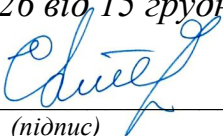


Міністерство освіти і науки України
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

Навчально-науковий інститут «Фізико-технічний факультет»

Кафедра матеріалів реакторобудування та фізичних технологій

До захисту допущено
кафедрою матеріалів реакторобудування та фізичних технологій,
протокол № 5 / 2025-2026 від 15 грудня 2025 р.

завідувач кафедри  Сергій ЛИТОВЧЕНКО
(підпис)
«15» грудня 2025 р.

Кваліфікаційна робота
здобувача другого (магістерського) рівня вищої освіти

Вплив потенціалу зміщення на структурно-фазовий стан багат шарових
покривів AlN/CrN

The influence of bias potential on the structural and phase state of multilayer
coatings AlN/CrN

Спеціальність (спеціалізація) 105 «Прикладна фізика та наноматеріали»

Освітня програма «Прикладна фізика»

Виконавець  Ростислав КАВУН
(підпис) (ім'я, прізвище)

Науковий керівник  Вячеслав БЕРЕЖНЄВ
(підпис) (ім'я, прізвище)

АНОТАЦІЯ

Методом іонно-плазмового осадження отримано багатошарові нітридні покриття AlN/CrN при потенціалах зміщення підкладки $U_{зм} = 50, 100$ та 200 В. Встановлено, що оптимальні морфологічні та структурні характеристики формуються при $U_{зм} = 100$ В, тоді як низький (50 В) і надвисокий (200 В) потенціали призводять до збільшення дефектності поверхні та порушення хімічної однорідності. Елементний та рентгенівський аналізи показали, що саме режим 100 В забезпечує найбільш збалансований склад та найвищу структурну впорядкованість багатошарових плівок.

Ключові слова: вакуумно-дугове осадження, AlN/CrN, багатошарові покриття, структурно-фазовий стан, морфологія.

ABSTRACT

Multilayer AlN/CrN nitride coatings were deposited by ion-plasma deposition at substrate bias potentials of $U_b = 50, 100$, and 200 V. It was found that the optimal morphological and structural characteristics are achieved at $U_b = 100$ V, whereas low (50 V) and excessively high (200 V) bias potentials lead to increased surface defectiveness and reduced chemical homogeneity. Elemental and X-ray diffraction analyses confirmed that the 100 V regime provides the most balanced elemental composition and the highest structural ordering of the multilayer films.

Key words: vacuum arc deposition, AlN/CrN, multilayer coatings, structural-phase state, morphology.

ЗМІСТ

ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1. НІТРИДНІ ЗАХИСНІ ПОКРИТТЯ: ВЛАСТИВОСТІ, АРХІТЕКТУРА ТА МЕТОДИ ОСАДЖЕННЯ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)	7
1.1 Нітридні покриття як сучасні захисні системи	8
1.2 Мононітриди AlN і CrN та переваги багатошарових систем AlN/CrN	10
1.3 Іонно-плазмові методи нанесення нітридних покриттів	13
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	16
2.1 Матеріали, вихідні параметри та загальна схема отримання покриттів	16
2.2 Технологічні режими синтезу багатошарових покриттів AlN/CrN	18
2.3 Методи дослідження морфології, структурно-фазового стану та складу покриттів	18
РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ	20
3.1 Аналіз морфології поверхні багатошарових покриттів AlN/CrN	20
3.2 Структурно-фазовий стан покриттів AlN/CrN (XRD-аналіз)	24
3.3 Елементний склад покриттів AlN/CrN (EDS-аналіз)	26
ВИСНОВКИ	32
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ	34

ВСТУП

Розробка нових матеріалів захисних покриттів, а також удосконалення методів їх нанесення є одним із ключових напрямів сучасного матеріалознавства. Особливе значення сьогодні мають багатошарові нітридні покриття, які вирізняються підвищеними експлуатаційними характеристиками у порівнянні з моношаровими системами та відповідають зростаючим вимогам до зносостійкості, термостабільності й довговічності інструментальних матеріалів. Актуальність цих досліджень зумовлена тим, що сучасні ріжучі інструменти й деталі машин працюють у складних умовах дії високих температур, термічних циклів, ударних навантажень та інтенсивних абразивних процесів.

Особливо складною є робота інструментів при сухому або напівсухому різанні металів, де температура в зоні контакту може досягати 800 – 1000 °С. За таких умов більшість традиційних покриттів зазнають прискореного зносу, втрати твердості та структурної деградації. Одним із найбільш перспективних шляхів підвищення ресурсу інструмента є створення багатошарових покриттів з періодично-змінною структурою та шарами нанометричної товщини. Подібні системи дозволяють поєднати властивості різних матеріалів та реалізувати ефекти зміцнення, пов'язані з формуванням великої кількості міжфазних меж та бар'єрів для розвитку дефектів.

У діапазоні нанометрових товщин шарів нітриди демонструють найвищі показники твердості завдяки формуванню сильнозмішаних меж, мікронапружень та ефекту зупинки дислокацій. Цього можна досягти, зокрема, методами іонно-плазмового осадження, включно з вакуумно-дуговими технологіями. Високоенергетичні умови осадження сприяють ущільненню структури, утворенню текстурованих колонних зерен та підвищенню адгезії покриття до підкладки. Одним із ключових технологічних параметрів таких процесів є від'ємний потенціал зміщення підкладки, який контролює енергію йонів, що бомбардують зростаючу плівку. Зміна величини

потенціалу зміщення здатна суттєво впливати на морфологію, кристалічну структуру, дефектність шарів, рівень напружень та фазовий склад покриття.

Серед широкого спектру матеріалів для багат шарових архітектур значний інтерес становлять нітриди алюмінію та хрому. Нітрид хрому (CrN) вирізняється високою зносостійкістю, корозійною стабільністю та достатньо низьким коефіцієнтом тертя, що робить його ефективним для роботи при підвищених температурах і високих швидкостях різання. Нітрид алюмінію (AlN), у свою чергу, характеризується високою термостійкістю, доброю стійкістю до окиснення та низькою щільністю, що робить його корисним компонентом для термозахисних та зносостійких плівок.

Поєднання AlN і CrN у багат шаровій структурі дозволяє значно поліпшити експлуатаційні властивості покриття завдяки поєднанню переваг обох матеріалів. Межі між шарами AlN/CrN діють як бар'єри для переміщення дислокацій, зменшують швидкість росту тріщин і пригнічують розвиток дефектів. Крім того, різниця в параметрах ґратки та термодинамічній стабільності компонентів сприяє виникненню залишкових напружень і зміцнювальних ефектів, характерних для  надґраткових структур. За умови правильно підібраної товщини бішару такі покриття демонструють підвищену твердість, стабільність структури та високу зносостійкість.

Важливим є те, що саме потенціал зміщення  визначає кінетику росту шарів AlN/CrN. При низькому $U_{зм}$ обмежується енергія іонного бомбардування, що може призводити до формування більш пористої або менш щільної структури. З іншого боку, надмірно високі значення $U_{зм}$ здатні спричиняти надмірне розпилення поверхні, міжшарове змішування та часткову втрату періодичності структури. Отже, оптимізація $U_{зм}$ є ключовою умовою для отримання багат шарових покриттів з бажаними характеристиками.

У зв'язку з цим дослідження впливу потенціалу зміщення на структурно-фазовий стан AlN/CrN є актуальним як у науковому, так і  в прикладному аспектах. Пошук оптимального $U_{зм}$ дозволяє керувати мікроструктурою,

хімічним станом та експлуатаційними характеристиками покриттів і тим самим удосконалити інструментальні матеріали, призначені для роботи в жорстких умовах механічної та термічної взаємодії.

Метою роботи є дослідження впливу потенціалу зміщення підкладки в діапазоні 50–200 В на структурно-фазовий стан багат шарових покриттів AlN/CrN, отриманих методом іонно-плазмового осадження.

Для досягнення поставленої мети визначено такі основні **завдання**:

- Дослідити умови осадження покриттів при різних значеннях потенціалу зміщення $U_{зм}$ та встановити їхній вплив на процес формування шарів AlN/CrN.
- Проаналізувати морфологію поверхні й поперечних перерізів покриттів та визначити роль $U_{зм}$ у формуванні багат шарової архітектури.
- Дослідити структурно-фазовий стан зразків, включно з фазовим складом, текстурою та параметрами кристалічної ґратки.
- Вивчити елементний склад та можливі зміни стехіометрії при різних $U_{зм}$.

Практичне значення

Результати дослідження можуть бути використані при розробці високоефективних інструментальних покриттів, які забезпечують підвищену зносостійкість, стабільність структури, зниження втрат при обробці матеріалів і підвищення продуктивності виробництва. Оптимізація потенціалу зміщення $U_{зм}$ є перспективним шляхом керування мікроструктурою нітридних систем AlN/CrN для застосування в умовах інтенсивного механічного навантаження та високих температур.

РОЗДІЛ 1

НІТРИДНІ ЗАХИСНІ ПОКРИТТЯ: ВЛАСТИВОСТІ, АРХІТЕКТУРА ТА МЕТОДИ ОСАДЖЕННЯ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

Перспективним напрямом підвищення зносостійкості та надійності інструментальних матеріалів є застосування нітридних покриттів, які поєднують високу твердість, термостабільність і хімічну інертність. В останні десятиліття особливу увагу привертають багатошарові й надграткові нітридні покриття, що складаються з чергування тонких шарів різних матеріалів нанометрової товщини. Такі структури демонструють поліпшені механічні властивості порівняно з моношаровими аналогами завдяки механізмам зміцнення на численних міжфазних межах, уповільненню розвитку дислокацій і можливості цілеспрямованого регулювання залишкових напружень.

Унікальні фізико-механічні властивості наношарових покриттів пов'язані з особливостями їх будови: зменшення товщини окремих шарів до 5 – 20 нм сприяє формуванню субмікрокристалічної або нанокристалічної структури, збільшує щільність дисперсних меж і приводить до значного зростання твердості, модуля пружності та опору тріщиноутворенню. Крім того, періодичне чергування шарів з різними параметрами ґратки забезпечує виникнення надграткових напружень, що додатково посилює механічні характеристики покриттів у широкому діапазоні температур.

Для отримання таких функціональних покриттів у промисловості найчастіше застосовують іонно-плазмові PVD-методи, зокрема магнетронне розпилення та вакуумно-дугове осадження. Ці процеси дають змогу формувати високоіонізовану плазму, що сприяє ущільненню покриттів, підвищенню адгезії та контролю мікроструктури шляхом регулювання енергії іонів і складу газового середовища. Одним із найважливіших технологічних параметрів при цьому є від'ємний потенціал зміщення підкладки $U_{зм}$, який

визначає енергію іонного бомбардування та прямо впливає на морфологію, рівень дефектності, фазовий стан і текстурні особливості нітридних плівок.

Підвищення технологічних вимог до ріжучого та штампового інструменту, а також до деталей, що працюють у вузлах тертя, зумовило активний розвиток покриттів на основі TiN , AlCrN , TiAlN , CrN і їх багатошарових модифікацій. Встановлено, що перехід до нан шарових архітектур дозволяє суттєво підвищити опір абразивному, адгезійному й окисному зносу, а також забезпечити стабільність структури в умовах циклічного нагрівання до $800 - 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Особливий інтерес становлять системи AlN/CrN , у яких поєднуються висока термостійкість і хімічна інертність AlN із підвищеною пластичністю та зносостійкістю CrN . Завдяки керуванню товщиною періоду багатошарової структури, співвідношенням компонентів та величиною потенціалу зміщення можливе формування надграткових покриттів із покращеними механічними характеристиками.

Отже, актуальність дослідження багатошарових покриттів системи AlN/CrN визначається потребою у створенні високоефективних захисних матеріалів із керованою структурою, здатних забезпечувати довговічність інструменту в умовах екстремальних навантажень. У цьому контексті важливо проаналізувати сучасний стан наукових досліджень щодо властивостей нітридних моношарових та багатошарових систем і розглянути особливості їх отримання методами іонно-плазмового осадження.

1.1. Нітридні покриття як сучасні захисні системи

Розвиток високопродуктивних технологій механічної обробки, авіаційної та енергетичної техніки потребує застосування зносостійких покриттів, здатних працювати в умовах підвищених температур, контактних навантажень та агресивних середовищ. Одним із найуспішніших та найбільш досліджуваних класів матеріалів для таких умов є нітридні покриття перехідних металів, що отримуються методами фізичного осадження з парової фази (PVD) [1–3]. Вони поєднують високу твердість ($20\text{--}40\text{ ГПа}$ і вище),

корозійну стійкість і термостабільність, а також можливість тонкого керування структурою та напруженим станом шляхом зміни режимів осадження [1,2].

Сучасні нітридні покриття розглядаються не лише як пасивний бар'єр, а як функціонально градієнтні та багатокомпонентні системи, у яких через контроль складу, фазового стану та наноструктури цілеспрямовано формують комплекс механічних, трибологічних, оксидних і навіть самозмащувальних властивостей [3–5]. Досягти поєднання високої твердості й достатньої тріщиностійкості дозволяють нанокomпозитні та надграткові (*superlattice*) архітектури типу MeN/MeN' або MeN/MeC з товщиною шарів у діапазоні кількох нанометрів [4,5]. У таких системах реалізується механізм зміцнення за рахунок великої кількості інтерфейсів та обмеження розвитку дислокацій, що приводить до суттєвого підвищення мікротвердості й зносостійкості порівняно з моношаровими плівками [4–6].

Схематичне зображення будови багатошарового нітридного покриття з періодичним чергуванням шарів різних матеріалів наведено на рис. 1.1 [4].

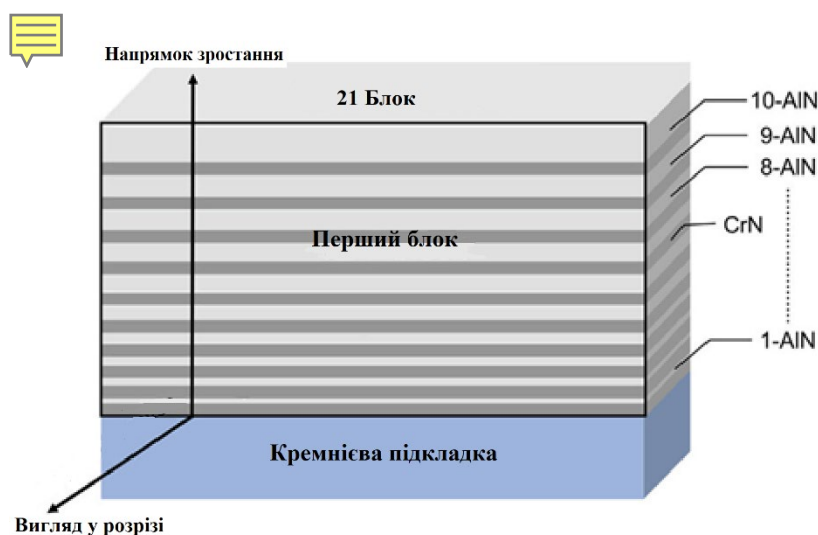


Рисунок 1.1 – Схема багатошарового нітридного покриття з нанометричним періодом бішару MeN/MeN'.

Особливу увагу дослідників привертають покриття на основі систем TiAlN, AlCrN, TiSiN, WN/TiSiN, TiAlSiN/AlCrN тощо, які вже широко

застосовуються на ріжучому інструменті для сухого та високошвидкісного різання [5–9]. Продемонстровано, що перехід від моношарних до багатошарових і градієнтних структур, а також введення додаткових елементів (Si, Y, B, Cu, Ag тощо) дозволяє підвищити твердість до 35 – 40 ГПа, покращити термоокиснювальну стабільність і зменшити коефіцієнт тертя при температурах 700 – 900 °C [5, 7–9].

В оглядових роботах [1–3] відзначається, що вирішальну роль у формуванні експлуатаційних властивостей нітридних покриттів відіграють:

- критерій H/E^* та H^3/E^{*2} , що пов'язаний з тріщиностійкістю та опором пластичній деформації;
- частка аморфної та нанокристалічної фаз;
- розмір зерен та період багатошарової надгратки;
- рівень і знак внутрішніх напружень.

Таким чином, нітридні покриття є базовою платформою для побудови високоінженерних багатошарових систем з керованими властивостями, а оптимізація їх структури та фазового складу залишається актуальною науковою та прикладною задачею.

1.2. Мононітриди AlN і CrN та переваги багатошарових систем AlN/CrN

Серед широкого спектра нітридів особливе місце посідають нітрид алюмінію (AlN) та нітрид хрому (CrN). AlN належить до класу широкозонних напівпровідників із гексагональною структурою вюрциту, високою теплопровідністю, доброю діелектричною міцністю та хімічною стійкістю. Плівки AlN активно використовують у п'єзоелектричних елементах, електроніці, як проміжні шари в композитних покриттях завдяки їх термостійкості та відносно низькому коефіцієнту термічного розширення. Показано, що зміна наноструктури AlN (орієнтація, конфігурація колон, щільність дефектів) дозволяє суттєво впливати на механічні та корозійні характеристики покриттів [16–18].

Нітрид хрому у свою чергу, є типовим представником твердих нітридів перехідних металів із кубічною структурою NaCl та твердістю 18 – 25 ГПа [12–15,28]. Завдяки поєднанню високої зносостійкості, корозійної стійкості й відносно низького коефіцієнта тертя, CrN широко застосовують як захисне покриття для деталей машин, штампового та формувального інструменту, а також як підшар у багатошарових системах [12,13,28]. Згідно з [12,14,15], оптимізація складу (градієнтні Cr_xN шари, легування Al, O тощо) та мікроструктури CrN приводить до значного підвищення опору абразивному й адгезійному зносу, а також до покращення електрохімічної стійкості в хлоридвмісних середовищах.

Однак моношарові AlN та CrN-покриття мають низку обмежень. Для AlN характерна порівняно низька твердість і схильність до крихкого руйнування при ударних навантаженнях, тоді як CrN, незважаючи на хорошу тріщиностійкість, поступається за термостабільністю й окиснювальною стійкістю Al- або Ti-вмісним нітридам при температурах, близьких до 900 – 1000 °C [12,15–17]. Це стимулювало перехід до комбінованих систем на основі AlN та CrN.

Багатошарові та надграткові покриття системи AlN/CrN дозволяють поєднати переваги обох нітридів: високу термостійкість і хімічну інертність AlN з хорошою зносостійкістю й пластичністю CrN [19,20]. У роботі [19] показано, що керування періодом графіки (товщиною двошарів AlN/CrN) у діапазоні 4 – 10 нм дає змогу досягти суттєвого підвищення твердості (до ~32 – 34 ГПа) завдяки механізмам блокування ковзання дислокацій на численних інтерфейсах. При цьому одночасно зростає модуль пружності та H/E^* -критерій, що вказує на покращення тріщиностійкості.

Характерний поперечний переріз AlN/CrN надграткові-покриття з нанометричним періодом бішару наведено на рис. 1.2 [19].

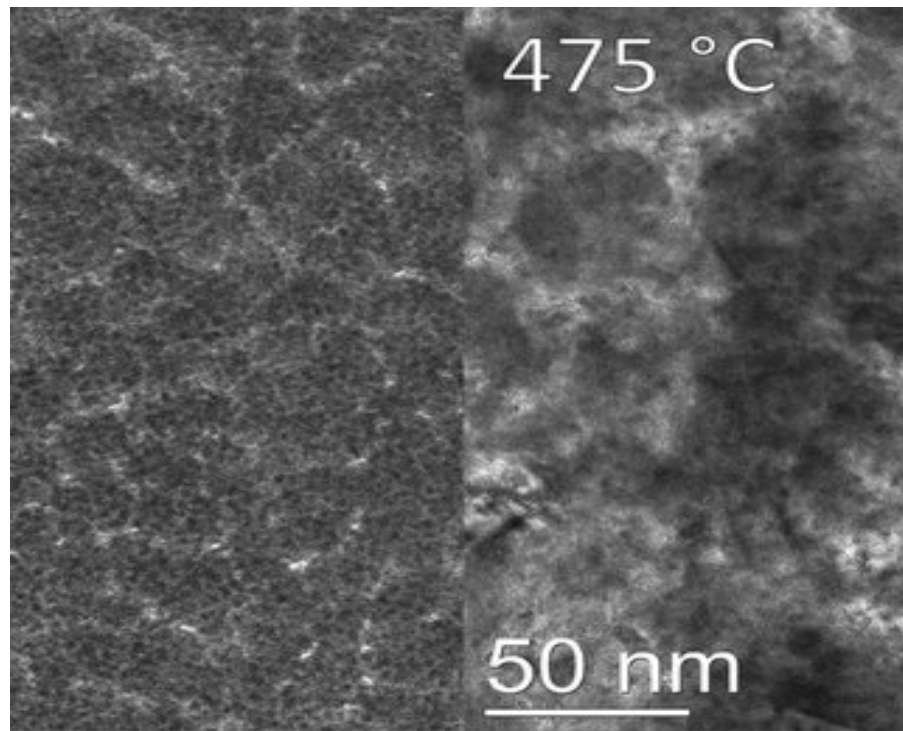


Рисунок 1.2 – Поперечний переріз AlN/CrN надграткового покриття з періодом бішару кілька нанометрів [19]

Дослідження термостабільності надграток AlN/CrN [20] показали, що при відпалі до 900 – 1000 °C відбувається часткова неупорядкована дифузія компонентів та утворення (Cr,Al)N-твердих розчинів, однак за умови оптимального періоду багат шарової структури зберігається підвищена твердість і зносостійкість. Таким чином, архітектура «м'який/жорсткий» (CrN/AlN) із нанометровими шарами дозволяє ефективно розсіювати напруження та гальмувати поширення тріщин, що є ключовим для роботи покриттів в умовах циклічних термомеханічних навантажень.

Окремий інтерес становлять системи, де AlN/CrN поєднують з іншими нітридними або нанокомпозитними шарами (TiSiN, TiAlSiN, AlCrN тощо), формуючи складні багат шарові архітектури для ріжучого інструменту [6–11]. Показано, що в таких покриттях правильний вибір послідовності шарів та їх товщини визначає не лише рівень твердості, а й механізм формування захисних оксидних плівок під час тертя при високих температурах [6–9,11].

На цьому фоні дослідження впливу потенціалу зміщення підкладки на структурно-фазовий стан саме багатошарових покриттів AlN/CrN є логічним кроком: зміна енергії іонного бомбардування під час осадження безпосередньо впливає на щільність, текстуру, розмір зерен, характер інтерфейсів і рівень залишкових напружень, а отже – на всі ключові експлуатаційні характеристики покриттів.

1.3. Іонно-плазмові методи нанесення нітридних покриттів

У промисловій практиці для синтезу нітридних покриттів найширше застосовують іонно-плазмові PVD-методи: дугове катодне випаровування, магнетронне розпилення (DC, pulsed DC), а також їх сучасні модифікації – HiPIMS і гібридні дугово-магнетронні схеми [1,3,21–26]. Спільною особливістю цих процесів є формування потужних потоків іонів металу й газу, які беруть участь у рості плівки та забезпечують її ущільнення, наноструктурування й кероване легування.

Дугове катодне випаровування дозволяє отримувати високі швидкості осадження та сильно іонізований потік, що сприяє формуванню щільних колонних структур і високої твердості нітридів TiN, CrN, AlCrN тощо [1,3]. Водночас даний метод супроводжується утворенням макрочастинок (droplets), що можуть погіршувати якість поверхні та служити концентраторами напружень. Для їх мінімізації застосовують магнітні фільтри, оптимізують геометрію катодів та використовують комбіновані системи з додатковим магнетронним розпиленням, що може значно знижувати продуктивність нанесення та зменшує ККД катоду [3,26].

Магнетронне розпилення забезпечує кращий контроль рівномірності та шорсткості покриттів, дозволяє тонко регулювати стехіометрію й градієнт складу, але, як правило, дає меншу ступінь іонізації потоку та менші внутрішні напруження порівняно з дуговими системами [21,22]. Для підвищення енергії й іонізації використовують високопотужне імпульсне магнетронне розпилення (HiPIMS), у якому короткі імпульси високої потужності

створюють плазму з великою часткою іонізованих атомів металу. Показано, що HiPIMS-режими дозволяють формувати надщільні надграткові нітридні покриття з підвищеною твердістю, адгезією та корозійною стійкістю, але часто за рахунок зниження швидкості осадження й зростання залишкових напружень.

У цих роботах [23–25]. детально проаналізовано вплив параметрів HiPIMS (піковий розрядний струм, тривалість і частота імпульсів, форма напруги, режим подачі реактивного газу) на характеристики плазми та властивості покриттів. Зокрема, збільшення пікового струму та зменшення тривалості імпульсу приводить до зростання густини іонного струму й енергії іонів, що, у свою чергу, сприяє зменшенню пористості та укрупненню зерен, але може викликати посилення стискуючих напружень.

Окремо слід відзначити роль негативного потенціалу зміщення підкладки ($U_{зм}$), який у всіх іонно-плазмових методах є ключовим керуючим параметром. Зі збільшенням $|U_{зм}|$ енергія іонного бомбардування зростає, що приводить до інтенсифікації процесів переосадження, ущільнення та текстуроутворення, а також до підвищення рівня залишкових стискуючих напружень [21–23]. Для CrN- та Al-вмісних нітридів показано, що оптимальний діапазон потенціалу зміщення дозволяє одночасно підвищити твердість, адгезію й корозійну стійкість, тоді як надмірні значення $U_{зм}$ спричиняють надлишкові напруження та деградацію адгезії [12–15, 21–23].

Узагальнену схему іонно-плазмової системи для нанесення нітридних покриттів із прикладенням від'ємного потенціалу зміщення до підкладки показано на рис. 1.3 [21].

Сучасні гібридні системи, що поєднують дугове випаровування та магнетронне (у тому числі HiPIMS) розпилення, дають змогу незалежно керувати металевою та газовою складовою плазми, а також енергією іонного потоку [3, 26]. Це відкриває додаткові можливості для точного налаштування періоду й морфології багатошарових структур, зокрема AlN/CrN, шляхом варіювання потенціалу зміщення та режимів роботи окремих джерел.

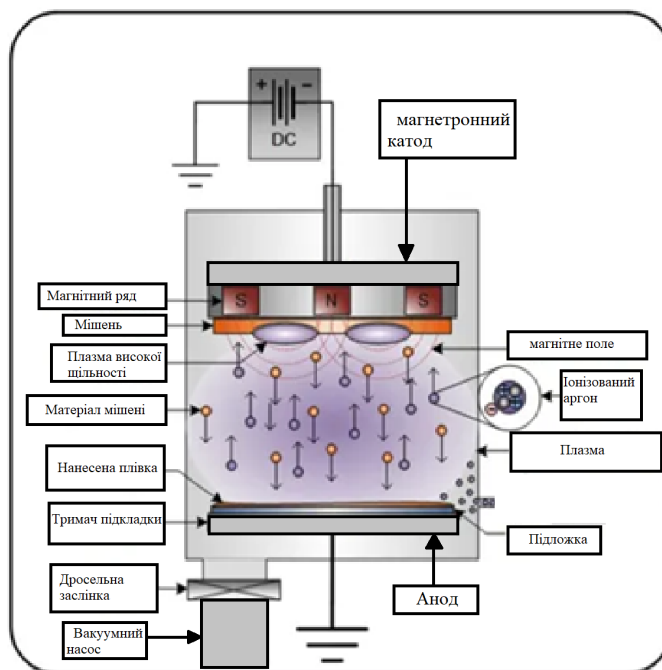


Рисунок 1.3 – Схематичне зображення іонно-плазмової системи (магнетрон/дугова установка) з прикладеним від'ємним потенціалом зміщення $U_{зм}$ до підкладки.

Отже, аналіз літератури свідчить, що, незважаючи на значний прогрес у вивченні AlN-, CrN- та AlCrN-вмісних покриттів, систематичні дослідження впливу потенціалу зміщення підкладки саме на структурно-фазовий стан наноструктурованих багатошарових покриттів AlN/CrN залишаються обмеженими. Це визначає актуальність даної роботи та обґрунтовує вибір об'єкта і параметрів дослідження.

РОЗДІЛ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1 Матеріали, вихідні параметри та загальна схема отримання покриттів

Багатошарові покриття системи AlN/CrN було синтезовано методом іонно-плазмового осадження у вакуумній камері реакторного типу з можливістю одночасної роботи двох дугових джерел випаровування. Як матеріали катодів використовували технічно чисті мішені з хрому та алюмінію діаметром 80 мм, встановлені на протилежних сторонах камери. Підкладки зі з нержавіючої сталі 12X18H9T розмірами 18×18×3 мм полірували до дзеркальної чистоти, очищували ультразвуковою обробкою в ізопропанолі та сували на підкладкотримачі з можливістю обертання.

Перед нанесенням покриттів проводили іонне очищення поверхні зразків у потоці аргонної плазми при підвищеному потенціалі зміщення, що дозволяло усунути адсорбовані забруднення й активувати поверхню для забезпечення високої адгезії. Осадження відбувалося в атмосфері реактивного газу азоту при сталій величині парціального тиску.

Загальна схема установки для нанесення покриттів наведена на рис. 2.1.

Процес формування багатошарових покриттів складався з кількох послідовних етапів. Спершу вакуумну камеру відкачували до тиску $\sim 10^{-5}$ мм рт. ст. Під час безперервного обертання поворотного пристрою вмикався випарник Cr, після чого підкладки очищували шляхом іонного бомбардування протягом 3 хв при сталому потенціалі 1300 В. Далі обертання зупиняли, а потенціал підкладки встановлювали в діапазоні $-50 \dots -200$ В та подавали азот у робочу камеру.

Осадження нітридів алюмінію та хрому здійснювали одночасно з протилежних боків пластини (з одного боку — AlN, з іншого — CrN) протягом 60 хв. Після завершення інтервалу осадження обидва випарники вимикали,

підкладки повертали на 180° та повторно вмикали джерела випаровування. У результаті формувалися періодичні багатошарові структури, що склалися з чергувальних шарів AlN і CrN.

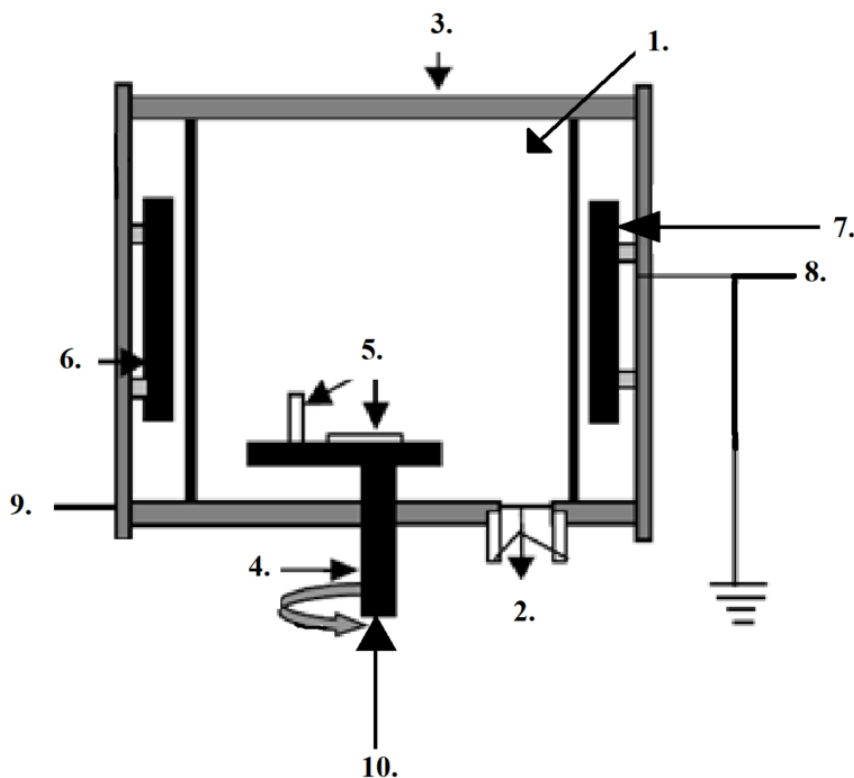


Рисунок 2.1 - Принципова схема установки, використаної для нанесення багатошарових покриттів AlN/CrN: 1 – вакуумна камера, 2 – система відкачування вакууму, 3 – регулятор подачі азоту, 4 – тримач підкладок, 5 – зразки, 6 – випарник з Cr катодом, 7 – випарник з Al катодом, 8 – джерела живлення дугових випарників; 9 – джерело живлення для подачі потенціалу зміщення на підкладку; 10 – автоматична система обертання тримача підкладок

Нанесення шарів нітридів алюмінію та хрому здійснювали шляхом одночасної роботи двох випаровувачів, розташованих по обидва боки підкладкотримача. Після завершення заданого інтервалу осадження обидва джерела вимикали, підкладки повертали на 180° , після чого процес повторювали знову за участі тих самих випаровувачів.

2.2. Технологічні режими синтезу багат шарових покриттів AlN/CrN

Для вивчення впливу потенціалу зміщення підкладки на процес формування покриттів було отримано три серії зразків: №1558, №1565 та №1556. Основні технологічні параметри синтезу наведено в табл. 2.1.

Таблиця 2.1 – Основні режими осадження багат шарових покриттів AlN/CrN

№ зразка	$I_d(\text{Cr/Al}), \text{А}$	$I_\varphi(\text{Cr/Al}), \text{А}$	$U_b, \text{В}$	$P_N, \text{Па}$	$\tau_{Cr}, \text{с}$	$\tau_{Al}, \text{с}$	$t, \text{год}$	Кількість періодів
1558	110/95	0.5/0	50	0.53	10	10	1.65	70
1565	105/100	0.4/0	100	0.53	10	40	1	72
1556	110/95	0.5/0	200	0.53	10	60	1	55

У зразку №1558 використовували мінімальне значення потенціалу зміщення (50 В), що забезпечувало низький рівень іонного бомбардування та формування відносно м'якого режиму росту шарів. Зразок №1565 характеризувався проміжним значенням потенціалу (100 В), тоді як у зразку №1556 застосовували високий рівень зміщення (200 В), що приводило до інтенсифікації процесів переосадження, ущільнення структури та збільшення рівня стискуючих напружень.

Тривалість роботи катодів Cr і Al у межах одного періоду (τ_{Cr}, τ_{Al}) визначала товщину відповідних шарів та загальний період бішару. Зміна часу роботи Al-катода між серіями 1558 → 1565 → 1556 частково впливала на кількість періодів, однак основним параметром, який варіювали у дослідженні, залишався саме потенціал зміщення $U_{зм}$.

2.3. Методи дослідження морфології, структурно-фазового стану та складу покриттів

Морфологію поверхні та поперечних перерізів багат шарових покриттів AlN/CrN досліджували методами растрової електронної мікроскопії (SEM). Це дозволило оцінити щільність і однорідність покриттів, характер росту

колонних зерен, наявність дефектів поверхні, а також простежити формування періодичної багатошарової структури при різних значеннях потенціалу зміщення підкладки. SEM-зображення поперечних перерізів використовували для визначення товщини покриттів, кількості періодів та оцінки рівномірності інтерфейсів AlN/CrN.

Структурно-фазовий стан досліджували методом рентгеноструктурного аналізу (XRD) у геометрії θ – 2θ з використанням Cu K α -випромінювання. За XRD-даними визначали фазовий склад покриттів, положення та інтенсивність дифракційних максимумів, особливості текстури, наявність залишкових напружень, а також зміни параметрів кристалічної ґратки та ширини піків залежно від величини $U_{зм}$. Це дало можливість оцінити вплив енергії іонного бомбардування на формування фаз AlN, CrN та можливих твердих розчинів типу (Cr,Al)N.

Елементний склад покриттів визначали методом енергодисперсійної спектроскопії (EDS), проведеної у зв'язці з SEM. Аналіз дозволив встановити співвідношення основних елементів (Al, Cr, N), присутність домішок (O, C), а також ідентифікувати можливе міжшарове змішування або зміну стехіометрії при різних режимах нанесення.

РОЗДІЛ 3

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Аналіз морфології поверхні багат шарових покриттів AlN/CrN

Морфологію поверхні багат шарових покриттів AlN/CrN досліджували методом растрової електронної мікроскопії у режимі оглядового збільшення. SEM-аналіз показав, що зміна потенціалу зміщення підкладки $U_{зм}$ істотно впливає на характер поверхні покриттів, кількість і розміри макрочастинок, ступінь згладженості поверхні та вираженість мікрорельєфу, що відображає умови формування шарів під час іонно-плазмового осадження.

Поверхня зразка 1558, отриманого при найнижчому потенціалі зміщення 50 В, характеризується наявністю значної кількості макрочастинок, типових для дугового випаровування. Дефекти мають різні розміри та супроводжуються локальними кратерами в місцях відриву крапель. Мікрорельєф поверхні є нерівномірним, з окремими ділянками слабовираженої зернистості. Низька енергія іонного бомбардування не забезпечує достатнього згладжування поверхні, тому топографія є відкритою і менш щільною. SEM-зображення поверхні зразка 1558 наведено на рис. 3.1.

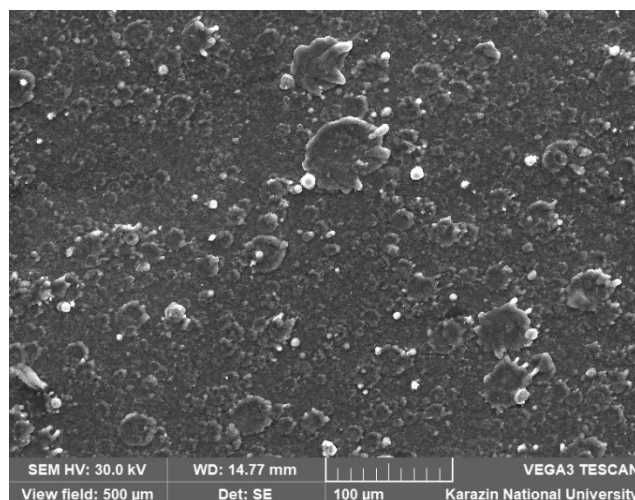


Рисунок 3.1 – SEM-зображення поверхні покриття 1558 ($U_{зм} = 50$ В).

Для зразка 1565, сформованого при потенціалі зміщення 100 В, поверхня виглядає значно більш **однорідною**. Кількість макрочастинок зменшується, а їхній середній розмір є меншим порівняно зі зразком 1558. Загальний рельєф стає щільнішим, спостерігається більш рівномірний розподіл крапель по **поверхні**, що відповідає оптимальному режиму іонного бомбардування, за якого іони забезпечують ефективне згладжування, але не спричиняють надмірної ерозії. Поверхня виглядає щільною, більш гладкою та з меншою кількістю глибоких кратерів. SEM-зображення наведено на рис. 3.2.

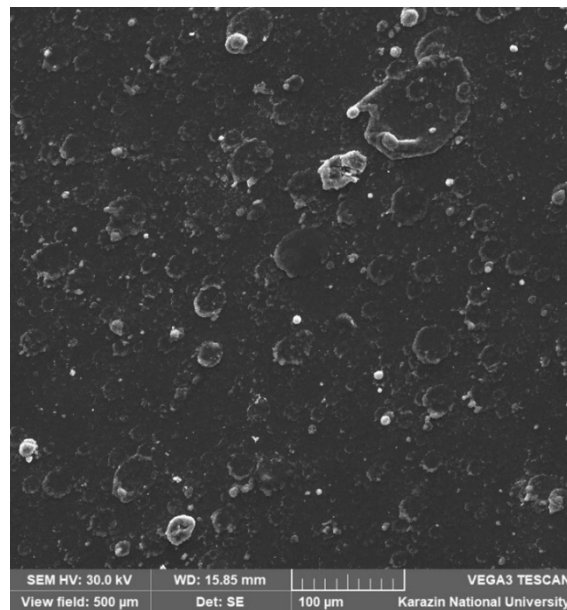


Рис. унок 3.2 – SEM-зображення поверхні покриття 1565 ($U_{зм} = 100$ В).

На поверхні зразка 1556, отриманого при найвищому потенціалі зміщення 200 В, спостерігається інший характер морфології. Хоча кількість макрочастинок є меншою, ніж у зразку з низьким $U_{зм}$, їхній рельєф стає вираженішим через вплив високої енергії іонів. Поверхня виглядає щільною, але рельєф є більш «жорстким» із характерними слідами переосадження матеріалу. Іонне бомбардування підвищеної енергії призводить до часткової переробки поверхні, що проявляється у виникненні ділянок із мікропошкодженнями або мікрогребенями навколо крапель. У порівнянні зі зразком 1565, поверхня є менш гладкою, що свідчить про надмірність енергетичних умов формування. Зображення наведено на рис. 3.3.

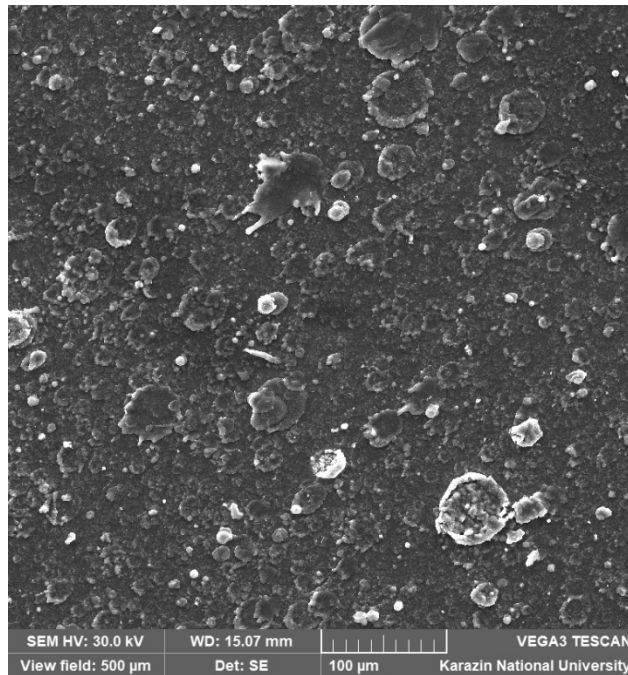


Рисунок 3.3 – SEM-зображення поверхні покриття 1556 ($U_{зм} = 200$ В).

Аналіз морфології поверхні дозволив встановити чіткий вплив потенціалу зміщення підкладки на якість покриттів. При низькому значенні $U_{зм} = 50$ В поверхня формується зі значною кількістю макрочастинок і нерівномірним рельєфом. Оптимальний стан спостерігається при $U_{зм} = 100$ В — поверхня є найбільш рівномірною, щільною та згладженою. Подальше збільшення потенціалу до 200 В призводить до надмірної інтенсивності іонного бомбардування, що частково погіршує однорідність рельєфу. Отримані результати узгоджуються з очікуваними ефектами впливу енергії іонів на процес росту покриттів AlN/CrN.

Таким чином, аналіз SEM-зображень показав, що морфологія поверхні багатошарових покриттів AlN/CrN істотно залежить від величини потенціалу зміщення підкладки під час осадження. За низького значення $U_{зм} = 50$ В енергія іонів є недостатньою для ефективного згладжування поверхні, тому покриття формується з високою кількістю макрочастинок та нерівномірним рельєфом. Коливання енергії дугових крапель не компенсуються іонним потоком, що призводить до більш “грубого” зовнішнього шару і слабо

вираженого мікроструктурного порядку. Така поверхня може негативно впливати на подальші механічні та трибологічні характеристики.

Підвищення потенціалу зміщення до $U_{зм} = 100\text{В}$ створює помірно високий рівень іонного бомбардування, за якого іони мають достатню енергію для ущільнення поверхні та згладжування макродефектів, але не настільки високу, щоб викликати переосадження або пошкодження верхнього шару. У цьому режимі поверхня є найбільш рівномірною, щільною та відносно гладкою. Кількість і розмір макрочастинок зменшується, а їх вплив на рельєф суттєво послаблюється. Такий стан відповідає енергетично оптимальному режиму для формування поверхні покриттів AlN/CrN, оскільки забезпечує баланс між вирівнюванням рельєфу та відсутністю руйнівного впливу надмірно енергійних іонів.

При подальшому збільшенні потенціалу до $U_{зм} = 200\text{В}$ поверхня зразка 1556 хоча й має меншу кількість макрочастинок, однак виглядає більш жорсткою та нерівномірною. Висока енергія іонів призводить до локального переосадження матеріалу, утворення мікрогребенів та загального "перероблення" верхнього шару. Іонне бомбардування такої інтенсивності вже не згладжує поверхню, а навпаки, може спричиняти мікропошкодження, локальне плавлення фрагментів крапель та підвищення рівня внутрішніх напружень. У результаті поверхня виглядає менш стабільною та менш однорідною порівняно з режимом 100 В.

Отже, порівняльний аналіз трьох зразків показує, що найбільш оптимальна морфологія поверхні формується при потенціалі зміщення 100 В, коли забезпечується найбільш вигідний баланс між енергією іонів та якістю формування шару. Низький потенціал не забезпечує достатнього ущільнення, тоді як надмірний потенціал призводить до небажаних ефектів ерозії та переосадження. Таким чином, енергетичні умови, що відповідають $U_{зм} = 100\text{В}$, є найбільш сприятливими для отримання однорідної та якісної поверхні покриттів AlN/CrN.

3.2. Структурно-фазовий стан покриттів AlN/CrN (XRD-аналіз)

Структурно-фазовий аналіз багатошарових покриттів AlN/CrN проводили методом рентгенівської дифракції з використанням Cu-K α випромінювання. Дифрактограми трьох зразків, отриманих при різних потенціалах зміщення підкладки, наведено на рис. 3.4–3.6. На всіх зразках виявлено рефлекси, характерні для нітридів алюмінію (AlN) та хрому (CrN), що підтверджує успішне формування багатошарової структури системи AlN/CrN. Також в окремих випадках реєструвалися слабкі піки заліза, пов'язані з підкладкою або відбиттям рентгенівського променя від поверхневих ділянок.

Для зразка 1558 ($U_{зм} = 50$ В) характерна наявність інтенсивних піків, що відповідають фазам AlN, тоді як рефлекси CrN мають низьку інтенсивність. Піки є відносно широкими, що вказує на субмікрокристалічний розмір зерен та підвищений рівень мікрдеформацій. Така картина узгоджується з морфологічними даними, згідно з якими при низькому значенні $U_{зм}$ формується менш щільна структура, а енергії іонного потоку недостатньо для ефективного упорядкування кристалітів. Дифрактограму зразка 1558 наведено на рис. 3.4.

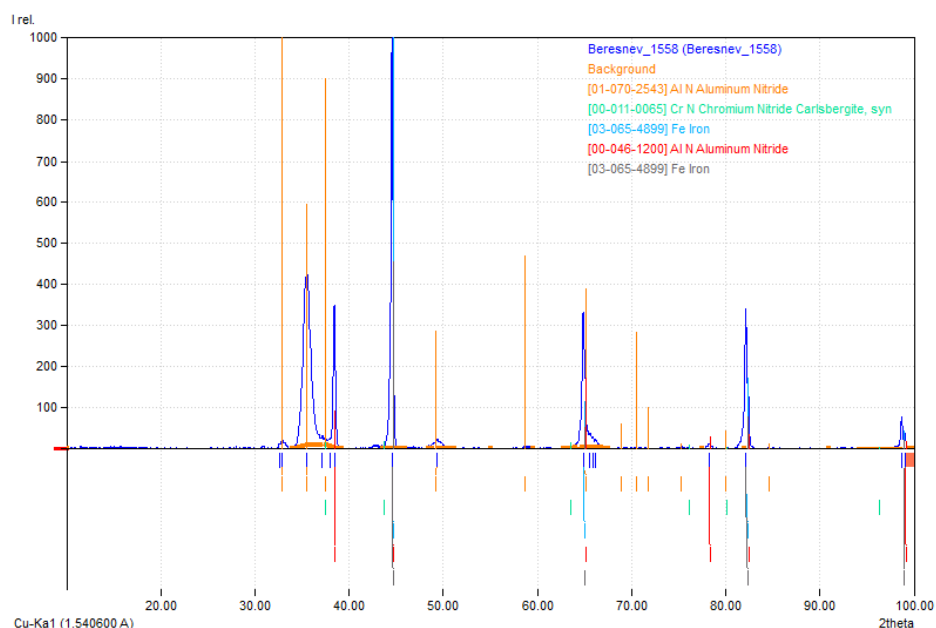


Рисунок 3.4 - Дифрактограма покриття AlN/CrN, отриманого за $U_{зм} = 50$ В

У зразку 1565 ($U_{\text{зм}} = 100$ В) спостерігається значне зростання інтенсивності піків AlN та CrN, а також істотне звуження їх профілю порівняно зі зразком 1558. Це свідчить про формування більш крупних та впорядкованих кристалітів, зниження рівня внутрішніх напружень та збільшення ступеня кристалічної впорядкованості. Наявність виразних піків CrN (особливо в діапазоні $40\text{--}45^\circ$) підтверджує чітке формування відповідних шарів та відсутність значного міжшарового змішування. Візуально дифрактограма є найбільш чистою та симетричною серед усіх зразків, що узгоджується з оптимальною морфологією поверхні, отриманою при $U_{\text{зм}} = 100$ В. Дифрактограму наведено на рис. 3.5.

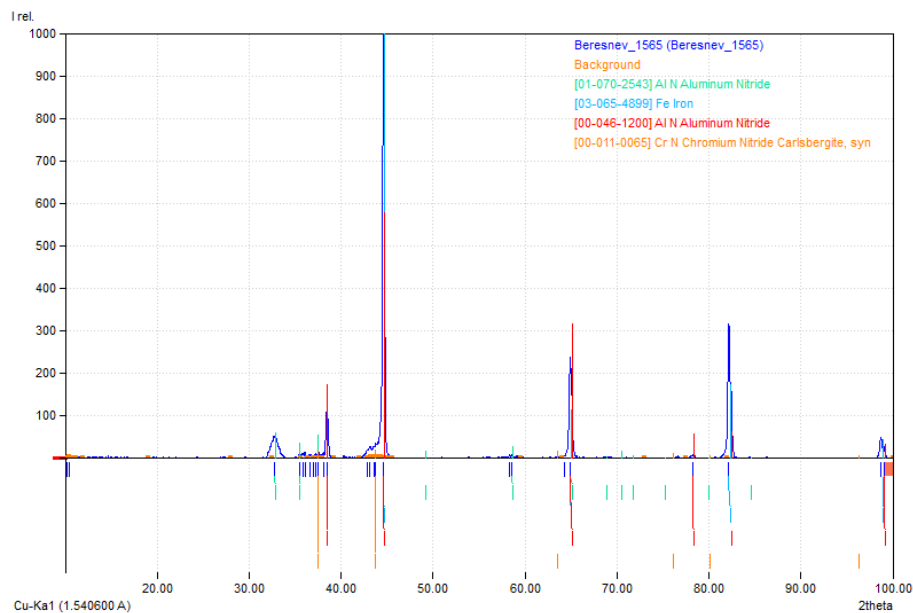


Рисунок 3.5 - Дифрактограма покриття AlN/CrN отриманого за $U_{\text{зм}} = 100$ В

Зразок 1556 ($U_{\text{зм}} = 200$ В) демонструє іншу картину: піки AlN залишаються інтенсивними, однак частина з них набуває асиметрії та зміщується у бік більших кутів (2θ), що свідчить про зростання стискуючих залишкових напружень. Рефлекси CrN спостерігаються, але їх інтенсивність знижена порівняно зі зразком 1565, що вказує на зменшення впорядкованості відповідних шарів. Такі особливості пов'язані з надмірним іонним бомбардуванням при $U_{\text{зм}} = 200$ В, яке може призводити до часткового

міжшарового перемішування та перерекристалізації верхніх ділянок покриття. Дифрактограму зразка 1556 наведено на рис. 3.6.

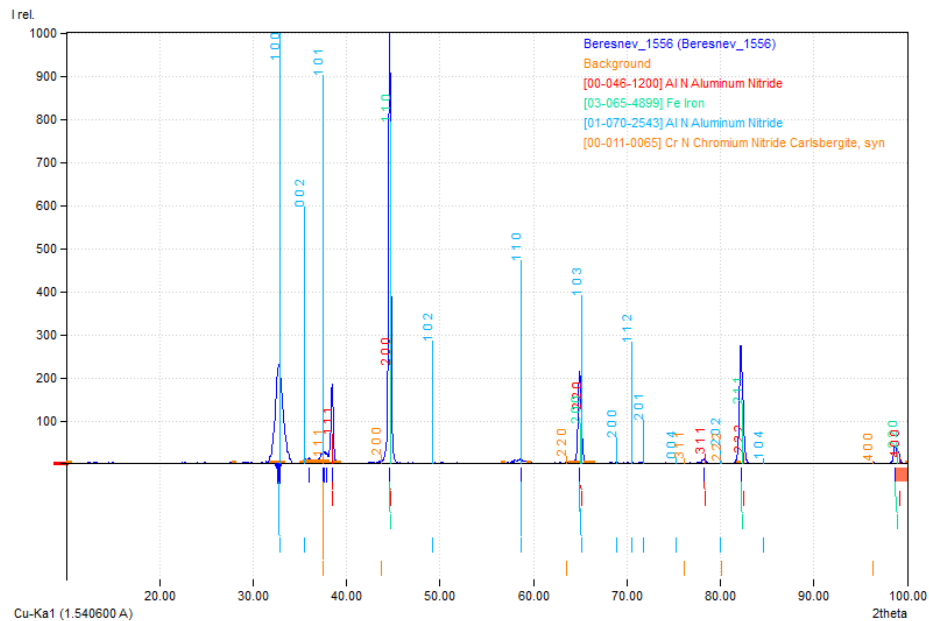


Рисунок 3.6 - Дифрактограма покриття AlN/CrN, отриманого за $U_{зм} = 200$ В

Порівняльний аналіз дифрактограм показує, що зі збільшенням потенціалу зміщення від 50 до 100 В структура покриттів переходить від менш упорядкованої до добре організованої багатошарової системи з високим ступенем кристалічності. Однак при подальшому підвищенні $U_{зм}$ до 200 В надмірне енергетичне навантаження призводить до зростання залишкових напружень, асиметрії піків та часткового змішування фаз. Таким чином, оптимальним режимом синтезу з точки зору структурно-фазових характеристик є потенціал зміщення $U_{зм} = 100$ В, який забезпечує найбільшу інтенсивність і симетричність піків CrN та AlN, мінімальний рівень мікродеформацій та найвищу структурну впорядкованість.

3.3. Елементний склад покриттів AlN/CrN (EDS-аналіз)

Елементний склад покриттів AlN/CrN визначали методом енергодисперсійної спектроскопії, що дозволило кількісно оцінити співвідношення хімічних елементів у поверхневому шарі та встановити вплив

потенціалу зміщення підкладки на стехіометрію та однорідність отриманих плівок. Для всіх зразків реєстрували характерні лінії Al-K α , Cr-K α та N-K α , а також домішкові компоненти, притаманні поверхневим шарам нітридних покриттів, сформованих дуговим методом.

Для зразка 1558 ($U_{\text{зм}} = 50$ В) EDS-спектр демонструє співвідношення Al $\approx 46,88$ ат.% та N $\approx 45,94$ ат.%, при цьому вміст хрому становить лише 3,14 ат.%. Таке значне зниження частки Cr може бути пов'язане із локальним аналізом поверхневого шару AlN, на який припадає більша частина опроміненої області. Наявність вуглецю на рівні 2,08 ат.% узгоджується з морфологією поверхні: при низькому потенціалі зміщення покриття формується зі значною кількістю макрочастинок і відкритим мікрорельєфом, що сприяє адсорбції вуглецевих сполук та частковому забрудненню поверхні. Загалом зразок 1558 демонструє задовільне нітридоутворення, але недостатній ступінь зміцнення іонним бомбардуванням, що приводить до менш щільної структури верхнього шару. Відповідний спектр наведено на рис. 3.7.

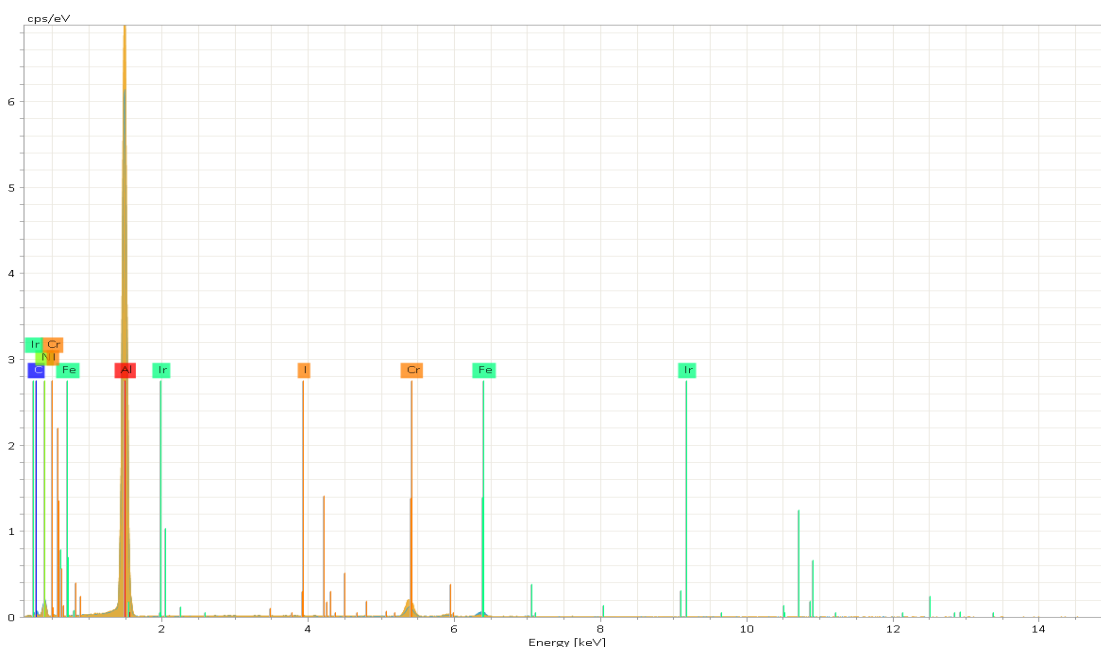


Рисунок 3.7 - EDS-спектр покриття AlN/CrN отриманого при потенціалі зміщення 50В

У покритті 1565 ($U_{\text{зм}} = 100$ В) спостерігається найбільш збалансований хімічний склад. Вміст азоту становить 51,21 ат.%, що є найвищим серед усіх

зразків, тоді як частка Cr досягає 35,73 ат.%. У той самий час кількість Al становить 5,24 ат.%, що свідчить про те, що аналіз здійснено переважно в області CrN-шару. Вміст домішок є мінімальним: C — 2,81 ат.%, Fe — 0,58 ат.%. Отримані значення узгоджуються зі спостереженнями морфології: поверхня зразка 1565 є найбільш рівномірною та щільною, що відповідає оптимальному режиму іонного бомбардування. Підвищена частка азоту свідчить про більш повне формування нітридної структури, а відсутність кисню в аналізованих областях вказує на зменшення кількості відкритих пор. Спектр наведено на рис. 3.8.

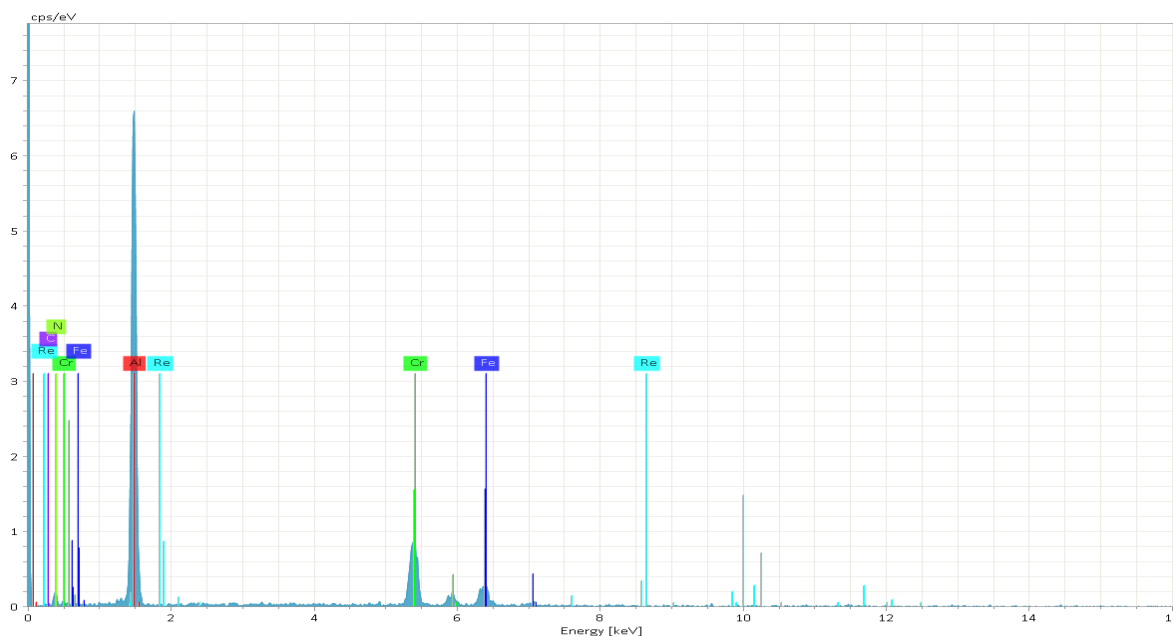


Рисунок 3.8 - EDS-спектр покриття AlN/CrN отриманого при потенціалі зміщення 100 В

Зразок 1556 ($U_{зм} = 200$ В) характеризується підвищеним вмістом азоту (50,71 ат.%) та алюмінію (47,09 ат.%), тоді як концентрація хрому зменшується до 13,43 ат.%. Такий розподіл може бути свідченням міжшарового перемішування, спричиненого надмірною енергією іонів, що діють на поверхню під час осадження при $U_{зм} = 200$ В. Висока енергія іонного потоку здатна частково руйнувати верхні шари AlN, перемішуючи їх із підлеглими шарами CrN, тому EDS-аналіз демонструє підвищену частку Al

при одночасному зниженні Cr. Вміст домішок незначний (Fe — 2,04 ат.% та Co — 0,02 ат.%), але загальна картина підтверджує результат морфологічного аналізу, згідно з яким надмірний потенціал зміщення призводить до мікропошкодження поверхні та змішування складових шарів. Відповідний спектр наведено на рис. 3.9.

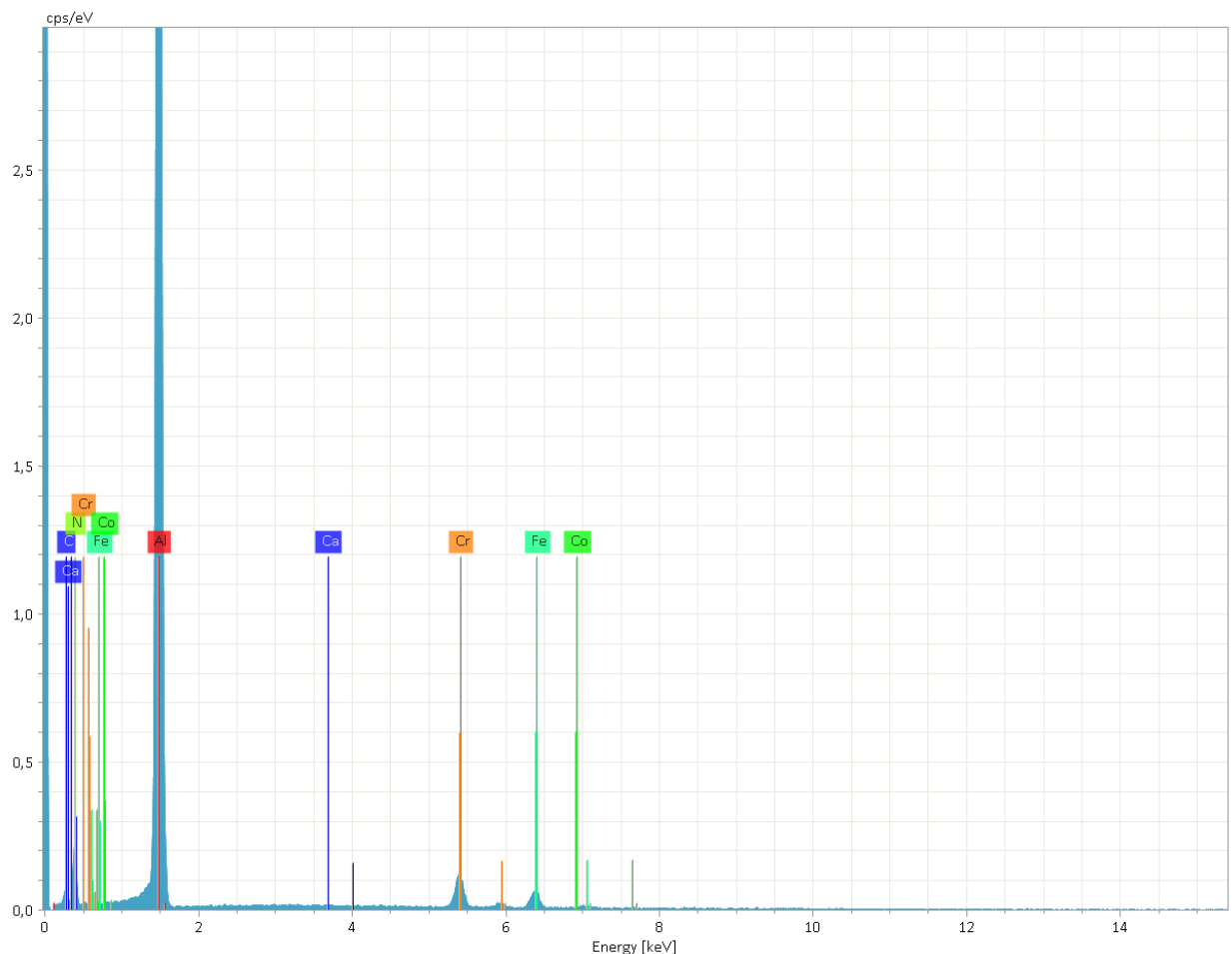


Рис. 3.9 - EDS-спектр покриття AlN/CrN, отриманого при $U_{зм} = 200$ В

Узагальнені значення елементного складу наведені в таблиці 3.1.

Зразок	$U_{зм}$, В	Al, %	Cr, %	N, %	C, %	Fe, %	Co, %
1558	50	46,88	3,14	45,94	2,08	0,92	—
1565	100	5,24	35,73	51,21	2,81	0,58	—
1556	200	47,09	13,43	50,71	—	2,04	0,02

Порівняльний аналіз показує, що при $U_{\text{зм}} = 50$ В покриття характеризується меншою щільністю, підвищеним вмістом домішок та ослабленим проявом Cr у структурі. Оптимальний хімічний склад спостерігається при $U_{\text{зм}} = 100$ В, коли досягається найбільш повне нітридоутворення та мінімум домішкових елементів. При $U_{\text{зм}} = 200$ В структура стає надмірно бомбардуваною, що призводить до змішування шарів AlN/CrN та відхилення від рівномірної стехіометрії. Це підтверджує, що оптимальним режимом для формування якісних покриттів системи AlN/CrN є потенціал зміщення близько 100 В.

У результаті проведених експериментальних досліджень встановлено, що величина потенціалу зміщення підкладки під час осадження багат шарових покриттів AlN/CrN суттєво впливає на формування морфології поверхні, структурно-фазового стану та елементного складу отриманих плівок. Показано, що при низькому значенні потенціалу зміщення ($U_{\text{зм}} = 5$ В) поверхня покриття характеризується нерівномірним рельєфом, значною кількістю макрочастинок та недостатнім ступенем ущільнення, що зумовлює підвищену частку домішкових елементів та менш стабільну структуру.

Підвищення потенціалу зміщення до 100 В призводить до суттєвого покращення морфологічних характеристик: поверхня стає більш однорідною та згладженою, спостерігається зменшення кількості та розмірів макрочастинок, а структура покриття характеризується підвищеним ступенем упорядкування. Рентгенівський фазовий аналіз підтвердив формування інтенсивнішої та більш сфокусованої дифракційної картини, що свідчить про збільшення кристалічності та зменшення рівня мікродеформацій. Елементний аналіз показав найбільш збалансоване співвідношення Cr/N та мінімальну кількість домішок саме при $U_{\text{зм}} = 100$ В, що вказує на оптимальні умови нітридоутворення і найкращу хімічну однорідність покриттів.

При подальшому підвищенні потенціалу зміщення до 200 В поверхня покриття зазнає надмірного впливу високоенергетичного іонного

бомбардування, що призводить до формування жорсткішого рельєфу, появи локальних мікропошкоджень та часткового міжшарового перемішування компонентів AlN і CrN. Це підтверджується як зміщенням дифракційних піків у бік більших кутів, так і зміною співвідношення елементів у бік зростання частки Al та зменшення Cr. Такі зміни свідчать про зростання внутрішніх стискуючих напружень та погіршення структурної однорідності багатошарового покриття.

Отже, найбільш оптимальним режимом синтезу багатошарових покриттів системи AlN/CrN в умовах іонно-плазмового осадження є потенціал зміщення підкладки на рівні 100 В. Саме в цьому режимі забезпечується збалансоване поєднання морфологічної рівномірності, високої структурної впорядкованості та хімічної стабільності, що визначає підвищену якість та потенційну експлуатаційну ефективність отриманих покриттів.



ВИСНОВКИ

У роботі проведено комплексне дослідження впливу потенціалу зміщення підкладки на формування морфологічних, структурно-фазових та хімічних характеристик багат шарових покриттів AlN/CrN, отриманих методом іонно-плазмового осадження. Порівняння зразків, синтезованих при $U_{зм} = 50, 100$ та 200 В, дозволило встановити закономірності зміни структури та ступеня кристалічної впорядкованості в залежності від енергетичних умов процесу. Показано, що величина потенціалу зміщення є ключовим параметром, який визначає щільність, однорідність та дефектність поверхні багат шарових покриттів AlN/CrN. Зміна $U_{зм}$ контролює інтенсивність іонного бомбардування та ступінь енергії, що передається частинкам під час осадження.

1. Встановлено критичний вплив потенціалу зміщення на процес формування багат шарової структури AlN/CrN. При низькому $U_{зм} = 50$ В інтенсивність іонного бомбардування недостатня, що приводить до нерівномірної морфології, широких XRD-піків і підвищених мікродеформацій. Структура характеризується менш вираженою кристалічністю та домінуванням AlN-фаз.
2. Режим $U_{зм} = 100$ В забезпечує найвищий ступінь структурної впорядкованості. Дифрактограма зразка 1565 демонструє найінтенсивніші та найвужчі піки AlN і CrN, мінімальний фоновий шум та чітку кристалічну текстуру. Висока інтенсивність рефлексів CrN підтверджує добре сформовану багат шарову архітектуру. Цей режим корелює з найгладкішою морфологією поверхні та оптимальним хімічним складом за даними EDS.
3. Підвищення потенціалу зміщення до $U_{зм} = 200$ В (зразок 1556) призводить до перенасичення іонною енергією.

XRD-піки набувають асиметрії та зміщуються в область більших кутів, що свідчить про значні стискуючі залишкові напруження. Інтенсивність CrN

зменшується, а часткове змішування шарів AlN і CrN знижує ступінь текстурованості та впорядкованості структури.

4. Елементний аналіз EDS підтверджує, що оптимальний баланс між Al, Cr і N досягається саме при $U_{зм} = 100$ В. Зразки при 50 В показують нестачу Cr та збільшення домішок, а при 200 В спостерігається зміщення складу від номінальної стехіометрії через інтенсивне переосадження та рекристалізацію верхніх шарів.

5. Кореляція XRD, SEM та EDS даних демонструє єдину закономірність:

- при 50 В структура формується недостатньо;
- при 100 В - максимально оптимально;
- при 200 В - надмірне іонне навантаження порушує структурну цілісність.

Це підтверджує, що багат шарові покриття AlN/CrN є надзвичайно чутливими до енергетики плазмового процесу.

6. Узагальнений аналіз показує, що потенціал зміщення 100 В забезпечує найкращий компроміс між кристалічністю, морфологією, хімічною однорідністю та залишковими напруженнями.

Оптимальним режимом синтезу багат шарових покриттів AlN/CrN є потенціал зміщення підкладки $U_{зм} = 100$ В, оскільки саме він забезпечує найкращу структурну впорядкованість, найчіткішу багат шарову архітектуру та стабільний хімічний склад. Низькі або надвисокі значення потенціалу зміщення призводять до суттєвого погіршення кристалічної структури, появи напружень та дефектності поверхні. Результати підтверджують ключову роль енергетичних параметрів у формуванні високоякісних наноструктурованих нітридних покриттів для технічних застосувань.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. L.C. Ardila-Téllez, G. Orozco-Hernandez, F. Estupiñan-Mongui, C.M. Moreno-Téllez, J.J. Olaya. Review of Nitride-Based Multifunctional PVD-Deposited Coatings. Rev. Científica, 2023. <https://doi.org/10.14483/23448350.20093>
2. X. Wu, Y. Jiang, T. Wu, B. Zuo, S. Bian, K. Lu, L. Zhao, L. Yu, J. Xu. Insight into the Mechanisms of Nitride Films with Excellent Performance. Nanomaterials, 2023, 13, 2205. <https://doi.org/10.3390/nano13152205>
3. D.K. Devarajan, B. Rangasamy, K. Kirubaharan, A. Mosas. State-of-the-Art Developments in Advanced Hard Ceramic Coatings for Tribological Applications. Ceramics, 2023, 6, 19. <https://doi.org/10.3390/ceramics6010019>
4. O. Maksakova, K. Smyrnova, B. Ludrovcová, M. Sahul, M. Haršáni, M. Truchlý, M. Sahul, T. Vopát, M. Pašák, A. Kozak, A. Pogrebnjak. Tribological and Micromechanical Performance of Hard yet Tough WN/TiSiN Multilayer Coatings. Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 2025, 131, 107212. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2025.107212>
5. K. Smyrnova, M. Sahul, M. Haršáni, V. Beresnev, M. Truchlý, L. Čaplovič, M. Čaplovičová, M. Kusý, A. Kozak, D. Flock, A. Kassymbaev, A. Pogrebnjak. Composite Materials with Nanoscale Multilayer Architecture for Extreme Environments. ACS Omega, 2024. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c10242>
6. J. Liu, H. Mei, J. Hua, J. Wang, Y. Wang, G. Yi, X. Deng. High-Temperature Oxidation and Wear Resistance of TiAlSiN and AlCrN Coatings. Nanomaterials, 2025, 15, 503. <https://doi.org/10.3390/nano15070503>
7. P. Soranansri, A. Dubois, P. Moreau, T. Funazuka, K. Dohda, L. Dubar. Tribological Performance of AlCrN, TiAlN, and Arc-DLC Coatings under

- Boundary Lubrication. *Lubricants*, 2025, 13, 430.
<https://doi.org/10.3390/lubricants13100430>
8. C.B.G. Pereira, Q. He, P. Soares, M.S. Meruvia, G. Biscaia de Souza, F.L. Amorim, J.M. De Paiva, S.C. Veldhuis, R.D. Torres. Tribological Characterization of PVD TiSiN/AlCrN Coating: A Comprehensive Study on Thermal Effect. *Mater. Charact.*, 2023, 203, 113135.
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2023.113135>
 9. R. Tu, Y. Qiao, M. Yang, M. Jiang, Y. Su, Y. Han, Q. Li, M. Yang, S. Zhang, T. Goto. TiSiN/AlCrN Multilayer Coatings with Gradient Modulation Periods for Improved Tribological Properties. *Surf. Coat. Technol.*, 2025.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2025.130069>
 10. Y. Zhao, K. Feng, C. Yao, P. Nie, J. Huang, Z. Li. Raman Spectroscopy of Multilayered AlCrN Coating under High-Temperature Oxidation. *Surf. Coat. Technol.*, 2019, 357, 725–732.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.12.017>
 11. B. Xiao, T.F. Zhang. Tribological Behavior and Wear Mechanism of AlCrN/AlTiSiN Multilayer Coating. *Surf. Coat. Technol.*, 2024, 501, 129701.
<https://doi.org/10.1116/6.0003019>
 12. M. Vicen, D. Kajánek, O. Bokuvka, R.R. Nikolić, D. Straková. Resistance of the CrN Coating to Wear and Corrosion. *Transportation Research Procedia*, 2023, 74, 426–433.
<https://doi.org/10.1016/j.trpro.2023.11.164>
 13. M. Li, Y. Yu, C. Zou, C. Tian, Y. Xiang. Tribological and Corrosion Performance of CrAlN/CrN Coatings in Artificial Seawater under Varied Nitrogen Pressures. *Coatings*, 2023, 13, 2090.
<https://doi.org/10.3390/coatings13122090>
 14. H. Bai, Y. Bai, J. Li, J. Gao, J. Jian, H. Chen, L. Zhao, B. Bai, J. He, X. Leng, X. Liu. Tribological and Mechanical Properties of Structurally Graded CrN Coatings Prepared by HiPIMS. *Surf. Coat. Technol.*, 2025.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2024.129963>

15. Z. Wan, T.F. Zhang, H.-B.R. Lee, J.H. Yang, W.C. Choi, B. Han, K.H. Kim, S.-H. Kwon. Improved Corrosion Resistance and Mechanical Properties of CrN Coatings by Al₂O₃ Layer via Atomic Layer Deposition. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7, 107–115.
<https://doi.org/10.1021/acsami.5b08696>
16. C. Besleaga, V. Dumitru, L.M. Trinca, A.-C. Popa, C.-C. Negriřa, Ł. Kořodziejczyk, C.-R. Luculescu, G.-C. Ionescu, R.-G. Ripeanu, A. Vladescu, G.E. Stan. Mechanical, Corrosion and Biological Properties of Room-Temperature Sputtered Aluminum Nitride Films with Dissimilar Nanostructure. *Nanomaterials*, 2017, 7, 394.
<https://doi.org/10.3390/nano7110394>
17. H. Yang, J. Sun, H. Wang, H. Li, B. Yang. A Review of Oriented Wurtzite-Structure Aluminum Nitride Films for Electronic and Optoelectronic Devices. *J. Alloys Compd.*, 2024, 934, 174330.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.174330>
18. N.A.K. Jadoon, V. Puvanenthiram, M.A.H. Mosa, A. Sharma, K. Wang. Recent Advances in Growth of AlN Thin Films by Magnetron Sputtering. *Inorganics*, 2024, 12, 264.
<https://doi.org/10.3390/inorganics12100264>
19. R. Mundotia, T. Ghorude, D.C. Kothari, A. Kale, N. Thorat. Tuning Bilayer Period of AlN/CrN Superlattice Coatings Deposited Using Cathodic Arc Technique for Superior Mechanical Properties and Thermal Stability. *Appl. Surf. Sci. Adv.*, 2022, 10, 100205.
<https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100205>
20. J.W. Du, Z.R. Liu, H.J. Liu, L. Chen. Thermal-Induced Decomposition and Mechanical Properties of AlN/CrN Superlattice Coating. *J. Alloys Compd.*, 2023, 946, 170961.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170961>

- 21.S. Atta, S. Dash, A.T. Mathew, U.N. Kumar. Recent Developments on Titanium-Based Mono and Multilayer Nitride Films Deposited through HiPIMS. *J. Mater. Eng. Perform.*, 2025.
<https://doi.org/10.1007/s11665-025-09501-0>
- 22.H. Kim, Y. Park, D. Jeong, S. Hong. Properties of TiAlN Coatings Obtained by Dual-HiPIMS. *Coatings*, 2023, 13, 491.
<https://doi.org/10.3390/coatings13030491>
- 23.V.O. Oskirko, V.Y. Kozhevnikov, A.P. Pavlov, A.N. Zakharov, A.S. Grenadyorov, A.A. Solovyev. Effect of Peak Discharge Current on the Ion Current Density in Short-Pulse HiPIMS. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2024.
<https://doi.org/10.1116/6.0003320>
- 24.R. Ganesan, I. Fernandez-Martinez, B. Akhavan, D.T.A. Matthews, D. Sergachev, M. Stueber, D.R. McKenzie, M.M.M. Bilek. Pulse Length Selection in Bipolar HiPIMS for High Deposition Rate. *Surf. Coat. Technol.*, 2022, 438, 128417.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.1284>
- 25.A.R. Shugurov, A.Yu. Derbin, E.D. Kuzminov. Effect of Pulse Frequency on the Structure, Mechanical and Tribological Properties of Short-Pulse HiPIMS Coatings. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2024.
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2024.11363>
- 26.R. Zhang, Q. Wang, Y. Xu, L. Li, K.H. Kim. Fabrication and Properties of Hard Coatings by a Hybrid PVD Method. *Lubricants*, 2025, 13, 390.
<https://doi.org/10.3390/lubricants13090390>
- 27.Q. He, D. Liu, Y. Zhou, T.-Y. Sun, L.-F. Huang. Nitride-Based Environmental Barrier Coatings for High-Temperature Applications. *npj Mater. Degrad.*, 2024. <https://doi.org/10.1007/s44251-024-00053-6>
- 28.S. Zhang, X. Yang, T. Huang, F. Guo, L. Dai, Y. Liu, B. Zhang. Tribological Properties of CrN/DLC and CrN Coatings under Different Testing Conditions. *Coatings*, 2024, 14, 1002.
<https://doi.org/10.3390/coatings14081002>