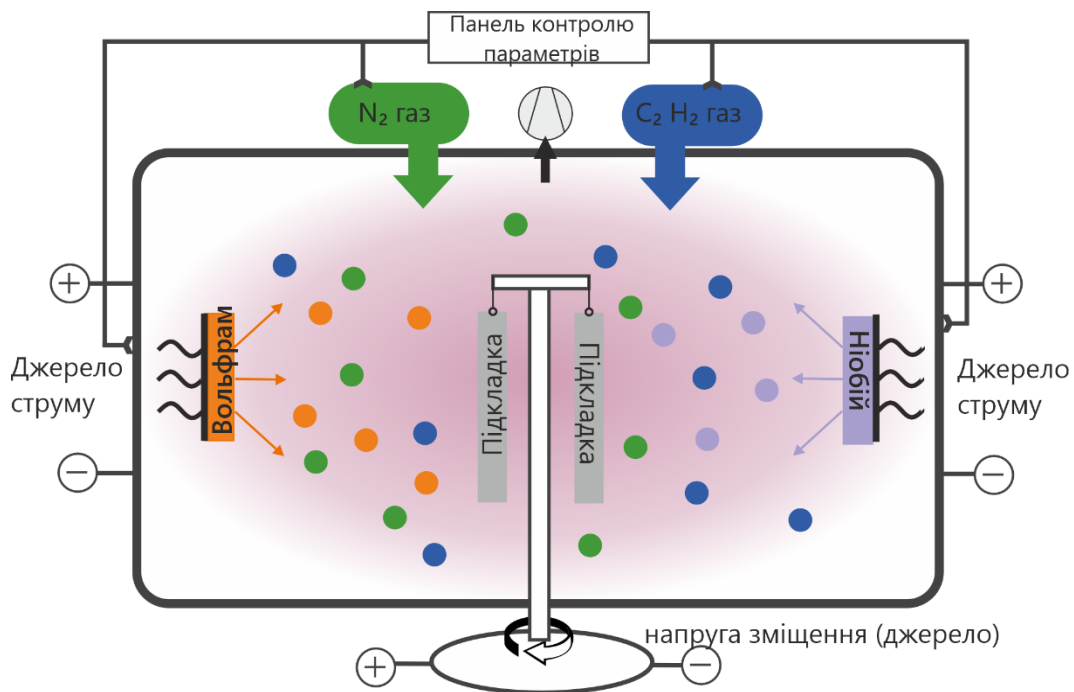


Рис 2.5. Схематичне зображення установки для іонно-плазмового напилення покриттів на основі W та Nb.

Таблиця 2.1. Параметри осадження експериментальних покриттів.

Матеріал	Матеріал підкладки	Покриття	Струм дуги I_d	Напруга	Реакційний газ	Робочий
----------	--------------------	----------	------------------	---------	----------------	---------

катодів			А	зміщен- ня U_b , V		тиск P , Pa
W 99.97 ваг.%	12X18H9T (15 × 15 × 2.5 мм)	1-WNbN/WNbC	130/120	-200	N ₂ /C ₂ H ₂	0.4
		2-WNbN/WNbC	150/110			
		3-WNbN/WNbC	150/115	-120		
Nb 98.2 ваг.%		1- WNbN	120/90	-200	N ₂	
		2- WNbN	130/130	-100		
		3- WNbN	130/120	-50		

Процес нанесення розпочинався випаровуванням атомів покриття з мішені, що досягалося шляхом ініціювання дуги на катоді. Ініціювання дуги забезпечувалося за допомогою пускової дуги, що генерувалася шляхом подачі високої напруги на допоміжний електрод, який зазвичай розташовується поблизу поверхні катода. На поведінку дуги впливали різні властивості катода, включаючи його геометрію, склад матеріалу та рівень чистоти. Зосереджена на поверхні катода згенерована дуга призводила до утворення нестационарних мікроплям, які називаються катодними плямами, на мішені.

Завершення процесу (охолодження). Після закінчення осадження починається етап контрольованого охолодження. Камера охолоджується із застосуванням систем водневого охолодження, що запобігає термічним напруженням та утворенню тріщин у покритті. Після вирівнювання тиску до атмосферного підкладку виймають з камери.

Таким чином, іонно-плазмовий метод випаровування представляє собою один з найбільш ефективних підходів до нанесення покриттів з тугоплавких металів та їх з'єднань. Він заснований на іонізації матеріалу катода через дуговий розряд та осадженні іонного потоку на підкладку в умовах вакууму. Завдяки високій енергії іонів та можливості точного контролю параметрів процесу цей метод дозволяє формувати композиційні покриття з заданими структурно-фазовими характеристиками та високою якістю зчеплення з підкладкою.

2.2 Методи структурного та хімічного аналізу

Мікроскопічні методи використовуються для вивчення наноструктури матеріалів, дозволяючи встановити розміри їхніх частинок, спостерігати межі розділення фаз і, таким чином, аналізувати будову різноманітних речовин і матеріалів. Одним із найпопулярніших та найдоступніших мікроскопічних методів є растрова електронна мікроскопія, що дає можливість отримувати зображення поверхні зразків з високою роздільною здатністю, аналізувати їх морфологію, топографію та елементний склад на нанорівні.

Принцип дії растрового електронного мікроскопа (РЕМ) ґрунтується на застосуванні електронного пучка, який при взаємодії з матеріалом зразка породжує різні сигнали. Поверхня зразка сканується сфокусованим електронним пучком, що поступово переміщується по ній. У процесі взаємодії електронів з речовиною виникають сигнали різного фізичного характеру – відбиті й вторинні електрони, Оже-електрони, рентгенівське випромінювання, фотони, поглинений струм тощо. Ці сигнали фіксуються та використовуються для синхронного формування зображення мікроструктури досліджуваного об'єкта на екрані. На рис 2.6. представлено типи випромінювання, що виникають в результаті взаємодії електронного пучка зі досліджуваним об'єктом.

У випадку растрового електронного мікроскопа зазвичай виявляють два типи електронів: відбиті електрони (BSE) та вторинні електрони (SE). Відбиті електрони (BSE) відбиваються назад після пружної взаємодії між електронним пучком і об'єктом дослідження. Натомість вторинні електрони (SE) виникають з атомів досліджуваного об'єкту в результаті непружних взаємодій електронного пучка з матеріалом.

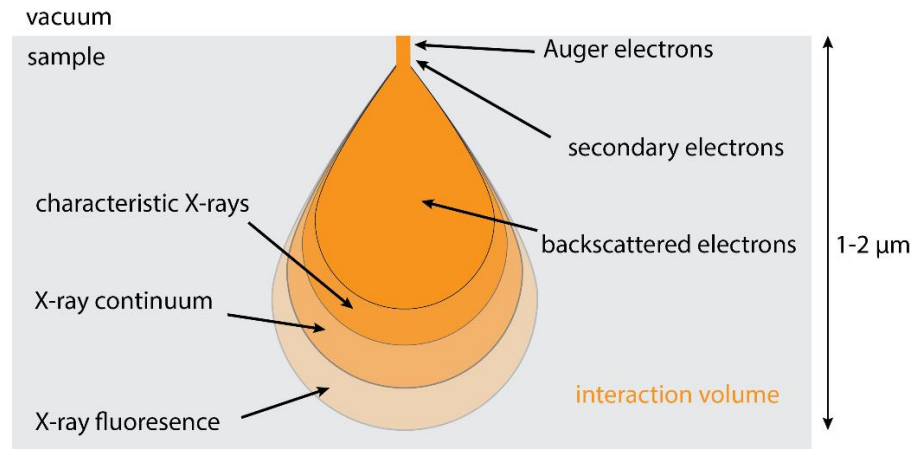


Рис. 2.6. Типи випромінювання, що виникають в результаті взаємодії електронного пучка зі об'єктом дослідження.

Зйомка зображень поверхні та поперечних перерізів покриттів цієї роботи проводилась за допомогою растрового електронного мікроскопа FEI Quanta 600 FEG, з використанням двосегментних та концентричних детекторів розсіяних електронів. Напруга прискорення варіювалася в межах 20 – 30 кВ, а збільшення досягало до 100 тисяч разів. Максимальна роздільна здатність растрового електронного мікроскопа при напрузі 30 кВ становила 2,5 нм. На основі отриманих РЕМ-зображень було проаналізовано загальну структуру поверхні та поперечного перерізу покриття, вивчено будову окремих шарів, стан меж між покриттям і підкладкою, а також між самими шарами. Крім того, проведено вимірювання загальної товщини покриття та товщини бішару у випадку багат шарових покриттів.

Схематичне зображення будови енергорозсіювального спектрометра, що використовується для вивчення хімічного складу покритті, наведене на рис. 2.7. Його робота базується на наступному принципі: рентгенівське випромінювання, що утворюється внаслідок взаємодії електронного пучка із зразком, проходить через тонке берилієве вікно всередину криостата, який є світлонепроникним. Усередині криостата, у вакуумному середовищі, розміщено охолоджений напівпровідниковий детектор – монокристал кремнію з власним типом провідності. Такий детектор також відомий як PIN50-діод, оскільки його краї

мають області p - і n -типу, до яких прикладена зворотна напруга. Щоб створити широку область з власною провідністю, кремній легується літієм, що нейтралізує центри рекомбінації електронів і дірок.

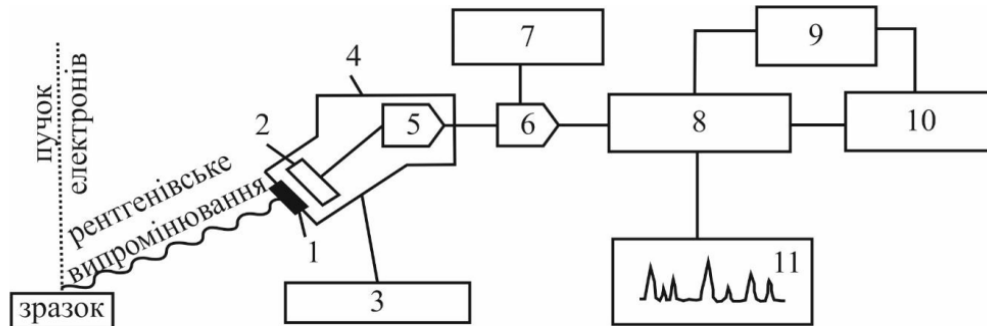


Рис. 2.7. Схема спектрометра з дисперсією за енергією: 1 – берилієве вікно; 2 – детектор; 3 – джерело зміщення; 4 – криостат; 5 – первинний підсилювач; 6 – основний підсилювач; 7 – схема подавлення накладення імпульсів; 8 – багатоканальний аналізатор; 9 – блок виведених даних; 10 – комп'ютер; 11 – блок для візуальної індикації.

При поглинанні кожного фотона рентгенівського випромінювання виникає високоенергетичний фотоелектрон, який витрачає більшу частину своєї енергії на створення електронно-діркових пар. Далі ці пари розділяються під впливом прикладеної напруги, формуючи імпульс заряду, який підсилюється в попередньому підсилювачі та перетворюється на імпульс напруги. Потім сигнал знову підсилюється і надходить у багатоканальний аналізатор, де імпульси розподіляються за амплітудою. Це розподілення імпульсів по амплітуді передається безпосередньо до комп'ютера для подальшої обробки, тобто, для отримання зображення спектральних ліній та аналізу елементного складу досліджуваного об'єкту.

Одним з ключових методів дослідження структури матеріалів є рентгеноструктурний аналіз. Він дозволяє визначати розташування атомів у кристалі, параметри решітки, фазовий склад, дефекти та орієнтації. Коли рентгенівські промені падають на кристал, вони розсіюються атомами. При

певних кутах розсіяні хвилі інтерферують конструктивно – тобто дифрагують. Ці дифракційні піки фіксуються детектором та використовуються для відновлення структури кристала.

Метод рентгенівського спектрального аналізу було використано для дослідження хімічного складу покриттів за допомогою спектрометра Oxford Instruments Inca Wave, встановленого в растровому електронному мікроскопі FEI Quanta 600 FEG. Роздільна здатність енергії під час експерименту становила 120 еВ, а концентрація елементів визначалася з точністю до 0,01 % для важчих елементів W та Nb, та близько 0,55 % для легших елементів C, N і O. Зйомка спектрів проводилася за наступних умов – рівень сигналу становив приблизно 3000–3500 імпульсів за секунду, мертвий час детектора змінювався в діапазоні 35 – 45 %. Розрахунок вмісту елементів у досліджуваному об'єкті проводився за допомогою програмного забезпечення INCA, що постачається разом з растровим електронним мікроскопом.

Дослідження структурно-фазового стану проводилось методом рентгеноструктурного аналізу. Фокусування проведено за схемою вертикальної геометрії Брегга-Брентано, що показана на рис. 2.8.

Рентгеноструктурні дослідження проведено за допомогою рентгенівського дифрактометра Panalytical Empyrean, що працював за напруги 40 кВ та струму 40 мА, у випромінюванні Cu-K α з довжиною хвилі $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. Шлях падаючого променя складався з фіксованої програмованої щілини розсіювання ($0,5^\circ$) з фіксованою щілиною проти розсіювання (1°), нікелевого β -фільтра, щілини Соллера $0,04$ рад та фіксованої маски 10 мм. Дифракційний шлях променя був сформований за допомогою детектора PIXcel3D-Medipix3 в режимі скануючої лінії (1D) з активною довжиною $3,3485^\circ 2\theta$. Рентгенівські спектри були отримані в межах 2θ від 20° до 90° з кроком $0,02^\circ$ та тривалістю накопичення імпульсів у кожній точці 10 с (залежно від ширини та інтенсивності дифракційних максимумів).

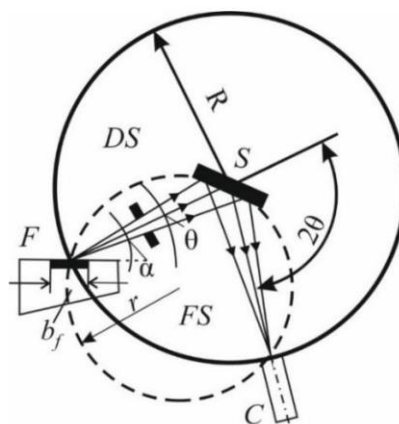


Рис. 2.8. Рентгенооптична схема фокусування дифрактометра за схемою Брегга-Брентано: S – зразок, C – детектор, F – рентгенівська трубка, FS – фокусна окружність, DS – окружність гоніометра.

Для ідентифікації фаз використовувалися довідкові картки з банку стандартів дифракційних спектрів ICDD (Міжнародний центр дифракційних даних) та дані, зазначені в них. Для аналізу рентгенівських зображень було використано програмне забезпечення Origin. Зокрема, було виконано обробку сигналу, згладжування та видалення фону, розраховано кількість дифракційних піків та визначено положення їх максимумів, а також розраховано величину розширення дифракційного піку та його інтенсивність.

РОЗДІЛ 3

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ВИВЧЕННЯ СТРУКТУРИ ТА МОРФОЛОГІЇ КОМПОЗИЦІЙНИХ ПОКРИТТІВ

Процес мікроструктурної еволюції у композиційних покриттях на основі W та Nb, що були отримані іонно-плазмовою технологією, представляють собою сукупність етапів, що послідовно показані на рис 3.1. Цей процес починається з конденсації рухомих частинок атомів покриття, відомих як адатоми, на поверхні підкладки, що призводить до нуклеації, росту ядер, встановлення межі розділу «покриття-підкладка» та подальшого росту покриття.

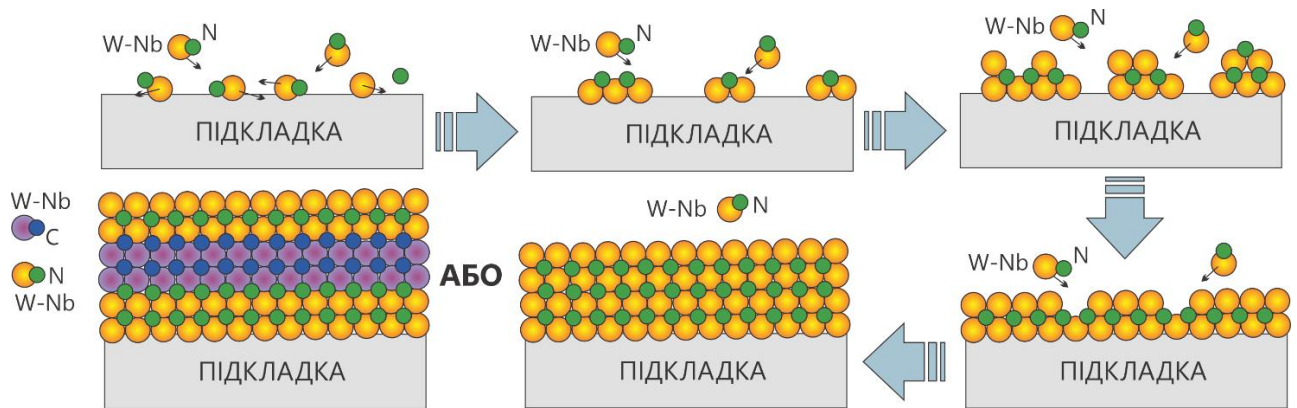


Рис 3.1. Схема мікроструктурної еволюції при формуванні покриттів методом іонно-плазмового наплення. Конденсація атомів – нуклеація – ріст ядер – формування інтерфейсу – неперервне зростання плівки.

Спочатку адатоми конденсуються на поверхні підкладки. Під час цієї конденсації вони втрачають енергію від зіткнень з іншими, утворення хімічних зв'язків з атомами поверхні підкладки або удару об адатоми, які вже зчеплені з підкладкою. Переважні місця для вхідних адатомів зазвичай включають поверхневі дефекти або домішки. На цій фазі рух адатомів в першу чергу залежить від міцності зв'язку. Після конденсації відбувається нуклеація, причому кожен конденсований адатом діє як місце для подальшого росту покриття. На нуклеацію атомів покриття значною мірою впливають кристалічна структура підкладки, енергія зв'язку адатомів, профіль поверхні підкладки. Після нуклеації ріст ядер включає зв'язок між утвореними ядрами та вхідними

адатомами або вже існуючими конденсованими адатомами шляхом поверхневої дифузії. Це зростання призводить до створення хаотично орієнтованих острівців, які згодом об'єднуються, утворюючи міжфазну область.

Після формування межі розділу почалася фаза безперервного росту покриття. Ця фаза характеризується постійним зародженням конденсуючих адатомів на межі розділу, що супроводжується постійним зростанням, при якому раніше нанесені частинки покриття послідовно огортаються вхідними. Протягом цього процесу відбувається укрупнення зерен, про що свідчить коалесценція острівців. Основним стимулом для міграції меж острівців є необхідність мінімізувати крайові та поверхневі енергії, завдяки чому острівці з нижчою щільністю енергії асимілюють ті, що мають вищу щільність. Цей процес є дуже конкурентним, оскільки кристалографічні площини з вищою щільністю є кращими, що призводить до прискореного росту порівняно з менш щільними площинами. Різниця в швидкостях росту між різними кристалографічними площинами породжує неоднорідну морфологію поверхні покриття, тим самим сприяючи підвищенню шорсткості поверхні нанесеного покриття. Це явище особливо виражене, коли потік вхідних адатомів є скосим або коли адатоми мають низьку енергію. За цих специфічних умов вплив геометричного затінення стає значно вираженим, при цьому піки швидкозростаючих площин захоплюють усі адатоми, що надходять, що, в свою чергу, затьмарюють западини повільніше зростаючих площин.

3.1 Структура та морфологія WNbN покриттів

Мікроструктура моношарових WNbN покриттів, отриманих іонно-плазмовою технологією, представлена на рис. 3.2.

РЕМ-зображення з високою роздільною здатністю показують періодичну наноструктуру монопокриттів, яка може виникати внаслідок кількох факторів. Перший фактор стосується режиму обертання підкладки, що відбувається перед двома катодами (W та Nb) та призводить до чергування потоків W та Nb під час

процесу осадження. Така поведінка породжує періодичні зміни складу («псевдошар» багатий на W \leftrightarrow «псевдошар багатий» на Nb), навіть в межах одного циклу моношарового осадження.

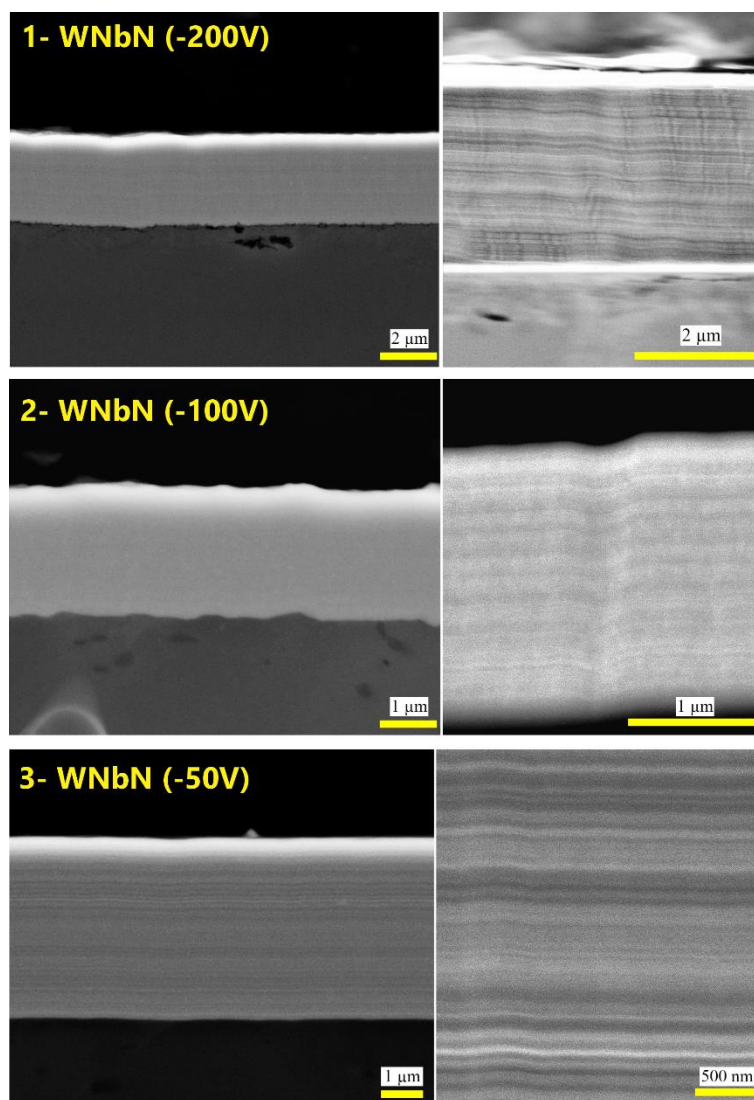


Рис 3.2. Поперечний переріз моношарових покриттів WNbN, отриманих іонно-плазмовою технологією.

Другий фактор пов'язаний з обмеженою взаємною дифузією, яка пояснюється низькою температурою підкладки. Катодно-дугове осадження зазвичай відбувається при помірних температурах підкладки. Обмежена теплова дифузія перешкоджає повному змішуванню шарів W та Nb під час осадження, тим самим зберігаючи модуляції складу, що виникають внаслідок циклів обертання. Це явище ще більше посилює вигляд «псевдошарової» структури,

незважаючи на те, що осадження технічно класифікується як моношарове. Третій фактор включає високу іонізацію та спрямованість. Під час процесу іонно-плазмового напilenня іони металів потрапляють на підкладку з високими енергіями та спрямованими структурами. Ця характеристика може посилювати вплив кутових розбіжностей потоку, спричинених обертанням, сприяючи коливанням складу в міру проходження осадження.

РЕМ-спостереження виявили помітні зміни в мікроструктурі моношарових покриттів $WNbN$, що відповідають зменшенню напруги зміщення підкладки. При найнижчому прикладеному зміщенні -50 В покриття демонструє чітко шарувату структуру, що характеризується гострими та добре визначеними межами розділу, які залишаються помітними навіть при відносно малому збільшенні. Стовпчасті особливості не є помітними, і макрочастинки або дефекти теж відсутні. При цій зниженій напрузі зміщення іонне бомбардування мінімізується, що призводить до зменшення пошкоджень та перемішування. Це середовище сприяє розвитку високовпорядкованої та періодичної наноструктури, хоча й зі зниженою щільністю, що досягає загальної товщини $4,4$ мікрона. При підвищенні напруги зміщення до -100 В покриття демонструвало помірну щільність, що супроводжується більш гладкою періодичною наноструктурою без видимих дефектів. Поява стовпчастого росту не спостерігалася. Ефекти повторного розпилення почали впливати на чисту швидкість осадження, що призвело до товщини покриття $2,3$ мкм. При найвищому прикладеному зміщенні -200 В морфологія покриття виявила відносно щільну та компактную структуру з дрібним, безликим контрастом на зображенні з малим збільшенням, що свідчить про високу щільність упаковки атомів. Інтенсивне іонне бомбардування при цьому зміщенні забезпечувало достатню енергію для сприяння безперервному повторному зародженню та реорганізації поверхні, що призводило до підвищеної щільності упаковки та кращої структурної когезії. Однак це енергетичне середовище також викликало

значне повторне розпилення легших елементів, таких як азот, що зменшило загальну швидкість осадження. Отже, кінцева спостережувана товщина покриття становила 3,2 мкм. Інтерфейс між покриттям та підкладкою виглядав чітко визначеним завдяки посиленій активації поверхні та покращеній адгезії в умовах опромінення високоенергетичними іонами.

Елементний склад моношарових покриттів WNbN суттєво залежить від прикладеної напруги зміщення підкладки. Монопокриття наносили в режимі обертання підкладки з використанням подвійних металевих катодів (вольфрам та ніобій) у присутності азоту як реакційного газу. Напруга зміщення підкладки змінювалася: -200 В, -100 В та -50 В для дослідження її впливу на склад отриманого покриття. Порівняльні діаграми, що ілюструють концентрацію елементів в моношарових покриттях WNbN, показані на рис. 3.3.

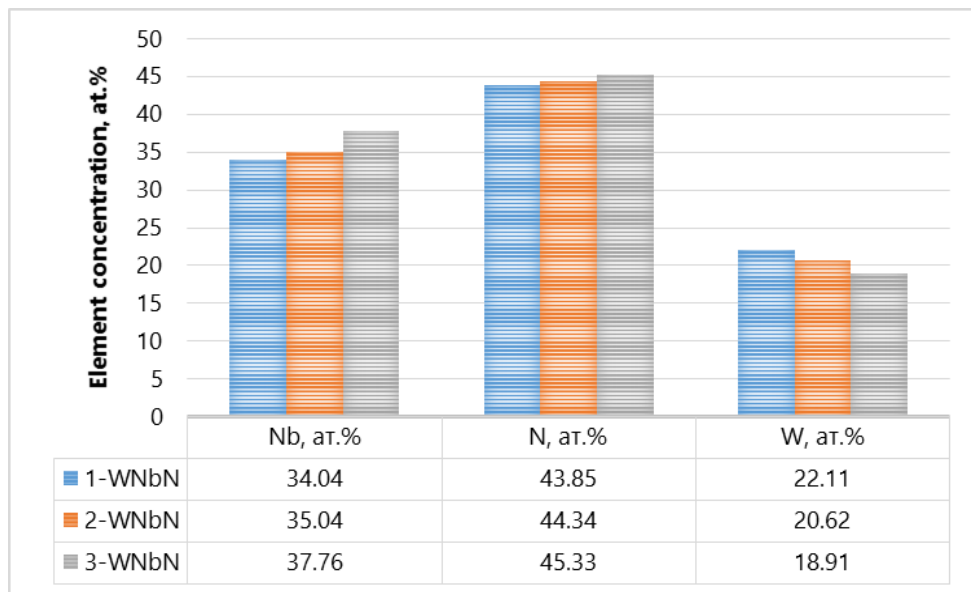


Рис. 3.3. Діаграми концентрації елементів моношарових покриттів WNbN, отриманих іонно-плазмовою технологією.

При вищій напрузі зміщення -200 В посилене іонне бомбардування призвело до значного повторного розпилення легших елементів, таких як азот і вуглець, з поверхні покриття. Це явище призвело до утворення покриттів, багатих на метал, з потенційним зсувом до субстехіометричних складів, особливо у фазах $WNbN_x$ з дефіцитом азоту. Хоча вища напруга зміщення

підкладки (-200 В) зазвичай пов'язана з посиленням включенням важких елементів, таких як вольфрам, через збільшення імпульсу іонів, спостережуваний склад покриття WNbN демонструє вищий вміст Nb. Ця невідповідність, ймовірно, пояснюється комбінацією факторів, включаючи вищий іонний потік і кращу ефективність іонізації Nb в умовах катодної дуги, більшу швидкість ерозії катодів Nb і, можливо, менш ефективне включення або більше повторного розпилення іонів вольфраму. Крім того, геометричні фактори, такі як положення підкладки та відносний вплив плазми під час обертання, могли ще більше сприяти накопиченню Nb. Ці ефекти, пораховані разом, призвели до утворення покриття WNbN, багатого на Nb, незважаючи на прикладену високу напругу зміщення.

Після зниження напруги зміщення до -100 В ефект повторного розпилення значно зменшився, тим самим посилюючи утримання азоту в покритті, що проявляється. Ця умова сприяла формуванню покриттів, які мають ближчий до стехіометричного складу склад, що характеризується більш збалансованим співвідношенням металу та неметалу. Відносне включення ніобію збільшувалося зі зменшенням різниці в кінетичних енергіях іонів між вольфрамом (W) та ніобієм (Nb).

При мінімальній напрузі зміщення -50 В бомбардування іонами зменшувалося, що призводило до найвищих рівнів включення азоту за всіх досліджуваних технологічних умов. Хоча це сприяло майже ідеальній стехіометрії, одночасно це підвищувало ризики, пов'язані з перенасиченням неметалевим елементом. У випадку покриттів WNbN це може призвести до розвитку багатих на азот аморфних областей або вторинних нітридних фаз. Крім того, було відзначено зменшення включення вольфраму, що пояснюється зменшенням внеску іонів важких металів у цей режим з нижчою енергією іонів.

На рис. 3.4 представлено рентгенограми моношарових покриттів WNbN. Усі дифрактограми демонструють широкі піки в діапазоні 2θ 30° – 80° , що вказує

на нанокристалічні або дрібнозернисті структури. Найбільш інтенсивні піки розташовані приблизно при $\sim 36,5\text{--}37^\circ$ (2θ), $\sim 42,5\text{--}43^\circ$ (2θ), $\sim 62,5\text{--}63^\circ$ (2θ) та $\sim 70\text{--}80^\circ$ (2θ). Ці піки можна віднести до гранецентрованої кубічної фази WNbN (структура типу NaCl), що узгоджується з δ -WN (PDF #25-1257) та δ -NbN (PDF #38-1155). Наявність піків у діапазоні $\sim 31,6\text{--}33,6^\circ$ (2θ), $\sim 46,8\text{--}47,4^\circ$ (2θ) та $\sim 60,38^\circ$ (2θ) свідчить про утворення другорядної гексагональної нітридної фази W_2N та/або Nb_2N , що узгоджується з гексагональною формою W_2N (PDF #25-1256) та гексагональною формою Nb_2N (PDF #17-0381).

Напруга зміщення підкладки є вирішальною для визначення кристалічної якості та розміру зерен моношарових покриттів WNbN, отриманих за допомогою іонно-плазмової технології.

Низьке зміщення -50 В призводить до бомбардування іонами з меншою енергією, що спричиняє меншу рухливість адатомів та меншу рекристалізацію, створюючи дрібнозернисту (нанокристалічну) структуру моношарового покриття 3-WNbN. Перший широкий пік з піками в $34,75^\circ$, $35,65^\circ$ та $36,9^\circ$ (2θ) свідчить про наявність кількох кристалографічних площин з різних фаз або орієнтацій, що накладаються. Пік при $34,75^\circ$ (2θ) відноситься до площини (111) кубічного NbN. Це свідчить про наявність багатих на Nb кубічних доменів у твердому розчині WNbN або про сегреговану кубічну фазу NbN, що утворюється в точках росту, де домінує Nb (через обертання дуги або зміну потоку мішені). Основний пік при $35,65^\circ$ (2θ) відноситься до гексагонального Nb_2N або W_2N з відбиттям (100). Пік при $36,9^\circ$ (2θ) відповідає площині (111) кубічного WN та вказує на багату на W область у твердому розчині WNbN. Інший широкий, але менш інтенсивний пік, зосереджений навколо $40,04^\circ$ та $42,4^\circ$ (2θ), є суперпозицією відбиттів (200) як від багатих на W, так і від багатих на Nb областей у кубічному твердому розчині WNbN. Пік при $\sim 40,04^\circ$ (2θ) чітко відноситься до відбиття (200) кубічного NbN або області твердого розчину WNbN, яка локально збагачена Nb. Пік при $\sim 42,4^\circ$ (2θ) чітко пов'язаний з

відбиттям (200) кубічного WN або області, багаті на W, у кубічному твердому розчині WNbN. Пік при $47,73^\circ$ (2θ) відноситься до незначного гексагонального Nb₂N або W₂N (104), які можуть утворюватися в N-дефіцитних областях. Широкий та найменш інтенсивний пік у діапазоні від $60,3^\circ$ до $62,2^\circ$ (2θ) є ключовою ознакою перекриваючих відбиттів від кубічної WNbN та потенційно незначних гексагональних нітридних фаз. Пік при $60,35^\circ$ (2θ) найімовірніше є гексагональним W₂N або Nb₂N (110). Пік при $62,23^\circ$ (2θ) чітко пов'язаний з кубічним твердим розчином WNbN з відбиттям (220). Широкий пік між $70,32^\circ$ та $73,75^\circ$ (2θ) є складеним піком. Пік при $70,32^\circ$ (2θ) відноситься до кубічного NbN (311) або області, багаті на Nb, у твердому розчині WNbN. Пік при $73,75^\circ$ (2θ) відповідає кубічному WN (311) або області, багаті на W, у твердому розчині WNbN.

Збільшення напруги зміщення до -100 В призводить до дещо більшого іонного бомбардування, що посилює поверхневу дифузію, сприяє росту кристалів та збільшує розмір зерен. Таким чином, моношарове покриття 2-WNbN утворюється з покращеною кристалічністю та більш чіткими піками. Невеликий пік, розташований при $31,64^\circ$ (2θ), вказує на утворення незначних гексагональних фаз W₂N або Nb₂N з відбиттям (100). Основний широкий пік складається з двох піків при $34,95^\circ$ та $36,97^\circ$ (2θ), що накладаються. Пік при $34,95^\circ$ (2θ) чітко відповідає кубічному твердому розчину (111) WNbN, збагаченому Nb. Пік при $36,97^\circ$ (2θ) відноситься до кубічного твердого розчину (111) WNbN, збагаченого W. Інший широкий, але менш інтенсивний пік, зосереджений навколо $40,15^\circ$ та $42,60^\circ$ (2θ), є суперпозицією (200) відбитків як від багатих на W, так і від багатих на Nb областей у кубічному твердому розчині WNbN. Пік при $44,37^\circ$ (2θ) є (210) відбитком кубічного твердого розчину WNbN, типовим для високоорієнтованих або щільних покриттів.

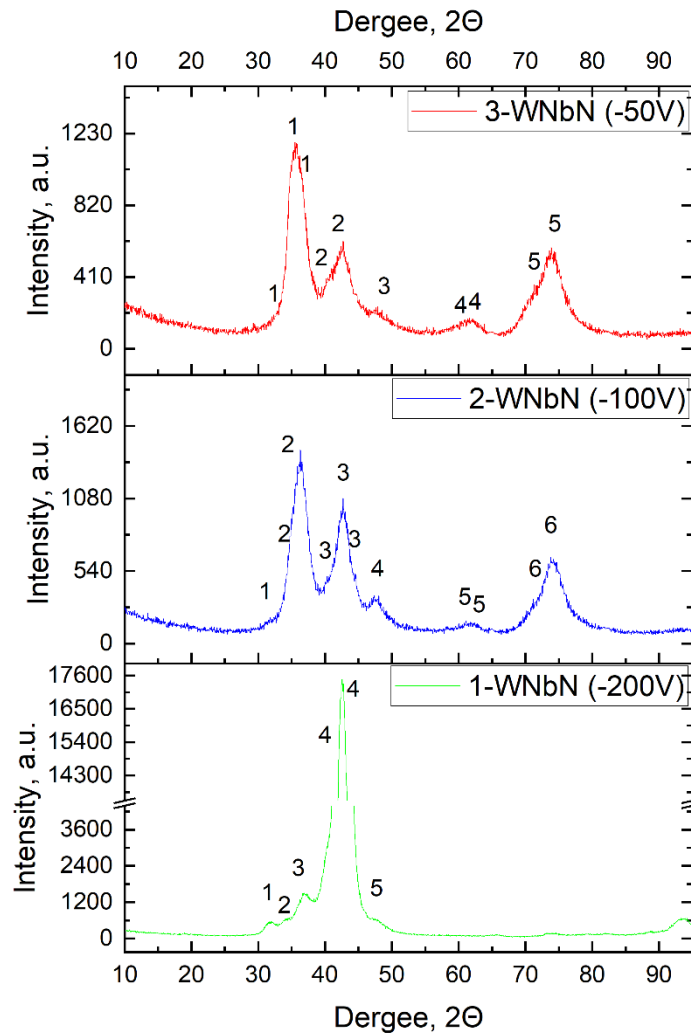


Рис. 3.4. Рентгенівські спектри моношарових покриттів WNbN, отриманих іонно-плазмовою технологією.

Пік при $47,45^\circ$ (2θ) відноситься до незначних гексагональних фаз Nb₂N або W₂N з відбиттям (104). Його присутність підтверджує наявність невеликої кількості вторинних фаз або те, що розрізняються більш дрібні структурні деталі. Широкий пік у діапазоні від $60,38^\circ$ до $62,01^\circ$ (2θ) складається з перекриваючих відбиттів кубічних та потенційно другорядних гексагональних нітридних фаз. Пік при $60,38^\circ$ (2θ) відноситься до гексагонального W₂N або Nb₂N (110). Пік при $62,01^\circ$ (2θ) чітко пов'язаний з кубічним WNbN (220). Широкий пік між $70,78^\circ$ – $74,0^\circ$ (2θ) відноситься до твердого розчину WNbN з

відбиттям (311), що узгоджується з іншими основними відбиттями (111), (200), (220) та розширюється складом (області, багаті на Nb та W).

При високій напрузі зміщення -200 В інтенсивне іонне бомбардування може спричинити ущільнення та, можливо, перекристалізацію, індуковану напруженням. Це призводить до появи більших зерен та чіткіших дифракційних піків. Надзвичайно висока інтенсивність також може бути під впливом ефектів переважної орієнтації (текстури). Дифракційний пік при $\sim 31,77^\circ$ (2θ) вказує на утворення гексагонального W_2N (або Nb_2N) як другорядної фази в моношаровому покритті 1-WNbN. Ці фази можуть демонструвати піки в діапазоні $31-32^\circ$ (2θ), зокрема, W_2N (100) $\rightarrow \sim 31,6-31,8^\circ$ (2θ) та Nb_2N (100) $\rightarrow \sim 31,5-31,7^\circ$ (2θ), і можуть утворюватися як вторинні або поверхнево-стабілізовані фази в азотодефіцитних областях, особливо в умовах високоенергетичного осадження. Пік при $33,63^\circ$ (2θ) також підтверджує попереднє припущення про наявність незначної гексагональної фази з відбиттям (101). Пік при $37,01^\circ$ (2θ) добре узгоджується з відбиттям (111) кубічної фази твердого розчину WNbN, де W та Nb є замісними, а параметр решітки знаходиться між параметром решітки WN та NbN. Пік при $39,9^\circ$ (2θ) відноситься до присутності гексагональної фази з відбиттям (102). Основний пік між піком при $42,5^\circ$ (2θ) - це пік (200) кубічного твердого розчину WNbN. Пік при $46,8^\circ$ (2θ) віднесений до гексагонального нітриду з відбиттям (103), що підтверджує наявність незначних фаз W_2N/Nb_2N .

На основі відбиттів (111)/(200) було якісно оцінено тенденцію розміру зерен наступним чином. Моношарове покриття 3-WNbN має найменший розмір зерен у діапазоні $\sim 5-7$ нм, моношарове покриття 2-WNbN має помірний ріст зерен з розмірами $\sim 10-12$ нм, а моношарове покриття 1-WNbN має найбільший розмір зерен у діапазоні $\sim 15-20$ нм.

3.2 Структура та морфологія WNbN/WNbC покриттів

Мікроструктура багат шарових WNbN/WNbC покриттів, отриманих іонно-плазмовою технологією, представлена на рис. 3.5. Очевидно, що усі покриття демонструють чітко визначені багат шарові структури, що свідчить про успішну модуляцію між шарами WNbN та WNbC. Періодичність та безперервність шарів зберігалися за всіх умов осадження, незважаючи на зміни струму дуги та напруги зміщення. Впровадження обертання підкладки сприяло стабільному покриттю осадження та мінімізувало ефекти затінення.

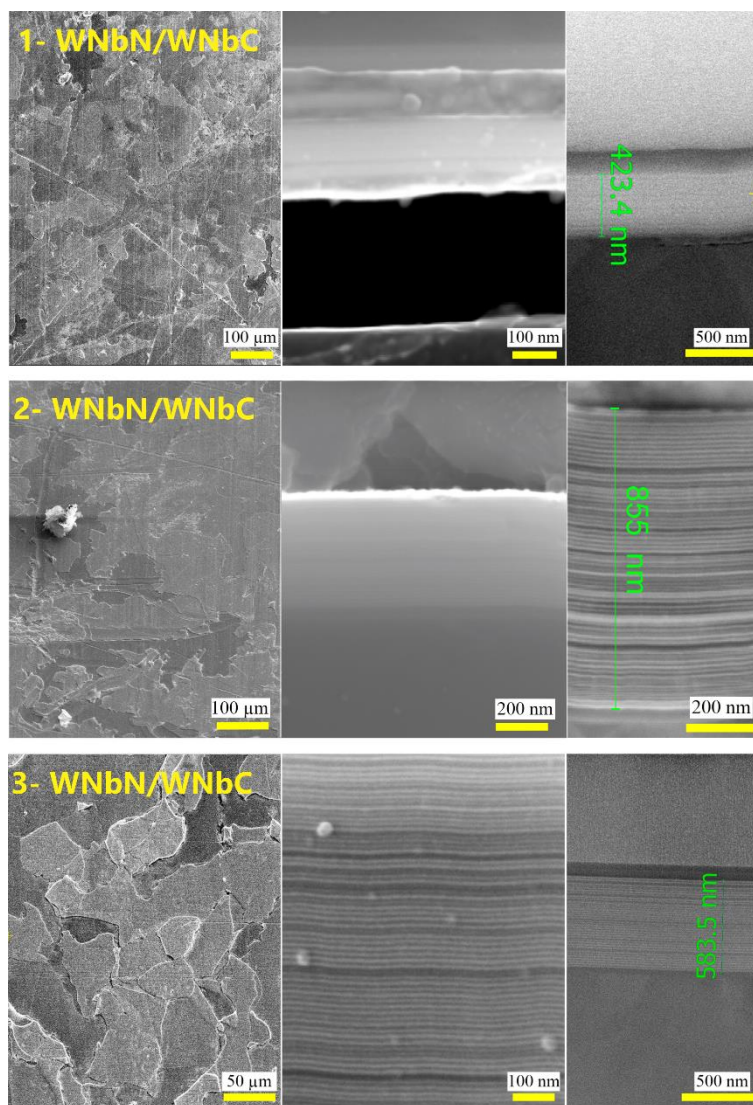


Рис 3.5. Поверхня та поперечний переріз багат шарових WNbN/WNbC покриттів, отриманих іонно-плазмовою технологією.

У випадку багат шарового покриття 1-WNbN/WNbC поверхня має відносно шорстку текстуру. Наявність структурних дефектів, таких як тріщини або розшарування, не є помітною, що свідчить про прийнятну адгезію покриття. Хоча багат шарова архітектура помітна, вона менш регулярна порівняно з альтернативними покриттями. Загальна товщина багат шарової області становить приблизно 423 нм. Деяке локалізоване переміщення на межі розділу може бути пов'язане з нижчим катодним струмом W та підвищеним вмістом Nb. Застосування вищої напруги зміщення (-200 В) призводить до щільнішої структури, але збільшення шорсткості поверхні через інтенсивне іонне бомбардування та ефекти повторного розпилення. Навпаки, багат шарове покриття 2-WNbN/WNbC має більш гладку поверхню, ніж попереднє покриття, з меншою кількістю дефектів поверхні. Це можна пояснити вищим катодним струмом W, який сприяє іонізації та рівномірності осадження. Спостерігається дуже регулярна багат шарова структура з чітко визначеними шарами, що чергуються, та загальною вимірною товщиною приблизно 855 нанометрів. Інтерфейси між шарами чіткіші, що вказує на покращене розділення фаз між нітридною та карбідною фазами. Підвищений струм на W-катоді 150 А, у поєднанні з інтенсивним іонним бомбардуванням, сприяє утворенню стовпчастої, компактної структури, що характеризується добре сформованою періодичністю шарів. Це означає покращену передачу кінетичної енергії та імпульсу під час циклів чергування осадження. Багат шарове покриття 3-WNbN/WNbC демонструє витончену структуру, що характеризується великими полігональними виступами, які можна спостерігати по всій поверхні. Утворення крапель менш помітне, а поверхня має більш компактний та гладкий вигляд, що свідчить про зменшене пошкодження поверхні, викликане іонами, що пояснюється зниженою напругою зміщення -100 В. Видно чітко впорядковану багат шарову структуру з чітко визначеними межами шарів та загальною вимірною товщиною приблизно 583,5 нм. Шари виглядають тоншими та більш

рівномірними, що вказує на контрольоване осадження, що відбувається за помірних енергій іонів. Зниження напруги зміщення з -200 В до -100 В призводить до зменшення повторного розпилення та більш точного формування шарів. Очікується, що підвищений вміст вольфраму, що виникає внаслідок струму дуги 150 А, дещо перевищить вміст ніобію, тоді як структурна модуляція залишається періодичною та стабільною.

Елементний склад багат шарових покриттів $WNbN/WNbC$ суттєво залежить від параметрів осадження, що використовуються під час іонно-плазмового процесу. Порівняльні діаграми, що ілюструють елементну концентрацію в багат шарових покриттях $WNbN/WNbC$, представлені на рис. 3.6. Очевидно, що відносна кількість азоту відносно вуглецю в багат шаровій структурі в першу чергу визначається енергією іонного бомбардування, на яку впливає напруга зміщення підкладки.

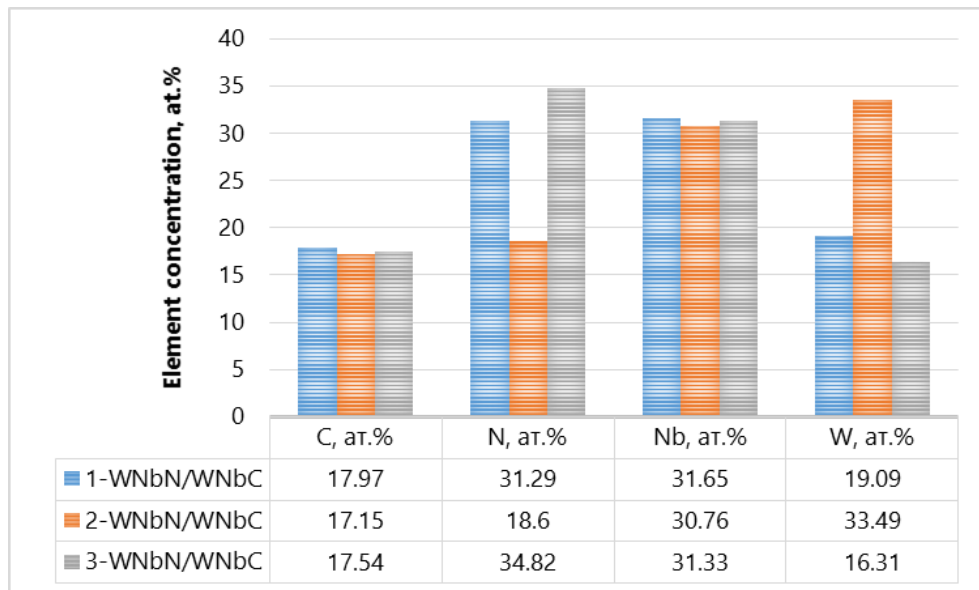


Рис. 3.6. Діаграми концентрації елементів багат шарових $WNbN/WNbC$ покриттів, отриманих іонно-плазмовою технологією.

При підвищеній напрузі зміщення -200 В збільшена енергія іонів сприяє повторному розпиленню легших елементів, таких як азот і вуглець. Хоча атоми азоту мають меншу атомну масу та вищу леткість порівняно з вуглецем, що робить їх більш схильними до повторного розпилення, тривалість осадження

нітридного шару була значно довшою, ніж для карбідних шарів ($N_2 = (55 \div 90)$ с, $C_2H_2 = (5 \div 10)$ с). Отже, за цих умов очікується, що азот домінуватиме над вуглецем у багат шаровій структурі. Після зниження напруги зміщення до -120 В спостерігається помітне зниження інтенсивності іонного бомбардування, що сприяє посиленню утримання азоту, особливо в шарах $WNbN$. Отже, хоча очікується, що вуглець буде більш переважати в цілому, очікується, що відносний вміст азоту зростатиме зі зменшенням напруги зміщення в результаті зменшення втрат на повторне розпилення. Відносні концентрації вольфраму (W) та ніобію (Nb) суттєво залежать як від відповідних налаштувань струму дуги, так і від властивостей, включаючи атомну масу та ефективність іонізації. При підвищеному струмі дуги 150 А для катода з вольфраму, на відміну від 130 А, потік іонів W демонструє суттєве збільшення, що сприяє підвищенню швидкості осадження вольфраму. Одночасно струм дуги, що подається на катод з вольфраму, є порівняно нижчим, 110 А або 120 А, що зменшує щільність іонів ніобію в плазмі. Примітно, що спостережувана концентрація Nb є надзвичайно високою, коливаючись від $30,76$ до $31,65$ ат.%, відносно W ($16,31$ та $19,09$ ат.%). Це явище можна пояснити двома основними факторами: збільшенням емісії макрочастинок та взаємодією енергії іонізації вольфраму та станів заряду іонів. Перший фактор полягає в тому, що вольфрамовий катод відомий своєю схильністю до випромінювання більшого об'єму макрочастинок (тобто крапель) через вищу температуру плавлення та унікальну поведінку випаровування. Ці макрочастинки зазвичай не інтегруються в проявне покриття та можуть прилипати до стінок камери або накопичуватися в системі, що призводить до чистого виснаження вмісту W в осадженому покритті при суміщенні з Nb. Другий фактор підкреслює, що вольфрам має вищу енергію іонізації, ніж ніобій; у сценаріях катодної дуги ця невідповідність може призвести до зменшення частки багатозарядних іонів W. Отже, іони Nb, будучи менш важкими та легше іонізуються, можуть переважати в плазмі та досягати підкладки з більшою

ефективністю, особливо коли прикладена напруга зміщення підкладки недостатня для притягання важчих, менш рухливих іонів W.

Компромісний результат спостерігається для багатошарового покриття 2-WNbN/WNbC. Іони вольфраму мають більшу масу та імпульс, що призводить до більшої ймовірності включення в плівку, особливо за підвищених умов напруги зміщення підкладки -200 В, що збільшує енергію удару іонів. Ця перевага ще більше посилюється вищим струмом дуги, що подається на вольфрамовий катод. Отже, за обох умов зміщення, особливо при -200 В та струмі дуги 150 А, вольфрам ($33,49$ ат. %) переважає над ніобієм ($30,76$ ат. %) у складі покриття.

На рис. 3.7 представлено рентгенограми багатошарових покриттів WNbN/WNbC, які демонструють чітке розширення та перекриття піків у діапазоні 2θ $30^\circ - 80^\circ$, що вказує на наявність нанокристалічних та багатофазних структур. Найбільш інтенсивні піки розташовані при $\sim 36-38^\circ$ (2θ), $43-44,5^\circ$ (2θ), $62-64^\circ$ (2θ) та $70-80^\circ$ (2θ). Ці піки можна віднести до кубічної фази WNbN (структура типу NaCl), яка збігається з кубічним WN (PDF #25-1257) та кубічним NbN (PDF #38-1155), а також до фази WNbC, яка, ймовірно, має кубічну структуру типу B1 (кубічний WC - PDF #89-2868 та кубічний NbC - PDF #38-1364). Крім того, низькоінтенсивні або широкі піки, розташовані поблизу $31,6^\circ$, $33,6^\circ$ та $37,0^\circ$ (2θ), можуть свідчити про існування гексагональних W_2N та Nb_2N як вторинних фаз, що відповідає гексагональному W_2N (PDF #25-1256) та гексагональному Nb_2N (PDF #17-0381). Це явище особливо виражене для покриття 3-WNbN/WNbC, отриманого за умов зниженого зміщення, де зменшена енергія іонів сприяє утворенню змішаної фази.

Нижчі струми дуги ($130/120$ А) та висока напруга зміщення (-200 В) сприяють утворенню дрібних зерен завдяки покращеним процесам повторного розпилення та ущільнення для багатошарового покриття 1-WNbN/WNbC. Пік,

що виникає при $31,55^\circ$ (2θ), пояснюється відбиттям (100) гексагонального W_2N або Nb_2N , що вказує на існування нітридних фаз із нижчою стехіометричною структурою на певних поверхнях розділу або є результатом локалізованого дефіциту азоту під час циклу осадження. Пік, що спостерігається при $35,69^\circ$ (2θ), відповідає відбиттям (111) кубічного NbC або кубічного WC , що свідчить про розвиток карбідів під час сегментів осадження з використанням ацетилену. Враховуючи дещо нижчий струм дуги W у цьому зразку, очікується, що внесок NbC буде переважати.

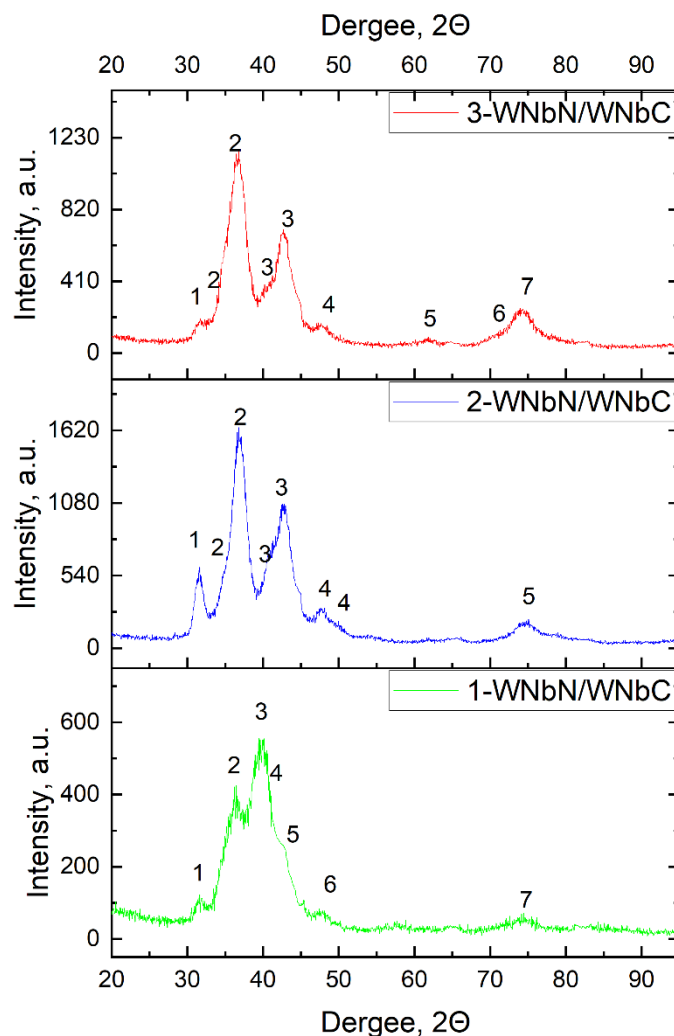


Рис. 3.7. Рентгенівські спектри багат шарових $WNbN/WNbC$, отриманих іонно-плазмовою технологією.

Широкий пік при $39,70^\circ$ (2θ) пов'язаний з площиною (111) кубічного твердого розчину $WNbN$ з високим вмістом Nb, який втілює переважну структуру нітридних шарів. Ця фаза типу NaCl вказує на нітриди перехідних металів, що утворюються в умовах енергійного осадження. Слабке відбиття при $42,95^\circ$ (2θ), ймовірно, охоплює внески від (200) відбиття кубічного твердого розчину $WNbN$ з високим вмістом W, що підтверджує існування кубічної нітридної фази у поєднанні з відбиттям (111). Широта піку пояснюється нанокристалічністю. Пік при $44,75^\circ$ (2θ) збігається з відбиттям (200) кубічних фаз NbC або WC, що додатково підтверджує утворення добре структурованих карбідних шарів. При $47,63^\circ$ (2θ) відбиття (200) незначних гексагональних фаз Nb_2N або W_2N з відбиттям (104).

Загальна ширина піку вказує на нанокристалічну структуру, розміри кристалітів оцінюються в діапазоні 6–8 нм за рівнянням Шеррера. Відносно нижчий струм дуги W (130 А), можливо, сприяв дещо зменшенню потоку металу, що обмежує рухливість адатомів і пригнічує ріст зерен. Тим часом висока напруга зміщення підкладки (-200 В) посилює ущільнення поверхні та повторне розпилення, сприяючи зменшенню розмірів зерен та більш однорідним межах шарів, хоча й ціною збільшення стискаючого напруження та розширення піку.

Збільшення струму вольфрамової дуги до 150 А у поєднанні зі зменшенням струму ніобієвої дуги до 110 А для багат шарового покриття 2- $WNbN/WNbC$ призводить до того, що дифракційні піки стають гострішими та інтенсивнішими. Пік, що спостерігається при $31,45^\circ$ (2θ), відповідає (100) відбиття гексагонального W_2N або Nb_2N . Цей пік вказує на недостатньо стехіометричні або ранні стадії нітридних фаз і свідчить про локалізований ріст з дефіцитом азоту, який потенційно відбувається на межі розділу нітрид-карбід. Відбиття, розташоване при $34,50^\circ$ (2θ), ймовірно, виникає внаслідок перекриття внесків кубічного WC або кубічного NbC, що відповідає площині (111).

Утворення цих карбідів пов'язане зі стадіями осадження за допомогою ацетилену та посилюється підвищеним струмом вольфрамової дуги. Виразний пік, центрований навколо $36,80^\circ$ (2θ), пояснюється (101) відбиттям гексагонального W_2N/Nb_2N , хоча внесок від W_2C не можна ігнорувати. Ця область зазвичай відображає перекриваючі сигнали нітридів та карбідів, особливо в наноструктурованих багатошарових структурах. Слабке відбиття при $40,60^\circ$ (2θ) пояснюється площиною (111) кубічного твердого розчину $WNbN$, збагаченого Nb, що представляє собою первинну ознаку кубічної структури типу NaCl, яка є типовою для нітридів перехідних металів, осаджених дуговим випаровуванням. Сусідній пік при $42,65^\circ$ (2θ) можна індексувати до (200) відбиття кубічного твердого розчину $WNbN$, що підтверджує безперервність кубічної нітридної структури через кілька шарів стеку. Пік при $47,64^\circ$ (2θ) відповідає другорядному гексагональному Nb_2N або W_2N (104), які можуть утворюватися в областях з дефіцитом азоту. Відбиття при $49,80^\circ$ (2θ) пояснюється площиною (110) гексагонального Nb_2N або W_2N , що додатково підтверджує наявність гексагональних доменів у покритті. Вони можуть розвиватися в областях, де включення азоту кінетично обмежене або порушене під час перемикання газів. Нарешті, висококутове відбиття при $74,47^\circ$ (2θ) вирівнюється з площиною (220) кубічного твердого розчину $WNbN$. Помітність цього піку, незважаючи на його типово низьку інтенсивність, вказує на добре вирівняну та кристалічну кубічну нітридну фазу в межах певних доменів багатошарової структури.

Спостережувані ширини піків свідчать про значну характеристику розширення нанокристалічних матеріалів. Це розширення, ймовірно, є результатом поєднання малих розмірів зерен (за оцінками, в діапазоні 10–12 нм згідно з рівнянням Шеррера), внутрішньої мікродеформації та складної хімічної модуляції, властивої багатошаровим архітектурам. Підвищений струм дуги на W-катоді (150 А) посилює потік іонів металу, сприяючи щільнішому та

кристалічнішому росту, особливо всередині карбідних шарів. Одночасно, застосування високої напруги зміщення підкладки (-200 В) сприяє ущільненню та обмежує рухливість адатомів, таким чином пригнічуючи надмірний ріст зерен, одночасно збільшуючи стискаюче напруження, що може викликати незначне зміщення положень піків.

Зниження напруги зміщення до -120 В призводить до зменшення інтенсивності іонного бомбардування, що згодом обмежує повторне розпилення та сприяє росту зерен, що призводить до посилення кристалічності як у нітридній, так і в карбідній фазах. Для багат шарового покриття 3-WNbN/WNbC було виявлено серію яскраво виражених, але порівняно широких піків. Зокрема, пік, розташований при $31,75^\circ$ (2θ), пояснюється (100) відбиттям гексагонального W_2N або Nb_2N . Ця фаза вказує на недостатньо стехіометричні нітридні домени, які можуть розвиватися на початкових стадіях формування нітридного шару або в областях зі зниженою активністю азоту, що виникають між інтервалами перемикання газів. Відбиття, що спостерігається при $34,65^\circ$ (2θ), корелює з площинами (111) або (101) кубічного NbC або WC відповідно. Ці фази зазвичай виникають під час фаз осадження з використанням ацетилену, особливо в умовах підвищеного потоку іонів металу, чому сприяє збільшений струм дуги W. Пік, зареєстрований при $36,65^\circ$ (2θ), відповідає площині (101) гексагонального W_2N або Nb_2N , потенційно перекриваючись зі слабкими відбиттями, що походять від W_2C . Його присутність додатково підкреслює співіснування незначних гексагональних фаз, часто більш стабільних при нижчих енергіях іонів. Виразний пік при $40,19^\circ$ (2θ) збігається з відбиттям (111) кубічної фази WNbN, яка характеризує твердий розчин типу NaCl, що містить WN та NbN. Цей пік вказує на первинну орієнтацію нітридної фази в багат шаровому стеку. Пік при $42,55^\circ$ (2θ) корелює з відбиттям (200) кубічного твердого розчину WNbN, тим самим підтверджуючи існування безперервної та добре кристалізованої структури типу B1 по всьому багат шаровому стеку. Пік

при $47,52^\circ$ (2θ) інтерпретується як друга гексагональна фаза Nb_2N або W_2N , що демонструє відбиття (104). Пік при $61,63^\circ$ (2θ) є продовженням кубічного ряду, що збігається з відбиттям (220) кубічного $WNbN$ (з незначним внеском від $WNbC$), тим самим підтверджуючи спостереження переважної структури типу $NaCl$ у всьому багат шаровому стеку. Відбиття, що спостерігається при $70,28^\circ$ (2θ), пояснюється площиною (311) кубічного NbN , що свідчить про наявність багатих на Nb доменів у шарах твердого розчину $WNbN$ або локалізовану сегрегацію, що виникає внаслідок незначних коливань складу плазми. Нарешті, пік при $74,15^\circ$ (2θ) відповідає площині (311) кубічного WN або $WNbN$, що додатково підтверджує встановлення чітко визначеної кубічної структури та існування багатих на W зон, потенційно під впливом відносно високого струму дуги W .

Спостережувані дифракційні піки демонструють більшу ширину порівняно з піками об'ємних матеріалів, залишаючись при цьому гострішими, ніж ті, що присутні в покриттях, нанесених при підвищених напругах зміщення (наприклад, 1- $WNbN/WNbC$ та 2- $WNbN/WNbC$). Це спостереження свідчить про нанокристалічну структуру, що характеризується посиленням ростом зерен, чому сприяє помірно знижена напруга зміщення (-120 В). Зменшення енергії іонного бомбардування дозволило збільшити рухливість адатомів, що згодом призвело до більших розмірів кристалітів та більш чіткого фазового розділення. Середній розмір кристалітів, оцінений за допомогою рівняння Шеррера, знаходиться в діапазоні 10–15 нм.

ВИСНОВКИ

1. Фазовий склад покриттів $WNbN/WNbC$ суттєво залежить від параметрів осадження, зокрема струму дуги на катодах з вольфраму і ніобію, а також від негативної напруги зміщення на підкладці. Зафіксовано наявність як кубічних ($WNbN$, NbC , $WNbC$), так і гексагональних фаз (W_2N , Nb_2N), при цьому їх співвідношення змінюється залежно від умов осадження.

2. Збільшення струму дуги W до 150 А сприяє формуванню більш щільної та кристалічної структури, зокрема у карбідних шарах. Це також посилює формування кубічних фаз типу $NaCl$ ($WNbN$), що підтверджується появою інтенсивних рефлексів (111), (200) і (220). Зменшення напруження зміщення до -120 В знижує інтенсивність іонного бомбардування, що підвищує рухливість адатомів, сприяє росту зерен і покращує кристалічність як нітридних, так і карбідних фаз. Розміри кристалів, оцінені за рівнянням Шеррера, перебувають у межах 10–15 нм.

3. Загалом, фазоутворення в багатошарових іонно-плазмових системах $WNbN/WNbC$ є складним процесом, пов'язаним з енергетичними параметрами та складом газової (робочої) атмосфери. Контроль струму дуги і напруження зміщення на підкладці дозволяє керувати співвідношенням фаз, розмірами зерен та рівнем кристалічної впорядкованості.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Composite coatings: manufacture, properties, and applications // *Surface Engineering*. – 1997. – Vol. 13, № 4. – P. 289–294
2. D. Ni, Y. Cheng, J. Zhang, J.X. Liu, J. Zou, B. Chen, H. Wu, H. Li, S. Dong, J. Han, X. Zhang, Q. Fu, G.J. Zhang, *Advances in ultra-high temperature ceramics, composites, and coatings*, *J. Adv. Ceram.* 11 (2022) 1–56.
3. D. Martínez-Martínez, C. López-Cartes, A. Fernández, J.C. Sánchez-López, *Thin Solid Films* 517 (5) (2009) 1662.
4. Gordon R.G., Hausmann D.M., Kim E., Shepard J. *Ald deposition of tungsten nitride films from bis(tert-butylimido)bis(dimethylamido)tungsten and ammonia* // *Applied Physics Letters*. – 2003. – Vol. 82, № 22. – P. 3920–3922
5. Kaysser Wa, Ilchner B, (1995), ‘FGM research activities in Europe’, *MRS Bulletin*, 20, 22–26.
6. Koizumi M., Niino M., (1995), ‘Overview of FGM research in Japan’, *MRS Bulletin*, 20, 19–21.
7. L. Feng, W.G. Fahrenholtz, D.W. Brenner, *High-entropy ultra-high-temperature borides and carbides: a new class of materials for extreme environments*, *Annu. Rev. Mater. Res.* 51 (2021) 165–185.
8. M. Wang, *Composite coatings for implants and tissue engineering scaffolds*, in *Biomedical Composites Woodhead Publishing Series in Biomaterials*, 2010, Pages 127-177.
9. Patterson T, Leon A, Jayaraj B, Liu J, Sohn YH, (2008), ‘Thermal cyclic lifetime and oxidation behavior of air plasma sprayed CoNiCrAlY bond coats for thermal barrier coatings’, *Surface and Coatings Technology*, 203, 437–441.
10. Pourasiabi H., Gates J.D. *Effects of niobium macro-additions to high chromium white cast iron on microstructure, hardness and abrasive wear behaviour* // *Materials & Design*. – 2021. – Vol. 212. – P. 110261.

11. Qi, X., et al. Superconducting NbN films deposited by reactive DC magnetron sputtering // *Thin Solid Films*. – 2007. – Vol. 515, Issue 14. – P. 6280–6284
12. ScienceDirect. Applications of tungsten carbide coatings in aerospace industry [Електронний ресурс] // URL: <https://www.ep-coatings.com/news/applications-of-tungsten-carbide-coatings-in-the-aerospace-industry.html> (дата звернення: 02.06.2025)
13. Semenov, A.; Günther, B.; Böttger, U.; Hübers, H.-W.; Bartolf, H.; Engel, A.; Schilling, A.; Ilin, K.; Siegel, M.; Schneider, R.; et al. Optical and Transport Properties of Ultrathin NbN Films and Nanostructures. *Phys. Rev. B* 2009, 80, 054510
14. Shtansky D.V., Kaneko K., Ikuhara Y., Levashov E.A. *Surf. Coat. Technol.*, 2001, v.148, p.206.
15. Yate, L., Coy, L.E., Wang, G., Beltran, M., Diaz-Barriga, E., Saucedo, E.M., Cenicerros, M.A., Zaleski, K., Llarena, I., Moller, M., Ziolo, R.F. Tailoring Mechanical Properties and Electrical Conductivity of Flexible Niobium Carbide Nanocomposite Thin Films // arXiv preprint arXiv:1406.2498. – 2014
16. Z.C. Cordero, B.E. Knight, C.A. Schuh. Six decades of the Hall–Petch effect – a survey of grain-size strengthening studies on pure metals. *International Materials Reviews*, 2016, 61(8), 495–512
17. Калинушкін Є. П., Федоркова Н. М., Синиціна Ю. П. та ін. Тонкоплівкові матеріали та технології їх одержання: навч. посіб. / Є. П. Калинушкін, Н. М. Федоркова, Ю. П. Синиціна та ін. — Дніпропетровськ: Національна металургійна академія України, 2009. — 175 с.: іл. — Бібліогр.: 46 назв. — УДК 621.382.