

Міністерство освіти і науки України  
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна  
Фізичний факультет  
Кафедра фізики низьких температур

«Допущено до захисту»  
В.о. зав. кафедри фізики  
низьких температур  
проф. Шкловський В.О. \_

« 14 » червня 2024 р.

Оцінка «\_\_\_\_\_»

Голова ЕК,  
член-кореспондент НАН України,  
д-р фіз.-мат. наук,  
Сорокін О. В.

«21» червня 2024 р.

**СТРИЖАК Володимир Олександрович**

**Вплив внутрішньої наноструктури вакуумних конденсатів,  
отриманих магнетронним розпиленням, на їх твердість та адгезію до  
скляної підкладки**

Дипломна робота на здобуття  
освітнього ступеня «Бакалавр» за  
спеціальністю 104 – «Фізика та  
астрономія»  
освітня програма – «Фізика»

Науковий керівник:  
канд. фіз.-мат. наук, доцент кафедри  
фізики низьких температур  
ПЕТРУШЕНКО Сергій

Рецензент:  
канд. фіз.-мат. наук, доцент кафедри  
експериментальної фізики  
СУХОВ Володимир

Харків 2024

## Анотації

**Стрижак В.О. Вплив внутрішньої наноструктури вакуумних конденсатів, отриманих магнетронним розпиленням, на їх твердість та адгезії до скляної підкладки - Рукопис.**

Дипломна робота на здобуття освітнього ступеня “Бакалавр” за спеціальністю 104 – «фізика та астрономія». - Харків: Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, 2024.- 41 с. - Іл. 13.

Робота присвячена дослідженню твердості та адгезії нанокристалічних плівок міді з різним розміром зерен до скляної підкладки. Досліджені нанокристалічні плівки мають полікристалічну структуру та товщину близько 100 нм і складаються з нанокристалічних зерен близько 11-18 нм.

Об’єктом дослідження були обрані тонкі плівки міді, що отримані в оригінальній вакуумній камері з використанням магнетронного напилення. Мікроструктуру осаджених плівок вивчали шляхом польової емісійної скануючої електронної мікроскопії (FESEM) мікроскопічних досліджень. Встановлено бімодальний розподіл за розмірами кристалітів у плівках та досліджено модифікації мікроструктури за різних енергій йонної обробки при осадженні. Показано, що в залежності від наноструктури знижується або підвищується твердість чи адгезія плівки.

**Ключові слова:** твердість, адгезія, рекристалізація, наноструктура, нанокристалічні плівки

## **Abstracts**

Stryzhak V. O. The effect of the inner nanostructure of vacuum condensates obtained by magnetron sputtering on their hardness and adhesion to a glass substrate. - manuscript.

Diploma work for the educational degree of Bachelor in the speciality 104 - "Physics and Astronomy". - Kharkov: V. N. Karazin Kharkiv National University, 2024. - 37 c. - Il. 7.

The work is devoted to the study of hardness and adhesion of nanocrystalline copper films with different grain size to glass substrate. The studied nanocrystalline films have a polycrystalline structure and a thickness of about 100 nm and consist of nanocrystalline grains of about 11-18 nm.

The object of study was copper thin films obtained in the original vacuum chamber using magnetron sputtering. The microstructure of the deposited films was studied by field emission scanning electron microscopy (FESEM) microscopic studies. The bimodal crystallite size distribution in the films was established and the modifications of the microstructure at different ion treatment energies during deposition were investigated. It is shown that the hardness or adhesion of the film decreases or increases depending on the nanostructure.

**Keywords:** hardness, adhesion, recrystallisation, nanostructure, nanocrystalline films

## **ЗМІСТ**

Вступ .....	5
Розділ I. Адгезія та твердість плівок.....	9
Розділ II. Методика дослідження .....	12
Розділ III. Механічні властивості плівок міді на скляних підкладках .....	14
Висновки .....	36
Перелік джерел посилання .....	37

## Вступ

Механічні властивості є однією з базових характеристик плівкових систем, що використовуються як захисні, модифікуючі чи функціональні покриття. Серед основних механічних характеристик покриттів варто назвати їх твердість, адгезію до поточної підкладки та фрикційні властивості. При цьому саме адгезія, тобто здатність покриття протидіяти відділенню від підкладки, визначає його надійність та можливість використання в тих чи інших застосуваннях.

В свою чергу на адгезійну міцність впливає велика кількість параметрів контактної системи. Основним фундаментальним чинником адгезії є величина зв'язку між плівкою та підкладкою. Вона визначається хімічними властивостями речовин, та для даної контактної пари у масивному стані має сталі значення.

Деякі з факторів адгезії мають технічний характер. Зокрема, зважаючи на короткодіючий характер сил, що забезпечують зв'язок плівки та підкладки, критичним аспектом забезпечення контрольованої адгезії є чистота контактних поверхонь. Наявність будь-яких забруднень неконтрольованим чином змінює надійність отриманого покриття. Цей фактор набуває особливого значення зважаючи на те, що часто забруднення не можуть бути прибрані класичними методами очищення, а є особливістю контактних пар. Зокрема до таких забруднень відносяться оксиди, які швидко формуються на різних поверхнях. Поява оксиду значно змінює адгезійні властивості [1]. Зважаючи на різну інтенсивність окислення різних матеріалів, цей фактор може викликати локальні порушення адгезії в композитних матеріалах, чи навпаки бути використаним для цілеспрямованого керування адгезією. Додаткові складнощі в цьому контексті пов'язані з впливом границь зерен підкладки

на процеси окислення та накопичення забруднень. Висока активність, яку можуть мати границі зерен [2, 3] робить їх особливими місцями в контексті накопичення забруднень, а, відповідно, й забезпеченні адгезійних властивостей плівок, що осаджені на поверхню таких підкладок. Іншим чинником адгезії стає морфологія поверхні. За умови розвинутої мікроструктури підкладки зазвичай формуються покриття зі значно більшим ступенем зв'язку [4].

Також на значення адгезії впливають механічні напруги між шаром, що осаджено на підкладку, та самою підкладкою. Особливо важливим цей фактор стає при використанні вакуумних методів осадження, коли атоми речовини, що конденсується, мають високу енергію, та потрапляючи на підкладку, утворюють структури, характерні для високих температур. В той же час внаслідок теплообміну з підкладкою вони швидко охолоджуються, що викликає значні механічні напруження.

Прагнення системи до релаксації таких напружень часто може бути забезпечено відшаруванням плівки від підкладки. Через це, особливо у випадку осадження досить товстих плівок, плівка може відшаруватись ще на етапі осадження.

Протидіяти такому відшаруванню можна шляхом нагрівання підкладки [5, 6]. Як правило, результатом збільшення температури підкладки під час осадження є покращення адгезії. Хоча в деяких випадках спостерігається зворотний ефект [7, 8].

Однак, конкретні механізми покращення адгезії при збільшенні температури підкладки є досить різноманітними. Зокрема, крім збільшення когерентності між плівкою, що осаджується, та підкладкою під час осадження плівки на нагріту підкладку, завдяки конденсаційно-стимульованій дифузії відбувається значне зростання розміру кристалітів в осадженій плівці. Виокремлення саме цього фактора в загальному

покращенні адгезійних властивостей плівок при осадженні на підкладку, температура якої є вищою за температуру подальшої експлуатації, є досить складним. Однак зважаючи на важливе значення, що має адгезія в сучасних технологіях, та обмеженість розуміння процесів її покращення, дослідження взаємозв'язку між розміром зерен та ступенем адгезії полікристалічної плівки до підкладки є актуальним завданням.

Робота присвячена дослідженню впливу розміру зерен полікристалічної плівки, що осаджена на скляну підкладку при кімнатній температурі. Досліджено механічні властивості плівок міді товщиною у 100 нм, що конденсовано методом магнетронного випаровування. Метою роботи є встановлення взаємозв'язку між мікроструктурою вакуумних конденсатів та їх механічними властивостями. Об'єктом дослідження є процеси механічного руйнування плівок, що знаходяться на підкладці з високою твердістю. Предметом роботи є склерометричні дослідження нанокристалічних плівок міді, що осаджені на аморфну скляну підкладку методом магнетронного випаровування в умовах різного впливу RF плазмового опромінювання, що здійснюється в середовищі робочого газу безпосередньо під час конденсації плівок.

Актуальність роботи обумовлена не лише обмеженістю експериментальних даних стосовно адгезії, методологія отримання яких спрямована на визначення фізичної картини явищ, а й практичною значущістю збільшення адгезії функціональних покриттів та зниження адгезії шкідливої мікрофлори або інших забруднень.

Досягнення зазначеної мети дипломної роботи потребувало вирішення наступних технічних та наукових завдань:

- З використанням методу магнетронного випаровування отримати плівки міді з різною мікроструктурою. Передбачається, що змінюючи умови RF опромінювання зразків можна гнучко керувати

мікроструктурою плівок не використовуючи фактор безпосереднього нагріву підкладки.

- Шляхом FESEM мікроскопічних досліджень визначити мікроструктуру осаджених плівок
- З використанням методик склерометрування оцінити адгезійні властивості та твердість плівок з різною мікроструктурою. Шляхом порівняння різних даних, що надаються скретч тестером, розширити наукові уявлення про особливості руйнування покриттів.
- Визначити взаємозв'язок між мікроструктурою плівок, їх адгезією, механізмами руйнування та твердістю

Наукова новизна дипломної роботи полягає в тому, що в дослідженні було виокремлено вплив внутрішнього розмірного фактора, а саме розміру кристалічних зерен, на адгезію плівок до підкладки та твердість зразків в умовах мінімізації впливу відпалювання на механічні властивості.

## **Розділ I. Адгезія та твердість плівок**

Твердість, як і адгезія, відносяться до величин, які мають в першу чергу технічний, а не фізичний зміст. Так для визначення твердості зазвичай використовують різні методи, а кількісні значення твердості в першу чергу лишаються валідними лише в рамках використаного методу. Порівняння значень твердості, отриманих різними методами, зазвичай є складним питанням, яке вимагає тих чи інших припущень, або використання емпіричних закономірностей. Не менш складним для фізичної інтерпретації є й питання адгезії, яку зазвичай характеризують досить умовними величинами. Поряд з цим саме твердість та адгезія є величинами, що мають надзвичайно велике технологічне значення [9]. Зважаючи на це, велика кількість наукових праць сьогодні присвячено покращенню адгезійних властивостей функціональних плівок [10, 11, 12]. В залежності від характеристик шару, таке зовнішнє покриття, що наносять на ту чи іншу поверхню, може забезпечувати антикорозійний захист, зниження чутливості до УФ опромінювання, покращення механічних властивостей виробу чи навіть забезпечити самовідновлення [13, 14, 15, 16]

Не менш затребуваним у дослідників є й питання твердості, підвищенню якої присвячено багато досліджень. Автори використовують різні підходи для зміни цього параметру. Досить перспективними є ті з них, які передбачають зміну мікроструктури плівок [17, 18]. Порівняно з хімічним легуванням такий підхід забезпечує додаткову свободу у вирішенні технічних завдань, що часто вимагають задовольняти суперечливим вимогам. Зазвичай твердість зростає зі зменшенням розміру кристалічних зерен чи інших елементів мікроструктури [18, 19, 20], хоча можуть спостерігатись й зворотні ефекти [21].

Стосовно впливу розмірного фактора на адгезійні властивості покриттів дані є менш структурованими. Проте типовою картиною є покращення адгезійних властивостей за умови зростання дисперсності матеріалу [22, 23, 24]. Поряд з покращенням адгезії, яке може бути забезпечено нанорозмірною структурою власне плівки, адгезія може бути покращеною внаслідок зменшення розміру кристалітів підкладки. Особливого значення такий ефект набуває для біологічних структур, оскільки саме він дозволяє контролювати адгезію біологічних об'єктів до технологічних елементів [25, 26, 27, 28]. В загальному випадку для конкретної контактної пари адгезія визначається співвідношенням між особливостями підкладки, зокрема її шорсткістю, та розміром структур, що утримуються підкладкою [29]. Також важливу роль в питаннях адгезії відіграє фізичний вплив, що здійснюється на підкладку під час осадження плівки. Зокрема в роботі [30] показано, що ультразвукове опромінення під час електрофізичного осадження плівки металу сприяє покращенню її адгезії до металевої підкладки. Також покращити міцність покриттів можна шляхом підвищення температури підкладки під час вакуумного осадження плівки. В цих випадках адгезія покращується завдяки зменшенню напружень між плівкою та підкладкою, випадкові зосередження яких сприяють відшаруванню матеріалу. Загалом, поряд зі своїм технологічним значенням, питання адгезійної міцності лишаються слабовивченими.

Крім обмеженості усталених експериментальних даних, на розуміння фізичної сторони адгезії та твердості плівок негативно впливає багатогранний характер явищ, що забезпечують ці характеристики. Зокрема використання хімічної модифікації плівки, що використовується для зміни її мікроструктури, не дозволяє розрізнити фактори пов'язані власне зі зміною мікроструктури та хімічного складу зразка. Так само

встановленню фізичної суті явищ міцності заважає складний склад плівок, що є ключовим об'єктом дослідження. Фізичний вплив, що супроводжує осадження чи виконується по його завершенні, може не лише забезпечити покращення когерентності підкладки, а й змінює мікроструктуру плівки чи навіть підкладки. Використання дослідниками технологічно важливих підкладок з досить складною структурою робить більш складним виокремлення фундаментальних факторів, що впливають на твердість та адгезійну міцність покриттів.

З огляду на це в роботі запропоновано зосередити увагу на впливі розміру зерна, з якого складаються плівки металу, на їх адгезійні властивості по відношенню до скляної підкладки. Вибір найбільш простого матеріалу плівки, підкладки, що має низьку шорсткість та є аморфною і використання плазмової обробки як джерела зміни мікроструктури дозволяє зосередити увагу саме на розмірному факторі та встановити нові фізичні закономірності руйнування покриттів.

## **Розділ II. Методика дослідження.**

Плівки міді товщиною 100 нм було отримано в оригінальній вакуумній камері з використанням магнетронного напилення. Вакуумна система камери заснована на комбінації пластинчатороторного та турбомолекулярного насосів і забезпечує базовий тиск на рівні  $< 10^{-5}$  мм рт. ст. Камера оснащена трьома магнетронами з можливістю імпульсного та радіочастотного напилення. Поряд з осадженням матеріалу мішені система забезпечує можливість RF плазмової обробки з контролем енергії йонів. Напилення виконано в робочому середовищі аргону при тиску 1 Па. RF плазмова обробка іонами аргону здійснена паралельно з осадженням металу при енергії йонів робочого газу у 0, 180 та 400 еВ.

Як підкладки використано скляні пластинки, що перед поміщенням у вакуумну камеру проходили стандартне хімічне очищення. Після поміщення у вакуумну камеру та її часткового відкачування підкладку піддавали додатковому очищенню, шляхом іонної обробки. Плівки осаджували впродовж 10 хв в імпульсному режимі живлення магнетрона.

Для FESEM досліджень використано автоемісійний растровий електронний мікроскоп Zica Ultra Plus, що забезпечує нанометрову роздільну здатність. Для визначення розміру зерен використане оригінальне програмне забезпечення, що дозволяє після ручного вказання границь зерен визначити площу кожного з них без додаткових припущень. Як кількісна міра розміру зерна було прийнято значення радіусу кола, що має ту саму площу, що й кристаліт, розмір якого визначається.

Склерометричні дослідження виконано з використанням Bruker CETR-UMT в умовах лінійного зростання сили навантаження. Використано індентор Роквела з радіусом 200 мкм. Зазвичай дослідження проводили в інтервалі вертикальної сили 2–20 Н, а час нанесення подряпини обрано на рівні 30 с. Пристрій забезпечує одночасну фіксацію

вертикальної сили, сили опору руху індентора, сили, яка прикладається до столика, величини вертикальних та горизонтальних переміщень, та інтенсивність акустичної емісії. Також пристрій забезпечує отримання панорамних мікросопічних зображень подряпини. Профілометрування було здійснено з використанням механічного профілометра.

Склерометричний метод (рис. 2.1). Часто в якості індентора використовують індентор Роквела – пірамідку з алмазним наконечником. В своєму русі індентор залишає трек, мікроскопічні дослідження якого дозволяють отримати інформацію про кінетику руйнування покриття. Для кількісної оцінки сили, за якої відбувається руйнування покриття можуть бути використані різні дані, що генерує пристрій. Так найчастіше використовують сигнал акустичної емісії, різке зростання якої може свідчити про відшарування плівки. Також як критерій відшарування може бути використано будь-який з інших параметрів, що реєструється приладом. Зазвичай значення адгезії, отримане з використанням різних параметрів корелюють між собою, проте різна природа цих величин, змушує з обережністю ставитись до цих значень

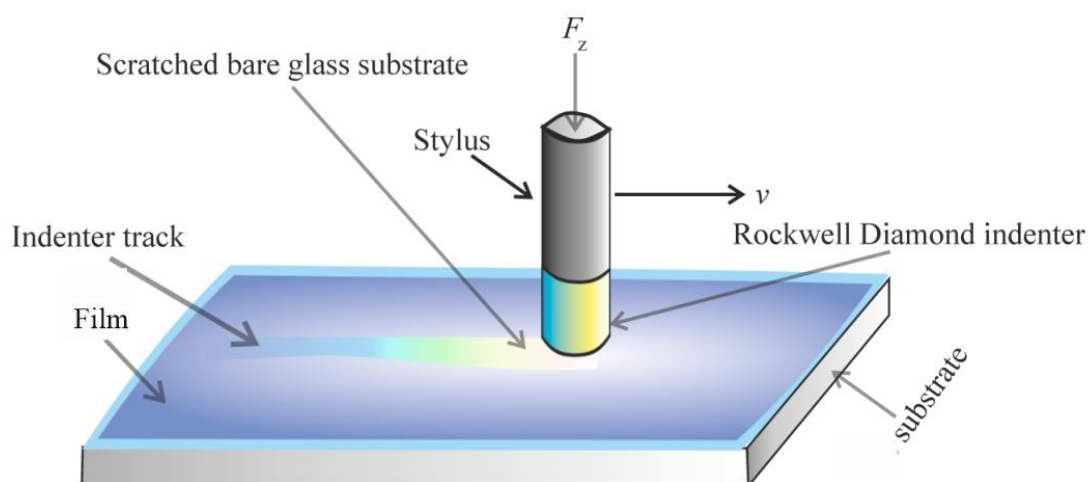


Рисунок 2.1- Схема роботи типового склерометра

### Розділ III. Механічні властивості плівок міді на скляних підкладках

На рис. 3.1 наведено типове зображення плівки міді, що отримане після нанесення подряпини під час склерометричного дослідження.

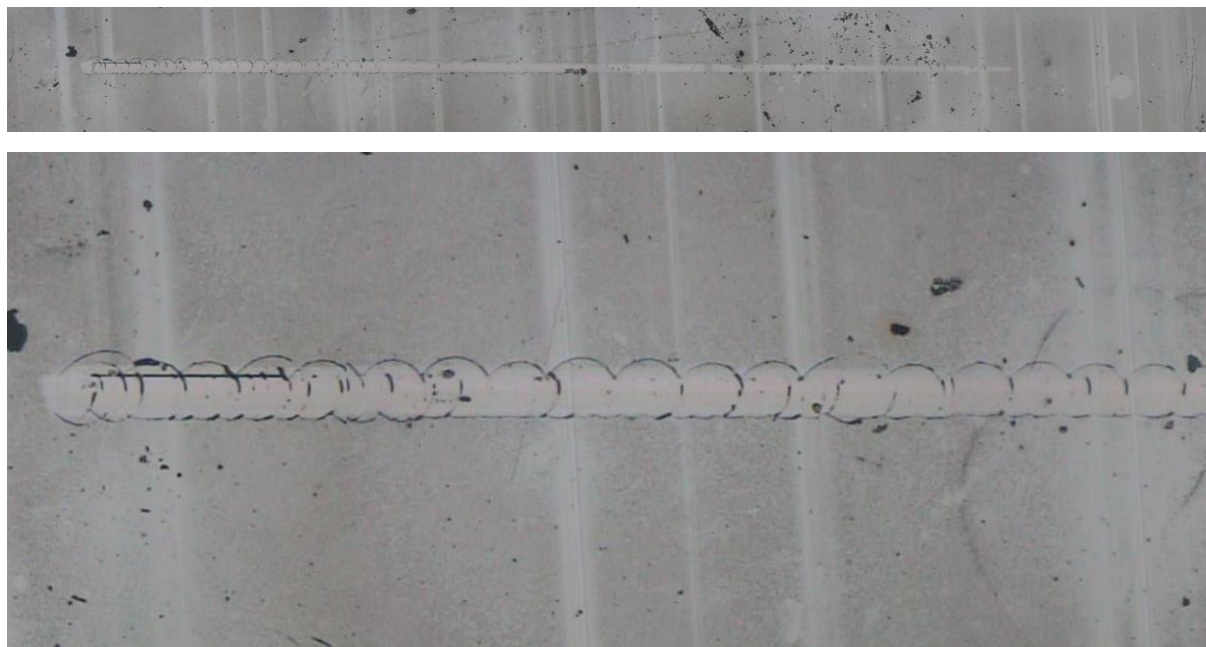


Рисунок 3.1- Оптичне зображення подряпини, яку залишив індентор при склерометруванні плівки міді, яку отримано магнетронним осадження. Збільшене зображення демонструє кінцеву частину подряпини, за якої розвивається максимальне навантаження. Колові форми, які спостерігаються на зображенні свідчать про реалізацію механізму руйнування типу Hertz Cracking.

Товщина плівок міді, визначена за результатами профілометрування (рис. 3.2), складає 100–125 нм, що відповідає значенням, які очікуються виходячи з часу магнетронного осадження, потужності магнетрона та тиску робочого середовища.

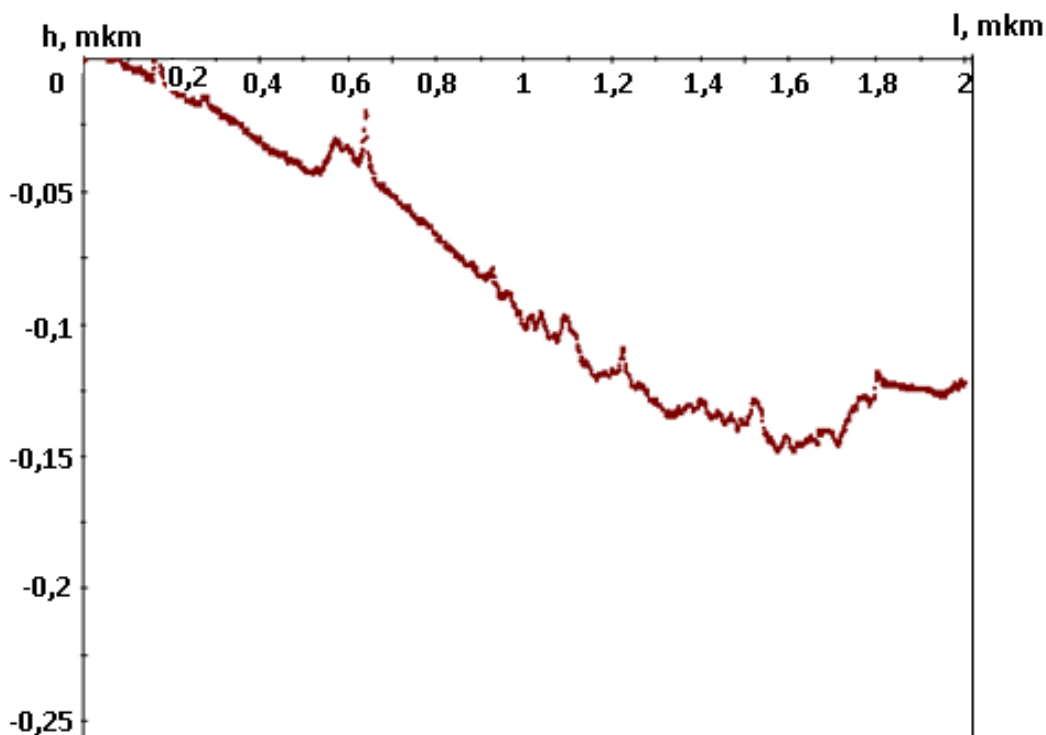


Рисунок 3.2- Профілометрична крива, отримана на краю плівки міді

Отримані плівки є досить гладкими в макроскопічному плані (рис. 3.3). Незважаючи на те, що вони мають велику кількість морфологічних неоднорідностей, в цілому вони є плоскими. Так, можна бачити, що на тривимірних картах спостерігаються окремі локальні ділянки, які є значно вищими від площини плівки. Зазвичай висота таких дефектів знаходиться на рівні товщини плівки (рис. 3.3 а), проте в деяких випадках вона досягає й 700 нм (рис. 3.3 б). Однак, незважаючи на те, що в окремих місцях плівок міді спостерігаються такі великі стовщення, їх загальний вплив на мікроструктуру не є значним. Так, за даними кількісного аналізу профілометричних карт, латеральна площа ділянки, що зображена на рис. 3.3 а та б складає 62167 мкм<sup>2</sup>. При цьому бічна поверхня ,яка враховує бічну поверхню гір, що спостерігаються на картах, складає 62173 мкм<sup>2</sup> для ділянки, зображеної на рис. 3 а та 62228 мкм<sup>2</sup> для плівки, карта якої наведена на рис. 3.3 б. Тобто навіть у випадку наявності окремих локальних стовщень, висота яких майже на порядок перевищує товщину

плівки, їх загальний внесок в зміну площі зразка знаходиться на рівні десятих відсотка

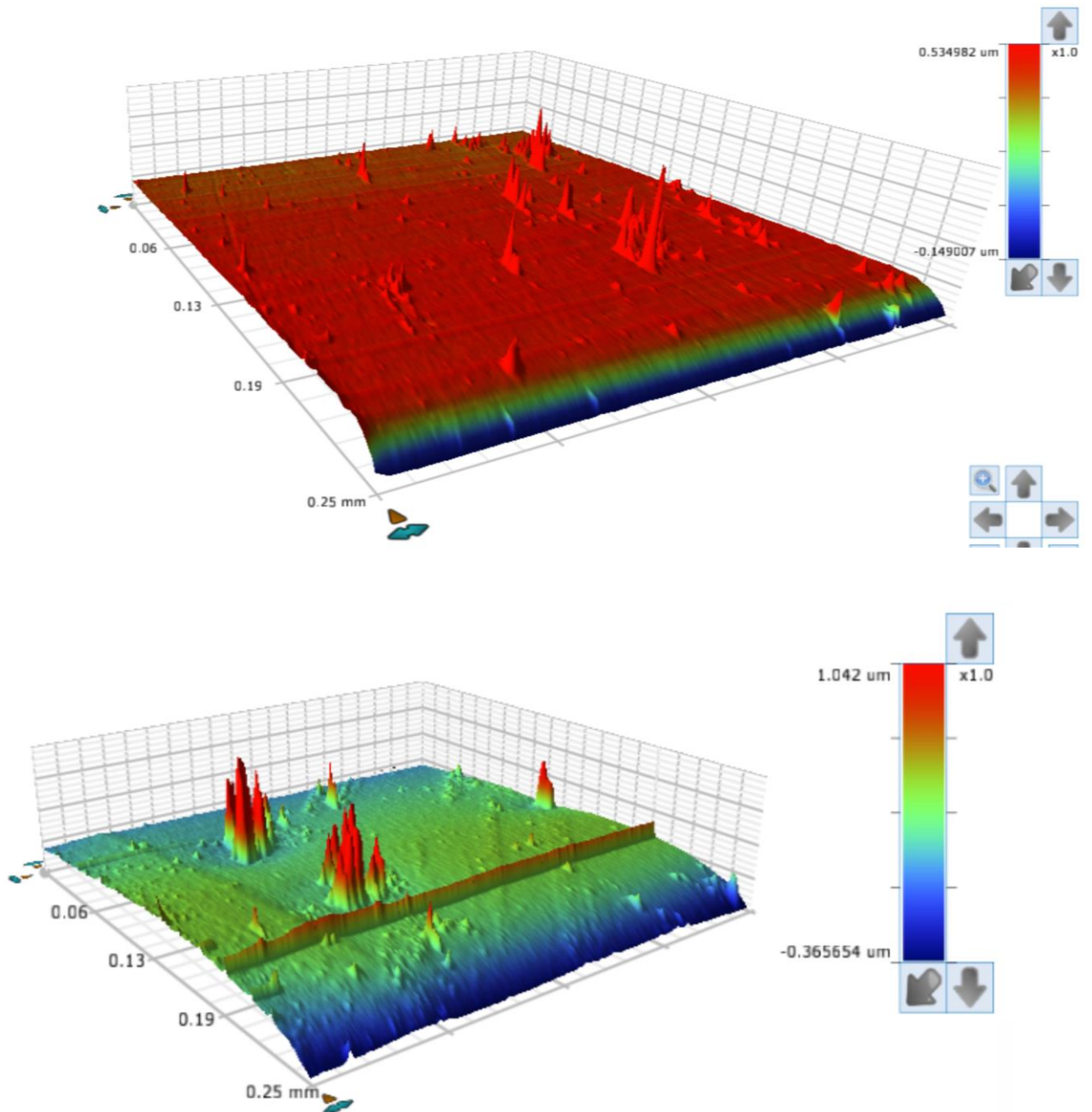


Рисунок 3.3 - Профілометричні карти поверхні, що отримані для різних ділянок плівки міді

Як зазначено у літературному огляді, метод склерометрування є дещо складним для аналізу. Забезпечуючи отримання великої кількості інформації, визначення саме того значення сили, за якого відбувається відшарування покриття не завжди є однозначним. Значним чином це обумовлено складним характером процесу відшарування плівки, який складається з кількох етапів. Проте при диференціальному підході, тобто при порівнянні кількох зразків з використанням однакового критерію, ця особливість перестає бути критичною, а для визначення адгезії можна використовувати той параметр, який забезпечує найбільшу наочність.

На рис. 3.4 наведено залежність коефіцієнту тертя індентора поверхнею плівки, яку отримано для зразків, що осаджено на підкладку при енергії RF опромінювання 180 та 400 eV. Залежності отримано шляхом усереднення кількох серій актів склерометрування. Можна бачити, що для плівки, осадженої на підкладку за умови опромінення плазмою з більшою енергією, коефіцієнт тертя дещо зростає. Це вказує на те, що зразок, який осаджено на підкладку при опромінюванні плазмою робочого газу з більш високою енергією іонів, спричиняє більш сильний супротив руху індентора. Проте наведені графіки не дають можливості визначити власне величину адгезії мідної плівки до скляної підкладки.

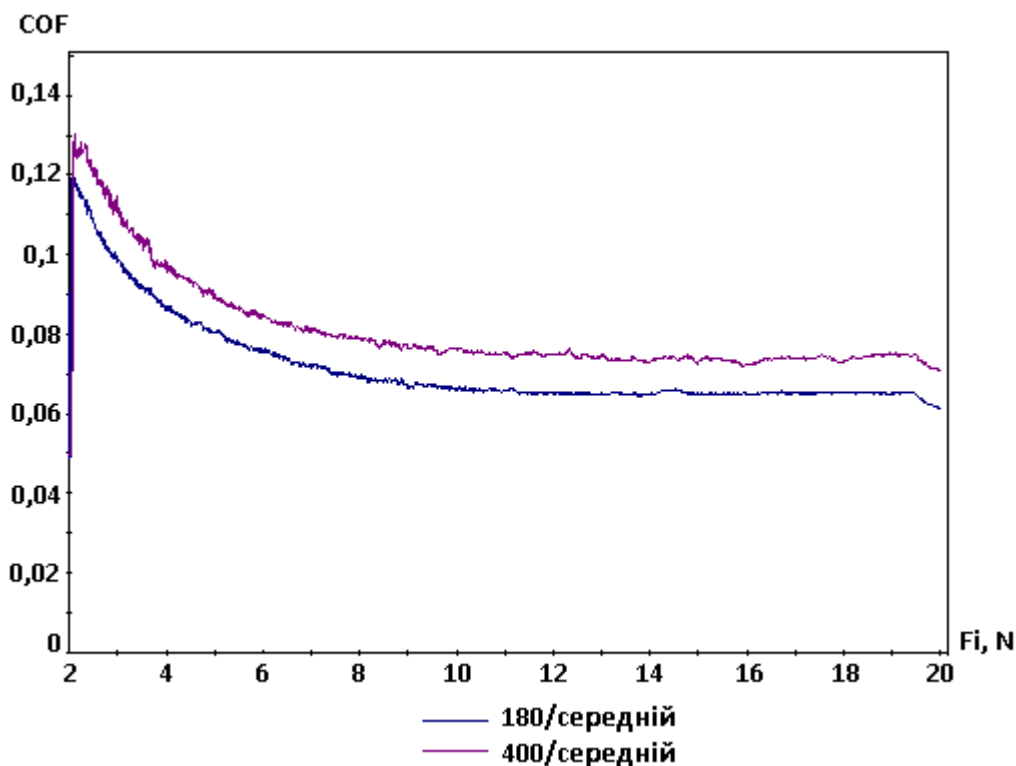


Рисунок 3.4 - Залежності коефіцієнтів тертя індентора від прикладеної сили в плівках міді, що осаджено при впливі плазмової обробки з енергією 180 та 400 еВ

Одним з класичних способів визначення максимальної сили, за якої плівка відділяється від підкладки, є використання інтенсивності акустичної емісії, що генерується при русі індентора поверхнею плівки. На рис. 3.5 наведено серію залежностей інтенсивності акустичної емісії від прикладеної сили. Наведені графіки відповідають трьом зразкам, осадження яких виконували у різних умовах плазмового опромінювання. Можна бачити, що для усіх зразків зі збільшенням прикладеної сили, інтенсивність акустичного сигналу швидко зростає. Найлегше відшаровуються плівки міді, осаджені за умови опромінювання плазмою з енергією 180 еВ. Для таких зразків максимальна інтенсивність акустичного сигналу досягається вже при значенні сили притискання індентора у 3 N. Найбільш стабільними виглядають зразки, що осаджені опроміненні плазмою з енергією 400 еВ, відшарування яких потребує

прикладання сили на рівні 7 N. У зразків, що осаджено взагалі без використання плазмового опромінювання, адгезійна стійкість, визначена за даними акустичної емісії, має проміжне значення, а їх відшарування вимагає досягнення вертикальної сили  $F_z$  у 5 N.

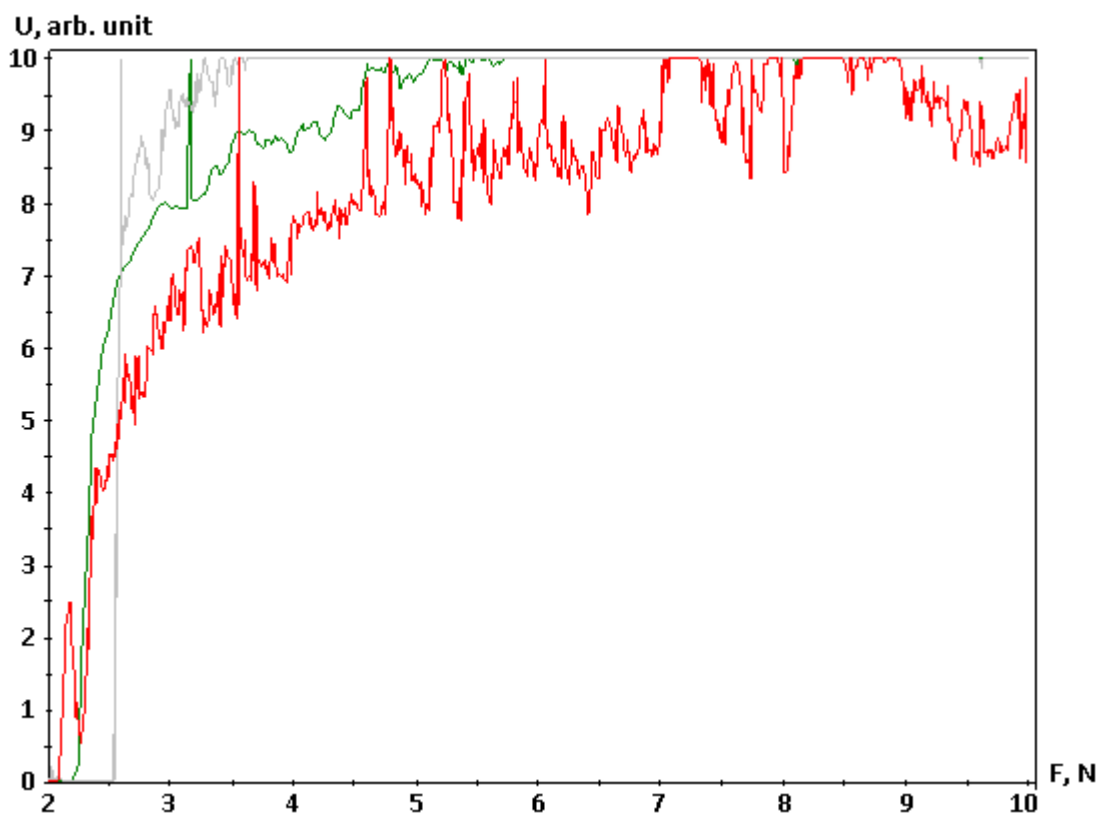


Рисунок 3.5 - Залежність інтенсивності акустичного сигналу, від вертикальної сили, прикладеної до індетора, що рухається зразком

Разом з інформацією про значення максимальної сили адгезії важливу інформацію про особливості руйнування плівок можуть надати дослідження сили опору, що спричиняє осаджена плівка руху індетора по її поверхні. Можна бачити (рис. 3.6), що в плівках, осаджених при опромінюванні іонами з енергією 180 В та 400 еВ графіки залежності сили опору від вертикальної сили, тобто величини  $F_f(F_z)$ , мають спільний вигляд. Спочатку в зразках обох типів спостерігається різке зростання опору руху, яке для плівок, що осаджені на підкладку при опромінюванні іонами з енергією 180 еВ має місце в інтервалі вертикальної сили 2–2.05 Н.

В подальшому сила опору вертикального руху лінійно зростає з навантаженням. Для плівок, що осаджені в умовах плазмового опромінювання енергією 400 еВ, положення точки, що відповідає зламу графіку  $F_f(F_z)$  є менш відтворюваним. Значення вертикальної сили, за якого припиняється швидке зростання сили  $F_f$ , в різних серіях дослідження, знаходиться в інтервалі 2.0–2.2 Н, та, як правило, перевищує значення, що спостерігається в зразках, осаджених за меншої енергії плазмової обробки. В подальшому залежність  $F_f(F_z)$  є лінійною. Ще однією особливістю таких зразків є деяка нерегулярність кривих  $F_f(F_z)$ , в яких за високих значень вертикальної сили  $F_z$  спостерігається велика кількість окремих стрибків, що вказують на утворення локальних перешкод руху індентора

На відміну від зразків, що осадженно за участю RF плазми, в плівках, які осаджено без плазмового опромінювання ділянки різкого зростання сили опору не спостерігається. В цих зразка, в усьому допустимому діапазоні вертикальної сили, залежність  $F_f(F_z)$  є лінійною (рис. 3.6).

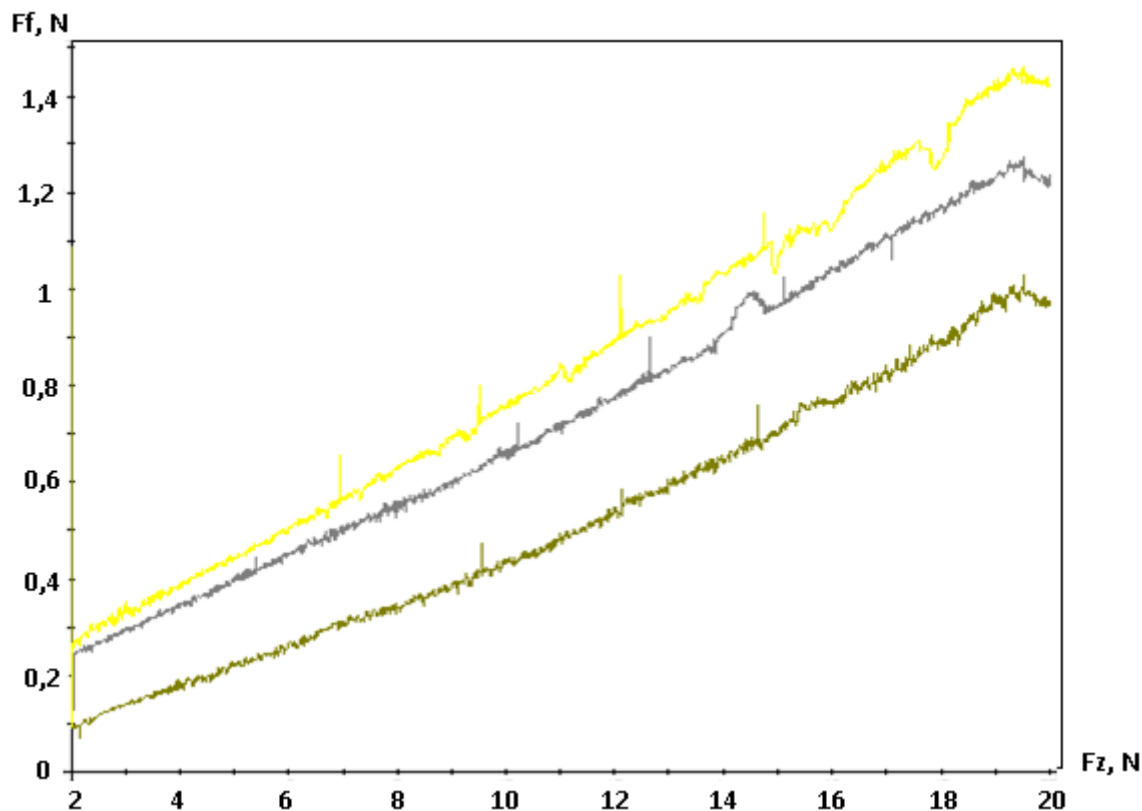


Рисунок 3.6- Залежність сили опору вертикальному руху індентора  $F_f$  від вертикальної компоненти сили  $F_z$

Ще одна відмінність між зразками різних типів пов'язана зі швидкістю наростання сили опору. Так, коефіцієнт лінійної апроксимації графіку  $(F_f(F_z)-F_0)(F_z)$ , де  $F_0$  – сила опору, що відповідає переходу до лінійної ділянки, складає 0.52 в плівках, що осаджені без використання RF плазми, 0.58 в плівках, які осаджені за умови опромінювання іонами з енергією 180 еВ, та 0.66 для плівок, що осадженні при опромінюванні іонами з енергією 400еВ.

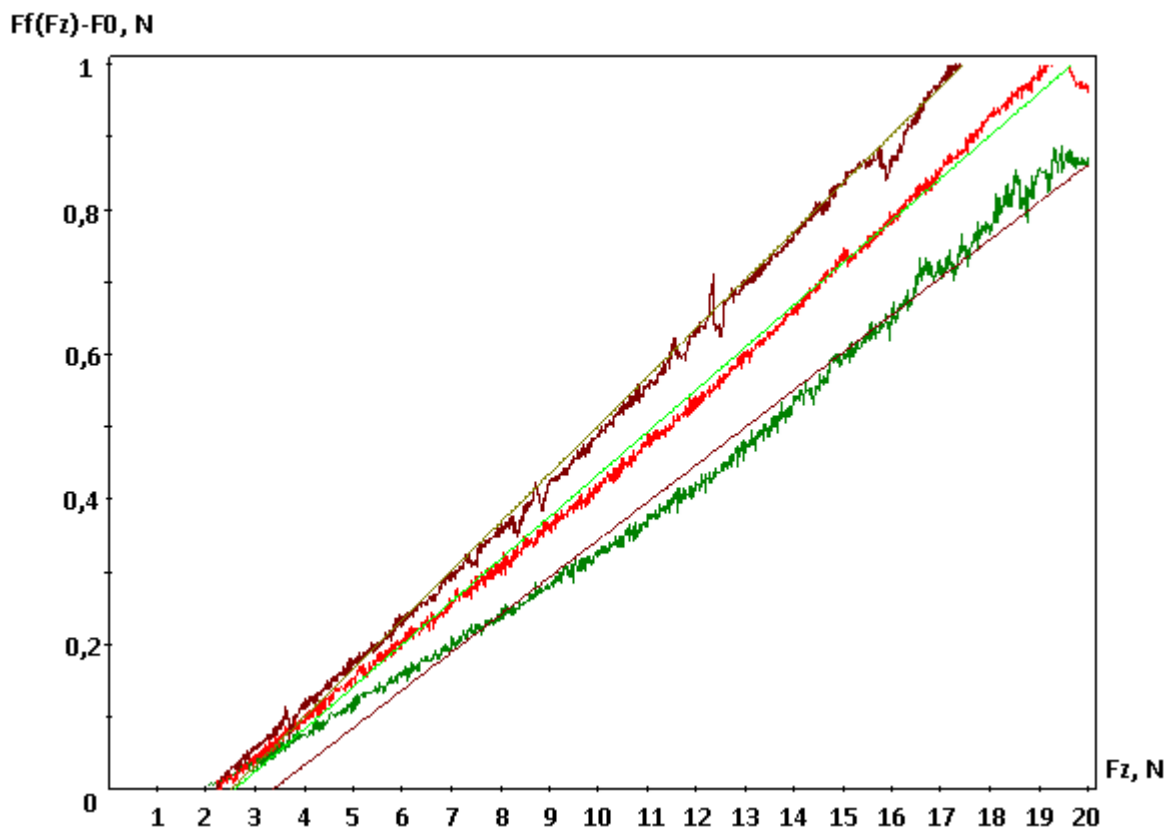


Рисунок 3.7 - Залежність величини  $(F_f(F_z)-F_0)$  від вертикальної компоненти сили  $(F_z)$

Морфологічні відмінності в руйнуванні покриттів демонструються рис. 3.8. Можна бачити, що для зразків, осаджених без використання плазмової обробки та в умовах низького плазмового впливу спостерігається Герцівське руйнування. Прояв руйнування Герца починається при вертикальній силі у 8.5 Н у плівках, осаджених без використання плазмової обробки та 10.2 Н у зразках, осаджених при опромінюванні у 180 еВ. В зразках, які осаджені при опромінюванні плазмою 400 еВ руйнування Герца не спостерігається. Відповідно до мікроструктури подряпини ці зразки руйнуються шляхом дугового розтягнення, яке починає впевнено спостерігатись за вертикальної сили 11 Н.

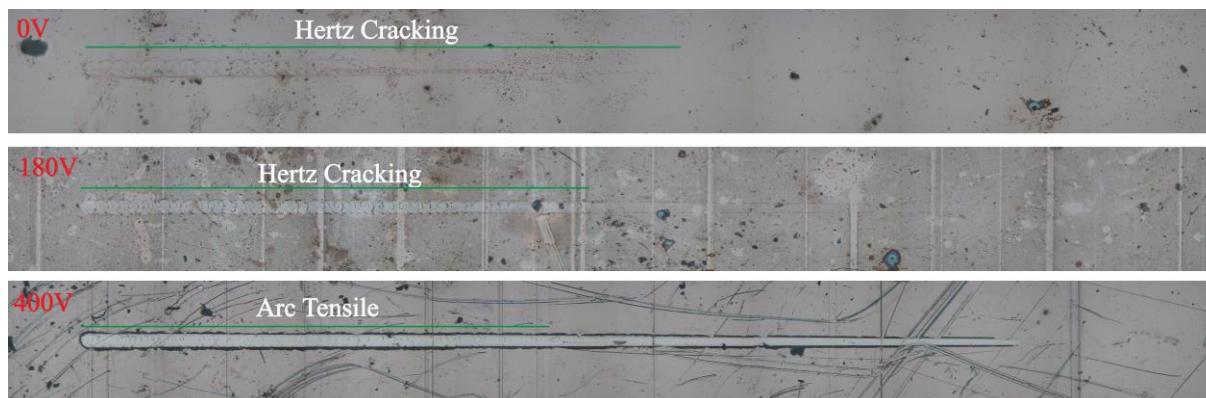


Рисунок 3.8- Оптичні зображення подряпин, що спостерігаються у плівках міді, осаджених в умовах різного плазмового впливу.

Таким чином дані склерометрування можна систематизувати наступним чином. Збільшення енергії плазмового опромінювання підвищує стійкість покриття. В залежності від способу визначення межі адгезійної міцності таке підвищення, що відповідає переходу від енергії іонів у 180 еВ до 400 еВ, складає від 0.2 Н, якщо орієнтуватись на потужність акустичного сигналу, до 1 Н при використанні мікроструктурного критерію як способу визначення адгезійної міцності. Разом зі збільшенням абсолютного значення адгезійної стійкості плазмове опромінювання сприяє зміні типу руйнування. Зокрема, за даними про залежність сили опору від тиску можна зробити висновок про те, що початок руйнування плівки, осадженої без RF опромінювання є безбар'єрним процесом. В той же час навіть при опромінюванні іонами з енергією 180 еВ на залежностях  $F_x(F_z)$  вже спостерігається злам, який свідчить про бар'єрний тип руйнування покриття. Підвищення енергії опромінювання покращує спостереження зламу та змінює тип руйнування – від руйнування Герца, яке має місце в плівках, осаджених з енергією іонів  $\leq 180$  еВ до дугового утворення тріщин, яке має місце в плівках, осаджених при опромінюванні іонами з енергією 400 еВ. Розумно очікувати, що вказані відмінності обумовлено різною морфологією плівок,

кількісні дані про які можна отримати з використанням FESEM мікроскопії.

На рис. 9 б наведено FESEM зображення, що відповідає плівці міді, яку осаджено з використанням опромінювання іонами з енергією 400 еВ. За результатами вимірювання середній розмір кристалітів, що спостерігаються в цій плівці становить 18 нм. Як зазначено в попередньому підрозділі, зважаючи на складну форму кристалітів, які складають плівку, тут під розміром зерна обрано радіус кола, що має ту саму площу, що й досліджуване зерно. Для плівок, що осаджено в умовах значно меншого енергетичного впливу (рис. 3.9 а) середній розмір зерен складає 11 нм

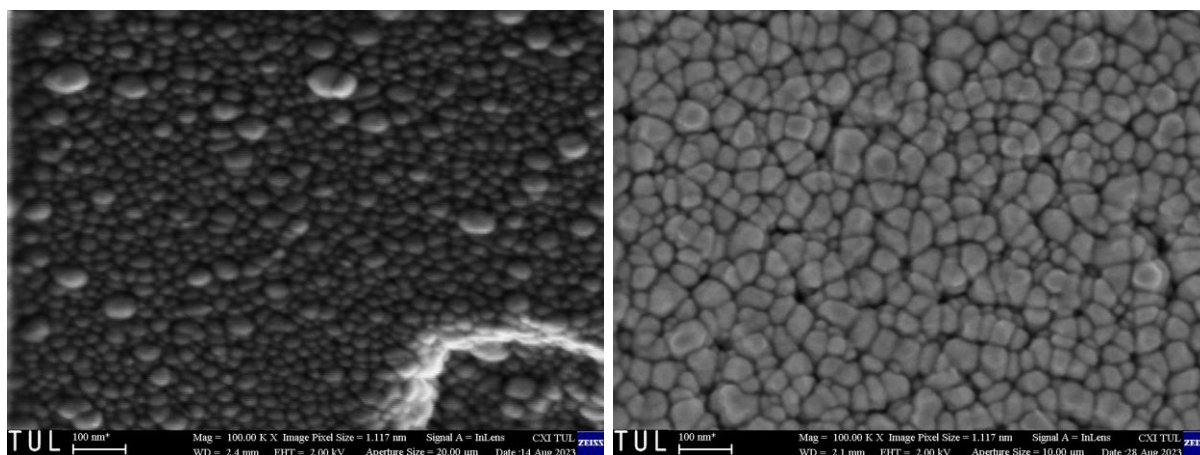


Рисунок 3.9 - FESEM зображення плівок міді, що осаджені при опромінюванні підкладки іонами з енергією 180 та 400 еВ

Середній розмір кристалітів, що спостерігається в плівках, осаджених методом магнетронного осадження без використання плазмової обробки під час осадження становить 11 нм (рис. 3.10). Це фактично не відрізняється від розміру кристалітів, які спостерігаються у зразках, осаджених при опромінюванні іонами з енергією 180 еВ. Проте на відміну від зразків, FESEM зображення яких представлено на рис. 3.9а, зразки осаджені без плазмової обробки (рис. 3.10) не мають таких чітких

опрацьованих границь, які спостерігаються в плівках, осаджених в умовах плазмового впливу.

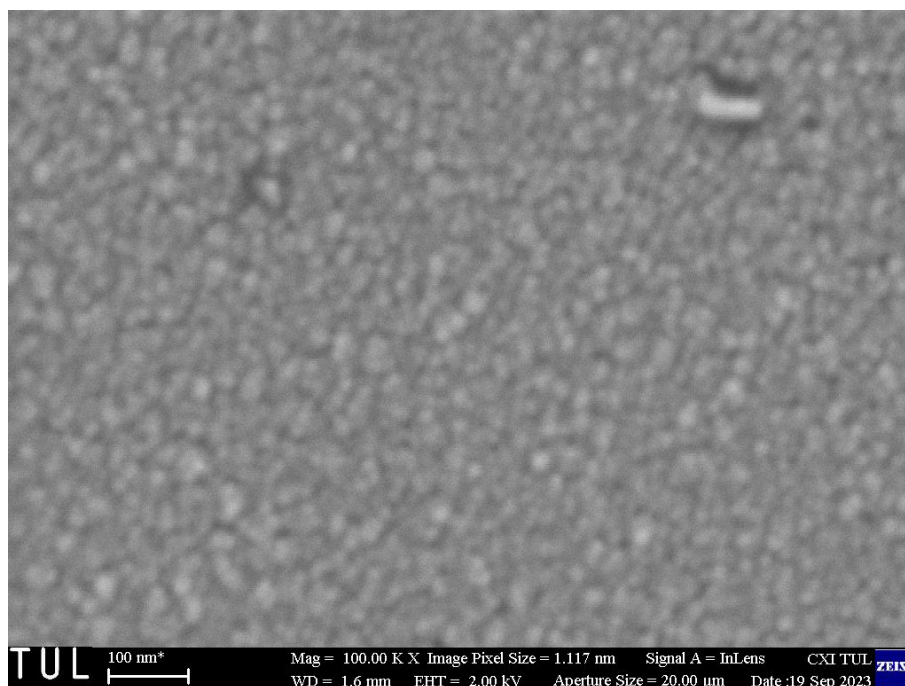


Рисунок 3.10 - FESEM зображення плівки міді, що осаджена на скляну підкладку без використання плазмової обробки

Таким чином при інтерпретації даних склерометрування постає необхідність попереднього розгляду питання про вплив енергії іонів, які опромінюють підкладку під час осадження міді, на її мікроструктуру.

Головною відмінністю зразків, отриманих при RF впливі 180 та 400 eV є збільшення розміру кристалітів зі збільшенням енергії плазми. Взагалі-то кажучи рекристалізація, що й є одним з основних процесів, який забезпечує зростання зерна, є добре відомим явищем. Рекристалізація відбувається при відпалі плівок, а її фізичним механізмом є дифузія. Незважаючи на те, що пряме співставлення інтенсивності цих двох процесів не є можливим, загальна тенденція полягає в тому, що зі збільшенням інтенсивності дифузійних процесів, зокрема при підвищенні температури, інтенсивність рекристалізації буде зростати. Таким чином, збільшуючи температуру підкладки під час осадження можна в широких

межах змінювати мікроструктури підкладки в умовах значно менших температур, ніж потрібні для рекристалізації вже осаджених зразків.

В той же час варто зазначити, що під час осадження підкладки з плівкою знаходяться на масивному столику, що охолоджується. Таким чином нема причин очікувати значних відмінностей у рекристалізаційних процесах, які б можна було пояснити зміною температури підкладок в залежності від енергії іонів, що опромінюють зразок. Вірогідно в цьому випадку відмінності у мікроструктурі плівок (рис. 3.9a та 3.9b) можуть бути пояснені явищем, що є аналогічним явищу конденсаційно-стимульованої дифузії. Сутність вказаного явища полягає в тому, що інтенсивність дифузійних процесів, які відбуваються в зразках, що осаджують на підкладку при підвищеній температурі, є значно більшою, ніж дифузія у вже сформованих зразках, що нагріто до тієї самої температури.

Фізичною причиною конденсаційно-стимульованої дифузії є особливий енергетичний стан, в якому перебуває молекула речовини, яка потрапляє на підкладку при осадженні. Зазвичай така молекула в газовому потоці має значну енергію, що забезпечує їй велику рухливість при потраплянні на підкладку. В цей час, на початкових етапах конденсації, молекула може бути захоплена острівцями, що вже є на підкладці чи стати основою нових острівців. Після формування суцільної плівки така високоенергетична молекула, після потрапляння на поверхню зразка може переміститись на значну відстань, яка багатократно перевищує величини, типові для дифузії. Спрощено можна вважати, що така молекула перебуває в умовах високої температури, що й забезпечує їй можливість переміщення на значну відстань. Однак, в умовах невисокої температури підкладки така молекула швидко втрачає свою енергію та набуває рухливості, що є типовою для обраної температури. Використовуючи цей

фактор, за умови значного зниження температури підкладки можливо значно зменшити розмір кристалітів [31] і шляхом забезпечення умов замороженої конденсації створити суцільні нанометрові плівки, які складатимуться з кристалічних зерен нанометрового розміру.

З іншого боку при осадженні плівки на підкладку при підвищеній температурі час втрати молекулою початкової енергії зростає. Відповідно збільшується відстань, яку молекула може подолати до переходу у заморожений стан, що відповідає температурі підкладки. Таким чином шляхом відносно незначного підвищення температури підкладки безпосередньо під час осадження можна забезпечити значну зміну мікроструктури зразка, ступінь якої значно перевищуватиме швидкість морфологічної еволюції, що спостерігатиметься при нагріванні вже осадженого шару до тієї самої температури.

Іонна плазмова обробка не може бути розглянута як прямий аналог нагрітої підкладки. Однак досить високоенергетичні іони, що потрапляють на підкладку при осадженні передають свою енергію поверхневим шарам осадженої плівки. Внаслідок теплових коливань ця енергія швидко розповсюджується вглиб підкладки, та врешті-решт поглинається охолоджуваним столиком. Проте завдяки постійному опромінюванню верхнього шару зростаючої плівки, атоми речовини, що осаджуються, значно повільніше втрачають свою енергію. Тобто можна вважати, що фактично такі зразки знаходяться в умовах, що наближені до швидкої рекристалізації, обумовленої конденсаційно-стимульованою дифузією. Однак в цьому випадку рухливий стан атомів підтримується не температурою підкладки, а постійним притоком енергії до верхнього шару плівки. Завдяки цьому збільшення енергетичного потоку, тобто підвищення енергії іонів, що опромінюють підкладку сприяє підвищенню

інтенсивності рекристалізації та забезпечує формування мікроструктури з більшим розміром зерен.

Стосовно визначення механізму рекристалізації варто звернути увагу на гістограми розподілу за розмірами кристалітів, які спостерігаються у плівках, що осаджено з одночасним RF впливом (рис. 3.11). Як до, так і після осадження гістограми розподілу є бімодальними та мають два максимуми: один з них відповідає частинкам розміром 10–12 нм, а інший представлено зернами з розміром 29–32 нм. Як можна бачити з рис. 3.11 відпалювання слабо змінює положення кожного з максимумів: спостерігається незначне зміщення максимумів гістограм розподілу у бік більших значень. Однак основні відмінності між зразками полягають у зміні висоти піків: якщо при малоенергетичному опромінюванні основна кількість кристалітів відповідає десятинанометровим зернам, то при збільшенні енергії іонів, за рахунок поглинання малих кристалітів значно зростає пік гістограми, що відповідає зернам більшого розміру (рис. 3.11). Таким чином рекристалізація, що спостерігається в досліджених плівках переважно відповідає збиральному механізму, тобто великі зерна зростають за рахунок поглинання менших кристалітів.

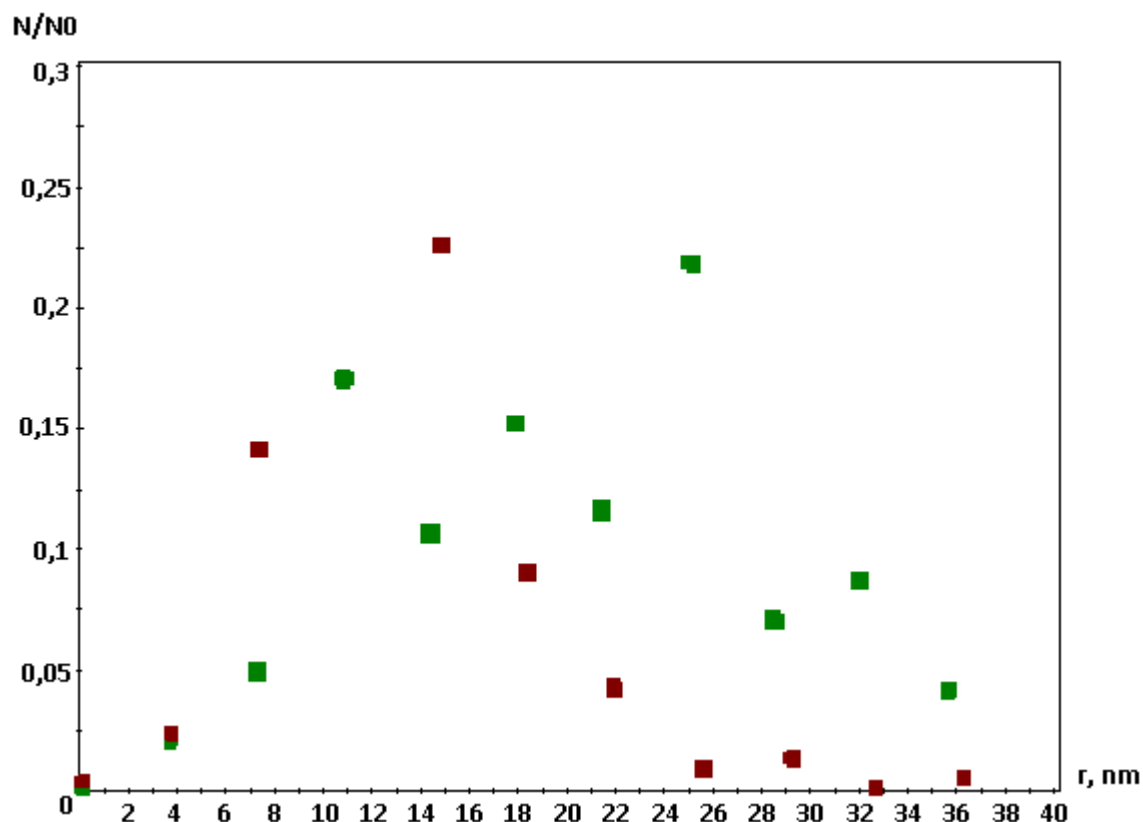


Рисунок 3.11 - Гістограми розподілу за розмірами зерен, що спостерігаються у плівках міді осаджених за умови плазмової обробки іонами з енергією 180 та 400 еВ.

Цікаво відзначити, що з огляду на збиральний характер кристалізації, та незначні зміни положення піків можна сказати, що рекристалізація, обумовлена такою конденсаційно-стимульованою дифузією має обмежений потенціал, який буде вичерпано після поглинання малорозмірної кристалічної фракції. Подальше зростання зерен має бути значно менш інтенсивним. Такий характер рекристалізації вказує на те, що кристалічні границі, які утворюються при такому способі отримання плівок є стоперами, які перешкоджають масоперенесенню та забезпечують застій зерен. Попередні дані вказують на те, що зазначена поведінка характерна для магнетронного методу отримання, яке відбувається в умовах робочої атмосфери з тиском на рівні 0.1–1 Па. В той же час для плівок, осаджених термічним випаровуванням в умовах

високого вакууму досить легко отримати мідні шари з мікронними кристалітами. Вірогідно, це можна пояснити тим, що при осадженні в середовищі робочого газу, на границі зерна відбувається формування тонкого буферного шару, поява якого пов'язана з атомами робочого газу. Такий буферний шар не лише сприяє застою зерен, а й має позначитись на умовах розповсюдження тріщини, що якісно впливає на процеси руйнування плівок.

В цьому контексті цікавим виглядає порівняння плівок, осаджених за нульового (рис. 3.10) та невисокого (рис. 3.9 а) потенціалу. Як вже зазначалося, в цьому випадку зміна розміру зерен не є значною, проте опромінення підкладки супроводжується покращенням контрастності границь зерен. Таким чином розумно припустити, що плазмова обробка сприяє не лише конденсаційно-стимульованій дифузії атомів міді та, відповідно, рекристалізації зразка, а й забезпечує концентрацію адсорбованих атомів робочої атмосфери на границях зерен. В той же час без RF обробки атоми робочого середовища більш-менш рівномірно розповсюджуються зразком, не забезпечуючи контрастування зерен. Незалежно від того, чи в подальшому ці атоми, що концентруються на границях зерен в умовах плазмової обробки, залишаться в зразку, чи будуть вивільнені в атмосферу, можна очікувати, що викривлені ними границі зерен стануть ефективними стоперами як поширенню речовини, так й поширенню механічних дефектів.

Таким чином результати склерометрування можна інтерпретувати наступним чином. Для плівок міді, що осаджено магнетронним методом без паралельної RF обробки спостерігається нанокристалічна мікроструктура з погано пропрацьованими границями зерен. Для мікронного індентора, що використано в роботі така структура є гомогенною, руйнування якої має бути поступовим процесом. Таким

чином зрозумілими стають результати, наведені на рис. 3.6, відповідно до яких руйнування плівок, осаджених без RF обробки, є безбар'єрним процесом. Саме в цих зразках чітко спостерігається руйнування Герца, яке починається за найменших значень вертикальної сили. Руйнування Герца є характерним для твердих підкладок [33] та значним чином обумовлено процесами у самій підкладці при дії індентора. Особливістю такого типу руйнування є те, що тріщина, яка згенерована індентором має поширитись через плівку вглиб підкладки. Мінімальне значення сили, за якої спостерігається такий тип руйнування плівки свідчить про те, що плівка слабо перешкоджає індентору у руйнуванні підкладки. Саме для такого типу руйнування очікується високе значення акустичної емісії (рис. 3.5), а реалізація такого типу руйнування є характерним для підкладок з високою твердістю. Більш того, руйнування плівки за цим механізмом є вказівкою на високу твердість та сипучість плівки, яку можна очікувати для нанокристалічного стану.

Руйнування того самого типу має місце й для зразків осаджених за умови опромінення плазмою з енергією 180 eV (рис. 3.8). Проте в цьому випадку початок утворення тріщини Герца потребує прикладання помітно більшої вертикальної сили, тобто починається пізніше, ніж у випадку шарів, що піддаються мінімальному впливу при осадженні. Зважаючи на механіку руйнування типу Герца це можна пояснити тим, що така плівка краще екранує підкладку, ніж шар металу, що осаджено без плазмової обробки. Іншим поясненням підвищення сили, що необхідна для реалізації руйнування Герца є зниження твердості плівки. Для оцінки цього фактора зручно порівняти ширини подряпини від індентора, що утворюються в різних зразках. Відповідні графіки наведено на рис. 3.12 для плівок конденсованих за умови опромінювання іонами з енергією 180 та 400 eV. На цьому графіку наведено інформацію про ширину сліду індентора в

плівках осаджених при паралельному іонному опромінюванні. Низька контрастність подряпини в плівці, що осаджена без іонної обробки, обмежує можливості використання даних для цих зразків. Можна бачити, що ширина подряпини зростає зі збільшенням енергії іонів (рис. 3.12). В свою чергу ширину подряпини можна використати для оцінки твердості шару. Відносну твердість плівки можна визначити за формулою

$$H = H_{Ref} \left( \frac{F_z}{F_{z\_Ref}} \right) \left( \frac{d_{ref}}{d} \right)^2 \quad (3.1)$$

де  $H$  – твердість плівки,  $H_{Ref}$  – твердість референтної плівки,  $F_z$  та  $F_{z\_Ref}$  – вертикальні компоненти притискної сили у досліджуваному та референтному зразках,  $d_{ref}$  та  $d$  – ширини подряпини, яку залишає індентор у референтному та досліджуваному зразках. З рис. 3.12 можна бачити, що ширина сліду індентора у зразку, осадженому при обробці плазмою з енергією 400 еВ, є більшою ніж у зразку з меншим розміром зерен, який було осаджено в умовах меншого енергетичного впливу. Таким чином відповідно до формули (3.1) та даних щодо ширини сліду індентора (рис. 3.12) можна зробити висновок про зменшення твердості зразків зі збільшенням енергії іонів, що забезпечують плазмову обробку. Щодо кількісної оцінки твердості, звертає на себе увагу, що до значення  $F_z$  на рівні 12 Н відношення  $d_{180}/d_{400}$  є фактично постійним та складає 0.82. Відповідно твердість зразка осадженого при опромінюванні 400 еВ на 32% є меншою за твердість плівки, осадженої при енергії іонів 180 еВ. При збільшенні тиску на залежностях  $d(F_z)$  спостерігається злам, після чого графіки починають наближатись один до одного. Вірогідно по досягненні такого критичного навантаження, величина якого в досліджуваних зразках становить 10–13 Н, плівка повністю руйнується, а подальше заглиблення індентора відбувається вже у глиб підкладки. Зменшення твердості плівки пояснює й особливості спостереження акустичної емісії (рис. 3.5).

Акустична емісія є найменшою у зразку, який осаджено за умови максимального енергетичного впливу. В свою чергу саме висока твердість є умовою крихкого руйнування та, відповідно, значної акустичної емісії.

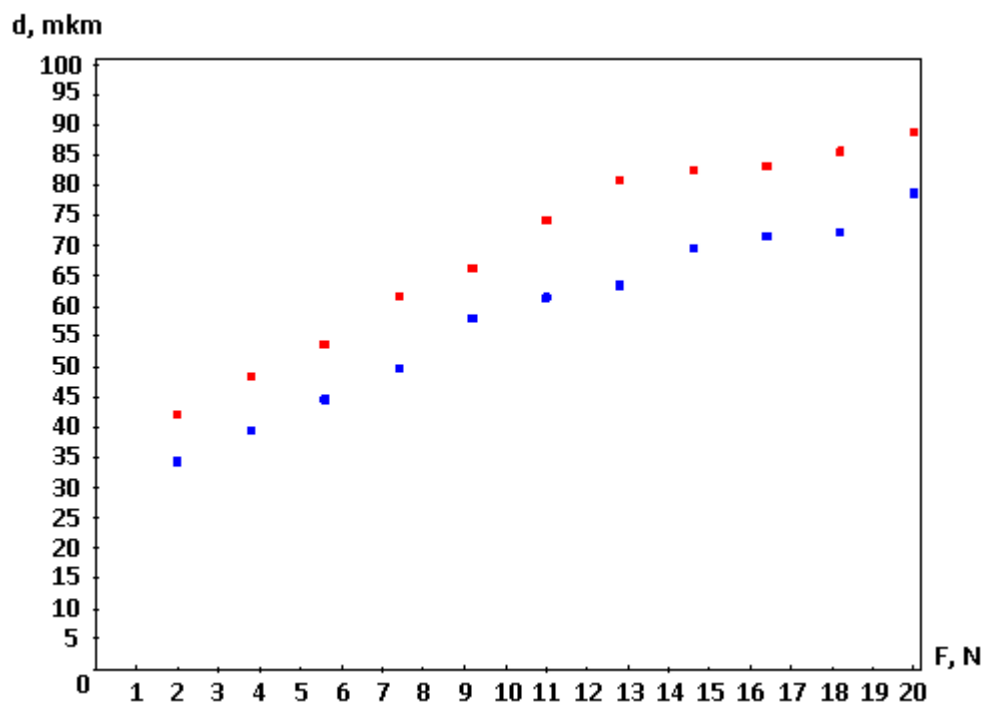


Рисунок 3.12-Залежність ширини сліду індентора в плівках міді, осаджених при опромінюванні підкладки іонами з енергією 180 та 400 еВ

Таким чином утворення тріщин Герца, яке має місце в плівках осаджених при відсутності плазмового опромінювання та при енергії іонів у 180 еВ варто віднести до явища, пов'язаного з високою твердістю плівки. Морфологічні дослідження плівок, що складаються з зерен різного розміру вказують, що твердість мідних шарів зростає зі зменшенням розміру зерна, що можна розглядати як прояв внутрішніх розмірних ефектів.

Ще один аспект досліджень, який вимагає пояснення – відсутність у зразках, осаджених без плазмової обробки, виділеної ділянки на графіках  $F_f(F_z)$  ділянки швидкого наростання сили опору горизонтального руху індентора (рис. 3.6). Можна припустити, що ця відмінність має корелювати з низькою контрастністю міжзерених границь у цих плівках

(рис. 3.10). Зазначимо, що зазвичай свіжоконденсовані плівки, отримані методом термічного випаровування в умовах високого вакууму, є нерівноважними. Вони легко переводяться у більш рівноважний стан навіть при незначному нагріванні. Про це свідчить різке зниження електричного опору, що відбувається при їх першому нагріванні. Якщо для плівок, отриманих таким методом головним фактором неоднорідності є надзвичайно малий розмір зерен, то для зразків, осаджених методом магнетронного осадження важливим фактором неоднорідності є атоми робочого газу, що можуть бути впроваджені у речовину. Безпосередньо під час осадження такі атоми більш-менш рівномірно впроваджуються у плівку. Однак такий стан не є енергетично вигідним, а плівка може релаксувати шляхом зернограничної сегрегації атомів. Плазмова обробка, так само як і термічне відпалювання має сприяти цьому процесу. В результаті такі атоми, виділяючись на границях зерна забезпечують виникнення тонкого модифікуючого шару, що перешкоджає руху індентора.

Таким чином у зразках осаджених за умови плазмової обробки індентор на початку свого руху має подолати буферний шар, що сформований сегрегованими атомами. В той же час гомогенна структура забезпечує безбар'єрний характер руйнування покриття. Наявність гнучкого поверхневого шару, що асоціюється з атомами робочого газу сегрегованого на границях зерен пояснює й зростання кутового коефіцієнту графіків  $F_f(F_z)$  (рис. 3.7). Збільшення енергії опромінювання не лише пришвидшує рекристалізацію, яка через зростання розміру зерен зменшує твердість матеріалу, а й підвищує кількість атомів сегрегованих міжзереними границями. Таким чином з підвищенням енергії опромінювання зростає об'єм модифікованої речовини. Вона має підвищену в'язкість та протидіє руху індентора, що й забезпечує

зростання кутового коефіцієнту  $F_f(F_z)$ . Таким чином деяке покращення адгезії у зразках, що піддані більш енергетичній обробці можна пояснити покращенням їх пружності. Додатковий фактор покращення адгезії в таких зразках пов'язаний з власне рекристалізацією, внаслідок якої зменшується питома площа зерен та, відповідно, знижується вплив факторів, пов'язаних зі стимулюванням порушення адгезії напруженнями, що асоціюються з границями зерна [32]. Отримані результати відповідають роботі [34], авторами якої показано ефективність лазерного опромінювання для покращення адгезійних властивостей шарів металу.

## Висновки

Встановлено взаємозв'язок між мікроструктурою плівок міді, отриманих магнетронним осадженням, та їх міцнісними характеристиками. Показано, що збільшення енергії іонної обробки, що відбувається при осадженні зразків, підвищує середній розмір кристалітів в плівках міді. В цьому контексті іонна обробка під час осадження стає аналогом конденсаційно-стимульованої дифузії, яка спостерігається при осадженні на нагріту підкладку. Встановлено, що зі збільшенням енергії плазмової обробки покращується адгезія плівки до підкладки та знижується її твердість. За відповідної енергії іонів зниження твердості плівки викликає перехід від руйнування типу Герца до дугового руйнування. Припускається, що разом з рекристалізацією плазмова обробка викликає перерозподіл впроваджених або сорбованих атомів робочого середовища, що сприяє утворенню демпферних шарів. Це супроводжується зростанням сили опору горизонтальному руху індентора, тобто збільшенням кутового коефіцієнту графіків  $F_f(F_z)$ .

## Перелік джерел посилання

1. Wang, J., Li, C. J., Yang, G. J., & Li, C. X. (2017). Effect of oxidation on the bonding formation of plasma-sprayed stainless steel splats onto stainless steel substrate. *Journal of Thermal Spray Technology*, 26, 47-59.
2. Ju, J., Shen, Z., Kang, M., Zhang, J., & Wang, J. (2022). On the preferential grain boundary oxidation of a Ni-Co-based superalloy. *Corrosion Science*, 199, 110203.
3. Feng, X., Wang, Q., Xie, J., & Kuang, W. (2023). The structure dependence of oxidation behavior of high-angle grain boundaries of alloy 600 in simulated pressurized water reactor primary water. *Corrosion Science*, 218, 111162.
4. Ostadi, A., Hosseini, S. H., & Fordoei, M. E. (2020). The effect of temperature and roughness of the substrate surface on the microstructure and adhesion strength of EB-PVD ZrO<sub>2</sub>-8wtY<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating. *Ceramics International*, 46(2), 2287-2293.
5. Mellali, M., Fauchais, P., & Grimaud, A. (1996). Influence of substrate roughness and temperature on the adhesion/cohesion of alumina coatings. *Surface and coatings technology*, 81(2-3), 275-286.
6. Yang, K., Liu, M., & Deng, C. (2014). Adhesion strength of Cu coating on substrate at different temperatures. *Surface engineering*, 30(11), 814-821.
7. Martinez, E., Polo, M. C., Pascual, E., & Esteve, J. (1999). Substrate temperature effects on the microhardness and adhesion of diamond-like thin films. *Diamond and related materials*, 8(2-5), 563-566.

8. Mishra, S. K., & Bhattacharyya, A. S. (2008). Effect of substrate temperature on the adhesion properties of magnetron sputtered nano-composite Si–C–N hard thin films. *Materials Letters*, 62(3), 398-402.
9. Othman, M. F., Bushroa, A. R., & Abdullah, W. N. R. (2015). Evaluation techniques and improvements of adhesion strength for TiN coating in tool applications: a review. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 29(7), 569-591.
10. Sivakumar, P., Du, S. M., Selter, M., Daye, J., & Cho, J. (2021). Improved adhesion of polyurethane-based nanocomposite coatings to tin surface through silane coupling agents. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 110, 102948.
11. Zamharir, M. J., Aghajani, H., & Tabrizi, A. T. (2021). Evaluation of adhesion strength of TiN layer applied on 316L substrate by electrophoretic deposition. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 57(4), 1219-1230.
12. Bhushan, T. V. S. M. R., Chandrashekhar, A., Prasat, S. V., & Reddy, I. R. (2020, December). Effect of substrate surface roughness on adhesion of titanium nitride coatings deposited by physical vapour deposition technique. In *IOP conference series: materials science and engineering* (Vol. 981, No. 4, p. 042022). IOP Publishing.
13. Ren, C., Li, M., Huang, W., Zhang, Y., & Huang, J. (2022). Superhydrophobic coating with excellent robustness and UV resistance fabricated using hydrothermal treated lignin nanoparticles by one-step spray. *Journal of Materials Science*, 57(39), 18356-18369.

14. Yoshimoto, N., Fathona, I. W., & Yabuki, A. (2023). Self-healing polymer coating with efficient delivery for alginates and calcium nitrite to provide corrosion protection for carbon steel. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 662, 130970.
15. Feng, M., Fu, Q., Li, J., Li, J., Wang, Q., Liu, X., ... & Yu, Z. (2022). Sodium alginate coating on biodegradable high-purity magnesium with a hydroxide/silane transition layer for corrosion retardation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 642, 128647.
16. Han, K., Shi, X., Su, Y., & Chen, Y. (2023). Modified silica to strengthening and toughening soft polyvinyl chloride. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 29(1), 100-108.
17. Moazzen, P., Toroghinejad, M. R., Zargar, T., & Cavaliere, P. (2022). Investigation of hardness, wear and magnetic properties of NiCoCrFeZrx HEA prepared through mechanical alloying and spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, 892, 161924.
18. Ali, M. A., López-Galilea, I., Gao, S., Rutttert, B., Amin, W., Shchyglo, O., ... & Steinbach, I. (2020). Effect of  $\gamma'$  precipitate size on hardness and creep properties of Ni-base single crystal superalloys: experiment and simulation. *Materialia*, 12, 100692.
19. Ocaño, P. S., Manzoni, A., Lopez-Galilea, I., Rutttert, B., Laplanche, G., & Jácome, L. A. (2023). Influence of cooling rate on the microstructure and room temperature mechanical properties in the refractory AlMo<sub>0.5</sub>NbTa<sub>0.5</sub>TiZr superalloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 949, 169871.

20. Van Hau, T., Van Trinh, P., Nam, N. P. H., Van Tu, N., Lam, V. D., Phuong, D. D., ... & Thang, B. H. (2020). Electrodeposited nickel–graphene nanocomposite coating: effect of graphene nanoplatelet size on its microstructure and hardness. *RSC advances*, 10(37), 22080-22090.
21. Doan, D. Q., Fang, T. H., & Chen, T. H. (2020). Influences of grain size and temperature on tribological characteristics of CuAlNi alloys under nanoindentation and nanoscratch. *International Journal of Mechanical Sciences*, 185, 105865. <https://doi.org/10.1016/j.ijmecsci.2020.105865>
22. Darwish, M. A., Zubar, T. I., Kanafyev, O. D., Zhou, D., Trukhanova, E. L., Trukhanov, S. V., ... & Henaish, A. M. (2022). Combined effect of microstructure, surface energy, and adhesion force on the friction of PVA/ferrite spinel nanocomposites. *Nanomaterials*, 12(12), 1998.
23. Kheur, M., Kantharia, N., Iakha, T., Kheur, S., Husain, N. A. H., & Özcan, M. (2020). Evaluation of mechanical and adhesion properties of glass ionomer cement incorporating nano-sized hydroxyapatite particles. *Odontology*, 108(1), 66-73.
24. Wang, F., Lou, H., Zhu, S., & Wu, W. (1996). The mechanism of scale adhesion on sputtered microcrystallized CoCrAl films. *Oxidation of metals*, 45, 39-50.
25. Faghihi, S., Vali, H., & Tabrizian, M. (2008). Effects of crystal size and orientation of substrates on cell adhesion: Implication for medical implants. *International Journal of Modern Physics B*, 22(18n19), 3069-3081.
26. Ribeiro, N., Sousa, S. R., & Monteiro, F. J. (2010). Influence of crystallite size of nanophased hydroxyapatite on fibronectin and

- osteonection adsorption and on MC3T3-E1 osteoblast adhesion and morphology. *Journal of colloid and interface science*, 351(2), 398-406.
- 27.Sato, M., Aslani, A., Sambito, M. A., Kalkhoran, N. M., Slamovich, E. B., & Webster, T. J. (2008). Nanocrystalline hydroxyapatite/titania coatings on titanium improves osteoblast adhesion. *Journal of Biomedical Materials Research Part A: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, 84(1), 265-272.
- 28.Lorenzetti, M., Dogša, I., Stošicki, T., Stopar, D., Kalin, M., Kobe, S., & Novak, S. (2015). The influence of surface modification on bacterial adhesion to titanium-based substrates. *ACS applied materials & interfaces*, 7(3), 1644-1651.
- 29.Katainen, J., Paajanen, M., Ahtola, E., Pore, V., & Lahtinen, J. (2006). Adhesion as an interplay between particle size and surface roughness. *Journal of colloid and interface science*, 304(2), 524-529.
- 30.Zhao, Z., Du, L., Xu, Z., & Shao, L. (2016). Effects of ultrasonic agitation on adhesion strength of micro electroforming Ni layer on Cu substrate. *Ultrasonics sonochemistry*, 29, 1-10.
31. Petrushenko, S. I., Dukarov, S. V., Sukhov, V. N., & Churilov, I. G. (2015). Inner size effect in the polycrystalline metal films of fusible metals. *Journal of Nano-& Electronic Physics*, 7(2), 02033.
- 32.Doan, D. Q., Fang, T. H., & Chen, T. H. (2020). Influences of grain size and temperature on tribological characteristics of CuAlNi alloys under nanoindentation and

nanoscratch. *International Journal of Mechanical Sciences*, 185, 105865.

33. Bull, S. J. (1991). Failure modes in scratch adhesion testing. *Surface and Coatings Technology*, 50(1), 25-32. 3
34. Medvids, A., Onufrijevs, P., Kaupuzs, J., Grase, L., Malyshev, O. B., Valizadeh, R., ... & Padgurskas, J. (2020). Improvement of Nb/Cu adhesion and increase of Nb crystal size by laser radiation. *Applied Surface Science*, 525, 146528.