

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет електроніки та інформаційних технологій
Кафедра наноелектроніки та модифікації поверхні

Кваліфікаційна робота бакалавра

«АНІГЛЯЦЯ ПОЗИТРОНІВ ТА ВЛАСТИВОСТІ
(Ti-Zr-V-Ta-Hf)N ВИСОКОЕНТРОПІЙНОГО НІТРИДУ
ОПРОМІНЕНОГО ІОНАМИ»

Студент групи ФЕ-81

Д.В. Осіпов

Науковий керівник:

зав. кафедрою, професор,

доктор фізико-математичних наук

О. Д. Погребняк

РЕФЕРАТ

Об'єктом дослідження дипломної роботи є анігіляція позитронів та властивості високоентропійного нітриду (Ti-Zr-V-Ta-Hf)N опроміненого іонами.

Мета роботи полягає у систематичному дослідженні системи осадження TiAlSiYN/CrN.

Під час виконання роботи використовувалися методи: іонного травлення, система катодно-дугового осадження (Bulat-6), рентгенодифракційний (XRD) фазовий аналіз, метод Вільямсона-Холла, метод спеціальної квазівипадкової структури (SQS), сканувально/трансмісійна електронна мікроскопія та прилади: рентгенівський спектрометр (EDS) JEOL, електронний аналізатор (SES 2002), дифрактометр (ДРОН 4-07), електронний мікроскоп (JEOL F200).

У результаті проведених досліджень встановлено, що покриття на основі TiAlSiYN/CrN володіють великим зносом інструменту та ефективністю в результаті складного складу та ефектів взаємодії.

Робота викладена на 35 сторінках, зокрема містить 12 рисунків, 1 таблицю, список цитованої літератури із 61 джерел.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: НАНОРОЗМІРНІ ПОКРИТТЯ, ГЕТЕРОСТРУКТУРА, СИСТЕМА TI-AL-SI-Y-N/CR-N, АТОМНА КОНФІГУРАЦІЯ ГРАТКИ, МЕТАСТАБІЛЬНИЙ РОЗЧИН $Ti_{x-1}Al_xN$, СТАБІЛЬНА АРХІТЕКТУРА.

ЗМІСТ

ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕН ВИСОКОЕНТРОПІЙНОГО НІТРИДУ (TI-ZR-V-TA-HF)N	6
1.1 Осадження та модифікація поверхні.....	6
1.2 Експериментальні оцінки.....	7
1.3 Початкові обчислення.....	9
РОЗДІЛ 2. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ОПРОМІНЕННЯ ІОНАМИ	11
2.1. Ключові експерименти.....	11
2.2. Розрахунки з перших принципів.....	17
2.3. Трибологічні властивості.....	20
РОЗДІЛ 3. ОПРАЦЮВАННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ	24
3.1 Роль складових елементів і фазова структура.....	24
3.2 Вплив попередньої обробки основи на механічні властивості.....	25
ВИСНОВКИ	27
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	28

ВСТУП

Гетерофазні багатокомпонентні покриття мають тенденцію до підвищення твердості внаслідок спотворення решітки та процесів змішування/заміщення атомів інтерметалу. Проте включення м'яких атомів призводить до накопичення залишкових напружень, що робить покриття крихким [2 - 4]. Багатошарова композитна архітектура на основі модульованої комбінації $Ti_{1-x}Al_xSiN/MeN$ (Me - метал) здатна демонструвати структурну досконалість з нанотвердістю до 50 ГПа, водночас ефективно протистояти пластичній деформації та термічним напруженням [5 - 9]. Під час релаксації покриття на підкладці утворює дислокаційну структуру, яка визначає розподіл і концентрацію зональних напружень відповідно до впливу енергії поверхневої деформації [10].

У широкому спектрі наукових статей, присвячених вивченню функціональних властивостей, ефекту мікроструктури та кінетики осадження-зростання, встановлені основні знання. Показано взаємозв'язок між формуванням структури, розміром нанозерен, дифузією на межі розділу (між шарами різного складу) зі зміною фізико-механічних властивостей багатошарових нанокompозитних покриттів. Також необхідно відзначити серію експериментальних і теоретичних досліджень нанорозмірних багатошарових покриттів на основі простих бінарних нітридних систем, де досліджено комплексний вплив поверхневої енергії, напрямку росту, анізотропії енергії деформації та варіації структури розділу [11 - 16]. Щоб зрозуміти нано-поведінку міцності, застосовується співвідношення Холла-Петча, але воно дуже обмежене. Багато твердих матеріалів, інтегрованих у багатошарові плівки, мають міцний механізм ковалентного зв'язку. Крім того, існує багато проблем, пов'язаних з деформацією матеріалів, таких як утворення і поширення тріщин, зниження енергії тріщини та механізми руйнування. З огляду на зазначені факти, стає зрозумілим, що застосування теоретичних розрахунків та моделювання є обов'язковим для побудови повного розуміння процесів, що відбуваються в депонованій багатошаровій архітектурі.

Досліджуючи систему $TiAlSiYN/CrN$ [17], було виявлено, що когерентне (111) посилення призводить до дуже високої нанотвердості (35,5 ГПа). Але тільки явна

твердість сама по собі відкриває горизонти для потенційного застосування. Деякі цінні параметри описують стійкість до пластичної деформації при циклічних обробних навантаженнях, а саме зчеплення з підкладкою та зносостійкість [18]. Міцність адгезії в умовах високошвидкісної обробки відіграє важливу роль у придушенні розтягуючих напруг між окремими шарами та покриттям-прошарку-підкладкою. Джерело кращої адгезії пов'язане з застосовуваним методом, але не менш важливим є первинна обробка поверхні, яку часто пропускають. Чанг та ін. [2] показали, що TiAlN/CrN демонструють явну стійкість до подряпин (50 Н) у порівнянні з одношаровими TiAlN (36 Н) і CrN (45 Н). Було виявлено, що структурні та механічні властивості перебувають у хорошому співвідношенні, але до теперішнього часу не було розроблено жодних теоретичних підходів для опису такої поведінки. Механічна обробка – це термічний процес, при якому коефіцієнт тертя (COF) і хімічний склад поверхні змінюються з часом. Отже, це вносить певні зміни в швидкість і механізм зносу. Інструменти, покриті товстим покриттям AlCrN/TiAlN, мають тенденцію знижувати швидкість зношування та забезпечують гладку поверхню зрізу заготовки [19 - 20]. Підвищена в'язкість (стійкість до пластичної деформації) забезпечувалася в основному високим модулем Юнга локальних областей складу, тобто нітриди перехідних металів. Тому розуміння механічних і трибологічних властивостей покриттів на основі комбінації фаз AlN, TiN і CrN має велике значення.

Характерною особливістю TiAlN є спінодальний розпад, викликаний сегрегацією атомів Ti і Al, що утворюють ізоструктурну межу розділу. Аналіз літературних даних показує, що дослідження впливу інтерфейсів та неузгодженості ґраток у багатошарових системах на основі CrN на характер їх розкладання досі не досліджували. Для прояснення цього питання та розуміння термодинаміки змішування нанесених багатошарових покриттів порівняльним шляхом у рамках підходу перших принципів було досліджено тверді розчини (сплави) $Ti_{1-x}Al_xN$ та гетероструктури $Ti_{1-x}Al_xN/CrN$. Таким чином, у цьому дослідженні було досліджено вплив такої термодинаміки змішування та ефекту розкладання в поєднанні з нанощаровою архітектурою композитного покриття, нанесеного катодною дугою (TiAlSiY)N/CrN.

РОЗДІЛ 1

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

1.1 Осадження та модифікація поверхні

Зразки з нержавіючої сталі SUS321 були використані як основні тестові підкладки. Цей тип сталі характеризується високою в'язкістю і твердістю (HV200) з чудовою стійкістю до корозії та нагрівання. Тестові підкладки механічно полірували алмазною пастою (1 п.м.) та очищали ультразвуком в етанолі. Деталі експериментальної процедури наведено в таблиці 1.1. Перед осадженням деякі зразки бомбардували іонами Cr або Ag в якості остаточного процесу очищення (іонного травлення) для очищення поверхні від домішок і поліпшення адгезії до основи. Після травлення половину з них було покрито проміжним шаром Cr, щоб оцінити його вплив на механічні властивості. Багатошарові нанорозмірні покриття були розроблені системою катодно-дугового осадження (Bulat-6) з композиту TiAlSiY (19,37 ат. % Ti, 7,18 ат. % Al, 0,39 - 0,85 ат. % Si, 0,25 - 0,97 ат. % Y) і чистого Cr (99,98 ат. % чистоти) в атмосфері азоту (N = 54,35 - 54,84 ат. %). Опис вакуумної камери можна знайти в інших місцях [14,21]. Товщина покриття становила 16-17 нм.

Таблиця 1.1

Умови осадження досліджуваних зразків

№	Струм дуги TiAlSi (I_{a1})[A]	Струм дуги Cr (I_{a2}) [A]	Напруга дуги (U_a) [V]	Попередня обробка поверхні	Інформація про депонування
SS0	90	90	280	Ag травлення 30хв. $U_S = 1000$ V. Без проміжного шару Cr.	Час нанесення: 1година, Обертання:3об/х; Температура основи: 250°C Базовий тиск: 4,5·10 ⁻³ Па. Тиск аргону: 0,43 Па
SS1				Cr травлення 30хв. $U_S = 1000$ V. Без проміжного шару Cr.	
SS2				Ag травлення 30хв. $U_S = 1000$ V. Проміжний шар Cr 5 хв.	
SS3				Cr травлення 30хв. $U_S = 1000$ V. Проміжний шар Cr 5 хв.	

1.2 Експериментальні оцінки

Рентгенодифракційний (XRD) фазовий аналіз за допомогою дифрактометра ДРОН 4-07 (Буревестник, Росія), оснащеного джерелом випромінювання Cu-K α ($\lambda = 0,15406$ нм), проводили в геометрії Брег-Брентано ($\theta - 2\theta$ сканування) при напругою 40 кВ і струмом 15 мА. Розмір зерна визначали з інтегральної ширини лінії дифракції за методом Вільямсона-Холла [22]. Інструментальне розширення розраховували за стандартом Si з розміром частинок ~ 40 нм. Вимірювання залишкових напружень проведено методом $\sin^2\psi$ [23]. Оскільки зразки демонструють сильну текстуру, вибір похилих кутів зйомки здійснювався шляхом розрахунку кутів між віссю текстури та відображеннями в області точності.

Для просвічувальної мікроскопії зразки були вирізані плазмофокусованим іонним пучком FEI Helios G4 (PFIB), який використовує ксенонову плазму для фрезерування TEM-ламель. Ламелі були додатково стоншені в Fischione 1040 Nanomill, який використовує промінь іонів аргону потужністю 500 еВ для очищення поверхні зразка. Для характеристики S/TEM (сканувальна/трансмісійна електронна мікроскопія) використовувався JEOL F200 (робоча напруга 200 кВ). Аналіз складу проводили за допомогою кремнієвого дрейфового енергодисперсійного рентгенівського спектрометра (EDS) JEOL 100 мм². Усі дані EDS були відфільтровані, щоб видалити фонові підрахунки та гальмівне випромінювання.

Для характеристики поверхні нанесеного покриття використовували рентгенівську фотоелектронну спектроскопію (РФЕС). В якості апарату використовувався електронний аналізатор SES 2002 (Omicron-Scienta), який в якості джерела збудження має монохроматизоване джерело рентгенівського випромінювання Al-K α . Основний рівень C 1s (284,8 еВ) був використаний як контрольна лінія. Сканування проводилося з площею аналізу 1 x 3 мм та енергією пропускання 500 еВ з кроком 0,2 еВ і часом 200 мс. Енергія зв'язку спектрометра була відкалібрована за положенням рівня Фермі на чистому металевому зразку. Експерименти проводили в ультрависоко-вакуумній системі з базовим тиском $6 \cdot 10^{-8}$ Па. Для аналізу даних XPS використовували програмне забезпечення CasaXPS [24-26].

Випробування на сухий знос проводили на трибометрі CSM Instruments в повітряній атмосфері за схемою «bah-on-disc» при температурі 20°C. Аналогом була кулька діаметром 6 мм з Si_3N_4 . Зразок готували у вигляді сталевого диска діаметром 50 мм і товщиною 5 мм. Випробувальне навантаження становило 6,0 Н, відстань ковзання – 600 м, швидкість ковзання – 15 см/с.

Для визначення адгезійно-когезивної міцності та механізму руйнування використовувався тестер скретч-тестерів Revetest (CSM Instruments). Момент руйнування покриття (метод Скретч) фіксували візуально за допомогою оптичного мікроскопа оснащеного цифровою камерою і одночасно за допомогою зміни акустичної емісії і коефіцієнта тертя. В кінцевому підсумку було визначено мінімальне (критичне) навантаження L_C , що призвело до перелому. Для отримання достовірних результатів на кожен зразок було нанесено кілька подряпин (від 3 до 5). Значення критичних навантажень вимірювали за зміною кривих коефіцієнта тертя та акустичної емісії від скрайбуючого навантаження: L_{C1} - момент появи першої тріщини в нижній частині подряпини; L_{C2} - момент поширення цієї тріщини по дну подряпини; L_{C3} - руйнування, що має когезійно-адгезійний характер; L_{C4} - локальне луцення зон покриття; L_{C5} - пластичне стирання покриття до основи (втрата адгезійної міцності).

Вимірювання міцності зчеплення проводили при обточуванні різців діаметром 84 мм із загартованих сталей: T31507 ($H_{RC} = 52-54$), 100Cr6 ($H_{RC} = 60-62$), HS6-5-2 ($H_{RC} = 62$) і HG40 ($H_{RC} = 86$). Використовували фрезу з PCBN (RNUN-070300) без фаски. Режими різання були такими: швидкості $v = 60 - 150$ м/хв, швидкість подачі $F = 0,06 - 0,10$ мм / об, передній кут ріжучих інструментів $\gamma = -10^\circ$ і глибина різі $D_{OC} = 0,20$ мм, що характерно для чистової обробки. Діапазон швидкостей різання підбирався на основі типу матеріалу інструменту - композитів з високим вмістом надтвердої фази (~ 98%). За допомогою мікроскопа, встановленого на станині токарного верстату, вимірювали розмір фаски зношування вздовж бокової частини інструменту.

1.3 Початкові обчислення

У процесі обчислення було використано 48-атомні суперелементи для гетероструктур (суперґраток) B1 (тип NaCl)- $Ti_{1-x}Al_xN/B1-CrN$ (111), побудованих з 24-атомних B1-CrN, B1-TiN, B1-AlN і B1-Ti1. Гексагональні осередки xAl_xN , вирівняні вздовж осі c , моделюють багат шарові покриття B1- $Ti_{1-x}Al_xN/B1-CrN$ з переважною орієнтацією кристалітів (111). Метод спеціальної квазівипадкової структури (SQS) [27] використовується для моделювання магнітного безладу парамагнітного $Cr^{\uparrow}_{0.5}Cr^{\downarrow}_{0.5}N$ (далі CrN) і структурного безладу випадкового B1- $Ti_{1-x}Al_xN$ (далі, $Ti_{1-x}Al_xN$) тверді розчини для $x = 0,25$ і $0,5$. Було використано код ATAT для створення 12-атомних гексагональних SQS [28]. Таким чином, суперкомірки SQS містили 24 атоми, оскільки азотна підґратка неактивна.

Розрахунки з перших принципів проводилися за допомогою методу псевдопотенціалу, реалізованого в квантовому коді ESPRESSO [29] з урахуванням періодичних граничних умов. Узагальнена градієнтна апроксимація (GGA) Perdew, Burke та Ernzerhof [30] була використана для обмінно-кореляційної енергії та потенціалу, а ультратрам'які псевдопотенціали Вандербільта – для опису електронно-іонної взаємодії [31]. Критерій збіжності для повної енергії становив $1,36 \cdot 10^{-5}$ еВ/формула одиниця. Кожне власне значення було згорнуто за допомогою Гаусса шириною 0,272 еВ. Усі вихідні структури були оптимізовані шляхом одночасної релаксації векторів атомного базису та атомних позицій всередині елементарних комірок за допомогою алгоритму Бройдена-Флетчера-Голдфарба-Шанно (BFGS) [32]. Релаксацію вважали повною, коли атомні сили становили менше 25,7 меВ/А, напруження менше 0,1 ГПа, а зміна повної енергії під час структурної оптимізації становила менше 1,36 меВ.

Енергія змішування (E_{mix}) була розрахована як

$$E_{mix}(x) = \frac{1}{N} \{E_T(Ti_{1-x}Al_xN) - (1-x)E_T(TiN) - xE_T(AlN)\} \quad (1.1)$$

для випадкових сплавів $Ti_{1-x}Al_xN$, і

$$E_{mix}(x) = \frac{1}{N} \{E_T(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N/CrN}) - (1-x)E_T(\text{TiN/CrN}) - xE_T(\text{AlN/CrN})\} \quad (1.2)$$

для гетероструктур $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}(111)$. N – кількість атомів у $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$. $E_T(M)$ – повна енергія матеріалу M (сплави TiN , AlN , TiN-AlN та відповідні (111) гетероструктури).

Позитивна енергія змішування означає, що структура буде розкладатися до кінцевих елементів, а стабільний сплав, навпаки, характеризується негативною енергією змішування. Кінцевими елементами є TiN і AlN для сплавів $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}(111)$ і $\text{AlN/CrN}(111)$ для гетероструктур $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N/CrN}(111)$.

Розраховані параметри решітки для кубічних TiN , AlN і CrN (4,231 Å, 4,054 Å та 4,100 Å відповідно) досить добре узгоджуються з експериментальними (4,241 Å, PDF [065-0565]; 4,045 Å, PDF [046-1200]); 4,135 Å, PDF [065-2899] відповідно) і теоретичні 4,29 Å [33], 4,256 Å [34] (TiN); 4,1 Å [33]. 4,07 Å [34] (AlN); 4,206 Å [33], 4,145 Å [35] (CrN) значення інших авторів. Ці результати частково підтверджують надійність обраних розрахункових схем та умов розрахунків.

РОЗДІЛ 2

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ОПРОМІНЕННЯ ІОНАМИ

2.1. Ключові експерименти

На рисунку 2.1 показані основні рентгенівські дифрактограми, отримані після осадження. Зразок SS0 (рисунок 2.1 а), представлений 3 фазами: кубічний нітрид титану TiN (PDF [065-0565]), кубічний нітрид хрому CrN (PDF [065-2899]) і тетрагональний нітрид титану Ti₂N (PDF [17-0386] космічна група 136). Деякі лінії низької інтенсивності характеризують підкладку з нержавіючої сталі. Аналіз розподілу інтенсивності лінії вказує на наявність сильної (111) текстури в нітридах TiN і CrN, тобто зерна цих фаз переважно орієнтовані кристалографічними площинами (111), паралельними поверхні зразка. Параметри решітки FCC TiN, FCC CrN і Ti₂N становлять $a = 4,241 \text{ \AA}$, $a = 4,161 \text{ \AA}$, $a = 4,94 \text{ \AA}$ і $c = 2,98 \text{ \AA}$ відповідно, тоді як рівень залишкових напружень у зразку $\sigma_\varphi = -5,39 \text{ ГПа}$. Розмір CSR, розрахований за графіком W-Н, становить 14,6 нм при значному рівні мікрODEформацій $\varepsilon = 5,81 \cdot 10^{-3}$. У зразку SS1 з попередньо нанесеним проміжним шаром Cr (рисунок 2.1 б) виявлено чотири фази, такі ж, як і SS0 з додатковими лініями Cr (110) та (211). Розподіл інтенсивності ліній вказує на наявність більш міцної (111) текстури в шарах TiN і CrN. Параметри решітки 4,243 Å для TiN, 4,126 Å для CrN і 2,872 Å для Cr. Параметр Ti₂N визначити не вдалося через малу кількість (показана лише одна розмита лінія). Залишкова напруга була збільшена $\sigma_\varphi = -5,47 \text{ ГПа}$, а також розмір CSR $D = 26,7 \text{ нм}$ з мікрODEформацією $\varepsilon = 1,09 \cdot 10^{-2}$. Не було виявлено жодних піків, що відповідають фазі вюрциту (w-AlN), отже, TiAlN утворює метастабільну нанокOMпозитну структуру. (111) найвища інтенсивність площини є результатом кількох піків, що ідентифікують спрямоване когерентне зростання. Можливі когерентні решітки, що відповідають цьому піку, включають (111) B1-(Ti, Al)N/ (111) B1-CrN, (111) B1-TiN/(111) B1-AlN/ (111) B1-CrN та (002) w-AlN/(111) B1-CrN. Однак остання комбінація призводить до підвищення міжфазної енергії і робить злиття несприятливим. Ширина (111) свідчить про високу релаксацію внутрішнього напруження під час процесу СА-PVD. Все вищесказане свідчить про більш інтенсивну рухливість азоту, як було виявлено раніше в довідці [36].

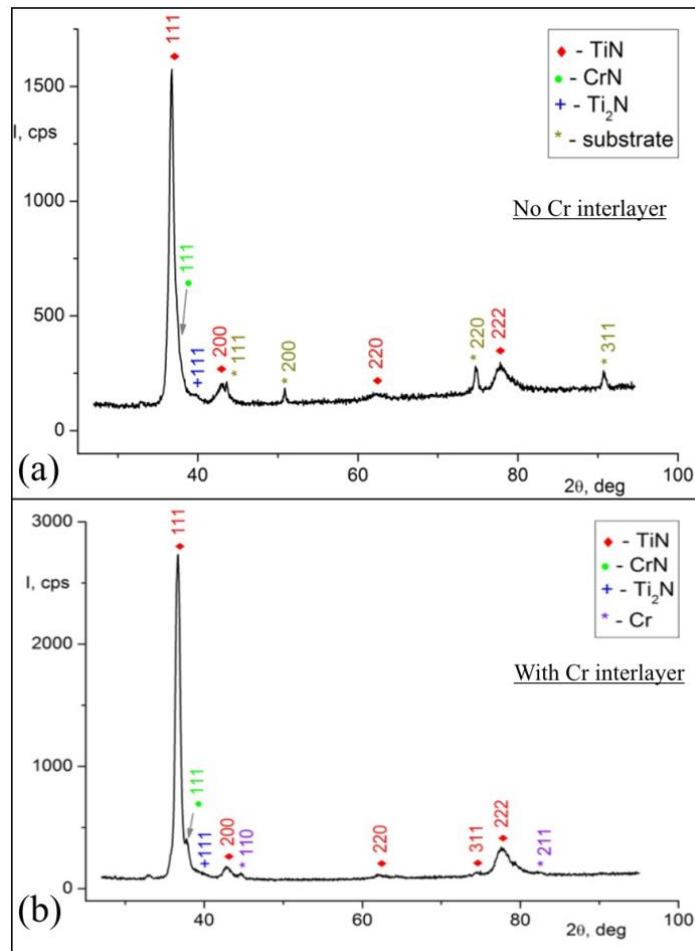


Рисунок 2.1. Рентгенограми багатшарових плівок TiAlN/CrN, нанесених на сталеві підкладки: (а) без проміжки Cr і (б) з проміжковим шаром Cr. Швидкість сканування 1 град/15 хв.

Подальше STEM-EDS та XPS профілювання зразків не виявило істотних відмінностей у мікроструктурі та складі верхніх шарів. Таким чином, структурні/композиційні дослідження вказані для ламелей SS1 як репрезентативних. На рисунку 2.2 а-б показані мікрофотографії поперечного перерізу та електронографія вибраної площі (SAED) багатшарового покриття. Зрештою, наявність когерентного зростання (111) була підтверджена. Чітко відокремлені наноклонки були орієнтовані аксіально в напрямку (111). Стовпчики імовірно розділені межами зерен/дислокацій. Розрахований період подвійного шару оцінюється в $\sim 18,6$ нм, де верхній шар є (TiAlSiY)N, а нижній — CrN.

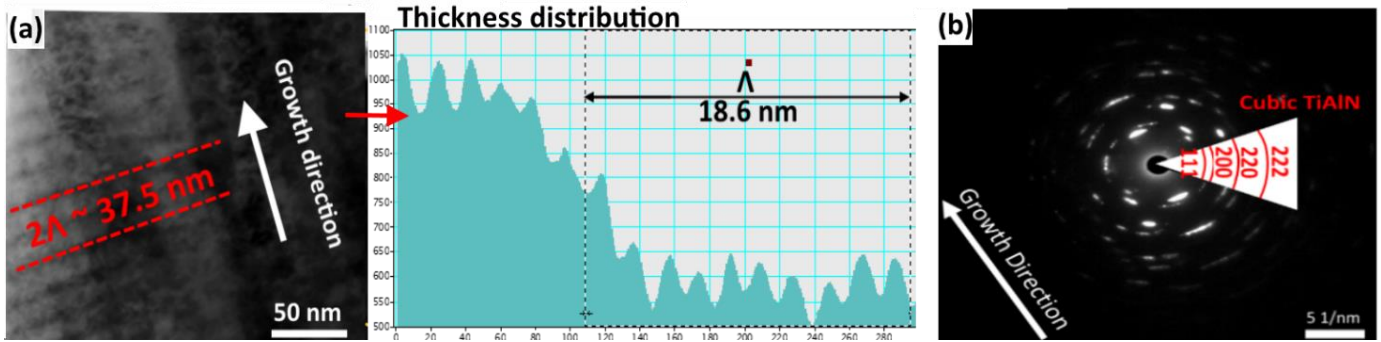


Рисунок 2.2. Зображення S/TEM наплавленого зразка (TiAlSiY)N/CrN (SS1) із лінійним скануванням товщини та (б) відповідного SAED.

Профіль глибини елемента в шарах TiAlSiY)/CrN був взятий з виділеної ділянки (рисунок 2.3). Якісний елементний аналіз за масою показав чітке розділення титану і хрому. Атомні концентрації азоту досягають 50 % (очевидно, за рахунок кращого поглинання рентгенівського випромінювання), коли титан і хром (28 – 32 %) перебувають у протилежних фазах з моноперіодом 7 – 8 нм. Іони кремнію та ітрію дають слабкий сигнал (без ознак локалізації всередині плівки), оскільки вони більш перерозподілені в об'ємі. Зразок виготовлено з катода TiAlSiY із співвідношенням Ti/Al 2,7/1, тоді як спектри EDS показують Ti/Al =3,6/1. Майже 1,5-кратне падіння вмісту алюмінію свідчить про нелінійний розподіл у надгратці в результаті процесів масового потоку. Такими процесами є повторне розпилення, розсіювання та часткове випаровування елементів-мішеней. Тим не менш, їх вплив на склад має бути на порядок менше.

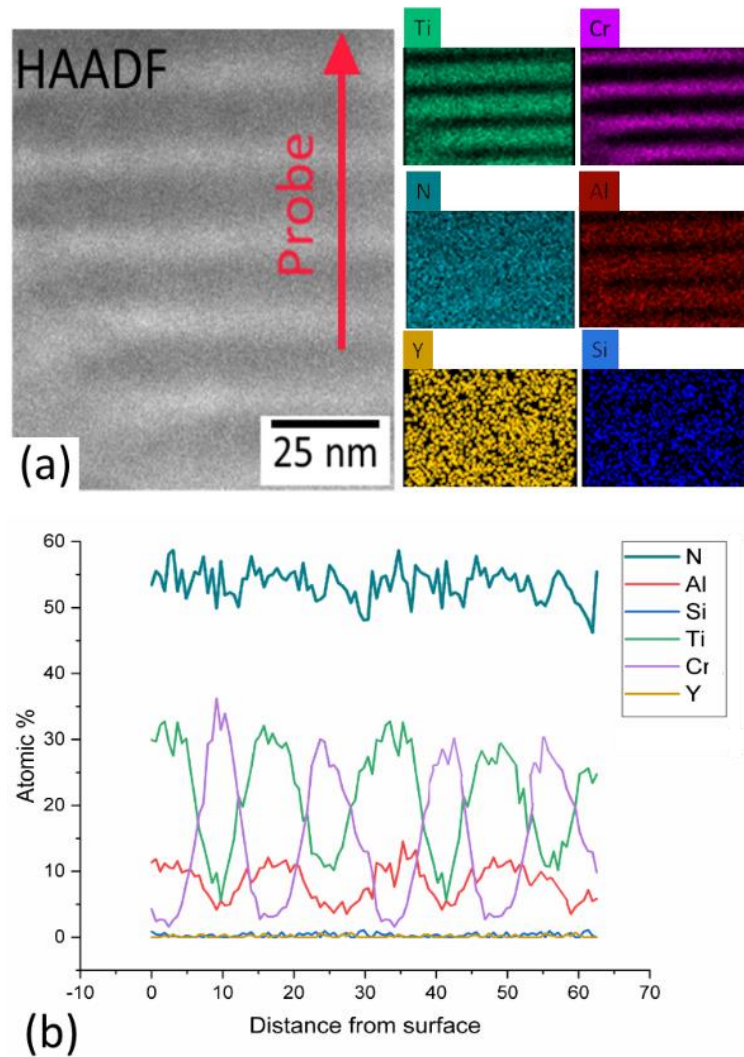


Рисунок 2.3. Зображення S/TEM поперечного перерізу та елементного картування (а) Результати сканування лінії ЕЦП (б) для наплавленого покриття $(\text{TiAlSiY})\text{N}/\text{CrN}$. Червона стрілка на зображенні HAADF показує слід сканування.

Для визначення фізико-хімічних властивостей необхідно отримати детальну інформацію про зв'язки твердого розчину та утворені аморфні фази там, де дифракційні методи недоступні. Таким чином, для дослідження елементного складу та хімічного стану в покритті використано XPS-аналіз. Оглядовий спектр самої верхньої частини поверхні зразків $(\text{TiAlNSiY})\text{N}/\text{CrN}$ (рисунок 2.4) вказує на появу багатьох піків від 70 еВ до 1230 еВ, які були позначені відповідно. Пік Al 2s визначає насиченість поверхні (~50 %) оксиду алюмінію як в окисленому, так і в металевому (нітридному) вигляді [37]. Дублет Pt 4d в діапазоні 315 – 330 еВ вказує на залишковий кластер із захисної платинової плівки, яка була осаджена для структурних досліджень PFIB-S/TEM. Дуже малі фракції ітрію були представлени чітко визначеними Y 3d

лініями в діапазоні 155 – 152 еВ. Забруднення (C 1s) та окислення (O 1s) плівки були в межах норми для необробленої іонним пучком поверхні.

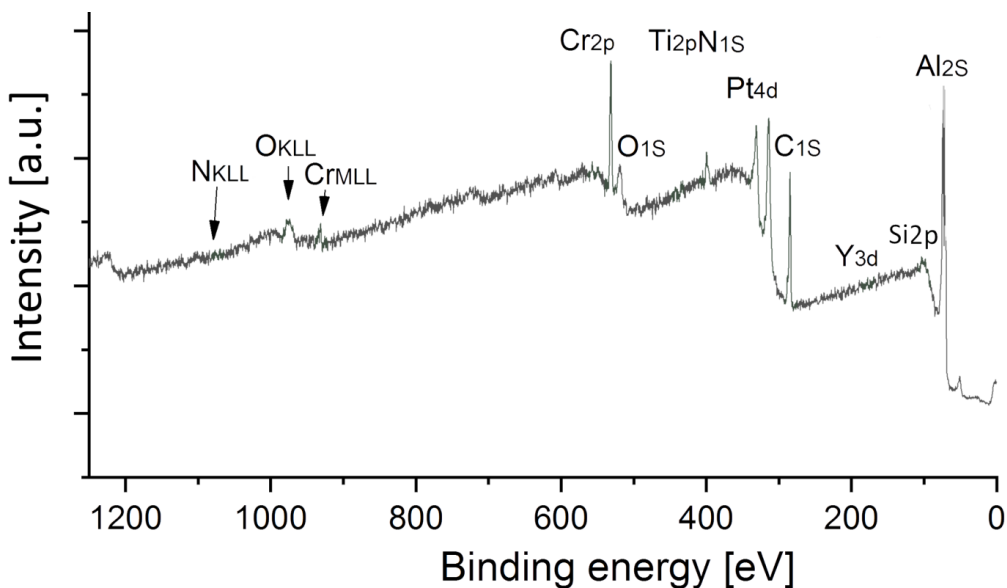


Рисунок 2.4. Спектри XPS-обстеження багатошарового нанокompозитного покриття TiAlSiYN/CrN. Основні рівні ядра позначені.

Вичерпні спектри для Ti_{2p} , N_{1s} , Si_{2p} , O_{1s} та Al_{2p} наведені на рисунку 2.5. Це допомагає визначити наявність титану ($E_b = 458,1$ eВ) з відповідним піком струшування при 456,1 eВ. Це значення енергії зв'язку більше підходить для зв'язків Ti–O [38], але через низьку інтенсивність піку та накладення фонового шуму правильне розділення піків є досить важким [39,40]. Деконволюція піку N 1s вказує на те, що він складається з трьох піків з центром на 396,74, 399,41 і 401,75 eВ. Широкий пік Si_3N_4 при 396,74 eВ підтверджений наявністю сигналів Si 2p і Si 1s, що добре узгоджуються з літературними даними [41 - 42].

Пік з центром при 399,41 eВ відповідає AlN, а неінтенсивна суміш при 401,75eВ може відповідати нерівноважному розчину Al-Ti-N. За отриманими даними можна сказати, що азот має міцний зв'язок з алюмінієм, утворюючи кубічні та гексагональні фази AlN. Крім того, він утворює аморфну фазу Si_3N_4 (порошкові кластери в твердій матриці) в результаті взаємодії з Si. Окислення поверхні визначено за спектром O1s. Найсильніший пік при 531,6 eВ представляє переважну фазу Al_2O_3

через високу хімічну спорідненість Al до кисню. Інші піки при 530,23 еВ і 533,22 еВ пов'язані зі зв'язками Ti-O і Si-O відповідно [43].

Пік Al 2p, як звичайний, може бути пристосований як симетричний дублет зв'язків Al-O та Al-N (2p_{3/2} та 2p_{1/2} орбітальне розщеплення) з центрами при 73,62 та 70,32 еВ відповідно [44 – 46]. Поодинокий пік на лінії Si 2p з енергією, що відповідає фазі Si-N, Si_xN_x, знайдено при 101,96 еВ [47 - 48].

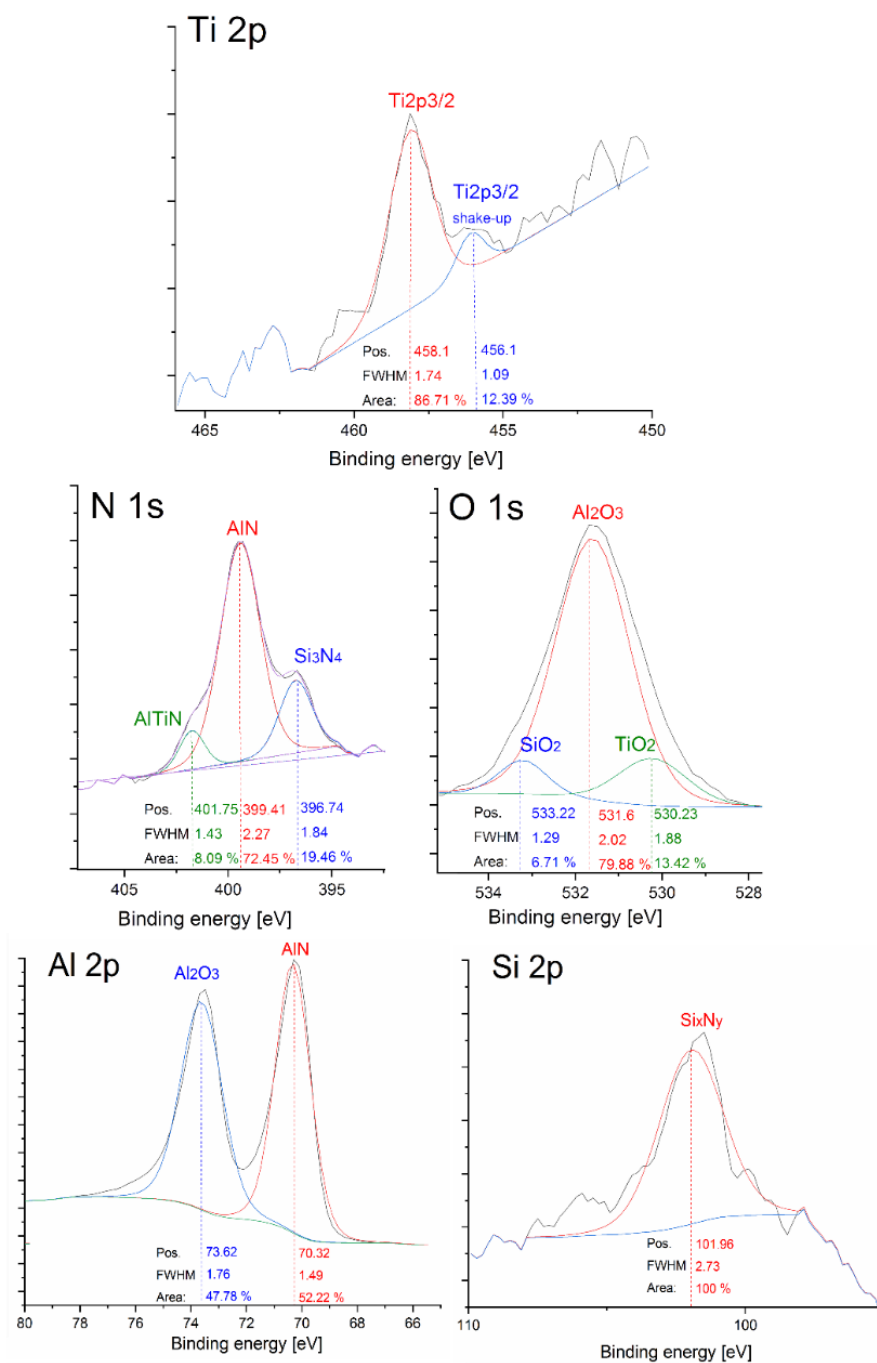


Рисунок 2.5. Рівні ядра XPS високої роздільної здатності для Ti 2p, N 1s, O 1s, Al 2p та Si 2p спектрів наплавленого покриття TiAlSiYN/CrN.

2.2. Розрахунки з перших принципів

Відомо, що тверді розчини (сплави) $Ti_{1-x}Al_xN$ можуть бути зміцнені за рахунок їх спінодального розкладання. Проте дослідження впливу межі розділу та невідповідності ґраток у багатошарових системах на основі $Ti_{1-x}Al_xN$ на рушійну силу розпаду цих твердих розчинів знаходиться на початковій стадії. Враховуючи цей факт, було зроблено акцент на дослідженні термодинамічного перемішування сплавів $Ti_{1-x}Al_xN$ у надґратці $Ti_{1-x}Al_xN/CrN(111)$. Структура цієї надґратки близька до структури нанесених багатошарових покриттів, у яких кристаліти мають переважну орієнтацію (111). Було припущено, що послідовність шарів $Ti_{1-x}Al_xN/CrN$ в нанесених багатошарових покриттях реагує в основному на їх міцнісні властивості, оскільки загальний вміст Si та Y дуже низький і не перевищує 0,6 ат.%.

На рисунку 2.6 наведено розраховані енергії змішування для випадкових сплавів $Ti_{1-x}Al_xN$ у порівнянні з отриманими в інших теоретичних дослідженнях 48-атомних [33] та 36-атомних [34] SQSs цих сплавів. Розраховані в цій роботі значення E_{mix} близькі до отриманих для 48-атомних SQS [33]. Видно, що максимум залежності $E_{mix}(x)$ розташований ближче до B1-AlN. Інтенсивність цього максимуму в наших розрахунках дещо вища порівняно з отриманою в [33], що може бути пов'язано з різницею в кількості атомів надкомірки, використаних в обох підходах.

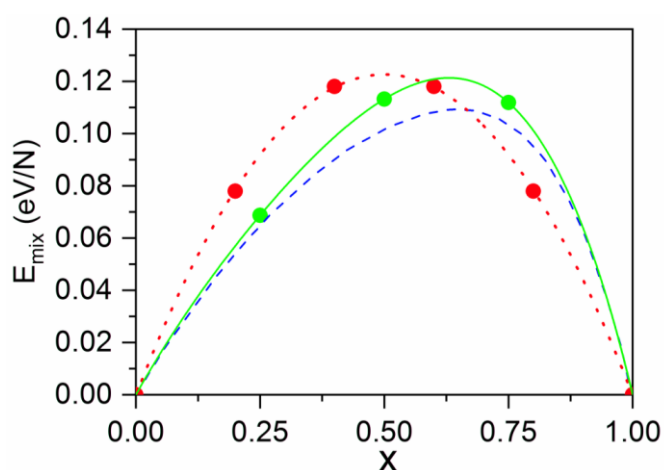


Рисунок 2.6. Енергія змішування (E_{mix}) як функція складу для SQS $Ti_{1-x}Al_xN$, розрахована в: цій роботі (зелена суцільна лінія), Ref. [33] (синя пунктирна лінія) та Ref. [34] (червона пунктирна лінія).

На рисунку 2.7 показана атомна конфігурація надгратки $Ti_{0.25}Al_{0.75}N/CrN(111)$. Структури типу NaCl є «полярними» в напрямку (111) (з-напрямок на рисунок 2.7.). Отже, область розділу в надгратці являє собою два сусідніх шари $Ti_{1-x}Al_x$ і Cr, розділені шаром азоту. Поряд зі старими зв'язками в обох плитах, в цій області є нові зв'язки Ti-N-Cr і Al-N-Cr. Для парамагнітної пластини CrN локальні моменти Cr змінюються в діапазоні 2,0 – 2,1 мкБ залежно від локального оточення атомів хрому.

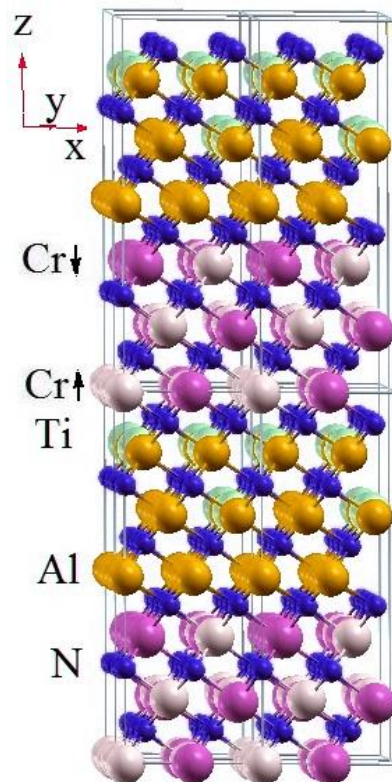


Рисунок 2.7. Атомна конфігурація гратки ($2 \times 2 \times 2$) $Ti_{0.25}Al_{0.75}N /CrN(111)$.

На рисунку 2.8 наведено розраховані енергії змішування для $Ti_{1-x}Al_xN$ в гетероструктурах у порівнянні з такими для чистих сплавів $Ti_{1-x}Al_xN$. Усі значення E_{mix} додатні, що вказує на можливість фазового поділу. Залежність гетероструктури $E_{mix}(x)$ демонструє такий же асиметричний нахил у бік збагачених AlN композицій, як і у випадку $Ti_{1-x}Al_xN$. Енергія перемішування гетероструктур помітно зменшується відносно значень E_{mix} сплавів, що свідчить про стабілізаційний ефект багатошарової структури на основі CrN на сплавах $Ti_{1-x}Al_xN$. Цей ефект може бути зумовлений утворенням кластерів в області розділу, властивих сплавам $Cr_{1-x}Al_xN$ і $Cr_{1-x}Ti_xN$, які

мають невеликі додатні значення E_{mix} . Було оцінено енергії змішування сплавів $Cr_{0.5}Al_{0.5}N$ і $Cr_{0.5}Ti_{0.5}N$ і виявлено, що вони становлять лише близько 20 % енергії $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$.

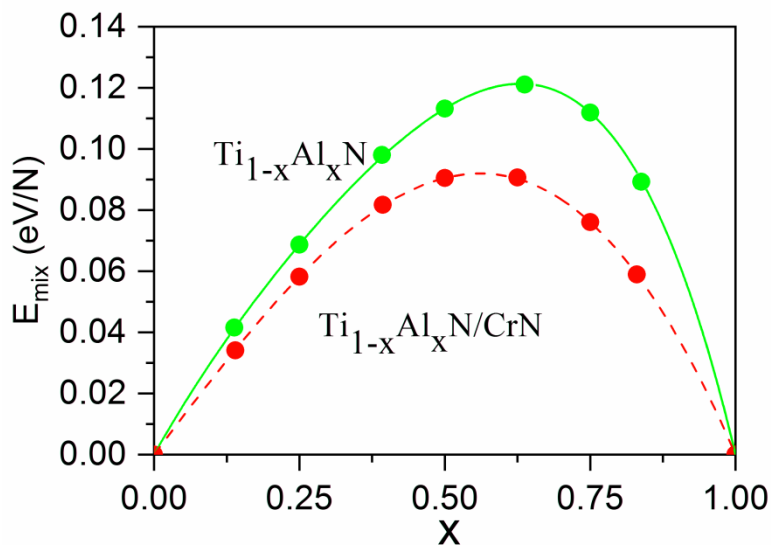


Рисунок 2.8. Енергія змішування для випадкових твердих розчинів $Ti_{1-x}Al_xN$ та гетероструктур $Ti_{1-x}Al_xN/CrN(111)$.

Енергію утворення гетероструктур було розраховано як:

$$E_f(x) = \frac{1}{N} \{E_T(Ti_{1-x}Al_xN/CrN) - E_T(Ti_{1-x}Al_xN) - E_T(CrN)\} \quad (2.1)$$

щоб оцінити їх стабільність. Залежності E_f та параметра решітки $Ti_{1-x}Al_xN$ (a) від складу x представлені на рисунку 2.9. Наочно видно кореляцію між обома залежностями: чим ближчі значення $Ti_{1-x}Al_xN$ до параметра решітки CrN , тим ближче значення $Ti_{1-x}Al_xN$ менша енергія утворення гетероструктури. Результати, показані на рисунку 2.9, передбачають, що утворення багатих AlN гетероструктур є енергетично вигідним.

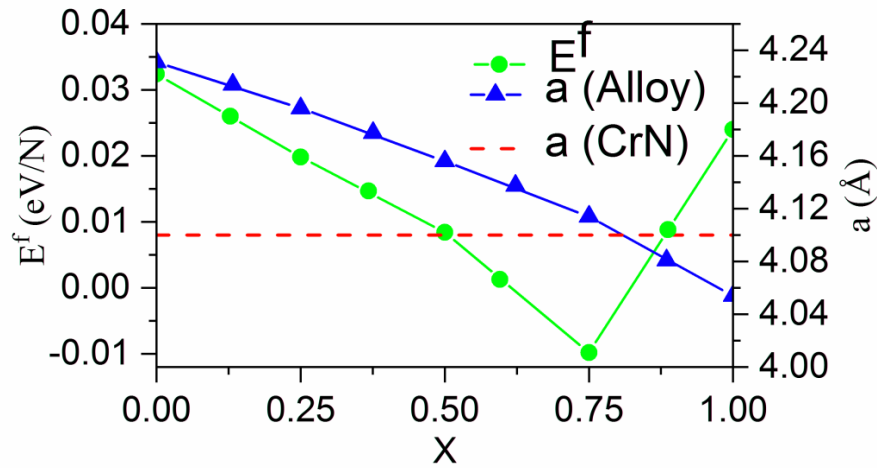


Рисунок 2.9. Енергія утворення гетероструктур та параметр решітки сплавів $Ti_{1-x}Al_xN$ (a) як функції складу. Горизонтальна пунктирна лінія позначає параметр решітки CrN.

2.3. Трибологічні властивості

Зміни COF відносно відстані ковзання для типового зразка наведені на рисунку 10а. При огляді кривої видно, що COF швидко зростає на початку і стабілізується в певний момент (після ~ 130 м). Ці коливання засновані на схопленні зношених частинок між контактуючими тілами [49]. Вимірювання зносу (рисунки 2.10 б, в) показали, що зразок, покритий $TiAlSiYN/CrN$, має відносно хорошу стійкість до зношування (площа еродії менше 1600 мкм^2) з COF в межах $\mu = 0,87 - 1,05$. Доріжка зносу плоска без будь-яких візуальних тріщин, але було помічено деяке відшарування всередині. Склад кожного зразка перед випробуванням на знос був таким же, як і для ламелей (рисунки 2.3). Проте після випробування (стирання) склад покриття різнився по ширині та поблизу ширини сліду зносу (рисунки 2.10 г). Концентрація Ti (з 68 до 4 ат. %) і Cr (з 1,47 до 30 ат. %) знижується. У свою чергу концентрація Fe зростає (з 0,17 до 2,39 ат.%). Гіпотетично зв'язки Ti-N слабші, ніж у AlN, принаймні на поверхні, як можна зробити висновок з даних XPS. Якщо припустити, що AlN і TiN були розкладені на окремі збагачені домени. Тоді AlN є буферним шаром, який з'єднує області CrN і TiN, а коливання складу є результатом релаксації теплових і внутрішніх напружень по всьому покриттю.

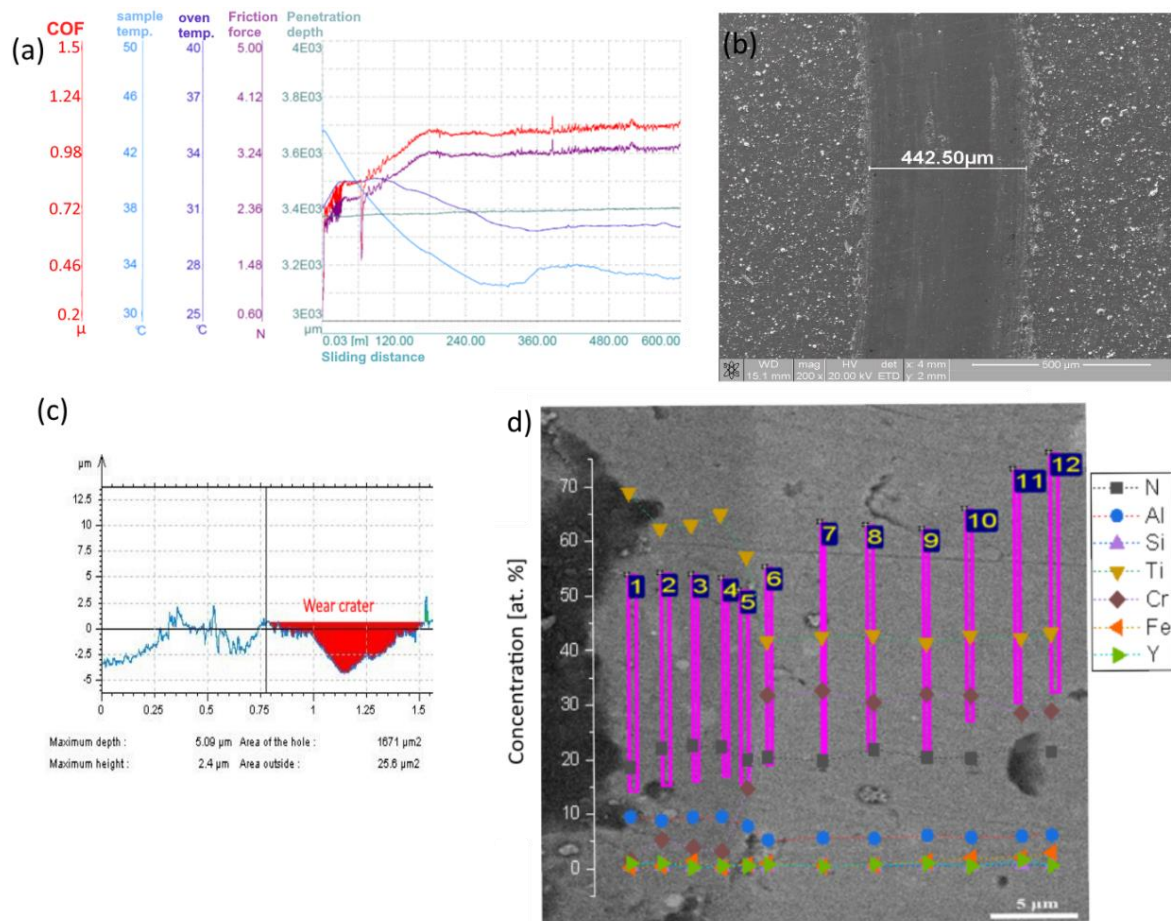


Рисунок 2.10. Залежності коефіцієнта тертя, температури зразка, температури печі, сили тертя та глибини проникнення з відстанню ковзання для покриття $(\text{TiAlSiY})\text{N}/\text{CrN}$ на сталевій підкладці від кульки Si_3N_4 при кімнатній температурі (a), SEM-картина зносу доріжка (b) і відповідний 2D профіль глибини зносу VS відстань ковзання (c). Вимірювання EDS після трибологічного випробування (d).

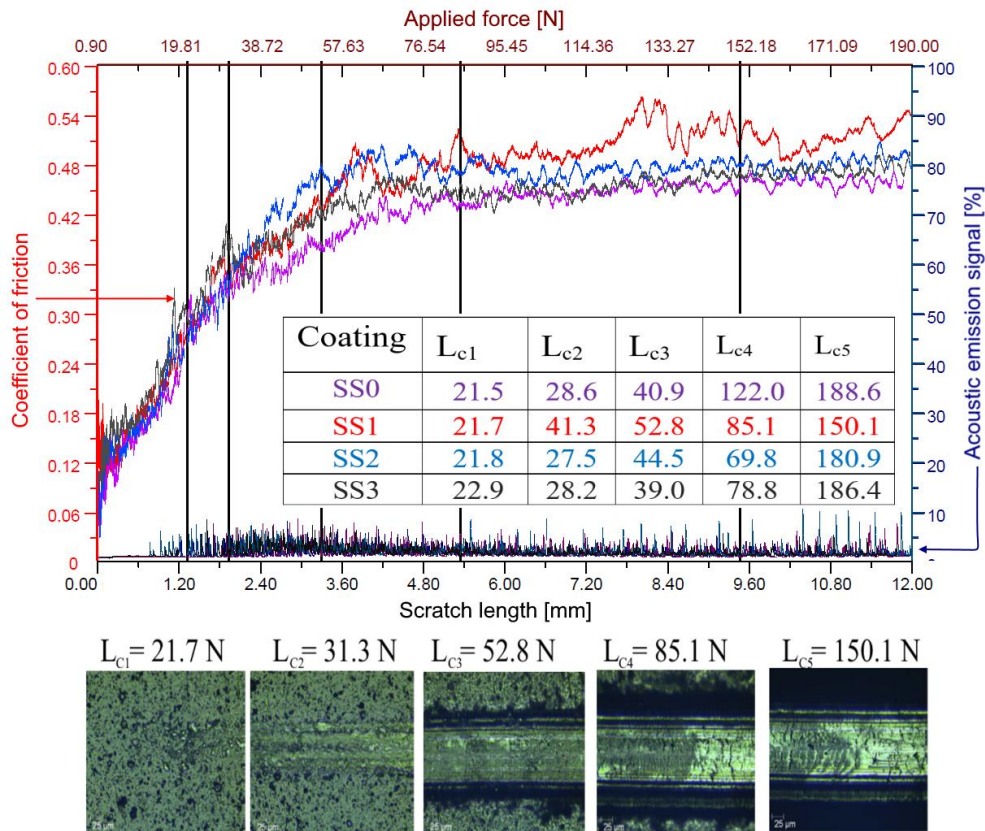


Рисунок 2.11. Репрезентативний профіль тесту на скретч: профіль акустичної емісії в поєднанні з коефіцієнтом тертя, виконаний на нанокompозитних покриттях TiAlSiYN/CrN. Зображення під графіком відносяться до еволюції тріщин у зразку SS1 (позначено відповідним чином).

Для дослідження відхилення адгезії до основи в усіх досліджуваних зразках було розроблено тест на скретч (рисунок 2.11). При малих навантаженнях спостерігалася майже повна відсутність стрибків АЕ акустичної емісії та COF. Він вказує на стадію встановлення тісного контакту індентора з поверхнею покриття. Фіксація цього контакту супроводжується збільшенням сили тертя і появою перших сигналів АЕ (навантаження до 25 N). У цій серії покриття SS1 в особливому положенні, яке має більш високе критичне навантаження при адгезійно-когезійному руйнуванні (L_{c1} - L_{c3}). З зображень оптичного мікроскопа бачимо, що перший розтріск при 31,3 N майже непомітний. Регулювання конформного розтріскування триває до більш високих навантажень. Навіть при максимальному навантаженні (150,1 N) у цьому випробуванні на подряпини та частковому відколюванні покриття не відшаровувалося повністю від підкладки, і його сліди всередині треку можна було

ідентифікувати. Відколи клею для зразків SS1 і SS3 були виявлені в основному по краях канавки, тоді як у зразках SS0 і SS2 на межі розділу виявлено відколи покриття. Це добре узгоджується з механічною поведінкою покриттів на основі TiAlN, виявленою в [50 - 51]. Очевидно, що очищення плазми різними іонами пов'язане з механізмом відмови. Покриття з однаковими умовами осадження наносили на фрези PCBN. На рисунку 2.12 представлено зношення різальних пластин для зразків, нанесених у тих же умовах, що й попередні. Для вставок, виготовлених за умовами SS0 і SS2, величина міцності зчеплення покриття з основою PCBN недостатня для витримування дотичних контактних напружень в робочих зонах, і великий об'єм покриття знімається з поверхні пластини вже на початковому етапі обробки (100 – 115 мкм). Для зразків, виготовлених на підкладці, обробленої хромом, зношення бокового боку помітно нижче (50 – 70 мкм). На рисунку 2.12 б показана передня поверхня вставки SS1 (1), задня (2) і (3) виїмки (стружка на межі різальної пластини та покриття). На поверхні розділу покриття PCBN TiAlSiYN/CrN немає слідів відколів, тому попереднє твердження про його виняткову адгезію справедливо.

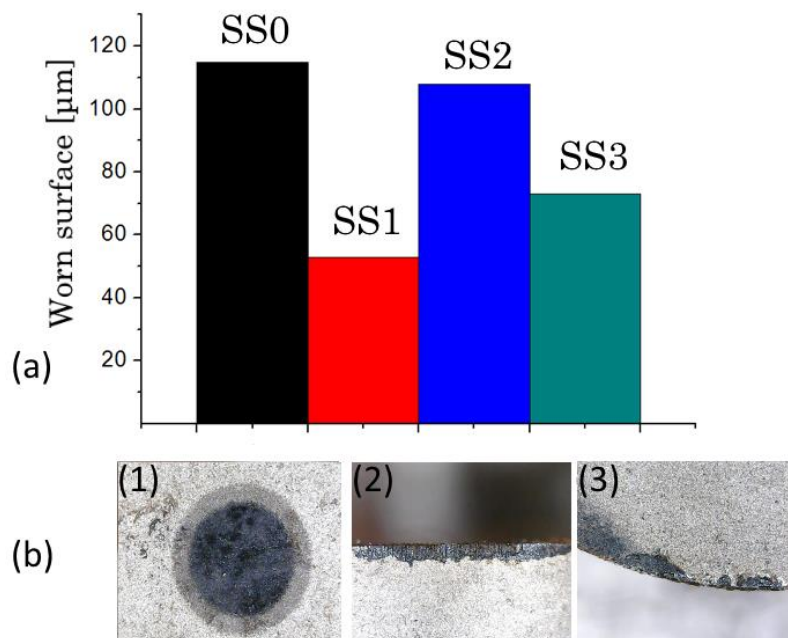


Рисунок 2.12. Величина втрат зношування через 9 хвилин різання (а), площі контакту інструментів з поверхнею (б).

РОЗДІЛ 3

ОПРАЦЮВАННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

3.1 Роль складових елементів і фазова структура

Розглянемо твердження, що основний вплив на твердість спричинило індукування твердіння твердого розчину в шарі TiAlSiYN. У цьому випадку ефектом Si та Y через його визначену низьку концентрацію можна знехтувати. XRD та SAED аналізи (рисунок 1.1, 1.2) показали, що утворення метастабільного розчину $Ti_{x-1}Al_xN$ з подальшим розміром зерен 10 нм та (111) стовпчастим зростанням. Згідно з розрахунками Hans ab-initio для $TixAlx-1N$ [52], утворення метастабільної фази покриттів пов'язане з розміром кристалітів. На відміну від термодинамічно стабільних фаз, таких як TiN, AlN і CrN, TiAlN, ймовірно, утворюється, коли поверхнева енергія достатня для впливу на критичну межу розчинності. Де межа розчинності сильно впливає на нелінійний розподіл атомів Al. Алюміній замінює титан у ґратці FCC, оскільки його атомний радіус (0,143 нм) менший за атомний радіус Ti (0,147 нм), що помітно через зменшення постійної решітки TiN ($a_{exp} = 4,241 - 4,243 \text{ \AA} < a_{table}$). Заміщення менших атомів Al зближує решітку Ti зі збільшенням ковалентної забороненої зони

$$E_h = kd^{2.5} \quad (3.1)$$

де d – міжатомна відстань і k – константа, отже, індукує вихід пружного напруження [43]. Це ускладнює переміщення дислокації, що підвищує твердість і пластичність відповідно до оберненого правила Холла-Петча [53].

З іншого боку, було виявлено фазовий поділ, виражений у широких піках і стимульований більш високою невідповідністю ґраток TiN і AlN. Теоретичні розрахунки фазової стабільності ґрунтуються на ефекті стабілізації CrN на межі розділу, що також було підтверджено S/TEM, таким чином, фазовий поділ зумовлений переважно внутрішньою структурою $Ti_xAl_{x-1}N$. Було виявлено, що шари $Ti_xAl_{x-1}N$ були AlN – багатими не за об'ємом, а за поверхнею згідно з випробуваннями складу EDS-XPS (рисунок 2.3-2.5). Алюміній на межі розділу також викликає реакцію

з високою стійкістю до окислення, яка добре поєднується з хімічними ефектами Si та Y. Міцний ковалентний зв'язок між атомами Si і N поширює щільні аморфні плівки SiN_x , які зазвичай хімічно інертні до повітря і досягають антидифузійних властивостей при підвищених температурах. Дослідження на прикладі системи TiAlN/CrN , осадженої з високим потоком азоту $2,5 \text{ scm}$, Barshilia et. al. [36] повідомили, що така архітектура має вищу стійкість до окислення та нанотвердість порівняно з моношаром TiAlN . Підвищення фракції азоту та додавання Si може призвести до зниження вмісту аморфного SiN_x та збільшення вмісту кристалічного CrN_x у багатошарових структурах [54], як це спостерігалось у нашому випадку. Однак виникає питання про те, як збільшення N впливає на метастабільність системи TiAlN . Найбільш актуальне пояснення такої стабілізації було зроблено в [55]. Вони припустили, що когерентність наноламелей є результатом дефіциту N у багатій Ti області (субламелі) і надлишку N у багатій Al.

3.2 Вплив попередньої обробки основи на механічні властивості

Аналіз експериментальних і теоретичних результатів дозволяє припустити, які процеси в багатошаровому покритті були переважними. Швидкість зносу, міцність адгезії та стійкість до тріщин є обов'язковими для ефективного витримування циклічних навантажень. Як правило, стійкість залежить від твердості покриття, але у випадку багатошарових нанокомпозитних покриттів очевидна сильна залежність механізму деформації від міцності зчеплення між окремими шарами [56 - 57]. Що стосується стійкості до розтріскування, то міжзернові та міжшарові межі діють як зони інтенсивного розсіювання енергії та відхилення руху тріщини. Отже, це призводить до більш тривалого терміну служби, як це було показано для різців PCBN (рисунок 12).

Підвищена в'язкість при нанесенні CA-PVD нанокомпозиту є предметом численних досліджень [58 - 59]. Недосконалість структури, локальні дефекти та вбудовані мікрокраплі можуть служити потенційними концентраторами напруги. Де інтерфейси будуть місцями розсіювання енергії, тобто релаксації напруги. Так само, як було зроблено в роботі [60], багатошаровий механізм протирозтріскування полягає в наступному: бічне ковзання дислокацій невідповідності в межі розділу плівка до

плівки зменшує інтенсивність напружень і вигинається протилежно напрямку навантаження. Зрозуміло, що аналіз показав, що когезійний збій розвивається менше в покриттях, нанесених на Cr-процесах насінневої субстрат. Атоми хрому під час травлення не тільки видаляють залишки органічних речовин, але й формують приповерхневий шар підкладки. З рентгеноструктурних досліджень встановлено, що напруження та мікродеформації в покритті з проміжним шаром Cr збільшуються. Це супроводжувалося зсувом піку CrN від TiN. Це призводить до поділу чергуються шарів, які нижчі орієнтовані зростання. Аналогічно, в [61] міцність покриття значно зменшилася пропорційно товщині проміжного шару Cr.

З іншого боку, це призводить до покращення адгезії за рахунок зменшення напруги зсуву на межі розділу між керамічним покриттям і сталлю, а також покращує в'язкість до руйнування та стійкість покриття до відколів. Отже, проект стабільної архітектури, навіть з урахуванням термодинаміки змішування, також стикається з взаємовиключними процесами спрямованого зростання та покращення адгезії. На відміну від цього, нанесення покриття на підкладку з введеними атомами Cr допомагає нанозернам CrN рости з хорошим заплутуванням на поверхні і не порушує орієнтацію кристала. Таким чином, як показано в цій роботі, будуть досягнуті задовільні властивості, тобто висока твердість, зносостійкість і максимальна адгезія.

ВИСНОВКИ

В даній роботі систематично досліджувалася система осадження TiAlSiYN/CrN. На основі детальних експериментальних робіт і розрахунків можна зробити кілька висновків:

- Для оцінки термодинаміки їх перемішування проведено розрахунки перших принципів гетероструктур $Ti_{1-x}Al_xN/CrN(111)$, що моделюють структури нанесених багат шарових покриттів. Показано, що багат шарові структури $Ti_{1-x}Al_xN/CrN$ мають стабілізуючий вплив на сплави $Ti_{1-x}Al_xN$. Найстабільнішими вважаються багат шарові структури $Ti_{1-x}Al_xN/CrN$, багаті AlN.

- Експериментальними методами визначено фазу та склад отриманої гетероструктури. Доведено, що вплив поверхні розділу високої енергії формування визначає когерентне зростання бішарів з нанозернистою структурою.

- Зразки, які піддаються обробці поверхні в Cr-плазмі без проміжного шару, дали порівняно кращі механічні, трибологічні та різальні можливості. Покриття на основі TiAlSiYN/CrN володіють великим зносом інструменту та ефективністю різання в результаті складного складу та ефектів взаємодії. А саме, поділ, що не зміщується в областях, багатих Ti-, Cr- та Al, (111) стовпчастий ріст та локальна стабілізація залишкових напружень за допомогою багат шарової архітектури.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Методичні вказівки до оформлення кваліфікаційної роботи бакалавра / укладачі О.Д. Погребняк, В.М. Рогоз. – Суми: Сумський державний університет, 2019. – 16 с.
2. Y.-Y. Chang, D.-Y. Wang, C.-Y. Hung, Structural and mechanical properties of nanolayered TiAlN/CrN coatings synthesized by a cathodic arc deposition process, *Surf. Coatings Technol.* 200 (2005) 1702–1708. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.08.088>.
3. A.A. Bagdasaryan, A. V. Pshyk, L.E. Coy, P. Konarski, M. Misnik, V.I. Ivashchenko, M. Kempniński, N.R. Mediukh, A.D. Pogrebnyak, V.M. Beresnev, S. Jurga, A new type of (TiZrNbTaHf)N/MoN nanocomposite coating: Microstructure and properties depending on energy of incident ions, *Compos. Part B Eng.* 146 (2018) 132–144. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.04.015>.
4. Y.X. Xu, L. Chen, F. Pei, K.K. Chang, Y. Du, Effect of the modulation ratio on the interface structure of TiAlN/TiN and TiAlN/ZrN multilayers: First-principles and experimental investigations, *Acta Mater.* 130 (2017) 281–288. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.03.053>.
5. B. Warcholinski, A. Gilewicz, Mechanical properties of multilayer TiAlN/CrN coatings deposited by cathodic arc evaporation, *Surf. Eng.* 27 (2011) 491–497. <https://doi.org/10.1179/026708410X12786785573355>.
6. Y.S. Li, S. Shimada, H. Kiyono, A. Hirose, Synthesis of Ti-Al-Si-N nanocomposite films using liquid injection PECVD from alkoxide precursors, *Acta Mater.* 54 (2006) 2041–2048. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.12.034>.
7. Y. Long, F. Giuliani, S.J. Lloyd, J. Molina-Aldareguia, Z.H. Barber, W.J. Clegg, Deformation processes and the effects of microstructure in multilayered ceramics, *Compos. Part B Eng.* 37 (2006) 542–549. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2006.02.010>.
8. A.D. Pogrebnyak, V.I. Ivashchenko, P.L. Skrynskyy, O. V. Bondar, P. Konarski, K. Załęski, S. Jurga, E. Coy, Experimental and theoretical studies of the physicochemical and mechanical properties of multi-layered TiN/SiC films: Temperature effects on the nanocomposite structure, *Compos. Part B Eng.* 142 (2018) 85–94. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.01.004>.

9. R.R. Balokhonov, V.A. Romanova, S. Schmauder, S.A. Martynov, Z.G. Kovalevskaya, A mesomechanical analysis of plastic strain and fracture localization in a material with a bilayer coating, *Compos. Part B Eng.* 66 (2014) 276–286. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.05.020>.

10. J.S. Carpenter, A. Misra, P.M. Anderson, Achieving maximum hardness in semi-coherent multilayer thin films with unequal layer thickness, *Acta Mater.* 60 (2012) 2625–2636. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.01.029>.

11. C. Stampfl, A.J. Freeman, Structure and stability of transition metal nitride interfaces from first-principles: AlN/VN, AlN/TiN, and VN/TiN, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 5638–5645. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.02.046>.

12. A.D. Pogrebnjak, D. Eyidi, G. Abadias, O.V. Bondar, V.M. Beresnev, O.V. Sobol, Structure and properties of arc evaporated nanoscale TiN/MoN multilayered systems, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 48 (2015) 222–228. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2014.07.043>.

13. O.V. Maksakova, S. Simoēš, A.D. Pogrebnjak, O.V. Bondar, Y.O. Kravchenko, T.N. Koltunowicz, Z.K. Shaimardanov, Multilayered ZrN/CrN coatings with enhanced thermal and mechanical properties, *J. Alloys Compd.* 776 (2019) 679–690. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.342>.

14. A.D. Pogrebnjak, V.M. Beresnev, O.V. Bondar, B.O. Postolnyi, K. Zaleski, E. Coy, S. Jurga, M.O. Lisovenko, P. Konarski, L. Rebouta, J.P. Araujo, Superhard CrN/MoN coatings with multilayer architecture, *Mater. Des.* 153 (2018) 47–59. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.05.001>.

15. F.H. Mei, N. Shao, J.W. Dai, G.Y. Li, Coherent growth and superhardness effect of AlN/TiN nanomultilayers, *Mater. Lett.* 58 (2004) 3477–3480. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.07.005>.

16. V.I. Ivashchenko, S. Veprek, P.E.A. Turchi, V.I. Shevchenko, First-principles study of TiN/SiC/TiN interfaces in superhard nanocomposites, *Phys. Rev. B.* 86 (2012) 014110. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.014110>.

17. A.D. Pogrebnjak, C.H. Kong, R.F. Webster, R.D. Tilley, Y. Takeda, K. Oyoshi, O. V. Bondar, V. V. Buranich, S. V. Konstantinov, L.S. Baimoldanova, M. Opielak, P. Zukowski, P. Konarski, Antibacterial Effect of Au Implantation in Ductile Nanocomposite

- Multilayer (TiAlSiY)N/CrN Coatings, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 11 (2019) 48540–48550. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b16328>.
18. H. Caliskan, P. Panjan, C. Kurbanoglu, 3.16 Hard Coatings on Cutting Tools and Surface Finish, in: *Compr. Mater. Finish.*, Elsevier, 2017: pp. 230–242. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.09178-5>.
19. R.M. Vannan, T. V. Moorthy, P. Hariharan, P. Prabhu, Effect of physical vapor deposited bilayer (AlCrN + TiAlN) coating on high-speed steel single point cutting tool, *Mater. Manuf. Process.* 32 (2017) 373–376. <https://doi.org/10.1080/10426914.2016.1176178>.
20. T. Sampath Kumar, S. Balasivanandha Prabu, G. Manivasagam, K.A. Padmanabhan, Comparison of TiAlN, AlCrN, and AlCrN/TiAlN coatings for cutting-tool applications, *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 21 (2014) 796–805. <https://doi.org/10.1007/s12613-014-0973-y>.
21. O. V. Maksakova, R.F. Webster, R.D. Tilley, V.I. Ivashchenko, B.O. Postolnyi, O. V. Bondar, Y. Takeda, V.M. Rogoz, R.E. Sakenova, P. V. Zukowski, M. Opielak, V.M. Beresnev, A.D. Pogrebnjak, Nanoscale architecture of (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) nanocomposite coatings: Microstructure, composition, mechanical properties and first-principles calculations, *J. Alloys Compd.* 831 (2020) 154808. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154808>.
22. V. Mote, Y. Purushotham, B. Dole, Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles, *J. Theor. Appl. Phys.* 6 (2012) 6. <https://doi.org/10.1186/2251-7235-6-6>.
23. A. Haase, M. Klatt, A. Schafmeister, R. Stabenow, B. Ortner, The generalized $\sin^2 \psi$ method: An advanced solution for X-ray stress analysis in textured materials, *Powder Diffr.* 29 (2014) 133–136. <https://doi.org/10.1017/S088571561400030X>.
24. CasaXPS: Processing Software for XPS, AES, SIMS and More, (2009). www.casaxps.com.
25. M.C. Biesinger, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.S.C. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2010) 887–898. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.086>.

26. C.D. Wagner, D.E. Passoja, H.F. Hillery, T.G. Kinisky, H.A. Six, W.T. Jansen, J.A. Taylor, Auger and photoelectron line energy relationships in Al-O and Si-O compounds, *J. Vac. Sci. Technol.* 21 (1982) 933–944.

27. A. Zunger, S.-H. Wei, L.G. Ferreira, J.E. Bernard, Special quasirandom structures, *Phys. Rev. Lett.* 65 (1990) 353–356. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.65.353>.

28. A. van de Walle, R. Sun, Q.J. Hong, S. Kadkhodaei, Software tools for high-throughput CALPHAD from first-principles data, *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* 58 (2017) 70–81. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2017.05.005>.

29. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. De Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch, QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *J. Phys. Condens. Matter.* 21 (2009). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>.

30. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.

31. D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Phys. Rev. B.* 41 (1990) 7892–7895. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892>.

32. S.R. Billeter, A. Curioni, W. Andreoni, Efficient linear scaling geometry optimization and transition-state search for direct wavefunction optimization schemes in density functional theory using a plane-wave basis, *Comput. Mater. Sci.* 27 (2003) 437–445. [https://doi.org/10.1016/S0927-0256\(03\)00043-0](https://doi.org/10.1016/S0927-0256(03)00043-0).

33. B. Alling, T. Marten, I.A. Abrikosov, A. Karimi, Comparison of thermodynamic properties of cubic $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ and $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ from first-principles calculations, *J. Appl. Phys.* 102 (2007). <https://doi.org/10.1063/1.2773625>.

34. D. Holec, L. Zhou, R. Rachbauer, P.H. Mayrhofer, Alloying-related trends from first principles: An application to the Ti-Al-X-N system, *J. Appl. Phys.* 113 (2013).

<https://doi.org/10.1063/1.4795590>.

35. L. Zhou, D. Holec, P.H. Mayrhofer, First-principles study of elastic properties of cubic Cr_{1-x}Al_xN alloys, *J. Appl. Phys.* 113 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4789378>.

36. H.C. Barshilia, M.S. Prakash, A. Jain, K.S. Rajam, Structure, hardness and thermal stability of TiAlN and nanolayered TiAlN/CrN multilayer films, *Vacuum*. 77 (2005) 169–179. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2004.08.020>.

37. Y.O. Kravchenko, L.E. Coy, B. Peplińska, I. Iatsunskyi, K. Załęski, M. Kempniński, V.M. Beresnev, P. Konarski, S. Jurga, A.D. Pogrebnjak, Nano-multilayered coatings of (TiAlSiY)N/MeN (Me=Mo, Cr and Zr): Influence of composition of the alternating layer on their structural and mechanical properties, *J. Alloys Compd.* 767 (2018) 483–495. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.07.090>.

38. R.L. Kurtz, V.E. Henrich, Comparison of Ti 2 p Core-Level Peaks from TiO₂, Ti₂O₃, and Ti Metal, by XPS, *Surf. Sci. Spectra*. 5 (1998) 179–181. <https://doi.org/10.1116/1.1247874>.

39. H.A. Chaliyawala, G. Srinivas, P. Bera, Siju, P. Kumar, J. Khan, H.C. Barshilia, Improved thermal stability, mechanical and tribological properties of reactively sputtered Si doped TiAlC nanostructured hard coatings, *Surf. Coatings Technol.* 288 (2016) 95–104. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.01.019>.

40. L.H. Zhu, C. Song, W.Y. Ni, Y.X. Liu, Effect of 10% Si addition on cathodic arc evaporated TiAlSiN coatings, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* 26 (2016) 1638–1646. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(16\)64273-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(16)64273-5).

41. Q. Wan, B. Yang, H.D. Liu, Q.S. Mei, Y.M. Chen, Ion irradiation tolerance of Ti—Si—N nanocomposite coating, *Surf. Coatings Technol.* 305 (2016) 165–169. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.08.044>.

42. T. Chen, Z. Xie, F. Gong, Z. Luo, Z. Yang, Correlation between microstructure evolution and high temperature properties of TiAlSiN hard coatings with different Si and Al content, *Appl. Surf. Sci.* 314 (2014) 735–745. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.06.057>.

43. M.M. Rahman, Z.T. Jiang, P. Munroe, L.S. Chuah, Z.F. Zhou, Z. Xie, C.Y. Yin, K. Ibrahim, A. Amri, H. Kabir, M.M. Haque, N. Mondinos, M. Altarawneh, B.Z. Dlugogorski, Chemical bonding states and solar selective characteristics of unbalanced

- magnetron sputtered $Ti_xM_{1-x-y}Ny$ films, *RSC Adv.* 6 (2016) 36373–36383. <https://doi.org/10.1039/c6ra02550a>.
44. A.S. Kamenetskih, A.I. Kukharenko, E.Z. Kurmaev, N.A. Skorikov, N. V. Gavrilov, S.O. Cholakh, A. V. Chukin, V.M. Zainullina, M.A. Korotin, Characterization of TiAlSiON coatings deposited by plasma enhanced magnetron sputtering: XRD, XPS, and DFT studies, *Surf. Coatings Technol.* 278 (2015) 87–91. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.08.007>.
45. H. Chen, B.C. Zheng, Y.G. Li, Z.L. Wu, M.K. Lei, Flexible hard TiAlSiN nanocomposite coatings deposited by modulated pulsed power magnetron sputtering with controllable peak power, *Thin Solid Films.* 669 (2019) 377–386. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.10.031>.
46. Z.W. Xie, L.P. Wang, X.F. Wang, L. Huang, Y. Lu, J.C. Yan, Influence of Si content on structure and mechanical properties of TiAlSiN coatings deposited by multi-plasma immersion ion implantation and deposition, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* 21 (2011) s476–s482. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61628-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61628-2).
47. L. Kolaklieva, R. Kakanakov, P. Stefanov, D. Kovacheva, G. Atanasova, S. Russev, V. Chitanov, T. Cholakova, C. Bahchedjiev, Mechanical and structural properties of nanocomposite CrAlSiN-AlSiN coating with periodically modulated composition, *Coatings.* 10 (2020). <https://doi.org/10.3390/coatings10010041>.
48. M.G. Faga, G. Gautier, F. Cartasegna, P.C. Priarone, L. Settineri, AlSiTiN and AlSiCrN multilayer coatings: Effects of structure and surface composition on tribological behavior under dry and lubricated conditions, *Appl. Surf. Sci.* 365 (2016) 218–226. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.237>.
49. L. Kara, H.G. ASL, Ö. Karadayi, The effect of TiN, TiAlN, CrAlN, and TiAlN/TiSiN coatings on the wear properties of AISI H13 steel at room temperature, *Surf. Rev. Lett.* 26 (2019) 1950063. <https://doi.org/10.1142/S0218625X1950063X>.
50. A.R. Shugurov, A.A. Akulinkin, A. V. Panin, V.P. Sergeev, M.P. Kalashnikov, A. V. Voronov, C.-H. Cheng, Study of crack resistance of TiAlN coatings by scratch testing, *Phys. Mesomech.* 20 (2017) 185–192. <https://doi.org/10.1134/S1029959917020084>.
51. A.R. Shugurov, M.S. Kazachenok, Mechanical properties and tribological behavior of magnetron sputtered TiAlN/TiAl multilayer coatings, *Surf. Coatings Technol.*

353 (2018) 254–262. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.09.001>.

52. M. Hans, D. Music, Y.T. Chen, L. Patterer, A.O. Eriksson, D. Kurapov, J. Ramm, M. Arndt, H. Rudigier, J.M. Schneider, Crystallite size-dependent metastable phase formation of TiAlN coatings, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–7. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-16567-z>.

53. C.E. Carlton, P.J. Ferreira, What is behind the inverse Hall–Petch effect in nanocrystalline materials?, *Acta Mater.* 55 (2007) 3749–3756. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.02.021>.

54. H. Liu, J.-F. Tang, X. Wang, W. Li, C.-L. Chang, Effects of nitrogen-argon flow ratio on the microstructural and mechanical properties of TiAlSiN/CrN multilayer coatings prepared using high power impulse magnetron sputtering, *J. Vac. Sci. Technol. A.* 37 (2019) 051501. <https://doi.org/10.1116/1.51100340>.

55. J. Zalesak, D. Holec, I. Matko, M. Petrenec, B. Sartory, N. Koutná, R. Daniel, R. Pitonak, J. Keckes, Peculiarity of self-assembled cubic nanolamellae in the TiN/AlN system: Epitaxial self-stabilization by element deficiency/excess, *Acta Mater.* 131 (2017) 391–399. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.04.009>.

56. Y.-Y. Chang, H. Chang, L.-J. Jhao, C.-C. Chuang, Tribological and mechanical properties of multilayered TiVN/TiSiN coatings synthesized by cathodic arc evaporation, *Surf. Coatings Technol.* 350 (2018) 1071–1079. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.02.040>.

57. L. Wang, L. Li, G. Li, Q. Ma, Improved Adhesion of TiAlSiN Nanocomposite Coatings on Cemented Carbide Substrate by Pre-Implantation, *Coatings.* 9 (2019) 209. <https://doi.org/10.3390/coatings9030209>.

58. B. Warcholinski, A. Gilewicz, Mechanical properties of multilayer TiAlN/CrN coatings deposited by cathodic arc evaporation, *Surf. Eng.* 27 (2011) 491–497. <https://doi.org/10.1179/026708410X12786785573355>.

59. X. Xu, F. Su, Z. Li, Tribological properties of nanostructured TiAlN/W₂N multilayer coating produced by PVD, *Wear.* 430–431 (2019) 67–75. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.04.021>.

60. N. Verma, S. Cadambi, V. Jayaram, S.K. Biswas, Micromechanisms of damage nucleation during contact deformation of columnar multilayer nitride coatings, *Acta Mater.*

60 (2012) 3063–3073. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.02.011>.

61. Y.S. Hong, S.H. Kwon, T. Wang, D.-I. Kim, J. Choi, K.H. Kim, Effects of Cr interlayer on mechanical and tribological properties of Cr-Al-Si-N nanocomposite coating, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 21 (2011) s62–s67. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61062-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61062-5).